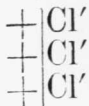


DISKUSSIONSBEMERKUNGEN.

A. N. Frumkin.—1. Die Gegenüberstellung der „Gaselektrodentheorie“ und der „Theorie der Oberflächenoxyde“, die L. Lepin in den Vordergrund der Diskussion stellt, scheint mir prinzipiell unrichtig zu sein. Schon in der ersten, in der ZS. f. phys. Chem. A **141**, 143, 1929 mit B. Bruns gemeinschaftlich publizierten Arbeit, habe ich, auf dem Schema von Naray-Szabo fussend, darauf hingewiesen, dass die Bildung eines Oberflächenoxydes CO als Zwischenstufe bei der Entstehung der Doppelschicht auf der Kohlenoberfläche in Betracht gezogen werden muss. Das Wesentliche in der „Theorie der Gaselektrode“ besteht in der Aufstellung eines Zusammenhanges zwischen den Adsorptionseigenschaften und dem elektrochemischen Potential des Adsorbenten, welcher letztere durch seine Gasbeladung bedingt wird. Die Existenz eines derartigen Zusammenhanges wird, soviel ich verstehe, von der Vortragenden nicht verneint. Auf welche Weise diese Beziehungen zu Stande kommen, habe ich in meinem Vortrage ausführlich auseinandergesetzt und möchte darauf hier nicht wieder zurückkommen. Dabei sind aber gar keine Gründe vorhanden, weshalb auf der Kohlenoberfläche neben den Ionen der Doppelschicht nicht noch eine Belegung Sauerstoffatome oder anderer Verbindungen

auftreten sollten. In gewissen Fällen besitzt allerdings die Oberflächenschicht sicher die einfachste Struktur, welche mit dem Auftreten einer gegebenen Potentialdifferenz verträglich ist, so z. B. im Falle einer positiven Kohle in einer HCl Lösung:



Die Versuche von R. Burstein und die von R. Burstein und Lewin zeigen nämlich, dass dieses Schema den Bau der Doppelschicht richtig wiedergibt, welche dann entsteht, wenn Kohle, die eine kleine Menge Sauerstoff adsorbiert hat, mit einer verdünnten HCl-Lösung in Berührung kommt. Aus denselben Versuchen folgt aber, dass in Anwesenheit grösserer Sauerstoffmengen nicht aller adsorbierter Sauerstoff gegen Cl-Ionen ausgetauscht wird; mit anderen Worten, in diesem Falle enthält die Oberflächenschicht auch nach der Adsorption des Elektrolyten noch chemisch gebundenen Sauerstoff. Die quantitative Erforschung dieser Verhältnisse ist selbstverständlich für die Aufstellung einer exakten Theorie der Adsorption von Elektrolyten an Kohle sehr wesentlich; in den ersten Arbeiten schien es mir aber besonders wichtig festzustellen, dass schon die einfachste Vorstellung von der Struktur der Doppelschicht ausreicht, um das Adsorptionsverhalten der sogenannten positiven Kohle zu deuten, welches bis dahin rätselhaft war. Daher hat auch diese Seite der Frage meinerseits eine besondere Beachtung gefunden. Die Möglichkeit, dass daneben auch komplizierende Faktoren auftreten, widerspricht der elektrochemischen Theorie durchaus nicht und wurde auch von mir nie verneint. Der methodologische Wert dieser Betrachtungsweise wird dadurch bewiesen, dass sie zur Aufklärung der Bedeutung von Sauerstoff für die hydrolytische Adsorption der Säuren durch Kohle geführt hat, die jetzt fast ausnahmslos von den Forschern auf diesem Gebiete zugegeben wird. Ich möchte bezweifeln, dass es jemandem jemals einfallen konnte, als die Rolle von Sauerstoff noch nicht bekannt war, diese Erscheinungen durch die Bildung von basischen Oxy-

den auf der Kohleoberfläche zu erklären. Heutzutage können wir aber selbstverständlich statt von der Ausbildung der Doppelschicht zu sprechen, auch sagen, dass auf der Kohleoberfläche ein basisches Oxyd entsteht, welches in Anwesenheit von Wasser sämtlichen gebundenen Sauerstoff gegen die Anionen der Lösung auswechselt, und kommen auf diese Weise zu demselben Bilde der Oberflächenschicht, welches ich vorhin angeführt habe. Ich gebe gerne zu, dass Prof. Schilow und seiner Schule der Verdienst zukommt, die Rolle der chemischen Faktoren in diesen Vorgängen unterstrichen zu haben, aber die speziellen Valenzvorstellungen über den Bau von verschiedenen Oxyden, welche Prof. Schilow vorgeschlagen hat, scheinen mir zur Zeit recht unbegründet. Wie ich vorhin schon erwähnt habe, treten die charakteristischen Adsorptionseigenschaften der positiven Kohle auch dann deutlich auf, wenn die Kohleoberfläche noch keinen überschüssigen chemisch gebundenen Sauerstoff enthält, d. h. unter Bedingungen, welche dem einfachsten elektrochemischen Schema entsprechen. Die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der Kohleoberfläche in Anwesenheit von überschüssigem Sauerstoff, zum Beispiel, wenn die Adsorptionsversuche in Gegenwart von Luft ausgeführt werden, muss als eine Aufgabe der weiteren Forschung betrachtet werden.

