

Zusammenfassung.

Bei der Phenoplastbildung entstehen als primäre Kondensationsprodukte bei saurer Reaktionsführung Diphenylmethanabkömmlinge, bei alkalischer Kondensation bilden sich Oxy-benzylalkohole und Diphenylmethanabkömmlinge, je nach der Konzentration des Kondensationsmittels. Der Reaktionsverlauf ist also nicht nur abhängig von dem Mischungsverhältnis der einzelnen Reaktionsteilnehmer, sondern wird auch vom Kondensationsmittel gesteuert. Dabei ist keine Beeinträchtigung des Härungsvermögens der entsprechenden Reaktionsprodukte festzustellen.

Die frühere Anschauung, dass die nicht härtbaren Novolacke und die härtbaren Resole infolge der verschiedenen primären Kondensationsprodukte ihre grundlegenden Eigenschaften zugewiesen erhalten, ist in der bekannten Eindeutigkeit nicht vorhanden.

Zürich, Abteilung für industrielle Forschung
am Institut für Technische Physik der E. T. H.

80. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht und der potentialbestimmenden Ionenadsorption

von J. Kaspar.

(11. IV. 38.)

Bringt man zwei nicht mischbare, elektrisch leitende Phasen I (Metall) und II (Elektrolytlösung) mit einer gemeinsamen potentialbestimmenden Ionenart i über eine Fläche ${}_{I/II}O$ in Berührung, so stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht unter Ausbildung des Galvanipotentials:

$${}^I\Delta^{II}\varphi = \frac{{}_{II}\mu_i - {}^I\mu_i}{z_i \mathcal{F}} = {}^I\Delta^{II}\varphi^0 + \frac{RT}{z_i \mathcal{F}} \ln {}_{II}a_i \quad (1)$$

ein.

${}^I\mu_i$ (${}_{II}\mu_i$) chemisches Potential (partielle molare freie Energie) der i -ten Ionenart im Inneren der Phase I (II).

${}^I\Delta^{II}\varphi$ Galvanipotentiale zwischen den Inneren der Phasen I und II im Normalzustand.

R Allgemeine Gaskonstante.

\mathcal{F} Faradaykonstante.

z_i $+1(-1)$ für ein positives (negatives Ion der i -ten Art. (Der Einfachheit halber werde Einwertigkeit der zur Diskussion stehenden Ionenarten vorausgesetzt.)

${}_{II}c_i$ Konzentration der i -ten Ionenart (Mol/Liter) im Inneren der Phase II.

Die Einstellung dieses Potentials ist im allgemeinen mit einer Konzentrationsänderung der potentialbestimmenden Ionenart in der Phase II verbunden. Man bezeichnet diesen Vorgang als „Adsorption“ der potentialbestimmenden Ionen oder kürzer als potentialbestimmende Ionenadsorption (*E. Lange*) und definiert als deren absoluten Betrag Γ_i diejenige Zahl von Molen, die bei einer Vergrößerung der Phasentrennungsfläche um 1 cm² dem Inneren der Phase II entzogen wird.

Experimentell ist die potentialbestimmende Ionenadsorption an verschiedenen Systemen untersucht und diskutiert worden^{1)–11)}.

Es zeigte sich, dass die erhaltene Adsorptionsisotherme sich fast immer durch eine Funktion von der Form:

$$\Gamma_i = \alpha \ln_{II} c_i + \beta \quad (2)$$

darstellen liess, sofern die Phase II einen Fremdelektrolyten in hoher Konzentration enthielt.

Eine theoretische Begründung hat diese in der Form von der *Freundlich*'schen und der *Langmuir*'schen abweichende Adsorptionsisotherme noch nicht gefunden; ihr Geltungsbereich wurde noch nicht abgesteckt und ihr Zusammenhang mit anderen Grössen der in thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Phasen weder qualitativ noch quantitativ genügend geklärt.

I. Allgemeine Beziehungen zwischen dem Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht und der potentialbestimmenden Ionenadsorption.

Nach dem Herstellen des elektrochemischen Gleichgewichts zwischen den Phasen I (Metall) und II (Lösung) existiert an der Trennungsfläche der beiden Phasen eine elektrolytische Doppelschicht, in deren Bereich die „Ladungssumme“ von Null verschieden ist.

Im „Inneren“ der Phasen ist dagegen, vor wie nach Ausbildung einer Doppelschicht, das Potential konstant und somit die Ladungssumme aus rein elektrostatischen Gründen gleich Null.

¹⁾ *H. v. Euler*, Z. El. Ch. **28**, 2 (1922).

²⁾ *H. v. Euler*, Z. El. Ch. **28**, 446 (1922).

³⁾ *Frumkin* und *Obrutschewa*, Z. anorg. Ch. **158**, 84 (1926).

⁴⁾ *Lottermoser* und *Petersen*, Z. physikal. Ch. [A] **133**, 69 (1928).

⁵⁾ *Bruns* und *Frumkin*, Z. physikal. Ch. [A] **141** (1929).

⁶⁾ *Bruns* und *Frumkin*, Z. physikal. Ch. [A] **147**, 125 (1930).

⁷⁾ *Lange* und *Berger*, Z. El. Ch. **36**, 171, 980 (1930).

⁸⁾ *Proskurnin* und *Frumkin*, Z. physikal. Ch. [A] **155**, 29 (1931).

⁹⁾ *Andauer* und *Lange*, Z. physikal. Ch. [A] **156**, 241 (1931).

¹⁰⁾ *Frumkin*, Phys. Z. Sow. U. **4**, 239 (1933).

¹¹⁾ *Lange* und *Koenig*, Elektrochemie der Phasengrenzen, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XII, 2. Teil, 353 (1933).

