

Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. III.

Platinierte Kohle als Wasserstoffelektrode.

Von

B. Bruns und A. Frumkin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 30.)

Es werden Versuche beschrieben, die den Zusammenhang zwischen der Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche von platinierter Kohle in wässrigen Lösungen und dem Verbrauch von gasförmigem Wasserstoff zeigen. Ihre Bedeutung für die Theorie der Wasserstoffelektrode wird erläutert.

I. Einleitung.

In einer Reihe von Abhandlungen aus diesem Laboratorium¹⁾ wurde nachgewiesen, dass aktivierte Kohle, die eine kleine Menge *Pt* enthält, in einer H_2 -Atmosphäre sich wie eine Wasserstoffelektrode verhält, indem sie H^+ -Ionen in die Lösung sendet, sich dabei negativ auflädt und Kationen aus der Lösung anzieht. Ein ähnliches Verhalten kann auch mit *Pt*-freier Kohle beobachtet werden, die Sättigung mit Wasserstoff muss aber in diesem Falle bei höherer Temperatur ausgeführt werden. Mit Rücksicht auf die experimentellen Schwierigkeiten, welche die Verwendung von *Pt*-freier Kohle für Versuche dieser Art mit sich bringt, gebrauchten wir in diesem Teile unserer Arbeit nur platinierte Kohle.

Aus den Vorstellungen, die in den vorangehenden Veröffentlichungen dieser Reihe entwickelt wurden, folgt, wie wir gleich zeigen werden, dass die Adsorption von Alkali durch platinierte Kohle mit einem Verbrauch von gasförmigem H_2 verbunden sein muss. Wir wollen zunächst auf den Mechanismus dieses Vorganges etwas näher eingehen. Wir nehmen an, dass mit Wasserstoff gesättigte Kohle mit einer Lösung im Gleichgewicht steht, so dass ihre Oberfläche eine bestimmte negative Ladung trägt. Letztere wollen wir mit *ES*-bezeichnen, wobei *E* die Ladung pro Quadratcentimeter und *S* die

¹⁾ FRUMKIN und DONDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1816. 1927. BRUNS und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 141, 141. 1929. BURSTEIN und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 141, 158, 219. 1929.

Grösse der Kohlenoberfläche bedeutet. Die von den Ladungen der Kohlenoberfläche angezogenen Ionen bilden die äussere Belegung der Doppelschicht; je nach der Zusammensetzung der Lösung kann diese aus Metallkationen bestehen oder auch H^+ -Ionen enthalten. Wir wollen aber zunächst annehmen, dass die der Lösung zugewandte Belegung der Doppelschicht nur Metallkationen, z. B. Na^+ -Ionen enthält. Diese Annahme wird z. B. für Kohle, die sich in einer $NaOH$ -Lösung befindet, mit einer gewissen Annäherung zutreffen. Bezeichnen wir jetzt den Überschuss an Kationen und Anionen pro Quadratcentimeter der Oberfläche mit α_{Na^+} bzw. α_{OH^-} , so gilt:

$$E = (-\alpha_{Na^+} + \alpha_{OH^-}) F. \quad (1)$$

Um die Grössen α_{Na^+} und α_{OH^-} einzeln festzulegen, müssen wir noch die Lage der Trennungsfläche Kohle|Lösung genau fixieren. Dies soll dadurch geschehen, dass α_{OH^-} gleich Null gesetzt wird. Unter dieser Voraussetzung erhält die Grösse α_{Na^+} einen ganz bestimmten positiven Wert. Will man aber diesen Wert aus experimentellen Daten berechnen, so muss man in Betracht ziehen, dass bei der gegebenen Definition der Lage der Trennungsfläche nicht nur die Adsorption von Na^+ -Ionen, sondern auch die des Lösungsmittels zu berücksichtigen ist. Weiter unten werden wir auseinandersetzen, auf welche Weise diese Grösse ermittelt wurde. Hier wollen wir aber zunächst darauf hinweisen, dass im Falle verdünnter Lösungen die Adsorption des Lösungsmittels nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung der Lösung hat, so dass die Grösse α_{Na^+} aus der Veränderung der Konzentration der Lösung ohne jegliche Korrekturen berechnet werden kann. (Es wird dabei noch vorausgesetzt, dass die Grösse α_{Na^+} ihrerseits einen nicht zu kleinen Wert hat, dass wir uns also nicht in der unmittelbaren Nähe des Nullpunktes der Ladung der Kohlenoberfläche befinden.) In diesem Falle kann Gleichung (1) vereinfacht geschrieben werden:

$$E = -\alpha_{Na^+} F. \quad (1a)$$

Der absolute Wert von $\frac{E}{F}$ ist also der Menge der Na^+ -Ionen gleich, die pro Quadratcentimeter der Kohlenoberfläche adsorbiert werden. Wir wollen jetzt die Zusammensetzung der Lösung verändern, und zwar so, dass die Ladung der Oberfläche ihrem Absolutwert nach grösser wird. Dies geschieht, wenn man entweder das p_H der Lösung, oder bei unveränderlicher Alkalinität der Lösung die Gesamtionenkonzentration vergrössert. Im ersten Falle ist das An-

wachsen der Ladung durch die Veränderung der Potentialdifferenz zwischen Lösung und Kohle bedingt, im zweiten Falle steigt aber bei unveränderlicher Potentialdifferenz die Kapazität der Doppelschicht, wie z. B. aus der bekannten Theorie von STERN¹⁾ folgt.

Bezeichnen wir mit ΔE und $\Delta \alpha_{Na^+}$ die Beträge, um die sich die Grössen E und α_{Na^+} dabei verändern, so gilt nach (1a):

$$\Delta E S = -\Delta \alpha_{Na^+} \cdot F S.$$

Die Menge Na^+ -Ionen, die aus der Lösung verschwinden, ist also gleich $-\frac{1}{F} \Delta E S$. Damit die Ladung der Oberfläche sich verändern kann, muss eine entsprechende Menge von gasförmigem Wasserstoff an der Kohlenoberfläche in den Ionenzustand übergehen und auf diese Weise der Oberfläche negative Ladungen erteilen. Nehmen wir an, dass zwischen Kohle und gasförmigem Wasserstoff ein Gleichgewicht besteht, und dass die Menge des von der Kohle im gewöhnlichen Sinne adsorbierten Wasserstoffs sich nicht ändert, so müssen während des Ladungsvorgangs $-\frac{1}{F} \Delta E S$ Grammäquivalente gasförmigen Wasserstoffs verschwinden. Die H^+ -Ionen, welche dabei in Lösung gehen, treten an Stelle der Na^+ -Ionen, die aus der Lösung ausscheiden. In einer alkalischen Lösung neutralisieren sie eine äquivalente Menge von OH^- -Ionen; man kann aber auch sonst die Einführung von H^+ -Ionen in die Lösung mit einem Verschwinden von OH^- -Ionen gleichsetzen²⁾.

Mit anderen Worten, wird die negative Ladung der Kohlenoberfläche vergrössert, so verschwindet aus der Lösung $NaOH$ und aus der Gasphase eine äquivalente Menge von Wasserstoff.

