

Adsorption und Oxydationsprozesse^{1, 2}

Zunächst möchte ich dem Komitee für Bach-Vorlesungen für die hohe Ehre danken, die vierte Vorlesung in der A. N. Bach-Reihe halten zu dürfen.

Ich verehere A. N. Bach als hervorragenden russischen Gelehrten, Revolutionär und Patrioten. Mit vielen anderen unserer Gelehrten bin ich ihm für die Förderung meiner wissenschaftlichen Entwicklung zu tiefem Dank verpflichtet. Heute einen Gedenkvortrag auf ihn halten zu dürfen, ist mir eine große Freude.

Ich war sehr bestrebt, ein Vortragsthema zu wählen, das mit dem Arbeitsgebiet von Alexei Nikolajewitsch in möglichst enger Berührung steht. Ich muß sagen, daß dies für mich einigermaßen schwierig war, da insbesondere in den letzten Jahren mein Hauptinteresse nicht den Fragen galt, mit denen sich Alexei Nikolajewitsch beschäftigt hat. Ich habe mich deshalb nach einigen Schwankungen zu einem Thema entschlossen, über das ich in der letzten Zeit nicht soviel gearbeitet habe, wie ich das gewünscht hätte und wie es mir heute angenehm wäre, darüber zu berichten. Dies Thema hat dafür den Vorteil, daß es nach meinem Dafürhalten wenigstens teilweise zu jener Frage in Beziehung steht, die Alexei Nikolajewitsch, wie mir scheint, am meisten und bis in die letzten Jahre interessiert hat, zur Frage nach dem Mechanismus des Elementaraktes der Oxydation.

Ich glaube, daß sehr viele der Anwesenden sich erinnern werden, wie Alexei Nikolajewitsch noch im hohen Alter, durch die Jahre und Gebrechen gebeugt, lebhaft wurde, sobald die Frage des Primäraktes diskutiert und die Ansichten von Bach, Traube und Wieland gegenübergestellt wurden. Auf diese Probleme kam er immer wieder gern zu sprechen. Wie wir weiter sehen werden, kann ich sie ebenfalls bei der Betrachtung eines Sonderfalles berühren. Dies veranlaßte mich hauptsächlich zur Wahl meines Themas.

In meinem Vortrag „Adsorption und Oxydationsprozesse“ beabsichtige ich, einige Besonderheiten der unter Beteiligung der Sauerstoffmoleküle verlaufenden Adsorptionsprozesse, ferner die Beziehungen zwischen den Adsorptionseigenschaften und dem Redoxypotential und den Einfluß der Oxydationsprozesse auf die Eigenschaften der Adsorbenten zu beleuchten.

¹ A. N. Фрумкин. Адсорбция и окислительные процессы. Aus: Zeitschrift Успехи химии (Ergebnisse der Chemie) 1949, Bd. XVIII, F. 1, S. 9—21.

² Vierte Bach-Vorlesung, gehalten am 7. April 1948 zum Gedenken des bedeutenden sowjetischen Chemikers A. N. Bach. — Die Red.

Diese Problemstellung reicht sehr weit zurück. Sie ist so alt wie die Frage der Adsorption aus Lösungen selbst. So sonderbar das auf den ersten Blick erscheinen mag, diese Frage war der Anlaß zur Entdeckung der Adsorption aus der Lösung. Sie wurde bekanntlich 1785 von dem Hofapotheker und späteren Akademiemitglied T. Lowitz in Petersburg entdeckt. Lowitz hatte es sich zur Aufgabe gestellt, farblose Kristalle der Weinsäure zu erhalten. Beim Eindampfen der Weinsäurelösung dunkelten die Kristalle nach. Lowitz war der Ansicht, daß dieses Nachdunkeln durch die Abspaltung des Phlogistons bedingt und eine farblose Lösung dann erhältlich sei, wenn in dieses System eine Substanz mit großer Affinität zum Phlogiston eingeführt wird. Da die im geschlossenen Raum erhitzte Kohle sich nicht verändert, nahm Lowitz an, daß sie einen Stoff mit großer Affinität zum Phlogiston darstellt. Die Zugabe einer solchen Substanz zur Lösung kann zur Verbindung mit dem Phlogiston und zur Lösung der gestellten Aufgabe führen. Dieser Versuch war von Erfolg. Durch Zugabe von gebrannter Kohle wurde die dunkle Weinsäurelösung entfärbt. So wurde die Adsorption an Kohle aus wäßrigen Lösungen entdeckt. Wie Sie sehen, verband Lowitz den Adsorptionsprozeß in der Terminologie der damals herrschenden Phlogistontheorie mit einem gewissen Oxydations-Reduktionsprozeß. Wir wissen, daß diese Vorstellung falsch war und daß die Adsorption hochmolekularer Verunreinigungen, die infolge des beginnenden Zerfalls der organischen Substanz eine Dunkel-färbung der Lösung bedingen, gegen das Redoxypotential des Adsorbenten wenig empfindlich ist. Die Entdeckung der Adsorption aus Lösungen war jedoch an sich von großer geschichtlicher Bedeutung und veranlaßte eine lange Reihe von Untersuchungen.

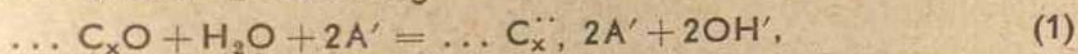
Ich werde nicht versuchen, alle die Arbeiten zu besprechen, die irgendwie mit dem Thema meines Vortrages in Zusammenhang gebracht werden können. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß in der Frage der Beziehungen zwischen der Adsorption und den Oxydationsprozessen lange Zeit keine sonderlich großen Erfolge erzielt wurden. Als Beweis kann die Bemerkung eines so hervorragenden Gelehrten wie J. J. Thomson in seinem 1923 erschienenen Buch „Das Elektron in der Chemie“ [1] angeführt werden. In diesem Buch behandelt Thomson den Einfluß der Adsorption der chemisch aktiven Gase an der Oberfläche der Flüssigkeit auf deren elektrische Eigenschaften, und zwar auf die Geschwindigkeit der Gasbläschen in der Flüssigkeit unter der Wirkung des elektrischen Feldes. Thomson hielt es für sehr wahrscheinlich, daß, je nach der Natur des in das Wasser oder die wäßrige Salzlösung eingeführten Gases, die Geschwindigkeit der Kataphorese geändert werden kann. Er behandelt auch das Verhalten des Sauerstoffs an der Oberfläche. Gestützt auf die Beobachtung der Luftionisation in der Nähe von Wasserfällen, nimmt er an, daß auf der Wasseroberfläche eine Adsorptionsschicht von negativ geladenen Ozonmolekülen existieren kann, die durch die Reaktion zwischen Sauerstoff und Oberfläche entsteht. Auch diese Vorstellung war jedoch falsch. Bei der Adsorption an der Grenze Wasser/Gas treten derlei chemische Faktoren nicht merklich auf. Die hier beobachtete Potentialdifferenz hängt mit der Orientierung der adsorbierten Moleküle

oder mit der bevorzugten Adsorption der gelösten Ionen zusammen und nicht mit Erscheinungen, die als chemische Reaktion an der Grenzfläche gedeutet werden können.