Wir müssen also fordern, dass die Gleichungen

$${}^A \sum_z z_i {}_{II} N_i = 0 \quad (3)$$

und

$${}^E \sum_z z_i {}_{II} N_i = 0 \quad (4)$$

erfüllt werden. Hierin bedeuten $z_i = +1 (-1)$ für eine positive (negative) Ionenart, ${}_{II} N_i$ die Zahl der im Inneren der Phase II vorhandenen Ionen der i -ten Art und ${}^A \sum_z$ und ${}^E \sum_z$ die Summierung über alle in der Phase II vorhandenen Ionenarten vor (A) und nach (E) dem Einstellen des elektrochemischen Gleichgewichts zwischen den Phasen

Da definitionsgemäss nur die potentialbestimmende Ionenart ($i = 1$) aus der Phase I in die Phase II und umgekehrt übergehen kann, so können die aus dem Innern der Phase II nach Einstellen des Gleichgewichtes verschwundenen nicht potentialbestimmenden Ionenarten (Index $f =$ Fremdionen) nur in die Doppelschicht übergegangen sein.

Es gilt demnach:

$${}^A \sum_f z_i {}_{II} N_i - {}^E \sum_f z_i {}_{II} N_i = \sum_f z_i \bar{\Pi} N_i \quad (5)$$

worin $\bar{\Pi} N_i$ die Zahl der in die Doppelschicht der Phase II übergegangenen Ionen der i -ten Art bezeichnet.

Zieht man aus (3) und (4) die potentialbestimmende Ionenart ($i = 1$) heraus, so erhält man:

$$z_1 \cdot {}_{II} N_{1(A)} + {}^A \sum_f z_i \cdot {}_{II} N_i = 0 \quad (6)$$

und

$$z_1 \cdot {}_{II} N_{1(E)} + {}^E \sum_f z_i \cdot {}_{II} N_i = 0 \quad (7)$$

Hierin bedeuten ${}_{II} N_{1(A)}$ (${}_{II} N_{1(E)}$) die Zahl der Ionen der potentialbestimmenden Ionenart ($i = 1$) vor (nach) Herstellung des elektrochemischen Gleichgewichtes.

Aus (5), (6) und (7) erhält man:

$$z_1 ({}_{II} N_{1(A)} - {}_{II} N_{1(E)}) = - \sum_f z_i \cdot \bar{\Pi} N_i \quad (8)$$

oder wenn man zu molaren Grössen übergeht:

$${}_{II} n_{1(A)} - {}_{II} n_{1(E)} = - \sum_f \frac{z_i}{z_1} \bar{\Pi} n_i \quad (9)$$

worin ${}_{II} n_i = \frac{{}_{II} N_i}{N_L}$ die Zahl der Mole der betreffenden Ionenart im Inneren der Phase II bedeutet.

Entsprechend der eingangs erwähnten Definition des Absolutbetrages der potentialbestimmenden Ionenadsorption gilt:

$$\Gamma_1 \equiv \frac{{}_{II} n_{1(A)} - {}_{II} n_{1(E)}}{I/II^0} \quad (10)$$

Aus (9) und (10) ergibt sich mit $\frac{\bar{\Pi}n_i}{i/\Pi O} = \bar{\Pi}\delta n_i$ (Zahl der in die Doppelschicht der Phase II übergegangenen Mole der i -ten Ionenart pro cm^2 Trennungsfläche):

$$\Gamma_1 = - \sum_i \frac{z_i}{z_1} \bar{\Pi} \delta n_i \quad (11)$$

Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass Γ_1 den Gesamtbetrag der in die Doppelschicht der Phase II und der in die Phase I übergegangenen Ionen der potentialbestimmenden Ionenart in Molen pro cm^2 Trennungsfläche bedeutet.

Wenn daher im weiteren von potentialbestimmender „Ionenadsorption“ gesprochen wird, so kommt der Begriff „Adsorption“ stets in dem eben gekennzeichneten weiteren Sinn zur Verwendung.

Mit (11) erhalten wir die von *Frumkin* definierte „Ladung“ zu:

$$\delta e_{\Gamma_1} = z_1 \cdot \mathfrak{F} \cdot \Gamma_1 = - \mathfrak{F} \sum_i z_i \cdot \bar{\Pi} \delta n_i \quad (12)$$

δe = elektrische Ladung pro cm^2 Trennungsfläche.

\mathfrak{F} = Faradayäquivalent.

Die Ladung der Doppelschicht pro cm^2 Trennungsfläche ist gegeben durch:

$$- \bar{i} \delta e = + \bar{\Pi} \delta e = \mathfrak{F} \sum_z z_i \cdot \bar{\Pi} \delta n_i \quad (13)$$

Für die prinzipiell wichtige Differenz der Ladung der potentialbestimmenden Ionenadsorption und der Ladung der Doppelschicht ergibt sich aus (12) und (13):

$$\delta e_{\Gamma_1} - \bar{i} \delta e = z_1 \mathfrak{F} \cdot \bar{\Pi} \delta n_i \quad (14)$$

Sie ist also gleich der Ladung der in der Doppelschicht der Phase II pro cm^2 Trennungsfläche übergegangenen Zahl von Molen der potentialbestimmenden Ionenart.

Es darf daher keineswegs von einem „Nullpunkt“ der potentialbestimmenden Ionenadsorption ($\Gamma_1 = 0$) auf einen Nullpunkt der Ladung ($\bar{i} \delta e = - \bar{\Pi} \delta e = 0$) geschlossen werden und umgekehrt. Wir werden vielmehr prinzipiell einen Nullpunkt der Ladung von einem Nullpunkt der potentialbestimmenden Ionenadsorption zu unterscheiden haben.

Die Berechnung von Γ_1 und $\bar{\Pi} \delta e$ auf Grund der Gleichungen (11) und (13) setzt die Kenntnis der in die Doppelschicht der Phase II übergegangenen Ionen (Mol/cm^2) voraus. Ihr Betrag als Funktion der Konzentration der betreffenden Ionenart im Inneren der Phase II muss auf Grund einer Theorie der elektrolytischen Doppelschicht ermittelt werden.

II. Die Adsorptionstheorie der elektrolytischen Doppelschicht.

Es kann wohl heute kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass die Vorstellungen, die der *Stern'schen*¹⁾ Theorie der elektrolytischen

¹⁾ O. Stern, Z. El. Ch. 30, 508 (1924).