Enthält die äussere Belegung der Doppelschicht im Anfangszustand eine gewisse Menge von H^+ -Ionen, so werden diese bei Zugabe von $NaOH$ oder eines Na -Salzes zur Lösung durch Na^+ -Ionen ersetzt. In diesem Falle wird man auch eine Adsorption von $NaOH$ aus der Lösung beobachten, die aber keinen Verbrauch von gasförmigem H_2 mit sich bringt. Im allgemeinen muss also die Menge von H_2 , die während des Adsorptionsvorgangs verbraucht wird, kleiner sein, als es einer Äquivalenz mit der adsorbierten Alkalimenge entsprechen

¹⁾ STERN, Z. Elektrochem. 30, 508. 1924. ²⁾ Im Falle von konzentrierten Lösungen muss man allerdings berücksichtigen, welche Veränderung der Menge des Lösungsmittels während des Adsorptionsvorgangs in Wirklichkeit stattfindet (siehe weiter unten im experimentellen Teil).

würde; die Differenz entspricht der Menge von H^+ -Ionen, die im Anfangszustand in der Doppelschicht schon anwesend waren und dann durch Na^+ ersetzt werden. Diese Beziehungen gelten allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Menge von Wasserstoff, welcher in Form von Neutalmolekülen oder Atomen an der Kohlenoberfläche adsorbiert wird, von E unabhängig ist.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Grösse α_{Na^+} im Falle von konzentrierteren Lösungen eine Berücksichtigung der Adsorption des Lösungsmittels erfordert. Im experimentellen Teil sind die Einzelheiten der von uns durchgeführten Berechnung wiedergegeben; hier wollen wir nur auf ihre Grundlagen eingehen.

Wie wir in den vorangehenden Arbeiten gezeigt haben, ist aktivierte Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre positiv geladen; es steht hiermit in Übereinstimmung, dass, wie es von MILLER¹⁾ gefunden wurde, in Sauerstoff Kohle Alkali negativ adsorbiert. Aus der beobachteten Vergrößerung der Alkalikonzentration kann man die positive Adsorption von Wasser berechnen, wenn man α_{Na^+} gleich Null setzt, d. h. wenn man annimmt, dass die Menge von Na^+ -Ionen in der Lösung während des Adsorptionsvorgangs nicht verändert wird, und dass also die gesamte Veränderung der Konzentration durch die Adsorption des Lösungsmittels bedingt ist. Die Annahme $\alpha_{Na^+} = 0$ definiert nun die Lage der Trennungsfäche Kohle | Lösung in diesem Falle ganz in derselben Weise, wie im Falle der mit Wasserstoff beladenen Kohle die Annahme $\alpha_{OH^+} = 0$. In der Tat muss die Verteilung von Na^+ -Ionen in der Nähe einer positiv geladenen Fläche der Verteilung von OH^+ -Ionen in der Nähe einer negativ geladenen Fläche vollkommen ähnlich sein. Wir hielten es daher für möglich, die Grösse der adsorbierten Wassermenge, die aus Versuchen über negative Adsorption von Alkali in einer Sauerstoffatmosphäre ermittelt wurde, zur Korrektur der beobachteten Werte der Alkaliadsorption in einer H_2 -Atmosphäre zu verwenden. Dabei wurden noch einige zusätzliche Korrektionsglieder eingeführt, welche im experimentellen Teil angegeben sind. Da aber diese Berechnung auf Annahmen beruht, die nur eine gewisse Näherung darstellen, so sind die aus Adsorptionsversuchen ermittelten Werte der Ladung der Kohlenoberfläche im Falle von konzentrierteren Lösungen, wo der Einfluss der Korrektionsglieder gross wird, sicher ungenau. Bei Konzentrationen unterhalb

¹⁾ MILLER, J. Am. chem. Soc. 47, 1270. 1925.

0.1 norm. kann der Einfluss der Adsorption des Lösungsmittels vernachlässigt werden und diese Fehlerquellen fallen weg.

Erscheinungen, die denen in dieser Abhandlung beschriebenen analog sind, müssen auch bei der Adsorption von Säuren in Gegenwart von O_2 beobachtet werden. Die Untersuchung des Gleichgewichts zwischen adsorbierender Kohle und der Gasatmosphäre ist aber im Falle von Sauerstoff durch die Autoxydierbarkeit der Kohle erschwert und soll in einer besonderen Arbeit durchgeführt werden.

II. Experimenteller Teil.

1. Gasversuche. Zur Untersuchung dieser Erscheinungen diente der in Fig. 1 abgebildete Apparat. Die Versuchsmethodik war die folgende. In das Kölbchen *A* wurden eine gewogene Menge platinierter

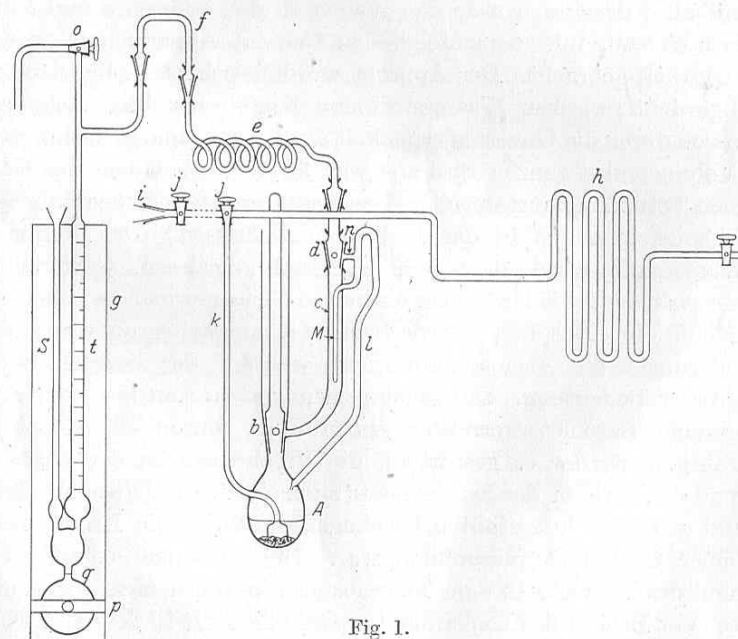


Fig. 1.

Kohle (mit 0.3% Pt) und 3 cm³ destilliertes Wasser gegeben. Dann wurde der Hahn *b* geschlossen und in die Bürette *c* 2 cm³ Natronlauge eingegossen. Die Konzentration der Natronlauge wurde so gewählt, dass nach Verdünnung mit der Flüssigkeit in *A* die gewünschte Endkonzentration erhalten wurde. Die Bürette *c* war mit Hilfe des