Fast gleichzeitig mit dem Buch von Thomson erschienen die Arbeiten der Amerikaner Bartell und Miller [2] mit interessanten und für die damalige Zeit überraschenden Beobachtungen. Sie stellten aschefreie Kohle aus Zucker her und aktivierten sie in Kohlensäureatmosphäre. Bei Adsorptionsversuchen an dieser Kohle stellten sie fest, daß sie neutrale Salzlösungen zersetzt, indem sie daraus die Säuren aufnimmt und die freie Lauge zurückläßt. Während der Adsorption erfolgte also eine Zersetzung der stabilen Neutralsalze. Diese gewöhnlich als hydrolytische Adsorption bezeichnete Erscheinung war im Falle der chemisch indifferenten adsorbierenden Kohle überraschend. Die Arbeit von Bartell und Miller hatte einige andere Untersuchungen zur Folge, deren Verfasser zu erklären versuchten, warum eine so feste Adsorption der Säure an Kohle stattfindet, die beispielsweise zum hydrolytischen Zerfall von Natriumchlorid führt. Die vorgeschlagenen Deutungen liefen etwa darauf hinaus, daß die Säuren an der Kohle infolge ihrer gegenüber den Neutralsalzen und Laugen erhöhten Adsorptionsneigung adsorbiert werden, wie sie beispielsweise auch an der Grenzfläche Luft/Wasser zu beobachten ist. Es wurde angenommen, daß dieselbe Erscheinung das Verhalten der Neutralsalze bei der Adsorption an Kohle bestimmt. Die an der freien Oberfläche von Lösungen beobachtete Adsorbierbarkeit anorganischer Säuren reicht jedoch keinesfalls aus, die bei der Reaktion der Neutralsalze mit der Kohle verlaufenden Prozesse zu erklären.

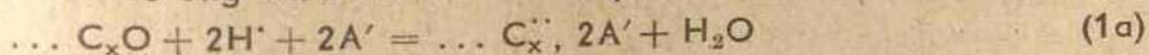
Etwas später wurde von mir die Vermutung ausgesprochen, daß als aktives Element bei der hydrolytischen Adsorption der Sauerstoff auf der Kohleoberfläche angesehen werden muß [3]. Tatsächlich waren die Versuche von Bartell und Miller, wie bis dahin üblich, an Kohle durchgeführt worden, die mit der Luft in Berührung stand und infolgedessen chemisch sorbierten Sauerstoff enthalten mußte.

Ausgehend von der Vorstellung über die Entstehung der Potentialdifferenzen, nahm ich an, daß die Kohle sich wie eine Sauerstoffgaselektrode verhält, daß der an der Kohleoberfläche adsorbierte Sauerstoff teilweise ionisiert wird und in Gegenwart von Wasser als Hydroxylion in Lösung geht. Hierbei nimmt die Kohleoberfläche positive Ladungen an, die beliebige Anionen aus der Lösung anziehen können. Die Substituierung der Anionen (beispielsweise Cl') durch OH' führt zur Alkalisierung der Lösung, der von Bartell und Miller beobachteten Erscheinung



wo $\dots \text{C}_x'', 2\text{A}'$ die Anionen adsorbierende positiv geladene Oberfläche bedeutet.

Für die saure Lösung wird die Säureadsorption besser durch das Schema



ausgedrückt. Somit handelte es sich um einen chemischen Prozeß, der mit dem Übergang geladener Teilchen aus einer Phase in die andere an der Grenzfläche zwischen Kohle und wäßriger Lösung verbunden ist.

Auf diesen Überlegungen beruhte eine Reihe experimenteller Arbeiten, die damals im Karpow-Institut zunächst von Donde und etwas später von Bruns, Burstein und anderen Mitarbeitern des Laboratoriums für Oberflächenerscheinungen durchgeführt wurden [4].

Die Versuche von Burstein und Bruns bewiesen besonders deutlich die Richtigkeit dieser Erklärung, und zwar wurde gezeigt, daß der Effekt des hydrolytischen Zerfalls tatsächlich mit der Gegenwart von Sauerstoff auf der Kohleoberfläche zusammenhängt. Er verschwindet, wenn entgaste Kohle verwendet wird und die Adsorptionsmessungen in der entgasten Lösung vorgenommen werden. Dieser Effekt ändert sein Vorzeichen, und statt der Säureadsorption tritt eine Adsorption von Lauge ein, wenn die Kohle nicht gegenüber Sauerstoff sondern gegen Wasserstoff aktiviert wird. Dies kann erreicht werden, wenn man in die Kohle Spuren von Platin einführt, sie mit Wasserstoff sättigt und die Versuche in der Wasserstoffatmosphäre durchführt.

Ein völlig eindeutiger Beweis wurde endlich in den späteren Versuchen von Lewina, Burstein und Kutschinski [5] gewonnen, die zeigten, daß dieselben Ergebnisse auch ohne Zugabe eines elektrochemisch aktiven Gases erzielt werden, wenn man der Kohle eine bestimmte elektrische Ladung durch Polarisierung mittels einer äußeren elektromotorischen Kraft verleiht. Auch in diesem Fall kann die Kohle gezwungen werden, die ganze Skala der Adsorptionseigenschaften zu durchlaufen, angefangen von derjenigen, die der durch die Gleichung (1) wiedergegebenen Bildung positiver Kohle entsprechen, bis zur Bildung von negativer Kohle bei der kathodischen Polarisierung mit entsprechender Änderung des Adsorptionsverhaltens.

Neben der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Kohle wurde in den damaligen Arbeiten des Karpow-Instituts auch den kataphoretischen und kolloidchemischen Eigenschaften der Kohle große Aufmerksamkeit geschenkt, die durch Änderung der Gasatmosphäre verschieden geladen wurde.

In diesen von A. N. Bach und seinen Mitarbeitern durchgeführten Arbeiten gelang es, die Bedingungen zur Realisierung jenes Effektes festzustellen, dessen Möglichkeit in Thomsons Buch erörtert worden war. Es gelang die Änderung des Vorzeichens der kataphoretischen Bewegung im elektrischen Feld durch Vorzeichenänderung der Teilchenladung, die durch die Änderung der Gasatmosphäre bedingt ist. Das durch Einführung von Platinspuren gegen Wasserstoff sensibilisierte Kohleteilchen verhält sich in Gegenwart von Sauerstoff im elektrischen Feld wie ein positiv geladenes Teilchen. Wird der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt, werden Bewegungsrichtung des Teilchens und Vorzeichen der Ladung geändert [6].

Die hydrolytische Adsorption weckte das lebhafteste Interesse aller über Adsorption arbeitenden Forscher, insbesondere in unserem Lande. Neben den im Laboratorium für Oberflächenerscheinungen des Karpow-Instituts durchgeführten Arbeiten muß auf eine weitere wichtige Richtung in diesem Gebiet verwiesen werden, die von dem verstorbenen N. A. Schilow und seinen Mitarbeitern entwickelt worden ist, von denen in erster Linie M. M. Dubinin und K. W. Tschmutow [7] erwähnt seien. Diese Arbeiten wurden unter einem Gesichtswinkel durchgeführt, der sich etwas von unserem unterscheidet.

Ohne hier auf die Abweichungen der Deutung und die von N. A. Schilow vorgeschlagenen Valenzschemata über das Verhalten des adsorbierten Sauerstoffs einzugehen, was uns zu weit vom Hauptthema abbringen würde, möchte ich darauf hinweisen, daß diese Arbeiten zu einem sehr wesentlichen neuen experimentellen Ergebnis geführt haben.

So stellte M. M. Dubinin fest, daß außer den Bindungsarten des adsorbierten Sauerstoffs, deren Verhalten durch die Gleichung (1) ausgedrückt wird, eine weitere, von ihnen wesentlich verschiedene Form der Bindung existiert. Eine positive Oberfläche entsteht, wenn die aktivierte Kohle mit der Luft bei Zimmertemperatur in Berührung gebracht wird. Es erwies sich, daß bei langer Berührung, besonders bei etwa 400°, der Sauerstoff an der Kohleoberfläche anders gebunden wird. Hierbei wird der Sauerstoff außerordentlich fest an der Kohleoberfläche gebunden, und es treten Gebilde auf, die in richtiger Weise als saure Oberflächenoxyde bezeichnet wurden. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen kam auch der holländische Gelehrte Kruyt [8]. Diese sauren Oxyde verhalten sich etwa so, wie sich eine Carboxylgruppe an der Kohleoberfläche verhalten würde, d. h. in Gegenwart von Wasser spalten sie kein Hydroxyl- sondern ein Wasserstoffion ab. Deshalb können sich die Adsorptionseigenschaften bei großer Konzentration der Oxyde ohne Beteiligung des elektrochemisch aktiven Wasserstoffs verändern. Die Kohle mit sauren Gruppen auf der Oberfläche adsorbiert aus den Lösungen nicht die Säuren, wie die positive Sauerstoffkohle, sondern die Basen.