Doppelschicht zugrunde lagen, sich als prinzipiell richtig erwiesen haben. Nach ihnen ist die Ladung in der Phase I flächenhaft homogen über die Phasengrenze verteilt, während die Ladung des in die Phase II fallenden Teiles der Doppelschicht (meist schlechthin als Doppelschicht bezeichnet) sich aus einer an der Phasengrenze fest-adsorbierten Schicht homogen verteilter Ladung von molekularer Dicke und einer „Schicht“ diffus verteilter Ladung mit gegen das Innere asymptotisch auf Null abnehmender Dichte zusammensetzt.

Ist die Ladung auf Seiten der Phase I gleich $\bar{\Gamma}\delta e$ pro cm^2 Oberfläche, auf der Seite der Phase II in einem auf der Oberfläche der Phase I senkrecht stehenden Zylinder mit der Grundfläche 1 cm^2 in der adsorbierten Schicht $\bar{\Pi}'\delta e$ und in der diffus verteilten $\bar{\Pi}''\delta e$ so gilt auf Grund der Elektroneutralitätsbedingung:

$$\bar{\Gamma}\delta e = -\bar{\Pi}'\delta e - \bar{\Pi}''\delta e \quad (15)$$

Der durch *O. Stern* auf dieser Grundlage aufgebauten Theorie wollen wir jedoch nicht direkt folgen, da wir für unsere Berechnungen einen möglichst allgemeinen Ausdruck benötigen und darüber hinaus gezeigt werden soll, dass

1. Durch Einführung des Adsorptionsvolumens v die Berechnung von $\bar{\Pi}'\delta e$ prinzipiell vereinfacht und

2. die Austauschorption ohne Erweiterung der Grundannahmen auch exakt berücksichtigt werden kann.

Beginnen wir zunächst mit der Berechnung der Grösse $-\bar{\Pi}'\delta e$.

Die Voraussetzungen unter denen die Ladung pro cm^2 in der Adsorptionsschicht berechnet werden soll, sind folgende:

Die Oberfläche der Phase I enthalte pro cm^2 δ_N^0 Adsorptionsstellen einer Art, an welchen prinzipiell jede Ionenart adsorbiert werden kann. Im Inneren der Phase II befinden sich N_1 potentialbestimmende Ionen und $\sum_I \Pi N_i$ positive wie negative Fremdionen. Für jedes Ion existiert ein spezifisches Adsorptionspotential Φ_i , das innerhalb des Volumens v von molekularer Dimension an jeder Adsorptionsstelle konstant bleibt und an dessen Grenze 0 wird.

Innerhalb des Volumens v kann sich stets nur ein Ion befinden.

Eine gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Ionen findet nicht statt.

Das elektrische Potential der Phasengrenze der Phase I sei φ^0 , dasjenige innerhalb der Adsorptionsschicht gleich dem der ersten Ionenlage (von der Phase I aus gerechnet) der diffusen Schicht und betrage φ_1 .

Die Arbeit um ein Mol der Ionenart i aus dem kräftefreien Inneren der Phase II in die Adsorptionsschicht zu bringen beträgt somit:

$$\Theta_i = \Phi_i + z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot \varphi_1 \quad (16)$$

Die gegenseitige Beeinflussung der Ionen im Inneren der Phase II werde vernachlässigt. Die Ionen verhalten sich dabei wie ein Gas. Im Inneren steht ihnen das Volumen ${}_{II}v$ zur Verfügung. Da wir in der Adsorptionsschicht die gegenseitige Raumversperrung zu berücksichtigen haben werden, müssen wir, um das freie Adsorptionsvolumen zu ermitteln, von dem eben genannten maximalen Adsorptionsvolumen dasjenige Volumen abziehen, das von den bereits adsorbierten Ionen eingenommen wird. Bezeichnen wir mit $\bar{\Pi}'N_i$ die Zahl der in der Adsorptionsschicht der Phase II befindlichen Ionen der i -ten Art, so ergibt sich für das freie Adsorptionsvolumen zu:

$$\left({}_{I}{}_{II}O \cdot \delta_N^0 - \sum_z \bar{\Pi}'N_i \right) \cdot v$$

Ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Ion der Art $i = x$ in der Adsorptionsschicht befindet $\bar{\Pi}'\omega_x$ und diejenige, dass es sich im Inneren der Phase II aufhält, ${}_{II}\omega_x$, so gilt auf Grund des *Maxwell-Boltzmann'schen* Satzes:

$$\frac{\bar{\Pi}'\omega_x}{{}_{II}\omega_x} = \frac{\left({}_{I}{}_{II}O \cdot \delta_N^0 - \sum_z \bar{\Pi}'N_i \right) \cdot v \cdot e^{-\frac{\Theta_x}{RT}}}{{}_{II}v} \quad (17)$$

Da die Wahrscheinlichkeit für jedes Ion der x -ten Sorte gleich ist, gilt:

$$\frac{\bar{\Pi}'\omega_x}{{}_{II}\omega_x} = \frac{\bar{\Pi}'N_x}{{}_{II}N_x} \quad (18)$$

Indem wir gleichzeitig durch Division mit der *Lohschmid'schen* Zahl N_L auf die Molgrößen übergehen, erhalten wir aus (17) und (18):

$$\frac{\bar{\Pi}'n_x}{{}_{II}n_x} = \frac{\left({}_{I}{}_{II}O \cdot \delta n^0 - \sum_z \bar{\Pi}'n_i \right) \cdot {}_aV \cdot e^{-\frac{\Theta_i}{RT}}}{{}_{II}v} \quad (19)$$

Dividiert man auf beiden Seiten die Zähler durch ${}_{I}{}_{II}O$, die Nenner durch ${}_{II}v$ so erhält man mit:

$$\begin{aligned} {}_{II}\delta n_x \cdot {}_aV &= {}_{II}c_x \cdot {}_aV^* \\ \bar{\Pi}'\delta n_x &= \left(\delta n^0 - \sum_z \bar{\Pi}'\delta n_i \right) \cdot {}_aV^* \cdot {}_{II}c_x \cdot e^{-\frac{\Theta_x}{RT}} \end{aligned} \quad (20)$$

In dieser Gleichung bedeuten δn die jeweiligen Moldichten, ${}_aV^*$ das in Litern gemessene Adsorptionsvolumen pro Mol, und ${}_{II}c_x$ die Konzentration der x -ten Ionenart im Inneren der Phase II in Molen pro Liter.