Schliffs *d* und der Kapillaren *e* und *f* mit der Gasbürette verbunden. Der Wasserstoff trat in den Apparat durch die Glasschlange *h*, den Schliff *i* und den Hahn *j* ein, und strömte bei geschlossenem Rohre *n* durch die Gasbürette *g* und den Hahn *o* aus. Der ganze Apparat war auf einer Schüttelvorrichtung so befestigt, dass sein rechter Teil in den Thermostaten eintauchte, während sein linker Teil sich ausserhalb des Thermostaten befand. Durch die Glasschlange *h* und den Schliff *i* war eine bewegliche Verbindung mit dem Wasserstoffentwickler gesichert. Nach der Sättigung mit Wasserstoff, die etwa 3 bis 4 Stunden dauerte, schloss man die Hähne *j* und *o* und setzte durch Drehung des Schliffs *d* die Bürette mit den anderen Teilen des Apparats in Verbindung, so dass in dem ganzen System sich der gleiche Gasdruck einstellte. Mit der Schraube *p*, welche auf einen Gummiball *q* drückte, wurde das Wasser in den Röhren *s* und *t* auf gleiches Niveau, und demzufolge das Gas im Apparat auf Atmosphärendruck gebracht. Der Apparat wurde geschüttelt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Kohle einstellte. Letzteres zeigte sich durch die Unveränderlichkeit des Niveaus in der Gasbürette. Das Volumen des ganzen Systems war 33 cm³. Nachdem das Gasvolumen 3 Stunden konstant blieb, liess man durch Öffnen des Hahnes *b* die Flüssigkeit aus *c* in das Kölbchen *A* fliessen. Das Volumen des Wasserstoffs wurde dann jede 1/2 Stunde abgelesen. Gewöhnlich stellte sich nach 2 bis 3 Stunden ein neues Gleichgewicht zwischen H₂ und Kohle ein. Bei dem erforderlichen Genauigkeitsgrad waren die Veränderungen des Atmosphärendrucks während der Versuchsdauer von grosser Bedeutung. Um nicht gezwungen zu sein bei jeder Ablesung eine Barometerkorrektur einzuführen, wurde ein Kontrollapparat gebaut, der es gestattete, die Veränderungen des Druckes während des Verlaufs des Experiments zu beobachten. Dieser Apparat bestand aus einer luftgefüllten Glaskugel, die durch ein Kapillarrohr mit einer Gasbürette verbunden war. Die Glaskugel befand sich während des Versuchs in dem Thermostaten neben dem Adsorptionsgefäss. Vor Beginn des Experiments wurde die Luft in dem Kontrollapparat auf Atmosphärendruck gebracht und das Niveau des Wassers in der Gasbürette abgelesen. Sollte jetzt nach einiger Zeit das Wasserstoffvolumen bestimmt werden, so wurde das Gas im Kontrollapparat auf das ursprüngliche Volumen gebracht. Die Differenz zwischen den Wassersäulen in der geschlossenen und in der offenen Röhre der Bürette zeigte die Veränderung des atmosphärischen Druckes an,

welche bei der Ablesung des Gasvolumens berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse des Experiments sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die angegebenen Endkonzentrationen bestimmten wir für verdünnte Lösungen unmittelbar aus Adsorptionsversuchen¹⁾, die bei demselben Mengenverhältnis zwischen Kohle und Lösung ausgeführt wurden. Für die konzentrierteren Lösungen ist es zweckmässig bei der Bestimmung der Adsorption von Alkali ein anderes Verhältnis zwischen den Mengen von Kohle und Lösung zu nehmen; in diesem Falle wurden die Endkonzentrationen durch Extrapolation mit Hilfe der Isotherme der Alkaliadsorption erhalten. Bei der Bestimmung des Wasserstoffvolumens wurde noch eine die Tension des Wasserdampfes berücksichtigende Korrektur eingeführt. War die Konzentration der Lösung, die in *A* nach Zugabe der Flüssigkeit aus *c* entstand, sehr gross, so musste man noch den Einfluss der durch diese Zugabe bedingten Änderung der Tension des Wasserdampfes auf das Gasvolumen berücksichtigen. Dieser Effekt wurde in einem blinden Versuch (in Abwesenheit von Kohle) ermittelt und eine entsprechende Korrektur an der während des eigentlichen Versuchs beobachteten Änderung des H₂-Volumens angebracht. In der Tabelle 1 musste diese Korrektur übrigens nur im Falle des zuletzt angeführten Versuchs in Anwendung treten.

Tabelle 1.

Endkonzentration des Alkalis (in Molen pro Kilogramm Lösung)	Menge Wasserstoff in Kubikzentimeter, die bei der Adsorption des Alkalis pro Gramm Kohle verschwindet, reduziert auf 760 mm Druck und 0°C
0.0001	0.20
0.0014	1.20
0.0201	2.40
0.354 (interpoliert)	3.32
1.101	3.70
2.71 (interpoliert)	4.06

2. Die Bestimmung der Alkaliadsorption. Die Adsorption des Alkalis aus verdünnten Lösungen wurde in dem in der ersten Arbeit dieser Reihe beschriebenen Apparat bestimmt. Für höhere Konzentrationen empfiehlt es sich, geringere Mengen Flüssigkeit pro Gramm Kohle zu nehmen, um genauere Resultate zu erhalten. Hierbei ist es unzweckmässig die Flüssigkeit in dem loc. cit. beschriebenen Apparat zu schütteln, weil der grösste Teil der Kohle an den Gefässwänden haften bleibt. Infolgedessen kam für Adsorptionsversuche

¹⁾ BRUNS und FRUMKIN, loc. cit., S. 146.

bei höheren Konzentrationen das auf Fig. 2 abgebildete Röhrchen *A* zur Verwendung. In dem seitlichen Kapillarrohr *C* war ein Frittenfilter aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Die Kohle und die Flüssigkeit wurden in *A* durch *a* eingeführt. Dann wurde *a* mit einem Wasserstoffentwickler verbunden und der Wasserstoff 1 bis 2 Stunden durch das Rohr geleitet. Nach Sättigung mit H_2 wurden *a* und *C* zugeschmolzen und das ganze Gefäß 2 bis 3 Stunden geschüttelt.

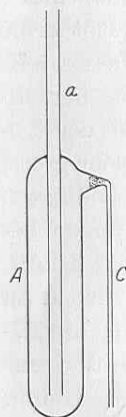


Fig. 2.

Um eine Probe der Flüssigkeit zu entnehmen, wurde das Röhrchen so gedreht, dass die ganze Menge der Kohle und die Flüssigkeit sich in der Nähe des Filters *C* sammeln. Das Gefäß wurde ein wenig erwärmt und das Ende des Kapillarrohres abgebrochen. Durch den Gasdruck wurde der grösste Teil der Flüssigkeit durch *C* abfiltriert, wobei die Kohle mit Luft nicht in Berührung kam. Bei der Bestimmung der negativen Adsorption von Alkali in Sauerstoff wurde die Kohle mit Natronlauge in ein Probierröhrchen eingeschmolzen, welches nach längerem Schütteln und Zentrifugieren geöffnet wurden.

Für die Bestimmung der Alkaliadsorption bei Konzentrationen, die über 0.4 norm. liegen, ist die Abmessung des Flüssigkeitsvolumens zu ungenau. Die Menge der analysierten Flüssigkeit wurde deshalb in diesem Falle immer durch Auswiegen bestimmt. Um die Menge der adsorbierten Natriumionen zu berechnen, muss man die adsorbierte Wassermenge berücksichtigen. Letztere kann man, wie in der Einleitung angedeutet wurde, aus der Grösse der negativen Adsorption des Na^+ -Ions durch Kohle in Gegenwart von Sauerstoff bestimmen. Wir wollen jetzt zeigen, wie die Rechnung durchgeführt wurde. Die Menge der Kohle sei 1 g und die der Lösung n g. Wir bezeichnen den Gehalt an Na^+ -Ionen, die durch Titration pro Gramm Lösung vor dem Adsorptionsversuch bestimmt wurden, durch m_1 , und nach dem Schütteln mit Kohle durch m_2 , und die adsorbierte Wassermenge durch y . Der Gesamtgehalt an Na^+ -Ionen in der Lösung vor dem Versuch ist gleich $m_1 n$, und da nach der Adsorption nur $n - y$ g Lösung zurückbleiben, so wird der Gehalt an Na^+ -Ionen gleich $m_2 (n - y)$ sein. Wenn man annimmt, dass nur Wasser adsorbiert wird, die Menge von Na^+ -Ionen aber unverändert bleibt, so gilt: $m_1 n = m_2 (n - y)$ und folglich

$$y = \frac{n(m_2 - m_1)}{m_2} \quad (2)$$

Da in verdünnten Lösungen diese Korrektur auf die adsorbierte Wassermenge keinen merklichen Einfluss auf die Berechnung der adsorbierten Menge von Na^+ -Ionen ausübt, so wurde sie nur für Konzentrationen über 0.05 norm. bestimmt.