Diese sauren Oxyde wurden später ausführlich in einer Reihe von Laboratorien, darunter im Karpow-Institut, untersucht [9]. Ihre Bildung ist typisch für das Adsorptionsverhalten des Sauerstoffs.

Heute wissen wir, daß in einer Reihe von Fällen bei der Sauerstoffadsorption an der Grenze zwischen festem Körper und Gas oder Lösung verschiedene Bindungsarten des Sauerstoffs beobachtet werden. Sehr häufig kann die Steigerung der Bindefestigkeit von den beweglicheren labilen Bindungen, bei deren Gegenwart der Sauerstoff aktiv ist, bis zu den festeren verfolgt werden, bei denen die Aktivität weitgehend verschwindet.

Ausgehend von den Vorstellungen über die Struktur der Doppelschicht und von den obigen Ausführungen, war zu erwarten, daß ähnliche Erscheinungen auch bei der Sauerstoffadsorption oder der Oberflächenoxydation nicht nur der Kohle, sondern auch einiger Metalle zu beobachten sind. Von Platin war schon früher bekannt, daß die in Gegenwart von Sauerstoff gewonnenen Platinsolen saure Eigenschaften besitzen. Der an der Platinoberfläche chemisch gebundene Sauerstoff spielt in diesem Fall dieselbe Rolle wie in den Oberflächenoxyden der Kohle.

Aus der von uns entwickelten Theorie folgt, daß es auch positive Platin-Teilchen geben muß. Diese Schlußfolgerung wurde von N. A. Bach und N. A. Balaschowa experimentell bestätigt [10]. Bei vorsichtiger Oxydation des mit Wasserstoff gesättigten Platins erhielten sie tatsächlich positiv geladenes Platin, welches bei weiterer Oxydation in eine Form mit chemisch gebundenem Sauerstoff übergeht, die negative kataphoretische Ladung be-

sitzt³. An Kohle kann eine ähnliche zeitliche Umwandlung beobachtet werden, wenn frisch aktivierte Kohle in Sauerstoff mit einer schwachen Laugung in Berührung gebracht wird. In der ersten Zeit ist eine solche Kohle positiv geladen und bewegt sich in Richtung der Kraftlinien des Feldes. Nach einiger Zeit verschwindet jedoch diese positive Ladung, der Sauerstoff wird fester gebunden, und es findet der Übergang zur negativ geladenen Kohle statt.

Wie N. A. Bach zeigte, verläuft eine solche Umwandlung besonders rasch an Graphit. Der Graphit gilt in der Kolloidchemie immer als typischer Träger einer negativen Ladung. Ich glaube, daß auch noch jetzt in den meisten Lehrbüchern der Kolloidchemie bei der Aufzählung der Körper mit normaler negativer elektrokinetischer Ladung der Graphit ohne irgendwelche Einschränkung genannt wird.

In Wirklichkeit sind diese negativen Gruppen nur das Ergebnis der nachträglichen Umwandlung und Stabilisierung der Gruppen, die primär die Oberfläche positiv laden. Glüht man den Graphit so, daß seine Oberfläche von den Oxyden befreit wird, und bringt man ihn dann mit Sauerstoff und Elektrolytlösung in Berührung, so wird er zunächst positiv geladen. Nach kurzer Zeit verschwindet jedoch diese positive Ladung und wird von einer negativen Ladung abgelöst. So können wir die Evolution der Eigenschaften des an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs verfolgen.

Ich verlasse für einige Zeit die Arbeiten über die Eigenschaften des Sauerstoffs an Kohle, was auch der geschichtlichen Reihenfolge der Entwicklung entspricht. Etwas spätere Untersuchungen, die teilweise im Karpow-Institut und insbesondere im Laboratorium für Elektrochemie an der Moskauer Staatlichen Universität durchgeführt wurden, galten der genauen Untersuchung der Adsorption von Gasen an Metallen unter Anwendung elektrochemischer Methoden, und zwar der Methode der Aufnahme von Ladekurven, die von Schlygin, mir und Erschler [12] in verschiedenen Variationen ausgearbeitet worden ist. Diese Methode besteht in der Potentialmessung der Elektrode als Funktion der durchgelassenen Elektrizitätsmenge im Potentialgebiet, in welchem auf der Metalloberfläche eine lange elektrochemische Reaktion nicht stattfinden kann. Dabei wird die sogenannte „Ladekurve“ gewonnen. Ich will nicht auf Einzelheiten eingehen, möchte jedoch sagen, daß die durchgeführten Arbeiten die Möglichkeit der genauen Untersuchung einiger Eigenschaften der adsorbierten Gase an der Metalloberfläche mittels dieser Methode erwiesen haben. Unter Anwendung dieses Verfahrens auf die Untersuchung des Sauerstoffverhaltens auf Metallen, besonders auf Platin, Gold und Nickel, können wir in einer Reihe von Fällen die Veränderung der Stabilität und der Natur der Bindung in der Zeit und bei veränderten Einwirkungsbedingungen feststellen. Ich führe einige Beispiele aus dieser Versuchsreihe an.

In Abb. 1 werden zwei von W. I. Nesterowa gewonnene Ladekurven wiedergegeben. Sie zeigen, wie sich das Oberflächenpotential des mit dem

³ Ausgehend von etwas anderen Vorstellungen, hatte schon Billitzer [11] den ersten Versuch zur Klärung der Beziehungen zwischen dem Oxydationspotential und den elektrochemischen und Adsorptionserscheinungen des Platins unternommen. Es war ihm jedoch nicht gelungen, alle methodischen Schwierigkeiten zu überwinden und eine richtige Lösung zu finden. Auch seine theoretischen Vorstellungen enthielten wesentliche Fehler.

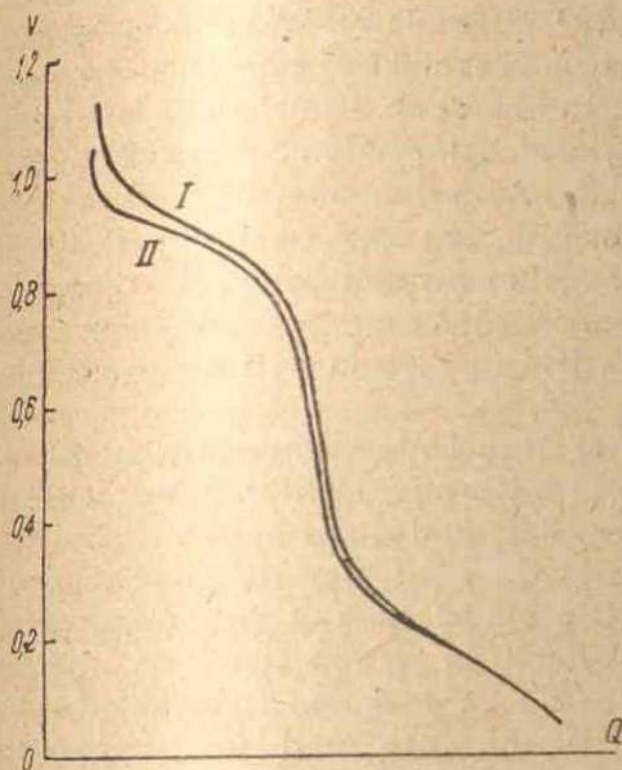
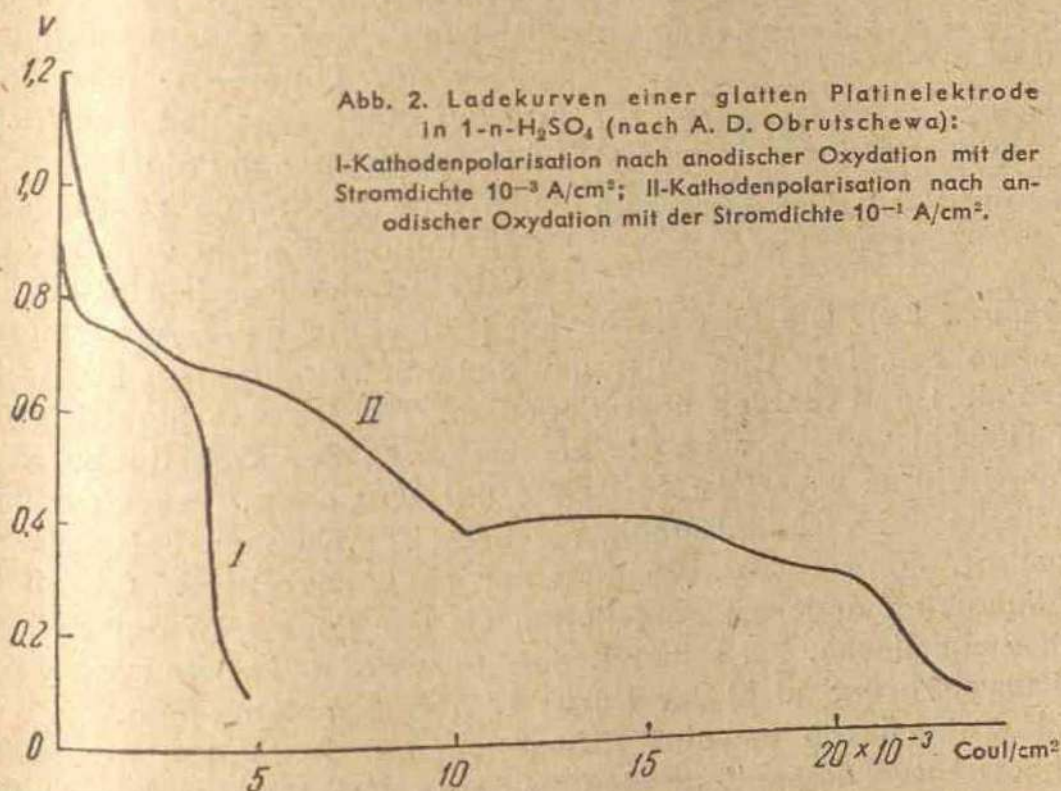


