

ACTA
PHYSICOCHEMICA
U.R.S.S.

284 760
EDITED BY RÉDIGÉ PAR HERAUSGEGEBEN VON

A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN,
I. GREBENŠČIKOV, N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH,
A. RAKOVSKY, E. SCHPOLSKY, N. SEMENOFF,
D. TALMUD, B. WYROPAJEFF

Vol. III

1935

No 4

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт Электрохимии
г. Москва В-71
Ленинский пр. дом № 31

MOSCOW

MOSCOU

MOSKAU

THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL PRESS — ONTI

ACTA
PHYSICOCHEMICA
U.R.S.S.

Board of Editors

A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN, I. GREBENŠČIKOV,
N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH (RABINOVITCH), A. RAKOVSKY,
N. SEMENOFF, D. TALMUD, B. WYROPAGEFF

E. SCHPOLSKY, Editor

Permanent contributors

A. Balandin — Moscow, W. Chlopın — Leningrad, M. Dubinın — Moscow,
A. Dumanski — Woronesh, W. Finkelstein — Dniepropetrowsk, J. Frenkel —
Leningrad, A. Frost — Leningrad, A. Grünberg — Leningrad, A. Joffé — Le-
ningrad, N. Isgarischew — Moscow, Iv. Kablukoff — Moscow, A. Kapustinsky —
Moscow, I. Kasarnowsky — Moscow, Wl. Kistiakowsky — Leningrad, N. Ko-
bosew — Moscow, V. Kondratjew — Leningrad, G. Kurdjumow — Dniepro-
petrowsk, P. Lukirsky — Leningrad, A. Monossohn — Moscow, B. Nikolsky —
Leningrad, N. Peskow — Moscow, L. Pissarschewski — Dniepropetrowsk, W. Plot-
nikow — Kiew, A. Predwoditelew — Moscow, M. Rabinowitsch — Leningrad,
P. Rehbindler — Moscow, S. Roginsky — Leningrad, G. Rumer — Moscow,
J. Shukoff — Leningrad, A. Schükarew (Ščukarev) — Charkow, S. Shchukarew —
Leningrad, W. Ssementschenko — Moscow, N. Stepanoff — Leningrad, J. Syr-
kin — Moscow, A. Terenin — Leningrad, M. Ussanowitsch — Tomsk, S. Wos-
nessensky — Moscow.

One volume comprises 6 parts.

Subscription price:

1 vol.— 6 parts 4.00 \$
1 part 1.00 \$

Orders will be entered on receipt of the subscription fee.

All Manuscripts and proofs to be forwarded to Prof. E. Schpolsky, Editor's
Office „Acta Physicochimica U.R.S.S.“, Malaja Pirogovskaja, 1, Moscow 21.

ACTA PHYSICOCHEMICA U.R.S.S.

1935

Vol. III. No 4

Der Einfluss von Platin auf die Adsorptionseigen-
schaften der Kohle in Elektrolytlösungen

Von S. Lewina, A. Frumkin und A. Lunew

In einer Reihe von Arbeiten dieses Laboratoriums wurde ge-
zeigt¹⁻¹⁰, dass die Adsorption von Elektrolyten an aschefreier akti-
vierter Kohle mit der Bildung einer Doppelschicht an der Grenze
Kohle-Lösung verbunden ist. Dabei wird in Abhängigkeit von der
Gasbeladung entweder Säure oder Alkali adsorbiert. So lädt sich in
Anwesenheit von Sauerstoff die Kohle positiv, und die sich auf Kosten
des Sauerstoffs bildende Hydroxyle werden gegen Anionen der
Lösung ausgetauscht, was zur Adsorption von Säure führt. In einer
Wasserstoffatmosphäre dagegen ist die Kohle negativ geladen, und
die sich aus H₂ bildenden Wasserstoffionen werden gegen die
Kationen der Lösung ausgetauscht; dabei wird Adsorption von
Alkali beobachtet. Jedoch bewahrt die Kohle, welche einmal in
Berührung mit Sauerstoff kam, auch in der Wasserstoffatmosphäre die
Adsorptionseigenschaften der „Sauerstoffkohle“, — wenn auch im
schwächeren Masse, und damit die charakteristischen Eigenschaften der
mit Wasserstoff beladenen Kohle erscheinen, ist die Anwesenheit klei-

¹ A. Frumkin, Koll. Z. **51**, 123 (1930).

² A. Frumkin, Sow. Phys. **4**, 239 (1933).

³ B. Bruns u. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) **141**, 141 (1929).

⁴ R. Burstein u. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) **141**, 219
(1929).

⁵ B. Bruns u. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) **147**, 125 (1930).

⁶ R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja, Z. physik.
Chem. (A) **150**, 421 (1930).