Lassen wir x der Reihe nach alle Werte annehmen und summieren wir die erhaltenen Beträge, so ergibt sich:

$$\sum_z \bar{\Pi}'\delta n_i = \sum_z \left(\delta n^0 - \sum_z \bar{\Pi}'\delta n_i \right) \cdot {}_aV^* \cdot {}_{II}c_i \cdot e^{-\frac{\Theta_i}{RT}}$$

und daraus:

$$\sum_z \bar{\Pi}' \delta n_i = \frac{\delta n^0 \cdot \bar{V}^* \cdot \sum_z \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\Theta_i}{RT}}}{1 + \bar{V}^* \sum_z \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\Theta_i}{RT}}} \quad (21)$$

Setzen wir (21) in (20) ein, so erhalten wir:

$$\bar{\Pi}' \delta n_x = \frac{\delta n^0 \cdot \bar{V}^* \cdot \Pi c_x \cdot e^{-\frac{\Theta_x}{RT}}}{1 + \bar{V}^* \sum_z \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\Theta_i}{RT}}} \quad (22)$$

Die Ladung der Adsorptionsschicht pro cm² Oberfläche ist gegeben durch:

$$\bar{\Pi}' \delta e = \mathfrak{F} \cdot \sum_z z_i \cdot \bar{\Pi}' \delta n_i \quad (23)$$

Aus (22) und (23) ergibt sich mit (16):

$$\bar{\Pi}' \delta e = \frac{\mathfrak{F} \cdot \delta n^0 \cdot \bar{V}^* \cdot \sum_z z_i \cdot \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\Theta_i + z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{RT}}}{1 + \bar{V}^* \sum_z \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\Theta_i + z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{RT}}} \quad (24)$$

Aus (24) erhält man speziell für einen ein-einwertigen Elektrolyten in der Stern'schen Form geschrieben:

$$-\bar{\Pi}' \delta e = \mathfrak{F} \delta n^0 \left[\frac{1}{\frac{1}{\bar{V}^* \cdot e} e^{-\frac{\Phi^- - \mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{RT}} + \left(1 + e^{-\frac{\Phi^- - \Phi^+ - 2 \mathfrak{F} \varphi_1}{RT}}\right)} - \frac{1}{\frac{1}{\bar{V}^* \cdot e} e^{-\frac{\Phi^+ + \mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{RT}} + \left(1 + e^{-\frac{\Phi^+ - \Phi^- + 2 \mathfrak{F} \varphi_1}{RT}}\right)} \right] \quad (24a)$$

O. Stern erhielt für die gleiche Grösse einen Ausdruck, in welchem an Stelle der in runden Klammern gefassten Ausdrücke die Zahl 2 erscheint. Diese ergab sich nach Stern unter der Annahme, dass die positiven und die negativen Ionen gleich stark adsorbiert werden ($\Theta^+ = \Theta^-$).

In der Tat ergibt sich denn auch bei uns

$$\Phi^+ - \Phi^- + 2 \mathfrak{F} \varphi_1 = -\Phi^+ + \Phi^- - 2 \mathfrak{F} \varphi_1 = 0 \quad (24b)$$

und der Klammerausdruck wird

$$\left(1 + e^{-\frac{\Theta}{RT}}\right) = 2$$

Damit ist aber auch gezeigt, dass durch die Zahl 2 nur ein Spezialfall dargestellt ist, verallgemeinert jedoch im Widerspruch mit den Grundannahmen (Konstanz und Unabhängigkeit der spez. Adsorptionspotentiale, Veränderlichkeit des elektrostatischen Potentials) steht.

Im übrigen ergibt sich mit (24b):

$$\bar{\Pi}' \delta e = 0$$

Diese Widersprüche sind auch von *O. Stern* gesehen worden; er nahm daher an, dass durch die Zahl 2 die Austauschsorption zwar nicht exakt, jedoch näherungsweise Rechnung getragen werde. Die Klammerausdrücke zeigen jedoch, dass diese Annahme keineswegs zutrifft. Man wird daher auch praktisch Gleichung (24) bzw. (24a) den *Stern'schen* Ausdruck vorziehen müssen.

Der Quotient $1/\bar{V}^* \cdot c$ erscheint auch in der *Stern'schen* Theorie (diese enthält ursprünglich $1/\gamma$, worin γ den Molenbruch von Ionen und Wassermolekeln darstellt). Für verdünnte Lösungen wird $1/\gamma \sim 1/\bar{V}^* \cdot c$ (s. *Lange* und *Koenig*¹⁾). Dort allerdings muss er hergeleitet werden aus Überlegungen über die Platzfrage im Inneren der Phase II, welche wir hier vollständig entbehren konnten. Bei *Stern* ist \bar{V}^* das Molvolumen des Wassers, bei uns das Molvolumen der Adsorptionsräume konstanten Potentials. Entsprechend unserer eingangs erwähnten Feststellung sind beide von der gleichen Grössenordnung.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass im Falle des Vorhandenseins mehrerer Adsorptionsstellen, an denen jeweils nur bestimmte Ionenarten adsorbiert werden, für jede Stelle eine Gleichung (24) gilt und der gesamte Ladungsbetrag durch Summation der Einzelwerte erhalten wird.

Für den wichtigen Fall der Heteropolarität eines ein-einwertigen Elektrolyten und der Gleichzahligkeit der positiven und negativen Adsorptionsstellen erhalten wir die schon von *Stern* erhaltene Gleichung.