Abb. 1.

Ladekurven von platinisiertem Platin in 1-n-H₂SO₄
(nach W. I. Nesterowa):

I-Kathodenpolarisation nach der Oxydation in feuchtem Sauerstoff bei 18° im Laufe von 24 Stunden; II-Kathodenpolarisation nach der Oxydation bei gleichen Bedingungen und anschließender viertägiger Behandlung mit Stickstoff; V — Potential gegen die Wasserstoffelektrode in derselben Lösung in Volt; Q — durch die Elektrode hindurchgelassene Elektrizitätsmenge.

Luftsauerstoff einige Zeit in Berührung stehenden Platins beim Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge verändert. Die zweite Kurve unterscheidet sich von der ersten nur dadurch, daß das Platin nach der Berührung mit der Luft verhältnismäßig lange der Stickstoffatmosphäre ausgesetzt war. Wie ersichtlich, fand in dieser Zeit eine gewisse Stabilisierung der Sauerstoffverbindung an Platin statt, da die erste Kurve merklich niedriger liegt. Abb. 2 bringt ein zweites Beispiel solch einer Stabilisierung aus der Arbeit von A. D. Obrutschewa. Diese zwei Kurven wurden bei der kathodischen Reduktion der Oberfläche nach verschiedener anodischer Behandlung des Platins gewonnen. Kurve II entspricht der größeren Stromdichte und dem höheren Anodenpotential bei der anodischen Vorpolarisation. Läßt man einen gewissen Anfangsabschnitt weg, so erweist sich in diesem Fall der größere Teil des Sauerstoffs als fester

Abb. 2. Ladekurven einer glatten Platinelektrode
in 1-n-H₂SO₄ (nach A. D. Obrutschewa):

I-Kathodenpolarisation nach anodischer Oxydation mit der Stromdichte 10⁻³ A/cm²; II-Kathodenpolarisation nach anodischer Oxydation mit der Stromdichte 10⁻¹ A/cm².

mit der Oberfläche verbunden als bei Kurve I. Mit anderen Worten, bei höherer Anodenpolarisation und größerer freier Energie des elektrochemischen Prozesses erhalten wir eine stabilere Form der Sauerstoffbindung. Gleichzeitig steigt auch die Gesamtmenge des in die Platinoberfläche eindringenden Sauerstoffs an. Die Besonderheiten des Verlaufs von Kurve II, das Auftreten einer fast horizontalen Fläche, zeigt, daß hier ein Übergang zur Bildung von Oxyden stattfindet, die bereits die Eigenschaften einer neuen Phase annehmen, nämlich der Übergang von der adsorbierten zu der dem neuen stöchiometrischen chemischen Verhältnis entsprechenden Form, obwohl die Stöchiometrie in diesem Fall noch nicht bestimmt werden kann.

Zu interessanten Ergebnissen führten spätere Untersuchungen der Silberoxydation, durchgeführt von A. A. Rakow im Karpow-Institut. Wird gewöhnliches Silber durch Berührung mit Luft oxydiert und dann kathodisch polarisiert, zeigt die Ladekurve die Gegenwart von adsorbiertem Sauerstoff auf seiner Oberfläche an (Abb. 3, Kurve 1). Die Bindefestigkeit dieses Sauerstoffs

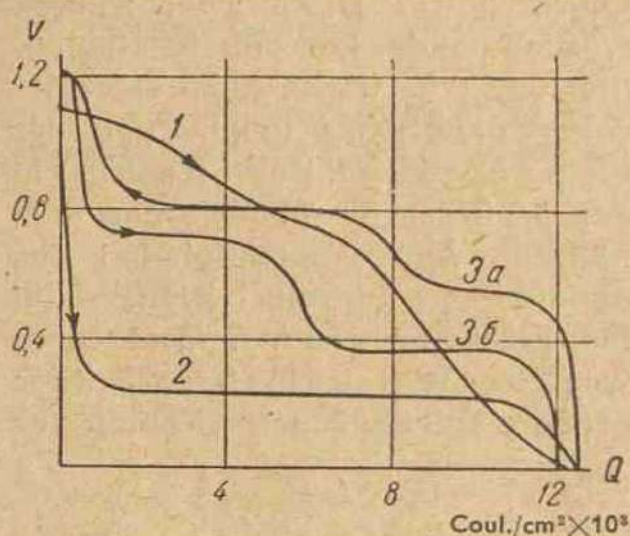


Abb. 3. Ladekurven des Silbers in 0,1n-KOH (nach A. A. Rakow):

1-Kathodenpolarisation der gewöhnlichen Silberoberfläche nach der Oxydation an Luft bei Zimmertemperatur; 2-Kathodenpolarisation des bei 800° oxydierten Silbers; 3a-Anodenpolarisation nach der Kurvenaufnahme 2; 3b-Kathodenpolarisation nach der Kurvenaufnahme 3a.

schwankt in weiten Grenzen. Auf der Oberfläche befinden sich, miteinander vermischt, lose und fest gebundene Sauerstoffatome. Erhitzt man das Silber in Sauerstoff auf 800°, dann wird der Charakter der Sauerstoffbindung geändert und stabilisiert, wie aus der bei der späteren Kathodenpolarisation in Lösung gewonnenen Ladekurve ersichtlich (Abb. 3, Kurve 2) ist. Das Oberflächenoxyd erhält in diesem Falle die Eigenschaften der neuen Phase, und das Potential zeigt die starke Stabilisierung der Sauerstoffbindung an Silber an. Unterwirft man das Silber darauf einer erneuten anodischen, so dann kathodischen Polarisation, so stellt sich eine bestimmte Form der Sauerstoffbindung ein, die durch Kurven mit zwei Flächen ausgedrückt wird (Abb. 3,

Kurven 3a und 3b). Die Oberfläche hat jetzt völlig neue Adsorptionseigenschaften erworben. Der Charakter der Sauerstoffbindung an Silber hat sich völlig verändert und für den überwiegenden Teil ist eine Stabilisierung eingetreten. Hierbei werden auch die Eigenschaften der Oberfläche selbst verändert. Wird dieser Sauerstoff vorsichtig mit Wasserstoff reduziert und dann die Oberfläche bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, beispielsweise bei 200°, oxydiert, dann besitzt der an einer so vorbereiteten Oberfläche gebundene Sauerstoff andere Eigenschaften als der Sauerstoff auf der gewöhnlichen Silberoberfläche. Bei seiner Reduktion werden Ladekurven gewonnen, die der Kurve 3b und nicht der Kurve 1, Abb. 3, entsprechen.