⁷ S. Wassiljew u. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A) **151**, 187.
(1930).

⁸ A. Frumkin, S. Lewina u. O. Zarubina, Z. physik. Chem.
(A) **155**, 41 (1931).

⁹ B. Bruns u. A. Pilojan, Z. physik. Chem. (A) **155**, 77 (1931).

¹⁰ B. Bruns, E. Pos, A. Gorodezkaja u. F. Perelman, Sow.
Phys. **2**, 497 (1932)

ner Mengen von Platin in der Kohle nötig (analoge Wirkung zeigen Os, Pd, Au)¹⁰. Das Platin wurde gewöhnlich auf chemische Weise, durch Einwirkung von Platinchloridlösung auf die Kohle, eingeführt¹¹.

Der Aufklärung der Wirkungsweise des Platins bei diesen Erscheinungen wurde eine ganze Reihe von Arbeiten gewidmet. Falls die Kohle kein Platin enthält, wird in der Wasserstoffatmosphäre eine Abnahme der hydrolytischen Adsorption der Säure aus einer neutralen Salzlösung oder aus einer sauren Lösung im Vergleich mit der Adsorption, welche in Sauerstoffatmosphäre stattfindet, beobachtet. In Anwesenheit von sehr geringen Platinmengen ist die Verminderung der Adsorption von Säure grösser. Kohle, welche Platin in Mengen von einigen Milliprozenten enthält, vermag schon in einer Wasserstoffatmosphäre Alkali aus neutralen Salzlösungen und aus alkalischen Lösungen zu adsorbieren. Bei weiterer Zunahme des Platingehaltes der Kohle wächst die Adsorption des Alkali zuerst rasch, dann langsamer und bei einem Platingehalt von einigen Zehntel Prozent erreicht die Adsorption des Alkali ihren Grenzwert. Weiteres Steigen des Platingehaltes hat schon keinen Einfluss auf die Grösse der Adsorption des Alkali. Es wird somit bei geringem Platingehalt eine Kohle erhalten, deren Eigenschaften mit der Änderung des Platingehaltes kontinuierlich variieren.

Wesentlich ist, dass die Wirkung des Platins sich in solchen kleinen Mengen äussert, dass selbst bei atomarer Verteilung auf der Kohlenoberfläche das Platin nur einen unbedeutenden Teil derselben bedecken könnte.

Es wurde weiter gezeigt, dass die Menge des in der NaCl-Lösung auftretenden Alkali bei Adsorption von Säure immer der Menge der aus der Lösung verschwundenen Chlorionen äquivalent ist, also die Na-Konzentration unverändert bleibt. Bei der hydrolytischen Adsorption von Alkali aus einer NaCl-Lösung bleibt dagegen die Chlorionmenge unverändert. Es handelt sich somit nie um eine gleichzeitige Adsorption von Alkali und Säure. Diese Tatsachen zeigen, dass das Einführen von Platin eine Änderung der Eigenschaften der gesamten Kohlenoberfläche bedingt⁸. So ist bei Adsorption von Alkali die

¹¹ Die berechnete Menge von Platinchloridlösung wird unter energischem Umrühren zu der vorher mit Wasser benetzten Kohle zugesetzt, worauf die letztere getrocknet und im Wasserstoffstrom bei 900° zur völligen Entfernung von HCl geglüht wird.

gesamte Oberfläche negativ geladen, während bei der Adsorption von Säure die Ladung überall positiv ist. Man kann nicht die Wirkung der geringen Platinmengen in dem Sinne deuten, dass sie den benachbarten Teilen der Kohlenoberfläche die Eigenschaften von platinierter Kohle erteilen, während der übrige Teil der Oberfläche die Eigenschaften von unplatinierter Kohle behält, denn in diesem Falle wäre es möglich, eine gleichzeitige Adsorption von Säure und Alkali zu beobachten. Eine analoge Wirkung des Platins wird nicht nur in einer Wasserstoffatmosphäre, sondern auch in CO beobachtet⁵; in Sauerstoff bewirkt das Platin eine Zunahme der Säureadsorption an der Kohle.

