

Über die Wirkung des pH der Lösung auf die hydrolytische Adsorption

Von *B. Bruns, R. Burstein, N. Fedotow* und *M. Liwschitz*

Durch eine Reihe von Arbeiten unseres Laboratoriums wurde die Rolle der Gasbeladung von Kohle und von Metallen bei der Adsorption von Elektrolyten nachgewiesen¹. Es wurden dabei zwei Arten der Adsorption von Elektrolyten festgestellt. Die eine wird ausschliesslich durch Austausch von Ionen der elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche gegen gleichnamig geladene Ionen der Lösung bedingt. Bei Abwesenheit der Gasbeladung muss selbstverständlich auch diese Art der Adsorption verschwinden, was tatsächlich in einer unserer früheren Arbeiten gezeigt wurde². Falls jedoch eines von den Elektrolytionen spezifische Adsorbierbarkeit an der Oberfläche der Kohle oder des Metalls aufweist, so zieht dieses Ion bei der Adsorption an die Oberfläche ein entgegengesetzt geladenes Ion aus der Lösung an, und somit werden schliesslich beide Ionen adsorbiert, was einer Adsorption von ganzen Molekülen entspricht.

In einer Reihe von Fällen beobachtet man gleichzeitig beide Adsorptionsarten.

Wir werden im weiteren Verlaufe die Adsorption der ersten Art als hydrolytische, diejenige der zweiten — als molekulare Adsorption bezeichnen.

Die hydrolytische Adsorption wird durch die Menge der Ionen in der Belegung der Doppelschicht oder durch die Oberflächenladung bestimmt, welche ihrerseits von dem Potential und der Kapazität der elektrischen Doppelschicht abhängt. Das Potential der Gaselektrode

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

² R. Burstein, A. Frumkin u. D. Lawrowskaja, Z. physik. Chem., **150**, 421 (1930).

hängt von dem pH der Lösung ab und die Kapazität der Doppelschicht—von der Gesamtkonzentration der Ionen in der Lösung³.

Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt wurde, muss die Abhängigkeit zwischen dem pH der Lösung und der hydrolytischen Adsorption bei konstanter Gesamtkonzentration der Ionen durch eine gerade Linie ausgedrückt werden, unter der Bedingung, dass die potentialbestimmenden Ionen der Doppelschicht durch gleichnamig geladene Ionen der Lösung vollständig verdrängt werden. Lange und Mitarbeiter⁴ haben eine Reihe von Fällen untersucht, bei welchen die Adsorption vom Potential der Oberfläche abhängt.

Vor unserer Arbeit waren schon Daten veröffentlicht, welche diese Beziehung im Falle der Adsorption von Na^+ -Ionen an platinierter Kohle und platinierter Platin in Wasserstoffatmosphäre bestätigen^{3,5}. Für platierte Kohle wurden aber die entsprechenden Messungen bei pH-Werten, welche auf beiden Seiten weit vom Neutralpunkt entfernt sind, durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurden ausführlicher die Adsorption von Na^+ -Ionen an platinierter Kohle in Wasserstoffatmosphäre, sowie einige andere Fälle der hydrolytischen Adsorption in Abhängigkeit vom pH der Lösung untersucht.

Experimenteller Teil

1. Adsorption von Ionen an platinierter Kohle in Wasserstoffatmosphäre

Für die Versuche verwandten wir aschenfreie aktivierte Zuckerkohle, in welche 0,2% Pt eingeführt war. Die Bestimmung der Adsorption wurde auf folgende Weise ausgeführt: die Einwäge von 1 g Kohle wurde in angesäuerte Lösungen von 0,5 norm. Na_2SO_4 , NaCl oder NaJ gebracht, zu welchen aus einer Bürette bestimmte Portionen von 0,2 norm. Natriumhydroxydlösung in 0,5 norm. Salz zugegeben wurde. Nach Zusatz jeder NaOH -Portion wurde das pH der Lösung bestimmt, wobei jedes Mal vollständige Einstellung des

³ A. Frumkin, Sow. Phys., **4**, 239 (1933).