Die Silberoberfläche bewahrt sich so bei der Reduktion gewissermaßen ein „Erinnerungsvermögen“ an den früheren Oxydationszustand. Offenbar

bewirken die Sauerstoffatome bei ihrem Eindringen in das Silbergitter eine bestimmte Strukturänderung der Oberflächenschicht, die auch nach der Entfernung des Sauerstoffs bei niedriger Temperatur erhalten bleibt und die nachfolgenden Adsorptionsprozesse beeinflußt. Es lassen sich auch andere, ähnliche Fälle anführen.

Die Untersuchung der Ladekurven führt somit zu einer ähnlichen Schlußfolgerung, wie sie sich bei der Untersuchung des Verhaltens von an der Kohleoberfläche adsorbiertem Sauerstoff ergibt. Auf der Metalloberfläche werden gleichfalls verschiedene Formen der Sauerstoffbindung beobachtet, die ineinander übergehen und mit der Zeit, dem Temperaturanstieg und der Änderung des Reaktionscharakters fester werden, wobei das Auftreten besonders fester Bindungsformen eine Strukturänderung der Oberflächenschicht des Metalls selbst bewirkt.

Diese Schlußfolgerungen sind auch vom Standpunkt der Metallpassivität von Interesse. Schon seit Faraday wissen wir, daß der Passivzustand der Metalle mit der Gegenwart von chemisch gebundenem Sauerstoff auf ihrer Oberfläche zusammenhängt. Die Sauerstofftheorie der Passivität wurde später stark entwickelt. Ein Pionier auf diesem Gebiet war bei uns W. A. Kistjowski. Die Frage, in welcher Form der Sauerstoff auf der Metalloberfläche zugegen sein muß, um das Metall zu passivieren, wird bisher von verschiedenen Forschern recht verschieden beantwortet. Einige beachtliche Ergebnisse auf dem Gebiet der Passivitätstheorie wurden von B. W. Erschler in einer vor dem Krieg am Karpow-Institut durchgeführten Arbeit gewonnen [13]. Erschler hat die minimale Sauerstoffmenge gemessen, deren Gegenwart auf der Oberfläche die elektrochemische Passivität des Platins sichert. Er zeigte, daß diese Menge so gering ist, daß sie nicht einmal für die Ausfüllung einer monomolekularen Schicht ausreicht. Diese und einige andere Ergebnisse machen die Gegenüberstellung der Daten über das Verhalten des Sauerstoffs bei der elektrochemischen Passivität und seines Adsorptionsverhaltens besonders interessant.

In einer Reihe von Arbeiten, die in letzter Zeit im Institut für physikalische Chemie an der Ak. d. W. erfolgt sind, wurden Ergebnisse erzielt, die zeigen, daß bei der Untersuchung der Passivität in den einzelnen Fällen eine starke Verschiedenheit in der Sauerstoffbindung auftritt. So fanden B. N. Kabanow und D. I. Leikis [14] bei der Untersuchung der anodischen Eisenauflösung in Basen, die zur $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung führt, daß für die Erklärung der beobachteten Erscheinungen die Gegenwart einer solchen Form des Sauerstoffs auf der Eisenoberfläche angenommen werden muß, welche die Auflösung in Lauge nicht verzögert sondern beschleunigt. Je nach der Konzentration der Lösung geht diese Form bei langer Polarisation in die passivierende Form über und die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hört auf.

Beachtung verdienen die Ergebnisse von Burstein und Schumilowa [15]. Bringt man die reine, von Sauerstoff befreite Oberfläche des Eisens in Berührung mit der Luft und unterwirft sie erst dann der anodischen Polarisation in alkalischer Lösung, so wird das Eisen sofort völlig passiv. Bringt man jedoch auf die Eisenoberfläche sehr geringe Sauerstoffmengen, so hat der

Sauerstoff, wie N. A. Schumilowa und R. Ch. Burstein gefunden haben, vor dem üblichen Passivierungseffekt die umgekehrte Wirkung, seine geringen Mengen aktivieren zunächst das Eisen.

Die in Abb. 4 wiedergegebene Kurve zeigt an, welche $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Menge bei der anodischen Polarisation des Eisens vor seiner Passivierung je nach der

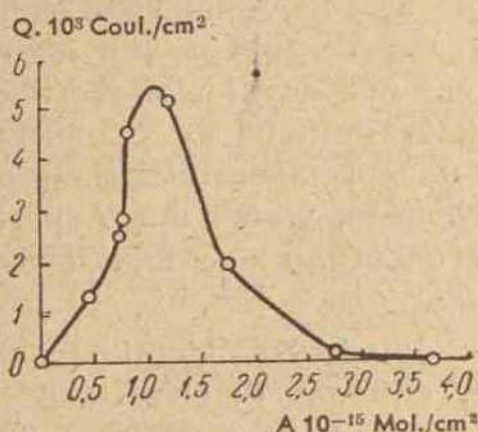


Abb. 4. Abhängigkeit der Aktivität der Eisenelektrode in 0,1n-KOH von dem vorher in der Gasphase aufgetragenen Sauerstoff (nach N. A. Schumilowa und R. Ch. Burstein):

Q — Menge der bei der Anodenpolarisation bis zum Abschluß der $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung infolge der Passivierung verbrauchten Elektrizität; A — Zahl der vorher auf 1 cm 2 aufgetragenen Sauerstoffmoleküle.

Menge des aufgetragenen Sauerstoffs gebildet wird. Die Ordinaten dieser Kurve kann man in gewissem Sinne als Maß der Aktivität der Elektrode ansehen. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß bei der Aufbringung von mehr als $3 \cdot 10^{15}$ Sauerstoffmolekülen je cm 2 das Eisen passiv wird. Vor Eintritt der Passivität beobachten wir jedoch eine gewisse Übergangsaktivierung der Elektrode durch die ersten Anteile des aufgetragenen Sauerstoffs. Dies zeigt, daß es verschiedene Formen der Sauerstoffbindung gibt, bei denen die Eigenschaften des Sauerstoffs sehr verschieden sind. Die Verschiedenheit dieser Formen kann gegenwärtig noch nicht endgültig gedeutet werden. Eine gewisse Erklärung wird offenbar die Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffaufbringung auf die Austrittsarbeit des Elek-

trons an Eisen liefern. R. Ch. Burstein und M. D. Surowa [16] zeigten in letzter Zeit, daß je nach der Temperatur und der adsorbierten Menge die Aufbringung des Sauerstoffs in einem Fall die Austrittsarbeit des Elektrons aus Eisen erhöht, im anderen vermindert. Diese Veränderungen hängen wahrscheinlich mit der verschiedenen Eindringtiefe des Sauerstoffs in das Eisengitter zusammen.

Schon früher folgerten S. S. Roginski [17] und P. D. Dankow [18] auf Grund der Literaturangaben über den Einfluß von Sauerstoff auf die Austrittsarbeit des Elektrons die Möglichkeit des „Kriechens“ von Sauerstoff unter die Außenschicht der Atome im Metallgitter.