Neben der Untersuchung der Wirkung des Platins auf die Elektrolytadsorption an Kohle wurde auch ihre Wirkung auf Vorgänge, welche bei Berührung der Kohle mit Gasen stattfinden, studiert. In diesem Falle wird eine andere Wirkungsweise des Platins beobachtet. Wie in der Arbeit von Bruns und Ablesowa gezeigt wurde¹², verläuft der Prozess der Äthylenhydrierung an platinierter Kohle ausschliesslich an den Platinzentren, da die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion eine lineare Abhängigkeit von der Platinmenge in der Kohle aufweist. Dasselbe bezieht sich auf die Tieftemperaturadsorption von gasförmigem Wasserstoff an der Kohle, da die Menge des adsorbierten Gases von dem Platingehalte der Kohle linear abhängt¹³. Aus den Adsorptionsdaten von gasförmigem Wasserstoff an platinierter Kohle konnte man die Grösse der Platinoberfläche in der platinieren Kohle berechnen. Es zeigte sich, dass bei einem Platingehalt von 0,2 % das Platin eine Oberfläche von 0,03 m² pro gr Kohle bedeckt, wogegen die gesamte Kohlenoberfläche ca. 500 m² beträgt. Diese Ergebnisse werden durch die Daten der Röntgenanalyse bestätigt, welche zeigten, dass das Platin sich auf der Kohlenoberfläche in Form von Kristallen mit linearen Dimensionen nicht unter $1 \cdot 10^{-6}$ cm verteilt.

Es sollte theoretisch erklärt werden: a) auf welche Weise bei den Adsorptionsversuchen in Elektrolytlösungen die Platinzentren schon bei geringstem Platingehalt die Beschaffenheit der gesamten Kohlenoberfläche ändern, b) weshalb bei Gasreaktionen analoge Erschei-

¹² B. Bruns u. C. Ablesowa, Acta physicochimica URSS 1, 90 (1934).

¹³ R. Burstein, P. Lewin u. S. Petrow, Sow. Phys. 4, 197 (1934).

nungen nicht beobachtet werden, c) wie diejenigen Zwischenzustände der Kohlenoberfläche zu denken sind, die bei geringem Platingehalt auftreten. Schwab schreibt in seinem Buche „Katalyse“ (S. 212), dass der Mechanismus der Wirkung der Platinzentren auf die Kohlenoberfläche „eine rätselhafte Fernwirkung“ darstellt und dass „eine Erklärung noch von keiner Seite gegeben werden kann“.

Am natürlichsten schien die elektrochemische Erklärung dieses Effektes, d. h. die Annahme, dass die Platinzentren in der Wasserstoffatmosphäre die Rolle von Wasserstoffelektroden spielen, welche ihr Potential der gesamten Kohlenoberfläche erteilen. Eine solche Deutung wird durch unveröffentlichte Versuche von Tschugunow bestätigt, der direkte Potentialmessungen der Kohlenelektroden mit bedeutendem Platingehalt durchgeführt hat. Es zeigte sich, dass deren Potential mit dem Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode identisch ist. Es wird somit einerseits die Existenz eines Grenzwerts der Adsorption verständlich, welcher dann auftritt, wenn die gesamte Kohlenoberfläche das Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode angenommen hat; andererseits wird dadurch auch die Tatsache gedeutet, dass ein analoger Effekt in Abwesenheit einer Lösung fehlt. Diese Theorie erklärt auch, weshalb die Kohlenoberfläche bei beliebigem Platingehalt in allen Punkten gleiche Eigenschaften besitzt. Es schien jedoch vom Standpunkt dieser Theorie schwierig, die Existenz der stabilen Zwischenzustände der Adsorption, welche niedrigeren Werten als die Grenzadsorption entsprechen, zu erklären. Die Schwierigkeit der Deutung dieser Tatsache veranlasste uns, einen anderen Mechanismus für die Erklärung der Wirkung von geringen Platinmengen auf die gesamte Kohlenoberfläche zu suchen, bis die unten angeführten Versuche zeigten, dass die elektrochemische Theorie doch richtig ist.

Experimenteller Teil

Es schien am Anfange dieser Arbeit möglich, dass die bei geringem Platingehalt beobachteten Erscheinungen mit einer langsamen Annäherung an den Gleichgewichtszustand verbunden sein könnten; wir beschlossen deshalb, die Kinetik dieses Prozesses zu studieren. Es wurde zunächst der zeitliche Verlauf der Adsorption an Kohle von verschiedenem Platingehalt aus 0,01 norm. NaCl-Lösungen in Wasserstoffatmosphäre untersucht. Zur Herstellung der aktivierten Kohle benutzten wir die in der Arbeit von Bruns und Frumkin³

ausführlich beschriebene Methode. Der zeitliche Gang der Adsorption wurde aus der Änderung der Leitfähigkeit bestimmt. Die Messungen wurden in einem Apparat vorgenommen, dessen Anordnung sich leicht aus der Fig. 1 ersehen lässt.