⁴ Lange u. Berger, Z. physik. Chem., (A) **147**, 470 (1933). Andauer u. Lange, *ibid.*, (A) **156**, 241, (1931).

⁵ A. Frumkin u. A. Slygin, Acta Physicochimica URSS, **5**, 819 (1936).

Gleichgewichtes abgewartet wurde. Es muss bemerkt werden, dass bei einem pH-Wert von nahezu 7 die Einstellung des Gleichgewichtes sehr langsam erfolgt (bis zu 24 Stunden). Eine analoge Titration wurde mit derselben Lösung in Abwesenheit von Kohle durchgeführt und dabei eine Abhängigkeit zwischen der zugesetzten Alkalimenge und dem pH des Mittels erhalten (Fig. 1, Kurve 1). Auf diese Weise erhielten wir die Abhängigkeit zwischen dem pH der Lösung und der Menge des zugesetzten Natriumhydroxyds

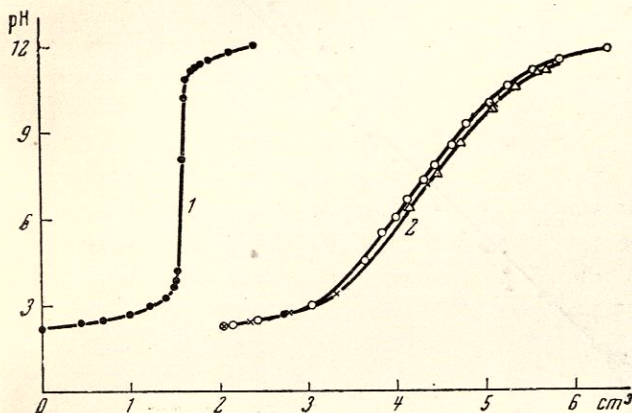


Fig. 1.

Kurve 1 — Titration in Abwesenheit von Kohle.
Kurve 2 — Titration in Gegenwart von Kohle.

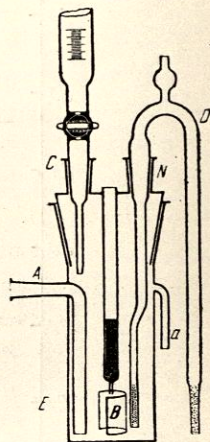


Fig. 2.

(Fig. 1, Kurve 2)*. Mit Hilfe dieser Kurven kann man leicht die Abhängigkeit zwischen der Menge der adsorbierten Na-Ionen und dem pH-Wert der Lösung finden.

Die Versuche wurden mit dem in Fig. 2 dargestellten Apparat durchgeführt. Die Elektrolytlösung und die Kohle werden in das Gefäß E, in dessen Decke eine Platinelektrode B eingeschmolzen war, gebracht. In den Schliff C ist das Ende der Bürette eingeführt, aus welcher das Alkali zu der Lösung in E zugesetzt wird. Durch den Schliff N geht der Heber D, der mit einer Kalomelektrode verbunden ist. Der Wasserstoff tritt in den Apparat durch das Rohr A ein und

* Die Kurve 2 ist nach rechts auf zwei Teilungen der Abszissenachse übertragen, um die Lage der Anfangspunkte beider Kurven deutlicher zu machen.

durch α aus. Zur Umrührung der Lösung dient ein elektromagnetischer Rührer in Form eines Glasringes mit eingeschmolzenen Eisenspänen. Der ganze Apparat befand sich in einem Thermostat, dessen Temperatur auf $17 \pm 1^\circ\text{C}$ gehalten wurde.