Viele der mit der Passivität beschäftigten Forscher interessierten sich am meisten für den Übergang vom Adsorptionsstadium der Sauerstoffbindung zur Bildung stärkerer Phasenfilme der Oxydationsprodukte von Eisen und anderen Metallen und für die Wachstumsgesetze dieser Filme bei der Sauerstoffeinwirkung. Dies ist nur ganz natürlich, da solche Phasenschichten von großer Bedeutung für die Festigkeit der Metalle bei verschiedener Einwirkung in der Praxis sind. In dieser Richtung finden ebenfalls Untersuchungen im Laboratorium von P. D. Dankow [18] am Institut für physikalische Chemie statt. Ich kann hier auf diese Frage nicht eingehen, da sie uns zu stark vom Hauptthema des Vortrages ablenken würde. Ich verweise nur darauf, daß auf diesem Gebiet eine Reihe interessanter Ergebnisse erzielt wurde, welche in gewissem Sinne das weitere Schicksal des chemisch gebundenen Sauerstoffs zu verfolgen gestatten.

Die meisten meiner Zuhörer, besonders die Biochemiker, werden sich im Laufe meines Vortrags vermutlich schon gefragt haben, welche Beziehung das Vorgetragene zur Oxydationstheorie von A. N. Bach hat. Das alles scheint ziemlich weitab davon zu liegen. Eine Beziehung könnte man in der von mir immer wieder erwähnten Existenz verschiedener Formen des adsorbierten Sauerstoffs erblicken, ebenso in der Umwandlung der beweglicheren, im ersten Stadium des Adsorptionsprozesses und bei niedriger Temperatur entstehenden Formen in die fest gebundenen, bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur entstehenden Formen.

Ich werde jedoch zu beweisen versuchen, daß auch engere Beziehungen bestehen, obwohl uns vielleicht die völlige Klärung noch nicht gelungen ist. Charakteristisch für die Oxydationstheorie von A. N. Bach ist die These über die primäre Bildung der labilsten Oxydationsverbindungen, der Peroxyde, die in meinem Vortrag bisher noch nicht erwähnt wurden. Das ist kein Zufall. Bei der Durchsicht der modernen physikalisch-chemischen Literatur über die chemische Sorption des Sauerstoffs kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Peroxyde darin verhältnismäßig selten erwähnt werden, abgesehen von einer Gruppe von Arbeiten, die jedoch vorwiegend die Oxydation der Metalle und nicht die Sauerstoffadsorption behandeln. Bei der Untersuchung der Oxydation der Metalle wurde insbesondere in bestimmten Abschnitten der Entwicklung sehr viel, wenn nicht von der Bildung der Metallperoxyde selbst, so doch von der parallel verlaufenden Bildung des Wasserstoffperoxyds gesprochen. Eine Zeitlang war die sogenannte Peroxydtheorie der Korrosion verbreitet, die diesen Faktoren im Korrosionsprozeß eine große Rolle zuschrieb. Später ist diese Theorie aus der Korrosionsliteratur fast völlig verschwunden.

Was wissen wir tatsächlich von den bei der Reaktion des Sauerstoffs mit der Metalloberfläche entstehenden Peroxydformen? Das Material auf diesem Gebiet kann in zwei Gruppen eingeteilt werden. Es ist erstens bekannt, daß bei der kathodischen Reduktion des Sauerstoffs an einer Reihe von Kathoden in geringerer oder größerer Menge Wasserstoffperoxyd entsteht. Die wichtigsten Daten beziehen sich auf das Kathodenmaterial Kohle und Quecksilber.

Die Peroxydgewinnung bei der elektrischen Reduktion des Sauerstoffs an Kohle in alkalischer Lösung wurde von Berl genau untersucht und als technische Darstellung des Wasserstoffperoxyds vorgeschlagen [19]. Wir begegneten diesem Prozeß anläßlich der Arbeit über das Element der Luftdepolarisation, die zunächst im Karpow-Institut, dann von S. A. Jofa auf dem Lehrstuhl für Elektrochemie an der Moskauer Staatlichen Universität durchgeführt wurde [20]. Das Luftdepolarisationselement besteht aus einer porösen Kohleanode mit Luftdurchtritt und einer in den Elektrolyten (gewöhnlich Lauge) getauchten Zirkkathode. Bis zu der erwähnten Untersuchung gab es in der Literatur keine Hinweise auf die Bildung des Wasserstoffperoxyds in diesen Elementen, wobei eine elektrische Sauerstoffreduktion und Zinkoxydation stattfindet. Unsere Versuche zeigten jedoch, daß bei Verwendung eines bestimmten Typs von Kohleelektroden unter gewissen Bedingungen eine beträchtliche Anreicherung von Wasserstoffperoxyd im Elektrolyten stattfindet. Trotz der ziemlich weiten Verbreitung der Luftdepolarisationselemente wurde

dies früher nicht beobachtet, da je nach dem bei verschiedener Herstellung der Anode unterschiedlichen Grad der Kohleaktivität das entstehende Peroxyd mehr oder weniger rasch zerfällt und sich der Beobachtung entzieht. Als Zwischenprodukt tritt es jedoch offenbar immer auf. So führt die Sauerstoffreduktion an Kohle auch in diesem Falle zur Bildung von Wasserstoffperoxyd.

Ein weiterer, ebenfalls zur Bildung von Wasserstoffperoxyd führender wichtiger Fall der elektrischen Sauerstoffreduktion ist die aus der polarographischen Analyse bekannte Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode. Bei der Aufzeichnung der Beziehung zwischen Stromstärke und Spannung ergeben sich hier zwei Wellen. Die erste Welle entspricht der Peroxydbildung, die zweite der Wasserbildung. Aus der Höhe dieser Wellen kann auch die Konzentration des gelösten Sauerstoffs ermittelt werden. Diese analytische Sauerstoffbestimmung wird gegenwärtig viel angewandt [21].

Die Reaktion der Sauerstoffreduktion an der Quecksilberelektrode ist ein gutes Objekt für das Studium des Mechanismus dieses Prozesses. An der Moskauer Staatlichen Universität wurden von uns einige Untersuchungen in dieser Richtung angestellt, die bis jetzt jedoch noch zu keinem endgültigen Ergebnis geführt haben. Auf Grund dieser und anderer Arbeiten kann das folgende Schema als das wahrscheinlichste gelten. Primärakt der Reaktion ist die Anlagerung eines Elektrons an den an der Quecksilberoberfläche lose adsorbierten Sauerstoff mit Übergang zum negativen molekularen Ion O_2^- , das erst dann in das gewöhnliche Ion von Wasserperoxyd HO_2^- übergeht. Der Einelektronenmechanismus wurde erstmalig von Haber und Weiß [22] angenommen.

Voraussetzung für den Prozeß ist das Vorhandensein des Sauerstoffs auf der Oberfläche in molekularer, nicht atomarer Form. An der Quecksilberelektrode konnte gezeigt werden, daß die Konzentration des molekularen Sauerstoffs an der Oberfläche dem Sauerstoffdruck über der Lösung proportional ist. Dies ist ein Hinweis auf die geringe Stabilität der Bindung zwischen dem Sauerstoff und der Quecksilberoberfläche.

Es gibt noch eine andere Gruppe von Prozessen, bei denen die Bildung von Wasserstoffperoxyd zu beobachten ist: die Oxydation der Metalle durch molekularen Sauerstoff, die Korrosion unter Beteiligung von Sauerstoff. Bei der üblichen Korrosion des Eisens bildet sich allerdings kein oder nur wenig Wasserstoffperoxyd. Diese Frage bleibt noch umstritten. Unter bestimmten Bedingungen kann eine gewisse Peroxydmenge bei der Korrosion von Eisen offenbar festgestellt werden. Bei einer Reihe anderer Metalle verläuft die Bildung von Wasserstoffperoxyd viel glatter. So entsteht Wasserstoffperoxyd bei der Oxydation von Quecksilber, Zink und Aluminium [23].