In A wird 0,5 gr Kohle und 10 ccm der 0,01 norm. NaCl-Lösung gebracht. Wasserstoff tritt in den Apparat in der Richtung der ausgezogenen Pfeile durch den Behälter B (in welchem sich die glatten Platinelektroden für die Leitfähigkeitsmessungen befinden) und das Glasfilter C und gelangt in die Kohle enthaltende Lösung. Die Lösung wird auf diese Weise ununterbrochen mittels des durchgeleiteten Wasserstoffstromes umgerührt. Will man die Leitfähigkeit messen, so wird der Wasserstoff durch Drehung der Dreiweghähne D_1 und D_2 in Richtung der punktierten Pfeile geleitet. Die Lösung gelangt unter Wasserstoff-

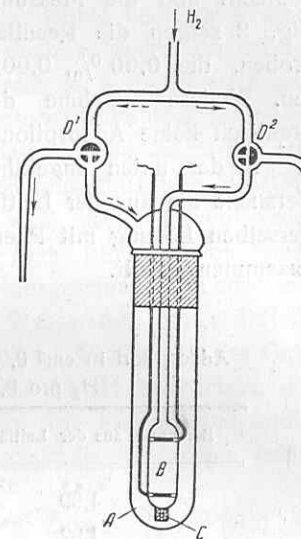


Fig. 1. Apparat zur Messung der Elektrolytadsorption an Kohle aus der Leitfähigkeitsänderung der Lösung.

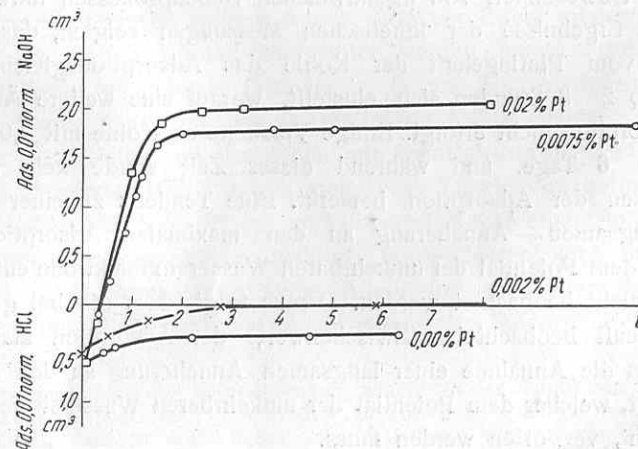


Fig. 2. Zeitliche Veränderung der Adsorption an platinierter Kohle aus 0,01 norm. NaCl-Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre. Auf der Abszissenachse ist die Zeit in Stunden, auf der positiven Ordinatenachse die Adsorption in cm^3 0,01 norm. NaOH, auf der negativen Ordinatenachse die Adsorption in cm^3 0,01 norm. HCl aufgetragen.

druck in den Behälter *B*, und die Kohle wird dabei durch das Glasfilter zurückgehalten. Der ganze Apparat wurde in einen Thermostat gebracht und die Messungen bei 25°C ausgeführt. Die Kurven in Fig. 2 zeigen die Resultate der kinetischen Versuche mit Kohlenproben, die 0,00 %, 0,002 %, 0,0075 % und 0,02 % Pt enthielten. Weitere Zunahme des Platingehaltes in der Kohle brachte praktisch keine Adsorptionsvergrößerung mehr.

In der unten angeführten Tabelle 1 sind für einige kinetische Versuche die aus der Leitfähigkeit berechneten und die durch Titrieren derselben Lösung mit Phenolrot erhaltenen Endwerte der Adsorption zusammengestellt.

Tabelle 1

Adsorption in cm³ 0,01 norm. NaOH aus 0,01 norm. NaCl in H₂ pro 0,5 gr. Kohle mit 0,02 % Pt

Berechnet aus der Leitfähigkeit	Bestimmt durch Titrieren
1,99	2,09
1,92	1,95

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Übereinstimmung gut, was auf Abwesenheit von irgendwelchen Nebenprozessen hinweist.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen zeigten, dass unabhängig vom Platingehalt der Kohle das Adsorptionsgleichgewicht innerhalb 2—3 Stunden sich einstellt, worauf eine weitere Änderung der Adsorption nicht erfolgt. Einige Versuche an Kohle mit 0,02 % Pt dauerten 6 Tage, und während dieser Zeit wurde kein weiteres Anwachsen der Adsorption bemerkt. Eine Tendenz zu einer — wenn auch langsamen — Annäherung an den maximalen Adsorptionswert, welcher dem Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode entspricht, konnte nicht beobachtet werden. Daraus folgt, dass die bei geringem Platingehalt beobachteten Zwischenwerte der Adsorption stabil sind und dass die Annahme einer langsamen Annäherung an den Adsorptionswert, welcher dem Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode entspricht, verworfen werden muss.