Die Resultate der Berechnung von y nach (2) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für diese Versuche wurden 3 cm³ Lösung auf 1 g Kohle genommen.

Tabelle 2.

Endkonzentration des Alkalis (in Molen pro Kilogramm Lösung)	Adsorbierte Wassermenge in Gramm pro Gramm Kohle
0.39	0.0678
0.39	0.0770
1.15	0.0752
2.76	0.0684
2.75	0.0720

Im Mittel 0.0720.

Somit kann man in diesem Konzentrationsgebiet die adsorbierte Wassermenge als konstant betrachten. Aus einem Vergleich mit den Daten von MILLER¹⁾ folgt aber, dass in verdünnteren Lösungen diese Menge zunehmen muss.

Nachdem wir jetzt die Wassermenge, die 1 g Kohle adsorbiert, ermittelt haben, können wir die Menge von Na^+ -Ionen berechnen, welche durch Kohle in einer H_2 -Atmosphäre adsorbiert werden. Bezeichnen wir wieder die Menge der Lösung pro Gramm Kohle durch n , den Gehalt an Millimolen Na^+ pro Gramm Anfangslösung durch m_1 , die adsorbierte Wassermenge wie oben durch y , und die adsorbierte Menge von Na^+ -Ionen durch α_{Na} . Die Anfangslösung enthielt $m_1 n$ Millimole Na^+ . Wir wollen jetzt die Menge der Lösung nach dem Adsorptionsversuch ermitteln. Die Kohle adsorbiert aus der Lösung α_{Na} -Millimole Na^+ und eine äquivalente Menge von H^+ -Ionen geht in die Lösung. Daraus folgt, dass die Gewichtsabnahme der Lösung infolge der Na^+ -Ionenadsorption gleich $0.022 \alpha_{Na}$ g ist.

Bei der Einführung der Korrektur für die adsorbierte Wassermenge muss man berücksichtigen, dass ein Teil des von der Kohle in einer Sauerstoffatmosphäre adsorbierten Wassers in Gegenwart von Wasserstoff durch Na^+ -Ionen verdrängt wird. Setzen wir den Radius eines Na^+ -Ions gleich $1.5 \cdot 10^{-8}$ cm²), so bekommen wir für das Vo-

¹⁾ MILLER, loc. cit.

²⁾ WEBB, J. Am. chem. Soc. 48, 2580. 1926.

lumen eines Millimols Na^+ -Ionen in der Lösung den Wert 0.0085 cm^3 . Man muss also von y die Grösse $\alpha_{Na^+} \cdot 0.0085$ abziehen, um die durch 1 g Kohle in H_2 -Atmosphäre adsorbierte Wassermenge zu erhalten. Das Gewicht der Lösung nach der Adsorption ist also

$$n - 0.022 \alpha_{Na^+} - (y - 0.0085 \alpha_{Na^+})$$

gleich. Wenn wir jetzt diesen Ausdruck mit m_2 multiplizieren und das Resultat von der Anfangsmenge $m_1 n$ abziehen, so erhalten wir die adsorbierte Menge Na^+ -Ionen

$$\alpha_{Na^+} = m_1 n - m_2 [n - 0.022 \alpha_{Na^+} - (y - 0.0085 \alpha_{Na^+})].$$

Daraus folgt:

$$\alpha_{Na^+} = \frac{n(m_1 - m_2) + y m_2}{1 - 0.0135 m_2}. \quad (3)$$

Nach dieser Formel wurden die in der Tabelle 3 unter b angegebenen Werte von α_{Na^+} berechnet. Der Einfluss des Gliedes $0.0135 m_2$ fällt viel weniger ins Gewicht, als die Korrektur für die adsorbierte Wassermenge $y m_2$ und muss nur bei einer Konzentration oberhalb 1 norm. berücksichtigt werden. Um den Vergleich mit den Resultaten der unmittelbaren Bestimmung der verbrauchten Wasserstoffmenge zu erleichtern, wurden die Werte von α_{Na^+} auf $\text{cm}^3 H_2$ umgerechnet. In Tabelle 3 sind noch unter a die unkorrigierten Werte von $n(m_1 - m_2)$ ebenfalls in $\text{cm}^3 H_2$ angeführt.

Tabelle 3.

Gewicht der Lösung	Gramm Kohle	Anfangskonzentration des Alkalis (in Molen pro Kilogramm Lösung)	Endkonzentration des Alkalis (in Molen pro Kilogramm Lösung)	a	b
5.00	0.5	0.0040	0.0001	0.44	0.44
5.00	0.5	0.0188	0.0014	1.95	1.95
5.00	0.5	0.0491	0.0201	3.25	3.25
5.01	0.5	0.0770	0.0441	3.69	3.70
3.03	1.0	0.3873	0.2700	3.99	4.21
5.25	0.5	1.1330	1.1015	3.69	4.65
2.27	1.0	2.7367	2.6225	2.90	5.20

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, hat die Einführung der Korrekturen bei höheren Konzentrationen einen wesentlichen Einfluss auf die Berechnung der adsorbierten Menge. Eine graphische Darstellung der erhaltenen Resultate gibt Fig. 3.

Die unmittelbar beobachteten Werte der verbrauchten Wasserstoffmengen sind in Tabelle 4 noch einmal mit den aus den Adsorptionsversuchen berechneten Werten zusammengestellt.

Tabelle 4.

Endkonzentration des Alkalis	Adsorbierte Menge von Na^+ -Ionen in Kubikzentimetern H_2 ausgedrückt	Wasserstoffaufnahme auf 760 mm und 0° reduziert	Differenz zwischen den Werten der Spalte 2 und 3
0.0001	0.44	0.20	0.24
0.0014	1.95	1.20	0.75
0.0201	3.25	2.40	0.84
0.354 (interpoliert)	4.25 (interpoliert)	3.32	0.93
1.10	4.65	3.70	0.95
2.71 (interpoliert)	5.23 (interpoliert)	4.06	1.17

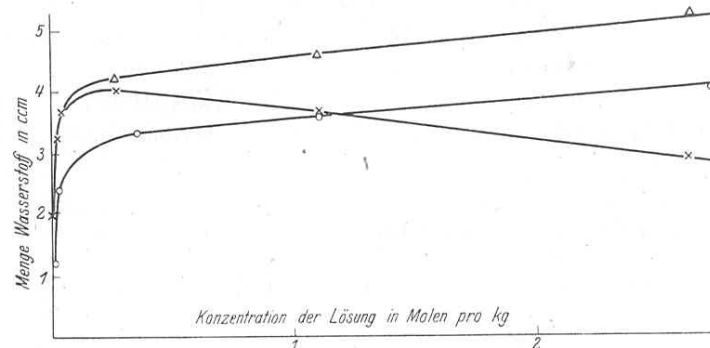


Fig. 3. Wasserstoffverbrauch während der Alkaliadsorption.