Die in dem diffusen Anteil der Doppelschicht enthaltene Ladung innerhalb eines auf der Phasentrennungsfläche senkrecht stehenden Zylinders von der Grundfläche 1 cm^2 ergibt sich durch Verallgemeinerung der Theorie von *Goy*²⁾ und *Chapman*³⁾:

$$-\bar{\Pi}'' \delta e = \frac{1}{20} \sqrt{\frac{D R T \sum \Pi c_i}{10 \pi}} \left(e^{\frac{\bar{\mathfrak{F}} \cdot \varphi_1}{2 R T}} - e^{-\frac{\bar{\mathfrak{F}} \cdot \varphi_1}{2 R T}} \right) \quad (25)$$

Da die Adsorptionsschicht mit der Phasentrennungsfläche einen molekularen Kondensator konstanter Kapazität bildet, so erhalten wir schliesslich noch

$$\bar{\Gamma} \delta e = \bar{\Pi} \cdot C \cdot (\varphi^0 - \varphi_1) \quad (26)$$

worin $\bar{\Pi} \cdot C$ die Kapazität pro cm^2 des Adsorptionskondensators angibt.

Setzt man (24), (25) und (26) in 15 ein, so erhält man als Grundgleichung der Doppelschicht:

$$\bar{\Pi} \cdot C (\varphi^0 - \varphi_1) = - \frac{\bar{\mathfrak{F}} \cdot \delta n^0 \cdot \bar{V}^* \cdot \sum z_i \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\Theta_i + z_i \cdot \bar{\mathfrak{F}} \cdot \varphi_1}{R T}}}{1 + \bar{V}^* \cdot \sum z_i \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\Theta_i + z_i \cdot \bar{\mathfrak{F}} \cdot \varphi_1}{R T}}} + \frac{1}{20} \sqrt{\frac{D R T \sum \Pi c_i}{10 \pi}} \left(e^{\frac{\bar{\mathfrak{F}} \cdot \varphi_1}{2 R T}} - e^{-\frac{\bar{\mathfrak{F}} \cdot \varphi_1}{2 R T}} \right) \quad (27)$$

Damit haben wir die für unsere folgenden Ableitungen wichtige Funktion $\varphi_1 = f(\varphi^0)$ erhalten.

¹⁾ *Lange* und *Koenig*, Elektrochemie und Phasengrenzen, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XII, 2. Teil, 353 (1933).

²⁾ C. r. **149**, 654 (1909); Ann. physique [9] **7**, 129 (1917).

³⁾ Phil. Mag. **25**, 475 (1913).

III. Die Berechnung der Adsorptionsisothermen.

In der vorstehenden Ableitung sind bereits alle Ausdrücke enthalten, um auch die Berechnung von Γ_1 auf Grund der Gleichung (11) durchzuführen.

Wir gehen dabei so vor, dass wir uns den Gesamtbetrag Γ_1 aus zwei Teilen zusammengesetzt denken, demjenigen der adsorbierten und demjenigen der diffusen Doppelschicht. Gleichung (11) nimmt daher die Form an:

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{z_1} \left(\sum_f z_i \cdot \bar{\Pi}' \delta n_i + \sum_f z_i \cdot \bar{\Pi}'' \delta n_i \right) \quad (28)$$

Auf Grund von (22) erhalten wir:

$$\sum_f z_i \cdot \bar{\Pi}' \delta n_i = \frac{\delta n^0 \cdot \bar{V} \cdot \sum_f z_i \cdot \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\theta_i}{RT}}}{1 + \bar{V} \sum_z \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\theta_i}{RT}}} \quad (29)$$

Auf Grund der Theorie der diffusen Doppelschicht erhält man:

$$\sum_f z_i \cdot \bar{\Pi}'' \delta n_i = \frac{1}{10 \mathfrak{F}} \sqrt{\frac{DRT}{10\pi \sum_z \Pi c_i}} \sum_f z_i \cdot \Pi c_i \left(e^{-\frac{z_i \mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{2RT}} - 1 \right) \quad (30)$$

Setzt man (29) und (30) in (28) ein, so erhält man:

$$\Gamma_1 = \frac{1}{z_1} \left[\frac{\delta n^0 \cdot \bar{V} \cdot \sum_f z_i \cdot \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\phi_i + z_i \mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{RT}}}{1 + \bar{V} \sum_z \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\phi_i + z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{RT}}} + \frac{1}{10 \mathfrak{F}} \sqrt{\frac{DRT}{10\pi \sum_z \Pi c_i}} \sum_f z_i \cdot \Pi c_i \left(e^{-\frac{z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{2RT}} - 1 \right) \right] \quad (31)$$

Da auf Grund der Ladungsgleichung (27) $\varphi_1 = f(\varphi_0)$ gegeben ist und die Konzentrationsabhängigkeit von φ_0 auf Grund der Identifikation mit dem Galvanipotential (unter Vernachlässigung eines eventuell vorhandenen Potentialgefälles von der Oberfläche zum Inneren der Phase I) über die Gleichung

$${}^I \Delta^{\Pi} \varphi = {}^I \Delta^{\Pi} \varphi^0 + \frac{RT}{z \cdot \mathfrak{F}} \ln \Pi a_1 \quad (32)$$

bekannt ist, ist damit auch die Aufgabe $\Gamma_1 = f(\Pi c_1)$ zu finden, gelöst.

Die Durchführung der Rechnung wird sofort vereinfacht, wenn $z_i \cdot \mathfrak{F} \cdot \varphi_1 \ll 1$ wird.

Auf Grund einer Reihenentwicklung der e-Potenzen und Abbruch mit dem linearen Gliede erhalten wir aus der Ladungsgleichung (27) nach einer kleinen Umformung:

$$\bar{\Pi}^C(\varphi_0 - \varphi_1) = \frac{\mathfrak{F} \cdot \delta n^0 \cdot \bar{V} \left[\frac{\mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{RT} \cdot \sum_z \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} - \sum_z z_i \cdot \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} \right]}{1 + \bar{V} \sum_z \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} - \left(\frac{\mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{RT} \bar{V} \sum_z z_i \cdot \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} \right)} + \frac{\mathfrak{F} \cdot \varphi_1}{20} \sqrt{\frac{D \sum_z \Pi^{c_i}}{10 \pi RT}} \quad (33)$$

Durch den in runde Klammern gesetzte Ausdruck kann unter den genannten Bedingungen ein Nenner vernachlässigt werden, da er nur Differenzen ($z_i!$) enthält.