Die Bildung von sehr geringen Mengen Peroxyd kann durch die Wirkung auf die photographische Platte festgestellt werden. Über diesen Effekt, der manchmal als Ressel-Effekt bezeichnet wird, gibt es eine umfangreiche Literatur. So kann auch das Auftreten von Wasserstoffperoxyd bei der Oxydation vieler Metalle bewiesen werden. Etwas später werde ich darlegen, wie nach meiner Ansicht der Mechanismus dieses Prozesses am natürlichsten erklärt werden kann. Der vorgeschlagene Mechanismus unterscheidet sich

von dem in früheren Arbeiten, beispielsweise von M. Traube, entwickelten. Vorher möchte ich jedoch die Bildung des Wasserstoffperoxyds beim elektrochemischen Prozeß den bei der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Sauerstoff gewonnenen Ergebnissen gegenüberstellen. Der Versuch zur Verbindung dieser beiden Richtungen wurde von R. Ch. Burstein und mir unternommen [24]. Es war erstens interessant, festzustellen, welche Beziehung zwischen dem Vorhandensein der Peroxydform an der Kohleoberfläche und dem Verhalten der Kohle in den früher erwähnten Adsorptionsversuchen besteht. Die auf Grund der Untersuchung der elektrochemischen Prozesse unternommenen Adsorptionsversuche zeigten, daß ein Teil des an der Säureaufnahme beteiligten Sauerstoffs an der Oberfläche in Peroxydform zugegen ist. Es wurde gefunden, daß bei der früher erwähnten Adsorption der Säure an Kohle in Gegenwart von Sauerstoff in der Lösung eine durchaus meßbare Menge an Wasserstoffperoxyd gewonnen wird, die der feststellbaren Ausbeute des Gesamtprozesses entspricht.

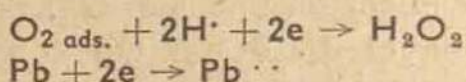
Daraus folgt, daß ein Teil der Oberflächenoxyde, mit denen wir es hier zu tun haben, nicht durch die Formel $\dots C \times O$, sondern durch $\dots C \times O_2$ ausgedrückt werden muß, daß sich bei der Ionisation von Sauerstoff nicht Hydroxylion oder Wasser, sondern HO'_2 -Ion oder ein Wasserstoffperoxydmolekül ergeben, die in der Lösung nach den üblichen Methoden festgestellt werden können. Es kann leicht gezeigt werden, daß diese Peroxydform der Sauerstoffbindung unbeständig ist. Bringt man die Kohle in Berührung mit Säure und führt dann in die Lösung Sauerstoff ein, so wird in der Lösung Wasserstoffperoxyd festgestellt unter gleichzeitigem Verschwinden eines Teils der Säure aus der Lösung. Bringt man jedoch auf die Kohle zunächst Sauerstoff auf und gibt dann eine Lösung von Salzsäure hinzu, dann tritt in der Lösung kein Wasserstoffperoxyd auf, wenigstens ist seine Menge so gering, daß eine Bestimmung unsicher wird.

Es kann angenommen werden, daß die Gruppe O_2 in kurzer Zeit unter Bildung solcher atomaren Formen des Sauerstoffs gespalten wird, die weiterhin so reagieren, wie ich dies zu Beginn meines Vortrags geschildert habe. Die Geschwindigkeit der Aufhebung dieser Bindung richtet sich offenbar danach, welche Struktur die Kohle an der Adsorptionsstelle besitzt.

Burstein und Miller haben in ihrer letzten Arbeit die Abhängigkeit der Menge des entstehenden Wasserstoffperoxyds von der Menge des Sauerstoffs an der Oberfläche bei dosierter Aufbringung untersucht. Bei der Aufbringung sehr geringer Teilmengen Sauerstoff in Gegenwart von Säure wird in der Lösung kein Peroxyd festgestellt. Offenbar werden an der Kohleoberfläche in erster Linie jene Bereiche zuerst substituiert, in denen die Energie der Sauerstoffbindung an Kohle besonders gering ist. In diesem Fall sind die entstehenden Gruppen $\dots C \times O_2$ so instabil und die Aufspaltung der molekularen Form in Atome erfolgt so rasch, daß das Peroxyd nicht in die Lösung übergeht, wo es beobachtet werden kann. Nur bei genügender Steigerung der Menge des an der Kohle adsorbierten Sauerstoffs erscheint das Wasserstoffperoxyd in der Lösung. Nach der Besetzung der aktivsten Teile der Kohleoberfläche erfolgt die weitere Adsorption des Sauerstoffs an den weniger aktiven Stellen, wo die Peroxydform länger erhalten bleibt.

Man kann einige Vermutungen über die das Auftreten und die Stabilität der Peroxydform begünstigende Molekularstruktur der Oberfläche aussprechen und eine Analogie zwischen der Existenz dieser Formen der Sauerstoffbindung an der Kohleoberfläche und dem Verhalten der Vielringsysteme vom Rubrentyp aufstellen, die reversibel Sauerstoff anlagern [25]. Interessante Überlegungen in dieser Richtung machte J. K. Syrkin. Ich will mich jedoch nicht bei dieser einer weiteren Untersuchung bedürftigen Frage aufhalten. Die angeführten Versuche zeigen auf jeden Fall, daß es unter den Formen der Sauerstoffbindung an der Oberfläche der Kohle solche gibt, die in den Anfangsstadien des Adsorptionsprozesses entstehen, wo der Sauerstoff seine Molekularstruktur beibehält. Bei der kathodischen Polarisierung wird dieser verhältnismäßig beweglichere Sauerstoff in erster Linie reduziert, was eine größere Ausbeute an Wasserstoffperoxyd gestattet.

Man darf vermuten, daß solche Oberflächenperoxydformen auch an Quecksilber und Bleiamalgam entstehen. Der letzte Fall wurde bereits von Schönbein untersucht. Das Auftreten von Wasserstoffperoxyd bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs auf Bleiamalgam in Gegenwart von Schwefelsäure ist, wie mir scheint, nach der modernen Theorie der Metallauflösung als Ergebnis der Überlagerung von zwei elektrochemischen Reaktionen anzusehen:



Die erste elektrochemische Kathodenreaktion führt zur Bildung von Peroxyd in der Lösung. Es wird natürlich nicht behauptet, daß sie in einem Elementarakt verläuft. Infolge des gleichzeitig verlaufenden Anodenprozesses bei der Bleiauflösung aus Bleiamalgam in Schwefelsäure in Gegenwart von Luftsauerstoff werden äquivalente Mengen von schwefelsaurem Blei und Wasserstoffperoxyd gewonnen.

Eine solche Deutung der Wasserstoffperoxydbildung bei der Einwirkung von Sauerstoff auf das Metall bedarf noch der experimentellen Nachprüfung, die von uns in Angriff genommen worden ist.

Bis zu einem gewissen Grad ähnliche Thesen über den gleichzeitigen Verlauf solcher elektrochemischen Reaktionen finden sich im Buche von Geirowski [26].

Zusammenfassend kommen wir zur Schlußfolgerung, daß die Reihe der allmählich stabiler werdenden Formen der Sauerstoffbindungen an der Oberfläche in bestimmten Fällen mit der ursprünglichen, noch die Molekularstruktur des Sauerstoffs beibehaltenden Form, d. h. mit dem Oberflächenperoxyd beginnt. Seine Umwandlung in Oberflächenoxyde ist der Beginn einer ganzen Serie weiterer Sauerstoffumwandlungen, die in einer Reihe von Oxydationsprozessen eine wesentliche Rolle spielen.

Alexei Nikolajewitsch Bach hat sich seinerzeit lebhaft für die Arbeiten über den Einfluß der Gase auf das Adsorptionsverhalten der Kohle interessiert und stand ihnen wohlwollend gegenüber. Mir scheint, es habe ihm gefallen, daß hier auf Grund physikalisch-chemischer Überlegungen nicht

ein neues mathematisches Verhältnis gefunden wurde, sondern neue Reaktionen der anorganischen Chemie, dazu noch an sehr einfachen Objekten, vorausgesagt werden konnten.

Auf diesem Gebiet gibt es noch eine große Zahl von Fragen, deren Bearbeitung sowohl für die physikalische Chemie als auch für die Biochemie von Interesse ist. Deshalb begrüße ich die Möglichkeit, über diese Arbeiten vor einem Kreis berichten zu dürfen, der die Vertreter beider Richtungen umfaßt. Im gleichen Maße, wie die Entwicklung unserer Wissenschaft zu einer immer größeren Differenzierung führt, versäumen wir es häufig, das zu berücksichtigen, was selbst auf den unserer Arbeit sehr nahestehenden Gebieten geschieht.