Während eines der Versuche wurde bemerkt, dass mechanische Berührung der Kohle mit Platin ebenso die Adsorptionseigenschaften der Kohle beeinflusst wie das Einführen des Platins auf chemischem

Wege. Es zeigte sich, dass Zusatz eines Stückchens glatten Platins zu der unplatinierter Kohle genügt, um die Adsorption von Alkali in einer Wasserstoffatmosphäre aus NaCl- und NaOH-Lösungen hervorzurufen, ähnlich wie dies bei platinierter Kohle beobachtet wird. Der Adsorptionseffekt ist bedeutend (aber doch niedriger als der bei Platinierung maximal mögliche); so ergab sich z. B. bei Zusatz einiger Stückchen Platinblech mit der Gesamtoberfläche von 2 cm² zu 0,5 gr unplatinierter Kohle in Wasserstoffatmosphäre im Mittel eine Adsorption von 10 cm³ 0,01 norm. NaOH (aus 0,01 norm. NaOH-Lösung). Der Endwert der Adsorption wird nach einigen Tagen erreicht. Diese Adsorption ist umkehrbar. Beim Einleiten von Sauerstoff wird das gesamte adsorbierte Alkali ausgeschieden. Leitet man nach dem Entfernen des Platins wieder Wasserstoff durch dieselbe Kohle, so wird eine geringe Adsorption von Alkali von der Grössenordnung von 0,5—0,7 cm³ 0,01 norm. NaOH beobachtet. Der letzte Umstand kann durch Zurückbleiben von Platinspuren infolge Abreiben des Platins bei längerem Umschütteln mit Kohle erklärt werden.

Die Tatsache, dass ein mechanischer Zusatz von Platin zur Kohle dieselben Adsorptionserscheinungen bedingt wie das chemische Einführen von Platin, spricht dafür, dass in beiden Fällen ein rein elektrochemischer Mechanismus anzunehmen ist.

Unsere Versuche zeigten ferner, dass ein Effekt analog der Wirkung des glatten Platins beobachtet werden kann, wenn man der Kohle Platin in anderen Formen, z. B. als Sol, platinisiertes Platin, Platinschwarz¹⁴ und endlich als platinierter Kohle zusetzt.

In einer Reihe von Versuchen mit Gemischen von platinierter und unplatinierter Kohle zeigte sich, dass Zusatz von geringen Mengen Kohle mit 0,5 % Pt zu unplatinierter Kohle eine Umladung der gesamten Kohlenoberfläche bedingt. Infolgedessen wird in Säurelösungen in H₂-Atmosphäre keine Adsorption von Säure beobachtet, während aus NaCl- und NaOH-Lösungen eine Adsorption von Alkali

¹⁴ Dies erklärt die Erscheinungen, welche in der Arbeit von Frumkin und Donde [Ber. 60, 1216 (1927)] beschrieben sind. Es wurde nämlich beobachtet, dass in einer Reihe von Versuchen unplatinierter Kohle Eigenschaften von platinierter Kohle aufwies. Bei diesen Versuchen wurde ein Apparat benutzt, in welchem früher mit Platinschwarz experimentiert worden war. Offenbar blieben auf dem Boden oder im Hahne des Apparates Spuren von Platinschwarz, die nachher auf die Kohle kamen.

auftritt. So adsorbierte, z. B. 0,5 gr unplatinierter Kohle aus 0,01 norm. H_2SO_4 -Lösung in Wasserstoffatmosphäre $9,25 \text{ cm}^3$ 0,01 norm. H_2SO_4 . In einem Gemisch von 0,5 gr unplatinierter und 0,2 gr Kohle mit 0,5 % Pt wird keine Adsorption von Säure mehr beobachtet. Tabelle 2 zeigt die Resultate der Adsorptionsversuche an verschiedenen Gemischen von platinierter und unplatinierter Kohle aus 0,01 norm. NaCl -Lösung in Wasserstoffatmosphäre.

Tabelle 2

Menge der platinieren Kohle mit 0,5 % Pt auf 0,5 gr unplatinierter Kohle in gr.	Pt-Gehalt im Gemisch in %	Adsorption in cm^3 0,01 norm. NaOH für das Kohlegemisch auf 0,5 gr umgerechnet	Adsorption in cm^3 0,01 norm. NaOH , die auf die platinierter Kohle fällt	Adsorption in cm^3 0,01 norm. NaOH , die auf 0,5 gr unplatinierter Kohle fällt
0,00	0,000	-1,22*	0,00	-1,22
0,0025	0,0025	-0,10	0,01	-0,11
0,005	0,005	0,13	0,02	0,10
0,02	0,019	0,86	0,09	0,80
0,05	0,0455	1,84	0,22	1,81
0,20	0,1430	1,90	0,88	1,78

* Minuszeichen bedeutet Adsorption von Säure.

Diese Resultate sind auch in den Kurven der Fig. 3 dargestellt.