Die Berechnung der bei einem bestimmten pH-Wert adsorbier-ten Alkalimenge führten wir auf folgende Weise durch: Nehmen

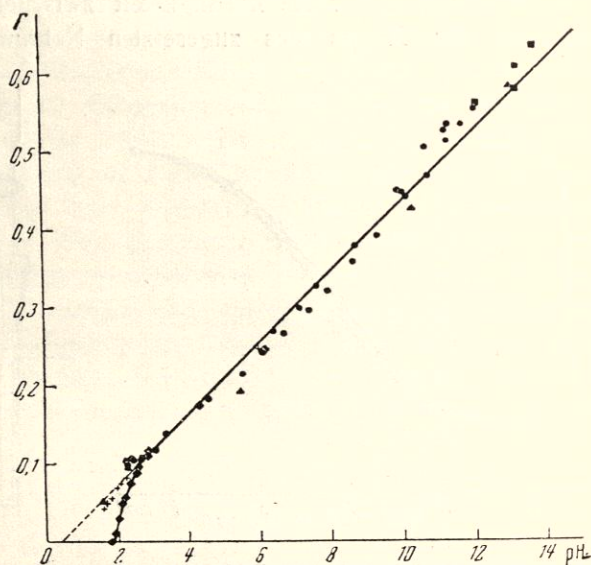


Fig. 3.

Adsorption, berechnet aus den Daten der potentiometrischen Titration in Lösungen von: $\cdot$ — Na_2SO_4 ; $\times$ — NaCl ; $\blacklozenge$ — NaJ . Adsorption, gefunden mittels Titration in Gegenwart eines Indikators in Na_2SO_4 -Lösung $\blacksquare$. Frühere, mit Na_2SO_4 erhaltene Daten $\blacktriangle$.

wir an, dass, um $V \text{ cm}^3$ der Lösung von der Konzentration C auf einen bestimmten pH-Wert zu bringen, in Abwesenheit der Kohle $A \text{ cm}^3$ und in Gegenwart der letzteren $B \text{ cm}^3$ der Alkalilösung von der Konzentration C_2 nötig sind. Bezeichnen wir weiter die adsorbierte Alkalimenge in Millimolen mit Γ , so erhalten wir folgende Gleichung:

$$\frac{VC_1 - AC_2}{V + A} = \frac{VC_1 - BC_2 + \Gamma}{V + B},$$

welche die Verdünnung der Lösung beim Titrieren berücksichtigt.

Tabelle 1

Titration 1 pH-Wert vor Zusatz der Kohle: 2,59			Titration 2 pH-Wert vor Zusatz der Kohle: 2,58		
Menge des zugeetzten Alkali in cm ³	pH	Adsorption von Alkali in Millimolen pro 1 g Kohle	Menge des zugeetzten Alkali in cm ³	pH	Adsorption von Alkali in Millimolen pro 1 g Kohle
0,00	2,31	0,104	0,00	2,27	0,104
0,13	2,31	0,098	0,31	2,44	0,109
0,40	2,50	0,106	0,74	2,70	0,113
0,69	2,69	0,111	1,29	3,35	0,142
0,99	3,01	0,118	2,29	7,14	0,305
1,61	4,56	0,187	3,11	9,93	0,453
1,80	5,50	0,220			
1,95	6,05	0,246			
2,09	6,67	0,272			
2,25	7,34	0,302			
2,39	7,87	0,327			
2,59	8,52	0,365			
2,77	9,28	0,396			
3,06	9,98	0,448			
3,25	10,60	0,475			
3,55	11,12	0,518			
3,83	11,49	0,542			
4,39	11,89	0,559			
			Titration 3 pH-Wert vor Zusatz der Kohle: 2,63		
			2,10	6,37	0,274
			2,42	7,58	0,333
			2,71	8,62	0,385
			3,08	9,78	0,455
			3,38	10,55	0,510
			3,60	11,07	0,533
			3,69	11,16	0,540

Bei einem pH-Wert unter 2 und über 11 werden die Adsorptionsmessungen mittels potentiometrischer Titration wegen der geringen Neigung der Kurve unsicher; deshalb werden die Adsorptionsmessungen in diesem Gebiet durch Titration in Gegenwart von Phenolrot durchgeführt. Der Endwert von pH wurde mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode bestimmt.

In Tabelle 1 und Fig. 3 sind die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen mittels potentiometrischer Titration in 0,5 norm. Na_2SO_4 -Lösung, die mit H_2SO_4 angesäuert ist, angegeben. Zur Titration diente eine 0,185 norm. NaOH -Lösung in 0,5 norm. Na_2SO_4 .