Wir setzen zur Abkürzung:

$$\frac{\delta n^0 \cdot \mathfrak{F}^2}{RT} \bar{V} \sum_z \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} = A$$

$$\delta n^0 \cdot \mathfrak{F} \cdot \bar{V} \sum_z z_i \cdot \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} = B$$

$$1 + \bar{V} \sum_z \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} = C \quad (\approx 1 \text{ für } \Phi_i = 0)$$

$$\frac{\mathfrak{F}}{20} \sqrt{\frac{D \sum_z \Pi^{c_i}}{10 \pi RT}} = D$$

Mit diesen Grössen erhalten wir an Stelle von (33):

$$\bar{\Pi}^C(\varphi_0 - \varphi_1) = \frac{A \cdot \varphi_1 - B}{C} + D \varphi_1 \quad (34)$$

und somit für φ_1 :

$$\varphi_1 = \frac{\bar{\Pi}^C \cdot C \cdot \varphi_0 + B}{A + \bar{\Pi}^C \cdot C + C D} \quad (35)$$

Man bemerkt, dass mit wachsender Gesamtkonzentration im allgemeinen φ_1 herabgedrückt werden muss, die Zulässigkeit der Reihenentwicklung also gerade bei hohem Fremdelektrolytenzusatz am ehesten gerechtfertigt ist.

In gleicher Weise wird Γ_1 (31) in Reihen entwickelt.

Wir erhalten:

$$\Gamma_1 = \frac{1}{z_1} \left[\frac{\delta n^0 \cdot \bar{V} \left(\frac{\varphi_1 \cdot \mathfrak{F}}{RT} \sum_f \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} - \sum_f z_i \cdot \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} \right)}{1 + \bar{V} \sum_z \Pi^{c_i} e^{-\frac{\Phi_i}{RT}}} + \frac{\varphi_1}{20} \sqrt{\frac{D}{10 \pi RT \sum_z \Pi^{c_i}}} \sum_f \Pi^{c_i} \right] \quad (36)$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\frac{\delta n^0 \cdot \bar{V} \cdot \mathfrak{F}}{RT} \sum_f \Pi c_i \cdot e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} = E$$

$$\delta n^0 \cdot \bar{V} \sum_f z_i \cdot c_i \cdot e^{-\frac{\Phi_i}{RT}} = F$$

$$\frac{1}{20} \sqrt{\frac{D}{10 \pi RT \sum_z \Pi c_i}} \sum_f \Pi c_i = G$$

So geht (36) über in:

$$\Gamma_1 = \frac{1}{z_1} \left[\varphi_1 \left(\frac{E}{C} + G \right) - \frac{F}{C} \right] \quad (37)$$

Setzt man φ_1 aus (35) in (37) ein, so erhält man:

$$\Gamma_1 = \frac{1}{z_1} \left[\frac{\bar{\Pi} C (E + C G)}{A + C \bar{\Pi} C + C D} \varphi_0 \frac{B (E + C G) - F}{C (A + C \bar{\Pi} C + C D)} \right] \quad (38)$$

Identifiziert man wie üblich (unter Vernachlässigung eines evtl. vorhandenen Potentialgefälles Metalloberfläche — Metallinneres) φ_0 mit dem Galvanipotentiale und teilt dieses auf in:

$$\varphi_0 = {}^I \Delta^{\Pi} \varphi = {}^I \Delta^{\Pi} \varphi^0 + \frac{RT}{z_1 \cdot \mathfrak{F}} \ln \Pi a_1$$

bzw. bei hohem Fremdelektrolytzusatz:

$${}^I \Delta^{\Pi} \varphi = {}^I \Delta^{\Pi} \varphi^0 + \frac{RT}{z_1 \cdot \mathfrak{F}} \ln \Pi c_1$$

(${}^I \Delta^{\Pi} \varphi^0 =$ Potential im Normalzustand)

so ergibt sich mit den Kürzungen:

$$\frac{\bar{\Pi} C (E + C G) \cdot RT}{(A + C \bar{\Pi} C + C D) \mathfrak{F}} = \alpha \quad \frac{1}{z_1} \left[\frac{(E + C G) (B + {}^I \Delta^{\Pi} \varphi^0 \cdot \bar{\Pi} C) - F}{C (A + C \bar{\Pi} C + C D)} \right] = \beta$$

die Adsorptionsisotherme zu:

$$\Gamma_1 = \alpha \ln \Pi c_1 + \beta \quad (39) (2)$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, müssen die Größen α und β , solange in den Summationen (Σ) der Beitrag der potentialbestimmenden Ionen vernachlässigt werden kann, tatsächlich isotherme Konstanten darstellen. Damit wird die theoretisch ermittelte Gleichung (39) mit der empirisch gefundenen identisch.

Die Tatsache, dass gerade bei hohem Fremdelektrolytenzusatz eine logarithmische Adsorptionsisotherme gefunden wird, hat damit ihre theoretische Begründung gefunden. Andererseits ergeben vorstehende Ableitungen aber auch, dass die logarithmische Adsorptionsisotherme keineswegs von allgemeiner Gültigkeit sein kann.

Der zahlenmässigen Überprüfung der Theorie stellen sich insofern einige Schwierigkeiten entgegen, als gewisse in die Theorie eingehende Größen (Zahl der maximal adsorbierbaren Ionen pro $\text{cm}^2 \delta n^0$, die Grösse der spez. Adsorptionspotentiale Φ_i (cal pro Mol),

die Grösse des absoluten Galvanipotentials ${}^I\Delta\Pi\varphi^0$ im Normalzustand (Volt), die Kapazität des Adsorptionskondensators $\bar{\Pi}'C$ (cm/cm²) usw.) ihrem zahlenmässigen Wert nach uns unbekannt sind.