Die Adsorptionsversuche mit Kohlegemischen zeigen, dass die Adsorption auf der gesamten Oberfläche der platinieren, sowie der unplatinieren Kohle vor sich geht und dass die Oberfläche der letzteren beim Berühren der Kohlenteilchen mit platinierter Kohle umgeladen wird. Es bleibt unklar, weshalb die Adsorption hier etwas niedriger ist ($1,8 \text{ cm}^3$) als bei demselben Platingehalt in dem Falle, wo das Platin auf chemischem Wege eingeführt worden war ($2,1 \text{ cm}^3$).

Die Möglichkeit, mit mechanisch zugesetztem Platin zu operieren, gestattete eine Reihe von Versuchen auszuführen, die es erlaubten, den Mechanismus der Elektrolytadsorption an der Kohle eingehender zu untersuchen.

Nachdem der elektrochemische Charakter der Platinwirkung auf die Kohlenoberfläche festgestellt wurde, blieb noch zu klären, weshalb bei geringem Platingehalt der Kohle die Adsorption bei gewissen Zwischenwerten stehen bleibt, ohne den Maximalwert zu erreichen.

Anfänglich schien folgende Erklärung wahrscheinlich: man könnte annehmen, dass die platinierter Kohle sich wie ein kurz geschlossenes galvanisches Element verhält, wobei die Platinzentren die Rolle einer Wasserstoffelektrode spielen und die übrige mit Sauerstoff beladene Oberfläche der anderen Elektrode entspricht. Solange der Vorrat an

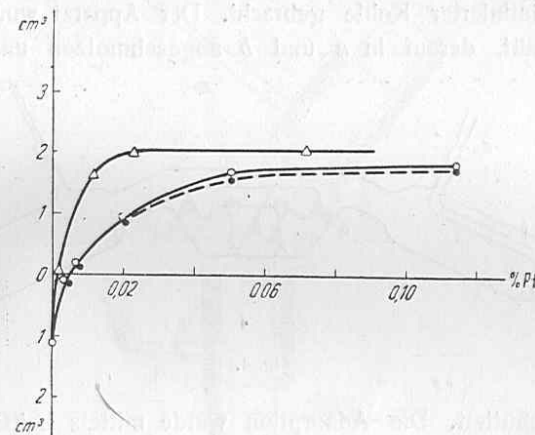


Fig. 3. Adsorption an Gemischen von platinierter und unplatinierter Kohle aus 0,01 norm. NaCl . Auf der Abszissenachse ist der Prozentgehalt von Pt aufgetragen, auf dem positiven Teil der Ordinatenachse die Adsorption von Alkali in cm^3 0,01 norm. NaOH auf dem negativen Teil — die Adsorption von Säure in cm^3 0,01 norm. HCl aufgetragen.

● — unplatinierter Kohle,
○ — Gemisch von platinierter und unplatinierter Kohle,
△ — platinierter Kohle.

adsorbiertem Sauerstoff an der Kohlenoberfläche nicht erschöpft ist, muss solch ein Element ein Potential annehmen, das einem Zwischenwert zwischen dem Wasserstoffpotential des Platins und dem Sauerstoffpotential der Kohle darstellt. Der Wert dieses Potentials wird natürlich von der Größe der mit Platin bedeckten Oberfläche und von der Geschwindigkeit der Elektrodenprozesse auf diesen und jenen Bezirken der Oberfläche abhängen. Nimmt man an, dass die Sauerstoffmenge, die in der Zeiteinheit durch die Wirkung der Lokalelemente verbraucht wird, gering ist im Vergleich zum gesamten Sauerstoffvorrat an der Oberfläche, so könnte offenbar der Zwischenzustand der Oberfläche eine unbestimmt lange Zeit bestehen, was die beobachteten Erscheinungen erklären würde. In diesem Falle sollte bei Entfernung

des Platins von der Kohlenoberfläche, nachdem der stationäre Zwischenzustand sich eingestellt hat, die Adsorptionseigenschaften wieder dem Verhalten der mit Sauerstoff beladenen Kohle entsprechen. Zur Klärung dieser Frage wurde folgender Versuch unternommen: in dem Teil A des Apparates (Fig. 4), in dessen Boden Stückchen von Platinblech eingeschmolzen sind, wurden 16 cm³ 0,01 norm. NaOH-Lösung und 0,5 gr unplatinierte Kohle gebracht. Der Apparat wurde mit Wasserstoff gefüllt, darauf in *a* und *b* abgeschmolzen und das ganze

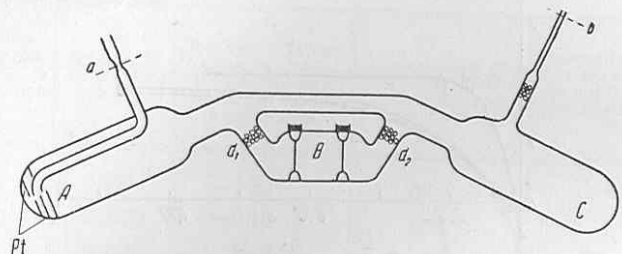


Fig. 4.