O beobachtet; x berechnet aus der Alkaliadsorption nach Formel $\alpha_{Na^+} = n(m_1 - m_2)$; Δ dasselbe, berechnet nach Gleichung (3).

Die Daten der Tabelle 4 zeigen, dass in verdünnten Lösungen die Adsorption der Na^+ -Ionen zum grossen Teil auf Kosten der in der Oberflächenschicht schon vorhandenen Wasserstoffionen geschieht, bei zunehmender Konzentration nimmt aber das Verhältnis dieses Anteils der adsorbierten Menge zur Gesamtmenge ab. Man könnte erwarten, dass die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wasserstoffverbrauch bei zunehmender Konzentration konstant wird. In der Tat zeigt Tabelle 4 im Konzentrationsgebiet von 0.0014 bis 1.10 eine annähernde Konstanz dieser Differenz. Der letzte Wert der Tabelle zeigt allerdings eine ziemlich starke Abweichung, was wohl mit der Ungenauigkeit der Berechnung der Grösse α_{Na^+} in konzentrierten Lösungen im Zusammenhang steht. Als bedeutendste Fehlerquelle tritt hier neben der Unsicherheit in den eingeführten Korrektionsgliedern noch folgender Umstand hervor. Die Kohle, die

in das Adsorptionsgefäß vor der Sättigung mit H_2 eingeführt wird, enthält eine beträchtliche Menge adsorbierten Sauerstoff. Dieser wird bei der H_2 -Behandlung zu Wasser reduziert, welches die Lösung verdünnt, wodurch eine zu grosse Alkaliadsorption vorgetäuscht werden kann. Die in der konzentriertesten Lösung beobachtete Abweichung liegt gerade in dieser Richtung.

3. Versuche mit neutralen und sauren Lösungen. Es wurden noch Versuche über Wasserstoffaufnahme bei der Zugabe von einer Neutralsalzlösung zur wasserstoffgesättigten Kohle angestellt. In dem Kölbchen A (Fig. 1) wurden wiederum 3 cm³ destilliertes Wasser und 1 g Kohle, und in die Bürette 2 cm³ einer etwa 5 norm. NaCl-Lösung eingeführt. Die Ansäuerung der Lösung wurde in einem Parallelversuch, wie es in der I. Mitteilung dieser Reihe beschrieben wird, bestimmt, und die adsorbierte Menge von Na⁺-Ionen daraus berechnet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Adsorbierte Menge von Na ⁺ -Ionen in Kubikzentimeter H_2 pro Gramm Kohle umgerechnet	Wasserstoffaufnahme pro Gramm Kohle auf 760 mm und 0° reduziert
0.56	0.26

Zur Ergänzung der beschriebenen Versuche wurden noch Versuche über die Wechselwirkung zwischen Kohle und Schwefelsäure in einer Wasserstoffatmosphäre angestellt. Aus den in der Tabelle 6 zusammengestellten Resultaten sieht man, dass bei der Zugabe von verdünnter Schwefelsäure kein Wasserstoff frei wird. Bei Zugabe von konzentrierter Säure beobachtet man dagegen eine Wasserstoffentwicklung.

Tabelle 6.

Endkonzentration der Säure	Entwickelte Menge H_2 pro Gramm Kohle auf 760 mm und 0° reduziert
0.40 norm.	0.00
1.00 "	0.03
4.00 "	0.24
10.00 "	1.45

In diesen Versuchen befand sich die Kohle vor der Säurezugabe in reinem Wasser und die Ladung der Doppelschicht war dementsprechend klein. Gibt man aber Säure zur Kohle, die vorher mit Wasserstoff in Natronlauge gesättigt war, und die also eine wesentlich grössere

Ladung trägt, so beobachtet man viel grössere Effekte, indem die Gesamtmenge des bei der Alkaliadsorption gebundenen H_2 jetzt frei wird. Wir haben einige Versuche dieser Art angestellt, wobei zunächst die bei der Alkaliadsorption verbrauchte Menge von Wasserstoff auf die beschriebene Weise bestimmt wurde. Dann führte man in die Bürette c Schwefelsäure ein. Ihre Konzentration war so berechnet, dass nach der Neutralisation des gesamten Alkalis im System eine etwa normale Säure hinterbleiben musste. Dann füllte man den ganzen Apparat wieder mit Wasserstoff. Nachdem die beim Öffnen des Apparats eingedrungene Luft verdrängt war, liess man durch Drehung des Hahnes die Säure zur Kohle fliessen und bestimmte die freiwerdende Menge H_2 . Die Wasserstoffentwicklung bei der Desorption des Alkalis geht sehr schnell vor sich, wobei an den Kohlepartikelchen kleine Gasbläschen sichtbar werden, welche die gesamte Kohlenmenge aufschwemmen. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 7.

Konzentration des Alkalis vor Säurezugabe	Kubikzentimeter H_2 verbraucht bei der Adsorption von Alkali pro Gramm Kohle	Kubikzentimeter H_2 bei Säurezugabe pro Gramm Kohle in Freiheit gesetzt
0.02 norm.	1.85	1.86
0.13 "	3.04	2.93

Beim Vergleich der Zahlen der zweiten und dritten Spalte der Tabelle 7 muss man berücksichtigen, dass bei Zugabe von Säure zu Kohle, die mit H_2 in reinem Wasser gesättigt war, pro Gramm Kohle etwa 0.03 cm³ H_2 frei werden, wenn die Endkonzentration der Säure denselben Wert erreicht, wie in den Versuchen der Tabelle 7 (etwa normal). Zieht man diese Grösse von den Zahlen der dritten Spalte der Tabelle 7 ab, so bekommt man für die Menge H_2 , die bei der Desorption des Alkalis entwickelt werden, die Werte 1.83 und 2.90 cm³.

Die Übereinstimmung zwischen den bei der Alkaliadsorption verschwundenen und bei der Desorption frei werdenden Mengen H_2 ist also eine recht befriedigende.

III. Die Zusammensetzung der Doppelschicht an der Oberfläche einer Wasserstoffelektrode.

Die im experimentellen Teil dieser Arbeit angegebenen Versuchsergebnisse sind als eine Bestätigung der Vorstellungen zu betrachten, die in der Einleitung entwickelt werden. Sie geben auch ein anschau-

liches Bild von dem Zustandekommen eines Potentialsprungs an der Oberfläche einer gewöhnlichen Wasserstoffelektrode, da die Adsorptionsvorgänge, die in Elektrolytlösungen mit Platinschwarz beobachtet werden, den Vorgängen an platinierter Kohle vollkommen analog sind, wie es aus den Arbeiten von FRUMKIN und DONDE¹⁾ und KOLTHOFF und KAMEDA²⁾ folgt. Wir schliessen daraus, dass die Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche einer gewöhnlichen Wasserstoffelektrode (platinierter *Pt*) mit dem Verbrauch einer gewissen Menge von gasförmigem Wasserstoff verbunden ist, welcher in den Ionenzustand übergeht. Die H^+ -Ionen, die dabei entstehen, können je nach der Zusammensetzung der Lösung in der äusseren Belegung der Doppelschicht bleiben oder durch andere aus der Lösung stammende Ionen ersetzt werden.