Diese Schwierigkeiten lassen sich weitgehend umgehen, wenn man nicht Γ_1 , sondern die Grösse $\Delta\Gamma_1$ in der Weise bestimmt, dass man diejenigen Zahlenwerte $\Delta\Gamma_{1\min}$ und $\Delta\Gamma_{1\max}$ angibt, zwischen denen der gesuchte Wert liegen muss.

Es wird sich zeigen, dass die Werte $\Delta\Gamma_{1\min}$ und $\Delta\Gamma_{1\max}$ bei hohen Fremdelektrolytenkonzentrationen so nahe beisammen liegen, dass es für eine erste Prüfung der Theorie unwesentlich ist, ob $\Delta\Gamma_{1\min}$ oder $\Delta\Gamma_{1\max}$ mit dem empirischen Wert $\Delta\Gamma_1$ verglichen wird.

Aus (39) erhält man für

$$\Delta\Gamma = \alpha \ln \frac{\Pi c_{1(1)}}{\Pi c_{1(2)}} = \frac{\bar{\Pi}'C(E + CG) \cdot RT}{(A + \bar{\Pi}'C \cdot C + CD) \mathfrak{F}} \ln \frac{\Pi c_{1(1)}}{\Pi c_{1(2)}}$$

Bei hohen, im Verlaufe der Messungen konstant gehaltenen Fremdelektrolytzusätzen, wird man den Beitrag der potentialbestimmenden Ionen innerhalb der Summationen ($\Sigma \dots$) vernachlässigen können, sodass allgemein zu setzen ist:

$$\sum_z \dots = \sum_f \dots$$

Der kleinste Wert für $\Delta\Gamma_1$ wird offenbar dann erhalten, wenn überhaupt keine Adsorptionsstellen vorliegen. Unter diesen Umständen wird:

$$E = 0, \quad A = 0$$

und es ergibt sich nach Einsetzen der ursprünglichen Ausdrücke in einer für die zahlenmässige Auswertung zweckmässigen Form:

$$\Delta\Gamma_{1\min} = \frac{\bar{\Pi}'C RT}{\mathfrak{F}^2 + 20 \cdot \mathfrak{F} \cdot \bar{\Pi}'C \sqrt{\frac{10 \pi RT}{D \sum \Pi c_i}}} \ln \frac{\Pi c_{1(1)}}{\Pi c_{1(2)}} \quad (40)$$

Andererseits strebt bei wachsender Zahl der Adsorptionsstellen, wachsender Konzentration der adsorptionsfähigen Ionen und wachsenden Adsorptionspotentialen $\Delta\Gamma$ einem Maximalwert zu, der gegeben ist durch:

$$\Delta\Gamma_{1\max} = \frac{\bar{\Pi}'C RT}{\mathfrak{F}^2} \ln \frac{\Pi c_{1(1)}}{\Pi c_{1(2)}} \quad (41)$$

In beiden Gleichungen erscheint als einzige Unbekannte lediglich noch die Kapazität $\bar{\Pi}'C$ der Adsorptionsschicht.

Die Gleichungen seien auf das System Ag(s)/AgNO₃, KNO₃ aq angewandt, das von Proskurnin und Frumkin näher untersucht worden ist. Die Oberfläche der Silberelektrode war durch Salpetersäure aufgeraut worden. Aus ihren Versuchen schlossen die beiden Autoren, dass das Verhältnis von scheinbarer (geometrischer) zu wahrer Oberfläche etwa 300 (270—330) betragen müsse. Die Konzentration der Fremdelektrolyten (in Mol pro Liter) KNO₃ war in allen Versuchen 1-normal. Die Konzentration des das potentialbestimmende Ion enthaltenden Elektrolyten AgNO₃ wurde zwischen 10⁻²-n. und 10⁻⁶-n. variiert. Die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration des potentialbestimmenden Ions (nur diese Grösse geht selbstverständlich als ΠC_{Ag} in (40) und (41) ein) wurde potentiometrisch ermittelt und Γ_{Ag}^* (Betrag der Ionenadsorption in Molen pro scheinbaren Quadratcentimeter) über die Differenz zwischen Anfangs- und Gleichgewichtskonzentration ermittelt. Aus den Versuchen Proskurnin's und Frumkin's ergeben sich für Konzentrationsänderungen um eine Zehnerpotenz $\Delta\Gamma_{Ag}^*$ -Werte zwischen $3,5 \times 10^{-9}$ und 8×10^{-9} Mol/cm². Ob die Abweichungen von der Konstanz auch für die wahre Oberfläche Gültigkeit haben, kann mit Sicherheit nicht gesagt werden, da nicht feststeht, ob die Oberflächenbeschaffenheit in allen Fällen auch nur praktisch gleich war. Wir werden uns

daher mit der Aussage begnügen müssen, dass die potentialbestimmende Ionenadsorption

$$\Delta I_{\text{Ag}}^* \approx 5 \times 10^{-9} \text{ Mol}/(\text{scheinbare}) \text{ cm}^2$$

der Elektrodenoberfläche betrug.

Die Grösse $\bar{\Pi}C_{\text{Ag}}$ ist bisher experimentell noch nicht ermittelt worden. Wie Stern an Hand von Messungen von Krüger und Kumreich¹⁾ zeigte, besitzt diese Grösse am System Hg(e)/KNO₃(1*n*) einen Wert von ca. $2,6 \times 10^{-7}$ cm.

Indem wir in erster Näherung annehmen, dass $\bar{\Pi}C$ unseres Systems den gleichen Wert besitzt, erhalten wir aus (40) und (41) für eine Konzentrationsänderung um eine Zehnerpotenz:

$$(\Delta I_{\text{Ag}^+})_{\text{min}} = 1,54 \times 10^{-11} \text{ Mol}/\text{cm}^2$$

$$(\Delta I_{\text{Ag}^+})_{\text{max}} = 1,74 \times 10^{-11} \text{ Mol}/\text{cm}^2$$

Durch Multiplikation mit 300 wird zu den scheinbaren Grössen übergegangen:

$$(\Delta I_{\text{Ag}^+}^*)_{\text{min}} = 4,6 \times 10^{-9} \text{ Mol}/(\text{scheinbare}) \text{ cm}^2$$

$$(\Delta I_{\text{Ag}^+}^*)_{\text{max}} = 5,2 \times 10^{-9} \text{ Mol}/(\text{scheinbare}) \text{ cm}^2$$

Man ersieht, dass man in der Tat aus der Theorie die richtigen Zahlenwerte erhält.