System geschüttelt. Die Adsorption wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen der Lösung in *B*, wo die glatten Platinelektroden angebracht waren, bestimmt. Beim Übergießen der Lösung wurde die Kohle mittels der Glasfilter *d*₁ und *d*₂ zurückgehalten. Nach der Messung goss man die Lösung wieder in den Teil *A* über. Bis zur Einstellung eines stationären Zustandes, welcher der Adsorption von 10,5 cm³ 0,01 norm. NaOH entsprach, dauerte der Versuch 6 Tage. Darauf wurde die Lösung und die Kohle nach *C* gebracht und auf diese Weise das Platin aus dem Reaktionsraum entfernt, worauf noch zwei Tage geschüttelt wurde. Die Adsorption blieb unverändert, ebenso wie die Leitfähigkeit der Lösung. Dieser Versuch zeigt, dass das Potential, welches das Platin der Kohle erteilt, auch nach Entfernen des Platins unverändert bleibt. Somit entfällt die oben dargelegte Annahme.

Da in Anwesenheit von grossen Platinmengen das Potential sich gut einstellt und die Adsorption von Alkali ihren maximalen Wert erreicht, könnte man annehmen, dass im Falle einer kleinen Platinoberfläche die Wirkung irgend welcher Platingifte sich äussert. Als Vergiftungsquellen können entweder Produkte auftreten, die sich an der Kohle während des Durchleitens von Wasserstoff in Elektrolyt-

lösungen gebildet haben oder irgendwelche geringfügige Beimengungen von Giften, die in den gewöhnlichen chemisch reinen Reagentien enthalten sind. Wie Aten gezeigt hat^{15,16}, enthalten Alkalien und Säuren von Kahlbaum Beimengungen, welche die Ursache dafür sind,

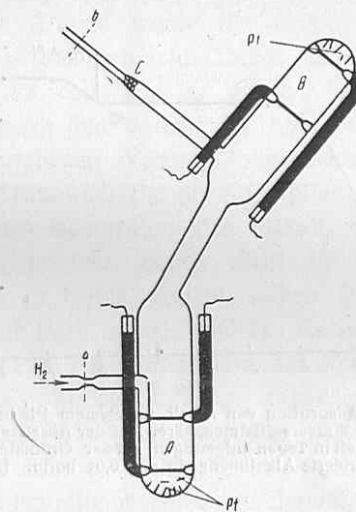


Fig. 5.

dass an glattem Platin das Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode nicht erreicht werden kann. Nachdem die Alkalilösung mehrmals mit Platinschwarz behandelt wurde (um mittels Adsorption die vergiftenden Beimengungen aus der Lösung zu entfernen), gelang es Aten, das Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode an glattem Platindraht zu erhalten¹⁶.

Falls eine Vergiftung des Platins in Gegenwart von Kohle stattfindet und daher das Potential des gesamten Systems den Wert des Potentials der umkehrbaren Wasserstoffelektrode nicht erreicht, muss diese eine Abnahme des Endwertes der Adsorption im System Platin-Kohle im Wasserstoff herbeiführen. Auf diese Weise könnte man das Vorhandensein stabiler Zwischenzustände der Adsorption erklären. Falls diese Erklärung richtig ist, so müsste beim Einführen einer frischen Platinoberfläche in das System Platin-Kohle, welches einen

¹⁵ Aten u. Zieren, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 944 (1929).

¹⁶ Aten u. Zieren, Trans. Am. Electrochem. Soc. **58**, 153 (1930).

man 2—3 mal so verfährt, gelingt es, die gesamte Lösung und die Kohle von *A* nach *D* zu bringen. Darauf dreht man den Apparat so, dass die Teile *C* und *D* nach oben gerichtet werden und bringt durch horizontale Drehung des Apparates den Elektrolyt und die Kohle aus *B* nach *A*. Dann wird der Apparat in einen Thermostat gebracht

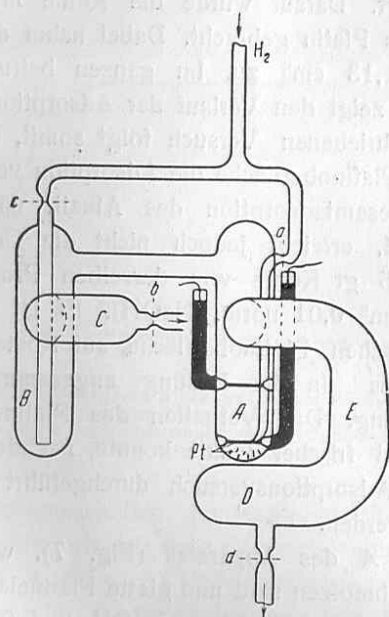


Fig. 7.