Vor kurzem haben RIDEAL und BOWDEN³⁾ eine Theorie entwickelt, derzufolge die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Wasserstoffelektrode durch eine Schicht orientierter Dipole bedingt wird. Diese bestehen nach RIDEAL und BOWDEN aus zwei H -Ionen, einem negativen mit der Elektrode verbundenen, und einem positiven, der Lösung zugewandten. Unsere Versuche zeigen aber einerseits, dass die H^+ -Kationen, die in der äusseren Belegung der Doppelschicht enthalten sind, auch durch andere Kationen ersetzt werden können, und andererseits, dass die Kapazität der Doppelschicht und also auch der mittlere Abstand zwischen den entgegengesetzten Ladungen in der Doppelschicht von der Konzentration der Lösung abhängt. Letzteres folgt z. B. aus der Tatsache, dass gasförmiger Wasserstoff verschwindet, die Ladung also anwächst, wenn ein Neutralsalz zur Kohle zugegeben wird. Diese Beobachtungen scheinen uns mit der Theorie der englischen Autoren schwer vereinbar zu sein.

Aus unseren Versuchen können noch folgende Schlüsse hinsichtlich des Baues der Doppelschicht gezogen werden.

1. Saure Lösungen. Setzt man verdünnte Säure zu platinierter Kohle nachdem diese mit Wasserstoff in reinem Wasser gesättigt wurde, so wird gasförmiger Wasserstoff weder verbraucht, noch in Freiheit gesetzt, die Ladung der Oberfläche bleibt also unverändert. Da infolge der hydrolytischen Adsorption von Alkali aus Salzsäure, die im Wasser vorhanden sind, die Reaktion der Flüssigkeit

¹⁾ FRUMKIN und DONDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1811. 1927. ²⁾ KOLTHOFF und KAMEDA, J. Am. chem. Soc. 51, 2888. 1929. ³⁾ RIDEAL und BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) 120, 50. 1928. BOWDEN, Pr. Roy. Soc. (A) 125, 446. 1929.

auch vor dem Säurezusatz schon eine schwach saure ist, so kann dieses Resultat auch in der folgenden Weise formuliert werden: die Ladung der Kohlenoberfläche in verdünnter Säure ist von der Konzentration der Säure unabhängig. Dieser Schluss kann aus der Theorie der Adsorption an einer geladenen Oberfläche gezogen werden, wenn man nur annimmt, dass bei den in Betracht kommenden Säurekonzentrationen die Kohle noch nicht umgeladen wird und eine genügend hohe negative Ladung behält. In der Tat wurde es schon vor längerer Zeit von einem von uns¹⁾ an Hand der Adsorptionsformel von GIBBS gezeigt, dass die Oberflächenspannung und folglich auch die Ladung einer negativ geladenen Oberfläche E Funktionen der Grösse $\varphi + \frac{RT}{F} \log c$ sind:

$$E = f\left(\varphi + \frac{RT}{F} \log c\right), \quad (4)$$

wobei φ die Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode und c die Totalionenkonzentration der Lösung bedeutet.

Nun bleibt im Falle einer Wasserstoffelektrode bei Veränderung der Säurekonzentration in einer Lösung, die keine anderen Elektrolyte enthält, die Grösse $\varphi + \frac{RT}{F} \log c$ konstant, und es muss also auch E einen konstanten Wert behalten. Das Anwachsen der Ladung, das durch die Vergrösserung der Totalionenkonzentration und folglich der Kapazität der Doppelschicht hervorgerufen wird, wird durch den Einfluss der Verminderung der Potentialdifferenz φ unter diesen Umständen gerade kompensiert.

Diese Verhältnisse sind denen analog, die man im Falle eines Zn -Amalgams in einer $ZnSO_4$ -Lösung beobachtet²⁾.

Die Ableitung der Gleichung (4) setzt voraus, dass der Kationenüberschuss in der der Lösung zugewandten Belegung der Doppelschicht klein ist im Vergleich mit dem Verlust an Anionen. Dies kann an Hand der Theorie der diffusen Doppelschicht besonders anschaulich gezeigt werden. Für eine diffuse Doppelschicht gelten nämlich folgende Beziehungen:

$$\Gamma_A = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}} \left(-1 + e^{-\frac{F\varphi}{2RT}}\right),$$

$$\Gamma_K = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}} \left(-1 + e^{\frac{F\varphi}{2RT}}\right),$$

¹⁾ FRUMKIN, Phil. Mag. 40, 378. 1920. Vgl. auch Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 247. 1928. ²⁾ Phil. Mag. 40, 380. 1920.

wo Γ_A und Γ_K den Anionen- bzw. den Kationenüberschuss pro Quadratcentimeter der Oberflächenschicht darstellen, und φ die von der Iondoppelschicht herrührende Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode ist. Weiterhin gilt:

$$E = F(-\Gamma_K + \Gamma_A) = -\sqrt{\frac{RTDc}{2\pi}} \left(e^{\frac{F\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{F\varphi}{2RT}} \right).$$

Ist $\varphi \gg \frac{2RT}{F}$, so haben wir $\left| \frac{\Gamma_K}{\Gamma_A} \right| \gg 1$ und

$$E = -\sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} c^{1/2} e^{\frac{F\varphi}{2RT}} = -\sqrt{\frac{RTD}{2\pi}} e^{\frac{F}{2RT}(\varphi + \frac{RT}{F} \lg c)}.$$

Letztere Beziehung ist ein Sonderfall von Gleichung (4); in der Nähe des Nullpunktes der Ladung wird dagegen $\left| \frac{\Gamma_K}{\Gamma_A} \right| \sim 1$ und Gleichung (4) gilt nicht mehr. Das Abfallen der negativen Ladung bei Säurezusatz in der Nähe des Nullpunktes und insbesondere ein etwaiger Übergang von einer negativen Ladung zur positiven muss sich durch eine Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff kundgeben. Die Vergrößerung des Gasvolumens, die bei den Versuchen mit konzentrierteren Säuren beobachtet wurde, ist wohl auf diese Weise zu erklären. Aus den Kurven der Fig. 3 folgt, dass die Menge der H^+ -Ionen, die in der Oberflächenschicht von 1 g platinierter Kohle in reinem Wasser enthalten sind, etwa 1 cm³ gasförmigem Wasserstoff entspricht. Da beim Übergang zu einer 10 norm. Säure pro Gramm Kohle 1.5 cm³ H_2 entwickelt werden, so ist es anzunehmen, dass bei diesen Säurekonzentrationen die Kohlenoberfläche eine positive Ladung erhält. Der Nullpunkt der Ladung muss zwischen den Konzentrationen 4.0 und 10.0 norm. liegen. Die Möglichkeit, wasserstoffgesättigte Kohle bei höheren Säurekonzentrationen umzuladen, führt zu interessanten Schlüssen bezüglich des Verhaltens von entgaster Kohle in sauren Lösungen, die jetzt geprüft werden.