Anders liegen die Verhältnisse im Falle der negativen Sauerstoffkohle von Kruyt und de Kadt: um die Adsorptionseigenschaften dieser Kohle zu deuten, muss man nämlich von Anfang an zu komplizierteren Vorstellungen greifen. Ob wir dabei von der Bildung von sauren Oberflächenoxyden auf der Kohleoberfläche sprechen, oder eine spezifische Adsorption überschüssiger Hydroxylionen annehmen, deren Ladungen Kationen aus der Lösung anziehen, ist schliesslich belanglos, aber das Schema, welches von den elektrochemischen Vorstellungen ausgeht, verliert in diesem Falle den Vorzug der Einfachheit, da wir so wie so von spezifischen chemischen Kräften Gebrauch machen müssen. Es ist ausserdem überhaupt zweifelhaft, ob diese sauren Oxyde an der Potentialausbildung teilnehmen, und ob sie nicht viel-

mehr als eine neue Phase betrachtet werden müssen, welche einen Teil der Oberfläche der Kohle umhüllt.

2. Ich möchte jetzt noch einige Bemerkungen über die Gegensätze zwischen den Vorstellungen der Schilow'schen Schule und der unsrigen machen, welche sich nicht auf die Darlegung der erhaltenen Resultate, sondern auf die experimentellen Tatsachen selbst beziehen. Die wesentlichste Frage ist die von dem Verhalten möglichst gut entgaster Kohle. Nach den Versuchen von R. Burstein¹ und von R. Burstein und P. Lewin,² adsorbiert Kohle, welche im Hochvakuum bei 1000° längere Zeit entgast wurde, keine Säure aus verdünnten Säurelösungen (0,01-norm. HCl); dagegen behaupten Schilow und Tschmutow, dass die Fähigkeit, Säure unter den angegebenen Bedingungen zu adsorbieren, beim Entgasen der Kohle nicht verschwindet, was nach ihrer Meinung durch die Existenz eines ausserordentlich stabilen Oberflächenoxyden A erklärt werden muss. Insofern L. Lepin selbst zugibt, dass eine reine Kohleoberfläche Elektrolyte aus verdünnten Lösungen nicht adsorbieren sollte, kommt dieser Diskrepanz eigentlich keine prinzipielle Bedeutung zu. Die Frage läuft darauf hinaus, mit welcher Vollständigkeit der adsorbierte Sauerstoff unter den angegebenen Bedingungen von der Kohleoberfläche entfernt werden kann.

Da diese Versuche in unserem Laboratorium mehrmals (insgesamt achtmal), und stets mit demselben Erfolg wiederholt wurden, kann ich nur annehmen, dass aus irgend einem Grunde die Entgasung in den Versuchen von Tschmutow nicht so gut wie in den unsrigen verlief. Ich werde in dieser Ansicht durch die Betrachtung der Adsorptionsisothermen bekräftigt, welche L. Lepin für den Fall der „Oberflächenoxyde A“ anführt (Fig. 2, untere Kurve). Diese Adsorptionsisotherme entspricht nämlich genau dem, was man bei der Superposition einer Isotherme von HCl vollkommen entgasten Kohle³ und eines von einer kleinen Menge

¹ ZS. f. phys. Chem. **150**, 428, 1930.

² ZS. f. phys. Chem. **157**, 445, 1931.

³ ZS. f. phys. Chem. **150**, 427, 1930.

gebundenen Sauerstoffs herrührenden Adsorptionseffektes erwarten sollte.¹

Ein anderer Streitpunkt ist die vermeintliche Existenz zweier Arten positiver Kohle (Oxyde A und B), welche bei einem bestimmten Sauerstoffdruck in einander übergehen. Schilow und Tschmutow kamen zu dieser Vorstellung bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Adsorption von HCl vom Sauerstoffdrucke. R. Burstein und P. Lewin (loc. cit.) konnten aber ihre experimentellen Angaben nicht bestätigen, und ich begnüge mich hier mit dem Hinweise auf ihre Arbeit.