und die Leitfähigkeit der zu dem Platin frisch zugesetzten Lösung gemessen. Es erwies sich, dass diese Leitfähigkeit niedriger war, als bei der zum Versuch genommenen Ausgangslösung von Alkali. Die Abnahme war so gross, wie bei der Adsorption von 4,13 cm³ 0,01 norm. NaOH. Dieser Effekt war aber, wenigstens zum grössten Teil, kein richtiger Adsorptionseffekt, denn wenn der Apparat dann wieder einen Tag geschüttelt wurde, trat keine weitere Änderung der Leitfähigkeit ein. Die beobachtete Anfangsabnahme der Leitfähigkeit könnte durch zwei Ursachen bedingt werden: 1) wie schon oben erwähnt, durch aufgenommene Kohlensäure, 2) durch Verdünnung mit geringen Mengen der im Apparat beim Übergiessen nach *E* zurückgebliebenen Lösung. Es ergibt sich somit, dass Platin, welches längere Zeit mit Kohle in Berührung war, unfähig ist, der letzteren das Wasserstoff-

potential zu erteilen. Unter den Bedingungen des beschriebenen Versuches konnte allerdings ein geringer Adsorptionseffekt im ersten Moment nach dem Übergiessen der Lösung, — solange der Apparat noch nicht die Temperatur des Thermostaten angenommen hat — der Beobachtung entgehen.

Die Gesamtheit aller in dieser Arbeit erhaltenen Daten führt zu folgender Vorstellung über den Mechanismus der Platinwirkung auf die Kohle bei Elektrolytadsorption in Wasserstoffatmosphäre. Bei Adsorption von Elektrolyten an platinierter Kohle in Wasserstoff funktioniert das Platin als Wasserstoffelektrode und drängt der übrigen Kohlenoberfläche ihr Potential auf (Lokalelemente). Die Tatsache, dass bei geringem Platingehalt die Adsorption an Kohle bei bestimmten Zwischenwerten stehen bleibt, wird durch die Vergiftung des Platins erklärt, welche die Einstellung des Potentials der umkehrbaren Wasserstoffelektrode am Platin verhindert. Zur Zeit werden Versuche unternommen zur Klärung der möglichen Ursachen der Vergiftungserscheinungen (Wirkung von vergiftenden Beimengungen im Elektrolyt oder von Produkten, die auf der Kohle selbst gebildet werden).

Die Versuche, welche zu diesen Schlüssen führten, wurden mit glattem Platin und nicht mit dem fein verteilten Platin, welches wir beim Einführen von Platin in die Kohle auf chemische Weise erhalten, durchgeführt. Es ist aber kaum zu bezweifeln, dass die erhaltenen Ergebnisse auch auf die Wirkung der Platinzentren beim chemischen Einführen des Platins in die Kohle übertragen werden können.

Zusammenfassung

1. Es wurde gezeigt, dass die Wirkung des Platins auf die Adsorptionseigenschaften der Kohle, welche an platinierter Kohle in Wasserstoffatmosphäre beobachtet wird, mittels einfacher mechanischer Berührung von glattem metallischen Platin mit Kohle in Elektrolytlösungen reproduziert werden kann.

2. Es wurde die Abhängigkeit der Alkalimenge, welche an unplatinierter Kohle in Wasserstoffatmosphäre adsorbiert wird, von der Menge der zur Kohle zugesetzten platinierter Kohle, bestimmt.

3. Es wurde gezeigt, dass die Adsorption von Alkali an Kohle beim Schütteln mit glattem metallischem Platin in einer Wasserstoffatmosphäre vergrössert werden kann, wenn man in das System eine

frische Platinoberfläche einführt und dass eine Platinoberfläche, welche bis zur Erreichung eines stationären Adsorptionszustandes mit Kohle in einer Lösung in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt worden war, die Fähigkeit zu einer weiteren Beeinflussung der Adsorptionseigenschaften von Kohle verliert.

4. Diese Tatsachen führen zum Schluss, dass das Platin in platinierter Kohle auf die übrige Oberfläche der Kohle elektrochemisch wirkt, indem es der letzteren sein Potential erteilt und dass die Zwischenzustände der Adsorption bei Gegenwart geringer Platinmengen, bei denen der für das Wasserstoffpotential charakteristische Grenzwert der Adsorption nicht erreicht wird, durch Vergiftung des Platins zu deuten sind.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Abteilung für Oberflächenerscheinungen,
Moskau.

*Eingegangen am
2. August 1935.*