2. Alkalische Lösungen. Die H^+ -Ionen der Doppelschicht werden bei steigender Alkalinität der Lösung allmählich durch Metallkationen ersetzt und die Doppelschicht besteht dementsprechend in alkalischen Lösungen aus negativen Ladungen, die auf der Kohlenoberfläche liegen, und aus Metallkationen, die von letzteren angezogen werden. Es sei darauf hingewiesen, dass jedes Paar dieser Art, welches aus einem Elektron und einem Metallion besteht, einem Metallatom äquivalent ist, und in diesem Sinne sind wir zu der Behauptung ge-

rechtfertigt, dass Wasserstoff aus einer alkalischen Lösung eine gewisse Menge von Metall in der Oberflächenschicht reduziert; wird nun Säure zugesetzt, so geht das Metall wieder in Lösung und eine äquivalente Wasserstoffmenge wird in Freiheit gesetzt. Die erwähnte „Reduktion“ würde bis zu Ende verlaufen, wenn man die Kohle samt der Oberflächenschicht von der Lösung abtrennen könnte; auf diese Weise würde man eine Substanz erhalten, die mit dem Produkt der Adsorption einer gewissen Menge von Alkalimetalldämpfen auf der Kohlenoberfläche identisch sein müsste.

IV. Thermodynamische Beziehungen.

Wir möchten noch bemerken, dass die Existenz der in dieser Arbeit beschriebenen „Gaseffekte“ rein thermodynamisch und unabhängig von jeglicher Theorie mit der Beeinflussbarkeit der Adsorption von Elektrolyten durch die Natur der Gasbeladung verknüpft werden kann, wenigstens soweit unsere Systeme als sich im Gleichgewicht befindende behandeln lassen. Wir wollen dabei voraussetzen, dass die Kohle sich in einer Lösung von konstanter Totalionenkonzentration, aber wechselndem p_H befindet, z. B. in einer konzentrierteren $NaCl$ -Lösung, der kleine Mengen $NaOH$ hinzugefügt werden. Diese Voraussetzung entspricht nicht unseren Versuchsbedingungen, macht aber die rechnerische Behandlung viel übersichtlicher; eine analoge Behandlung anderer Fälle würde übrigens prinzipiell nichts Neues ergeben. Bezeichnen wir mit γ die Oberflächenspannung der Kohlenoberfläche, mit Γ_{H_2} , $\Gamma_{OH'}$, $\Gamma_{Na'}$ und $\Gamma_{Cl'}$ die Mengen (in Molen) der verschiedenen Komponenten unseres Systems, welche aus den Volumphasen verschwinden, wenn die Oberfläche auf 1 cm² vergrößert wird, und mit μ_{H_2} , $\mu_{OH'}$, $\mu_{Na'}$ und $\mu_{Cl'}$ die entsprechenden thermodynamischen Potentiale, so gilt bekanntlich nach GIBBS¹⁾ (Γ_{H_2O} wird gleich Null gesetzt):

$$d\gamma = -\Gamma_{H_2} d\mu_{H_2} - \Gamma_{OH'} d\mu_{OH'} - \Gamma_{Na'} d\mu_{Na'} - \Gamma_{Cl'} d\mu_{Cl'}$$

oder da in unserem Falle $d\mu_{Na'} = d\mu_{Cl'} = 0$ ist:

$$d\gamma = -\Gamma_{H_2} d\mu_{H_2} - \Gamma_{OH'} d\mu_{OH'}. \quad (5)$$

Aus (5) folgt:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H_2}}{\partial \mu_{OH'}} \right)_{\mu_{H_2}} = \left(\frac{\partial \Gamma_{OH'}}{\partial \mu_{H_2}} \right)_{\mu_{OH'}}. \quad (6)$$

Es folgt aus Gleichung (6), dass, wenn die Alkaliadsorption durch die Sättigung der Kohle mit Wasserstoff begünstigt wird, bei der Zu-

¹⁾ GIBBS, Equilibrium of heterogeneous substances, Gleichung (508).

nahme der Alkalinität der Lösung auch eine gewisse Menge von gasförmigem Wasserstoff verschwinden muss. Eine stöchiometrische Beziehung lässt sich ableiten, wenn man voraussetzt, dass die Alkaliadsorption bei den angegebenen Bedingungen (konstante Totalionenkonzentration) nur noch von der Potentialdifferenz φ abhängt. Unter dieser Voraussetzung gilt nämlich:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{OH'}}{\partial \mu_{H_2}}\right)_{\mu_{OH'}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Gamma_{OH'}}{\partial \mu_{OH'}}\right)_{\mu_{H_2}} \quad (7)$$

da
$$\frac{1}{2} d\mu_{H_2} + d\mu_{OH'} = Fd\varphi.$$

Aus (6) und (7) folgt

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{H_2}}{\partial \mu_{OH'}}\right)_{\mu_{H_2}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Gamma_{OH'}}{\partial \mu_{OH'}}\right)_{\mu_{H_2}}$$

und
$$\frac{\partial (2\Gamma_{H_2} - \Gamma_{OH'})}{\partial \mu_{OH'}} = 0.$$

Die Grösse $2\Gamma_{H_2} - \Gamma_{OH'}$ bleibt also bei der Änderung der Alkalinität der Lösung konstant; mit anderen Worten, die Menge Alkali, die adsorbiert wird, ist der Menge Wasserstoff äquivalent, welcher aus der Gasphase verschwindet.

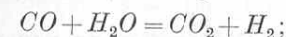
V. Der Mechanismus der Alkaliadsorption in einer Kohlenoxydatmosphäre.

Die Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs gibt uns nur die Vergrößerung der Ladung der Doppelschicht beim Zufügen einer alkalischen Lösung an. Die Gesamtmenge des Wasserstoffs, welche bei der Ausbildung der Doppelschicht in den Ionenzustand übergeht, kann aus den im experimentellen Teil beschriebenen Versuchen nicht unmittelbar berechnet werden. Im Falle der Adsorption in Gegenwart von Kohlenoxyd kann aber das analoge Problem vollständig gelöst werden. Diese Adsorptionserscheinungen sind in unserem Laboratorium von BRUNS und ZARUBINA untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden demnächst veröffentlicht werden. Hier wollen wir nur einige Resultate anführen, um sie mit den Ergebnissen der Wasserstoffversuche zu vergleichen.

Die Untersuchung von BRUNS und ZARUBINA zeigte, dass in einer Kohlenoxydatmosphäre platinisierte Kohle Na^+ -Ionen adsorbiert, und folglich in einer alkalischen Lösung negativ geladen ist, wenn auch

diese Ladung kleiner ist als die Ladung, welche die Kohle in der gleichen Lösung in einer H_2 -Atmosphäre annimmt.

Den Mechanismus dieser Adsorption kann man deuten, wenn man annimmt, dass das Kohlenoxyd in Gegenwart von Platin unter Bildung von Wasserstoff mit Wasser reagiert:



letzterer ladet die Kohle auf, wie oben beschrieben wurde. Man kann auch annehmen, dass CO ohne Zwischenstufen aus der $NaOH$ -Lösung OH' -Ionen aufnimmt, wobei die Oberfläche negativ geladen wird:



In beiden Fällen muss bei der Aufladung der Oberfläche eine der Oberflächenladung äquivalente Menge CO_2 aus CO entstehen. Die Oberflächenladung kann aber aus der Adsorption von Na^+ -Ionen aus einer verdünnten alkalischen Lösung bestimmt werden.

Um diesen Schluss zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt.

Platinierte Kohle wurde im Hochvakuum auf 1000° während 5 bis 6 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in das Gefäss mit Kohle CO und eine mit CO gesättigte Natriumhydroxydlösung hinzugegeben. Der Gehalt an Na^+ -Ionen und CO_2 in der $NaOH$ -Lösung war vor dem Versuch sorgfältig bestimmt worden. Dieselben Bestimmungen wurden nach der Adsorption ausgeführt. Aus den Daten der Tabelle 8 folgt, dass in den Grenzen der Versuchsgenauigkeit die Menge der adsorbierten Na^+ -Ionen und die des entstehenden CO_2 einander äquivalent sind.