Wie bereits erwähnt, muss der tatsächliche Wert von ΔI_1 zwischen $\Delta I_{1 \text{ min}}$ und $\Delta I_{1 \text{ max}}$ liegen.

Da sich eine logarithmische Adsorptionsisotherme nur unter der Bedingung ergab, dass φ_1 für eine Reihenentwicklung der e -Potenzen genügend klein war, diese Forderung innerhalb eines grossen Konzentrationsbereiches aber umso eher, wie (35) zeigt, erfüllt wird, wenn eine starke spezifische Adsorption vorliegt, so darf man schliessen, dass ΔI_1 umso mehr sich dem Wert von $\Delta I_{1 \text{ max}}$ nähert, je ausgedehnter das Konzentrationsbereich ist, in welchem die logarithmische Adsorptionsisotherme befolgt wird.

Man ersieht, dass die potentialbestimmende Ionenadsorption eine Grösse darstellt, von deren Untersuchung in der Tat weitgehende Aufschlüsse über den Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht erwartet werden können.

Zusammenfassend ergibt sich, dass eine Adsorptionstheorie der Doppelschicht nicht nur die Tatsachen der Elektrokapillarkurve und der Elektrokinetik, wie das schon von Stern gezeigt wurde, sondern auch die der potentialbestimmenden Ionenadsorption zu deuten vermag.

Die Grundvorstellungen auf der sich die Adsorptionstheorie der Doppelschicht aufbaut, haben damit eine neue Sicherung erfahren.

Zusammenfassung.

1. Es werden die allgemeinen Beziehungen zwischen der potentialbestimmenden Ionenadsorption und dem Aufbau der Doppelschicht ermittelt.

2. Es wird die Adsorptionstheorie der elektrolytischen Doppelschicht (*O. Stern*) in einer verallgemeinerten und hinsichtlich der Austauschadsorption erweiterten Form entwickelt.

¹⁾ Krüger und Kumreich, Z. El. Ch. **19**, 617 (1913).

3. Es wird eine allgemeine Gleichung $\Gamma_1 = f(\Pi c_1)$ auf Grund der Adsorptionstheorie der Doppelschicht gegeben und gezeigt, dass bei hohen Fremdelektrolytzusätzen die empirisch erhaltene „logarithmische Adsorptionsisotherme“ auftritt.

4. Es werden die Grössen $\Delta \Gamma_{1 \min}$ und $\Delta \Gamma_{1 \max}$ bestimmt, zwischen welchen sich $\Delta \Gamma_1$ befinden muss, und gezeigt, dass die aus der Theorie ermittelten Zahlenwerte mit den empirisch erhaltenen übereinstimmen.

Nachsatz.

Nach Abschluss der vorliegenden Arbeit erschien der Sammelbericht über die potentialbestimmende Ionenadsorption¹⁾, der die Gültigkeit der logarithmischen Adsorptionsisotherme an einem umfangreichen Material nachweist.

Im Zusammenhang mit einigen dort aufgeworfenen Fragen soll kurz auf die Folgerungen hingewiesen werden, die sich aus der Adsorptionstheorie der elektrochemischen Doppelschicht ergeben:

1. Bei hohen Fremdelektrolytzusätzen wird die Ladung der „adsorbierten“ potentialbestimmenden Ionen gleich der Ladung der elektrochemischen Doppelschicht.

$$\lim_{\sum c_i \rightarrow \bar{z} c_i} \delta \Gamma_1 = \lim_{\sum c_i \rightarrow \bar{z} c_i} (z_1 \cdot \mathfrak{F} \cdot \Gamma_1) = \bar{z} \delta e \quad (\text{s. Gleichung (27) und (31)}) \quad (\text{N 1})$$

2. Bei hohen Fremdelektrolytzusätzen wird φ_1 ($\approx \zeta$) herabgedrückt (s. Gleichung (35)) und schliesslich ein Gebiet erreicht in dem mit

$$\varphi_1 = \alpha' \Delta \varphi + \beta' \quad \alpha', \alpha'', \beta', \beta'' = \text{konst.}$$

auch gilt:

$$\bar{\Pi} C = \alpha'' + \frac{\beta''}{\Gamma_{\Delta \Pi} \varphi} \quad \bar{\Pi} C \text{ Gesamtkapazität der Doppelschicht} \quad (\text{N 2})$$

Setzt man das unter 1. erhaltene Ergebnis als durch unmittelbare Einsicht zu gewinnend voraus, so ergibt sich mit (N 2) und $\bar{z} \delta e = \bar{\Pi} C \cdot \Gamma_{\Delta \Pi} \varphi$ ohne weiteres die logarithmische Adsorptionsisotherme:

$$\Gamma_1 = \Gamma_{\Delta \Pi} \varphi \cdot \frac{\alpha''}{z_1 \cdot \mathfrak{F}} + \frac{\beta''}{z_1 \cdot \mathfrak{F}}$$

$$\Gamma_1 = \alpha \ln_{\Pi} c_i + \beta$$

3. Aus der Gültigkeit der logarithmischen Adsorptionsisotherme darf daher nicht auf Konstanz der Doppelschichtkapazität geschlossen werden.

4. Die Nullpunkte der Ladung der potentialbestimmenden Ionenadsorption, des Galvanipotentials und des Nullpunktes des ζ -Potentials fallen im allgemeinen nicht zusammen.

5. Nichtpotentialbestimmende Ionen ändern die Kapazität der Doppelschicht und den Betrag der potentialbestimmenden Ionenadsorption. (Änderung der Konstanten α und β .)

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ Koll. Z. **81**, 88 (1927).