Das Anerkennen an den hervorragenden Gelehrten, der in seiner schöpferischen Tätigkeit die verschiedenen Wissenschaftszweige so weitgehend zusammenzufassen verstand, mag uns ein Beispiel sein, das uns zur Schaffung engerer Beziehungen zwischen den verschiedenen Richtungen anregt, die, wie mir scheint, immer außerordentlich fruchtbar sind.

Übersetzt von O. Lebtag

Literatur

- [1] J. J. Thomson, The electron in chemistry, 1923, S. 84.
- [2] Bartell, Miller, J. Am. Chem. Soc., 1922, 44, 1866; 1923, 45, 1100; Miller, Coll. Symp. Mon., 1928, 5, 55.
- [3] Frumkin, Donde, Ber. Deutsch. chem. Ges., 1927, 60, 1816; Труды Химического ин-та им. Л.Я. Карпова (Abhdlg. d. L. J. Karpow-Inst. f. Chem.), 1928, 8, 3; Bruns u. Frumkin, Z. Phys. Chem., 1929, A. 141, 141.
- [4] Burstein, Frumkin, Z. phys. Chem., 1929, A. 141, 158; Брунс, Фрумкин, ЖФХ (Bruns, Frumkin, Ztschr. f. phys. Chem.), 1930, 1, 219; Burstein, Frumkin, Lawrowskaja, Z. phys. Chem., A. 1930, 150, 421; Фрумкин, Левина, Зарубина, ЖФХ (Frumkin, Lewina, Sarubina, Ztschr. f. phys. Chem.), 1931, 2, 545; Брунс, Пилоян, ЖФХ (Bruns, Pilojan, Ztschr. f. phys. Chem.), 1932, 2, 241; Фрумкин, Сборник „Активный уголь“ (Frumkin, Sammelbd. „Aktivkohle“), 1933; Фрумкин, ЖФХ (Frumkin, Ztschr. f. phys. Chem.), 1934, 5, 240.
- [5] Левина, Фрумкин, Лунев, ЖФХ (Lewina, Frumkin, Lunew, Ztschr. f. phys. Chem.), 1936, 7, 664; Бурштейн, Кучинский, Фрумкин, ЖФХ (Burstein, Kutschinski, Frumkin, Ztschr. f. phys. Chem.), 1940, 14, 441.
- [6] Bach, Frumkin, Koll. Z., 1928, 46, 89; Bach, Koll. Z., 1933, 64, 153; Pilojan, Kriworutschko, Bach, Koll. Z., 1933, 64, 28; Бах, Зимин, ЖФХ (Bach, Simin, Ztschr. f. phys. Chem.), 1937, 10, 761; Bach, Acta Phys. Chim. URSS, 1941, 14, 463.
- [7] Schilow, Tschmutow, Z. phys. Chem., 1928, 133, 188; 1929, 143, 41; Дубинин, ЖРФХО (Dubinin, Ztschr. d. russ. phys.-chem. Ges.), 1929, 61, 587; 1929, 62, 1829; Schilow, Schatunowskaja, Tschmutow, Z. phys. Chem., 1930, 149, 211; 1930, 150, 31; Лепинь, ЖФХ (Lepin, Ztschr. f. phys. Chem.), 1934, 5, 276; Дубинин, Заверина, ЖФХ (Dubinin, Sawerina, Ztschr. f. phys. Chem.), 1938, 12, 380; Заверина, Дубинин, ЖФХ (Sawerina, Dubinin, Ztschr. f. phys. Chem.), 1939, 13, 151.
- [8] Kruyt, de Kadt, Koll. Z., 1929, 47, 44; Koll. Beih., 1931, 32, 249.
- [9] Bruns, Maximowa, Pos, Koll. Z., 1933, 63, 286.
- [10] Балашова, Бах, ЖФХ (Balaschowa, Bach, Ztschr. f. phys. Chem.), 1937, 10, 575; Балашова, Фрумкин, ДАН (Balaschowa, Frumkin, Ber. d. Ak. d. W. der UdSSR), 1938, 20, 449.
- [11] Billitzer, Z. phys. Chem., 1903, 45, 307.
- [12] Фрумкин, Шлыгин, ДАН (Frumkin, Schlygin, Ber. d. Ak. d. W. der UdSSR), 1934, 2, 173; Изв. АН СССР, серия хим. (Nachr. d. Ak. d. W. der UdSSR, Chem. Serie), 1936, 773; Erschler, Acta Phys. Chim. URSS, 1937, 7, 327; Эршлер, Деборин, Фрумкин, Изв. АН СССР, серия хим. (Erschler, Deborin, Frumkin, Nachr. d. Ak. d. W. der UdSSR, Chem. Serie), 1937, 5, 1065; Деборин, Эршлер, ЖФХ (Deborin, Erschler, Ztschr. f. phys. Chem.), 1940, 14, 708; Фрумкин, ЖФХ (Frumkin, Ztschr. f. phys. Chem.), 1940, 14, 1200.
- [13] Эршлер, ДАН (Erschler, Ber. d. Ak. d. W. der UdSSR), 1942, 37, 258, 262; Труды второй конференции по коррозии (Abhdlg. d. 2. Konferenz f. Korrosion), 1943, 2, 52; Acta Phys. Chim. URSS, 1944, 19, 139.
- [14] Кабанов, Лейкис, ЖФХ (Kabanow, Leikis, Ztschr. f. phys. Chem.), 1946, 20, 9; ДАН (Ber. d. Ak. d. W. der UdSSR), 1947, 58, 1685.
- [15] Шумилова, Бурштейн, ДАН (Schumilowa, Burstein, Ber. d. Ak. d. W. der UdSSR), 1948, 61, 475.
- [16] Бурштейн, Сурова, ДАН (Burstein, Surowa, Ber. d. Ak. d. W. der UdSSR), 1948, 61, 75.

- [17] Рогинский, Сборн. „Проблемы кинетики и катализа“ (Roginski, Sammelbd. „Probleme der Kinetik u. Katalyse“), 3, 1937, S. 378.
- [18] Данков, Труды 2 конференции по коррозии металлов (Dankow, Abhdlg. der 2. Konferenz f. d. Korrosion d. Metalle), 1943, 2, 137; Сборник „Методы изучения катализаторов (Sammelbd. „Methoden d. Katalysatorenuntersuchung“), 1948, S. 45.
- [19] Berl, Trans. Am. Electrochem. Soc., 1939, 76, 221; 1943, 83, 253.
- [20] Иофа, Моисеева, Мирлина, Крымакова, ЖПХ (Jofa, Moissejew, Mirlina, Krymakowa, Ztschr. f. angew. Chem.), 1948, 21, 329.
- [21] Geirowski, Trans. Faraday Soc., 1924, 19, 785; Кольтгоф, Лингейн, Полярография (Kolthoff, Linhein, Polarographie), 1948, S. 298.
- [22] Haber, Weiss, Proc. Roy. Soc., 1934, A. 147; Weiss, Trans. Faraday Soc., 1935, 31, 668; Latimer, The Oxidation States of the Elements, 1938, S. 42.
- [23] Обзор литературы по образованию перекиси водорода при окислении металлов (Literaturübersicht über d. Wasserstoffperoxydbildung bei d. Metalloxydation), Churchill, Trans. Am. Electrochem. Soc., 1939, 76, 341.
- [24] Бурштейн, Фрумкин, ДАН (Burstein, Frumkin, Ber. d. Ak. d. W. der UdSSR), 1941, 32, 327.
- [25] Moureu, Dufraisse, Dean, C. r., 1926, 182, 1584; Moureu, Dufraisse, Girard, C. r., 1928, 186, 1166; Dufraisse, Enderlein, C. r., 1930, 191, 1321.
- [26] Geirowski, Polarographie, 1941, S. 116.