In jedem Experiment kamen 10 cm^3 0.05 norm. $NaOH$ -Lösung und 1 g Kohle zur Verwendung.

Tabelle 8.

Milliäquivalente Alkali adsorbiert pro Gramm Kohle	Milliäquivalente CO_2
0.0560	0.0530
0.0514	0.0512

Bekanntlich hat WIELAND¹⁾ festgestellt, dass unter der Einwirkung von Palladium in Wasser gelöstes CO in CO_2 unter Wasserstoffentwicklung übergeht. Dieser Vorgang ist dem von uns beobachteten

¹⁾ WIELAND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 679. 1912.

nahe verwandt; nur ist das negative Potential, das CO platinierter Kohle erteilt, so niedrig, dass eine Entwicklung von gasförmigem H_2 nicht in Betracht kommt. Die Oxydation von CO zu CO_2 geht daher in unserem Falle nur so weit, als es die Aufnahmefähigkeit der Oberflächenschicht für negative Ladungen erlaubt.

VI. Über Alkaliadsorption an Sauerstoffkohle.

Wir glauben, dass der Mechanismus der Adsorption von Alkali an Kohle, die mit Wasserstoff gesättigt ist, durch diese Untersuchung sowie durch unsere früheren Arbeiten genügend aufgeklärt ist. Nun haben H. KRUYT und G. KADT¹⁾ gezeigt, dass bei hoher Temperatur aktivierte Kohle, die in einer Sauerstoffatmosphäre kein Alkali adsorbiert (MILLERSche Kohle), die Fähigkeit zur Alkaliadsorption erlangt, wenn sie kurze Zeit in Gegenwart von Sauerstoff auf einige hundert Grad erhitzt wird. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Alkaliadsorption, welche an Kohle, die bei niedriger Temperatur aktiviert wurde, beobachtet wird²⁾, zu derselben Gruppe von Erscheinungen gehört. Obgleich die Frage nach der Natur dieses Adsorptionsvorgangs mit dem Thema dieses Teils unserer Arbeit nicht unmittelbar zusammenhängt, möchten wir doch hier kurz auseinandersetzen, wie sich diese Erscheinungen in den Rahmen der „Gaselektroden“-Theorie einfügen lassen.

Im Falle der MILLERSchen Kohle, die kein Alkali adsorbiert, nehmen wir an, dass in Gegenwart von Sauerstoff die Doppelschicht in einer alkalischen Lösung aus positiven Ladungen, die sich auf der Kohlenoberfläche befinden, und aus OH' -Ionen, welche aus der Lösung elektrostatisch angezogen werden, besteht. Unter diesen Voraussetzungen ist der Überschuss an OH' -Ionen kleiner als die Menge von positiven Ladungen auf der Kohlenoberfläche, da in der äusseren Belegung gleichzeitig ein Defizit an Kationen besteht (negative Adsorption von Alkali). Die Verhältnisse liegen so wie im Falle einer positiv geladenen Hg -Oberfläche in einer Na_2SO_4 -Lösung. Ganz andere Erscheinungen muss man aber beobachten, wenn das Anion nicht nur elektrostatisch, sondern auch spezifisch adsorbiert wird, wie etwa im Falle von Hg in einer KJ -Lösung. Die Oberflächenschicht enthält dann mehr Anionen, als es zur Kompensation der positiven Ladungen

¹⁾ H. KRUYT und G. KADT, Koll. Z. 47, 44. 1929. G. KADT, Diss. Utrecht 1929.

²⁾ OGAWA, Bioch. Z. 161, 275. 1925. KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. 46, 549. 1927. LANDT und BHARGAVI, Z. Ver. Zuckerind. 79, 770. 1929.

der Elektrodenoberfläche nötig wäre, und zieht aus der Lösung noch eine gewisse Menge von Kationen an. Im Grenzfalle kann man von der Entstehung einer bestimmten chemischen Verbindung, nämlich eines komplexen Anions mit einem positiven Zentralatom an der Oberfläche sprechen. Von diesem Standpunkt aus ist die spezifische Adsorption von J' aus KJ an einer Hg -Oberfläche der Bildung des komplexen Anions HgJ_4'' in einer homogenen Lösung nahe verwandt. Es scheint nun, dass im Falle einer mit O_2 gesättigten Kohlenoberfläche in einer alkalischen Lösung beide Formen der Oberflächenschicht möglich sind: elektrostatische Adsorption von OH' -Ionen, also negative Adsorption von Alkali im Falle der MILLERSchen Kohle und Bildung chemischer Oberflächenkomplexe von saurem Charakter, also positive Adsorption von Alkali im Falle der Kohle von KRUYT und KADT. Über die Natur des Übergangs von der ersten Form zur zweiten, die mit der Entstehung einer beständigeren Bindung zwischen Sauerstoff und Kohle verknüpft sein muss, ist zur Zeit noch nichts bekannt; es folgt aber aus den Versuchen von KOLTHOFF und KAMEDA¹⁾, dass ähnliche Erscheinungen auch an Platinschwarz beobachtet werden. In diesem Falle verläuft aber der Übergang zur sauren Oxydationsform viel schneller, so dass eine Alkaliadsorption in Gegenwart von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur stets beobachtet wird. Saure Oxydationsprodukte vom Typus $H_2Pt(OH)_6$ sind insbesondere in Platinsolen enthalten, wie durch die Untersuchungen von PENNYCUICK²⁾ nachgewiesen wurde. Es scheint uns sehr wahrscheinlich zu sein, dass die bekannte zeitliche Veränderung des Potentials einer mit O_2 gesättigten Pt -Elektrode mit dem Übergang unbeständiger Oberflächenoxyde in beständigere saure Formen verknüpft ist.

VII. Zusammenfassung.

Die wesentlichsten Resultate dieser Arbeit können wie folgt zusammengefasst werden.

Die Ausbildung einer Doppelschicht an der Oberfläche von platinierter und mit Wasserstoff gesättigter Kohle ist mit einem Verbrauch von gasförmigem Wasserstoff verbunden. Letzterer geht dabei in Form von H' -Ionen in die Lösung, so dass die Oberfläche der Kohle sich negativ auflädt und Kationen aus der Lösung anzieht. Zufolge

¹⁾ KOLTHOFF und KAMEDA, J. Am. chem. Soc. 51, 2888. 1929.

²⁾ PENNYCUICK, Koll. Z. 49, 407. 1929.

davon verschwindet ein gewisses Volumen Wasserstoff, wenn Alkali von platinierter Kohle in einer H_2 -Atmosphäre adsorbiert wird. Dieser Wasserstoff wird bei der Desorption des Alkalis bei Säurezugabe wieder in Freiheit gesetzt.

Die erhaltenen Resultate deuten darauf hin, dass bei höheren Säurekonzentrationen eine Umkehr der Ladung von wasserstoffgesättigter Kohle möglich ist.

Bei der Adsorption von Kationen an der Oberfläche von platinierter Kohle, die mit CO gesättigt ist, geht eine der adsorbierten Kationenmenge äquivalente Menge CO in CO_2 über.

Moskau, KARPOW-Institut für Chemie. Laborat. f. physikal. Chemie.