In der Tabelle 2 sind die mittels Titration in Gegenwart des erwähnten Indikators erhaltenen Ergebnisse der Adsorptionsmessungen angegeben. Wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, stimmen die dabei erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen, welche durch potentiometrische Titration erhalten werden, befriedigend überein.

Tabelle 2

pH	Adsorption von Alkali in Millimolen pro 1 g Kohle
1,55	0,067
2,32	0,096
2,32	0,099
11,16	0,506
11,96	0,566
12,98	0,614
12,97	0,587
13,42	0,640

Tabelle 3*

pH	Adsorption von Alkali in Millimolen pro 1 g Kohle
1,58	0,050
2,30	0,096
2,89	0,118
3,42	0,145
5,44	0,195
10,20	0,446
12,78	0,588
13,52	0,675

* Diese Daten sowie die Daten der Tabelle 6 haben in unserem Laboratorium M. Liwschitz und N. Bach erhalten.

Tabelle 3 enthält frühere Daten³, bei welchen die Adsorption mittels Titration in Gegenwart eines Indikators bestimmt worden war.

Es muss bemerkt werden, dass die quantitative Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit denjenigen der Tabellen 1 und 3 zufällig ist, da in beiden Fällen verschiedene Kohleproben benutzt wurden. Offenbar wurde in beiden Fällen Kohle mit ungefähr demselben Abbrand benutzt.

Die Daten der Tabellen 1, 2 und 3 sind in Fig. 3 dargestellt, aus welcher ersichtlich ist, dass zwischen dem pH der Lösung und der Adsorption von Na^+ -Ionen eine lineare Abhängigkeit besteht, wie dies theoretisch zu erwarten war.

Analoge Messungen mittels potentiometrischer Titration wurden mit NaCl - und NaJ -Lösungen durchgeführt; die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 und in Fig. 3 dargestellt.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, stimmen die mit NaCl und NaJ für pH-Werte über 3 erhaltenen Resultate vollständig mit den Ergebnissen der Versuche mit Na_2SO_4 überein.

In NaCl-Lösungen mit höherem Säuregehalt wird eine unbedeutende Abweichung von der linearen Abhängigkeit zwischen der hydrolytischen Adsorption und dem pH der Lösung beobachtet. Diese Erscheinung ist besonders ausgesprochen bei NaJ-Lösungen.

Tabelle 4

Adsorption aus 0,5 norm.
NaCl-Lösung; pH-Wert der
Ausgangslösung: 1,81

pH	Adsorption in Millimolen pro 1 g
1,61	0,042
1,68	0,051
1,81	0,058
1,93	0,069
2,06	0,076
2,25	0,084
2,86	0,115
5,84	0,250

Tabelle 5

Adsorption aus 0,5 norm. NaJ-Lösung;
pH-Wert der Ausgangslösung: 1,78

pH	Adsorption in Millimolen pro 1 g
1,78	0,000
1,91	0,010
2,06	0,031
2,14	0,050
2,24	0,060
2,39	0,076
2,54	0,091
2,86	0,114
3,41	0,145
4,31	0,180
6,12	0,251

Der Unterschied des Adsorptionseffekts bei Na_2SO_4 , NaCl und NaJ im sauren Gebiet wird durch verschiedene spezifische Adsorbierbarkeit der Anionen auf der Kohlenoberfläche bedingt.

Die lineare Abhängigkeit zwischen der hydrolytischen Adsorption und dem pH der Lösung für pH-Werte über 3 gibt die Möglichkeit, für alle untersuchten Salze mittels Extrapolation einen solchen pH-Wert zu finden, bei welchem die hydrolytische Adsorption gleich Null ist, was der Nullladung der Oberfläche der platinieren Kohle entspricht. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Nullladung bei einem Potential von $-0,30$ V gegen die Kalomелеlektrode liegt.

Die lineare Abhängigkeit der Adsorption vom pH der Lösung zeigt, dass im Falle von platinierter Kohle ebenso wie im Falle von platinierter Platin wir es mit reiner hydrolytischer Adsorption zu

tun haben, wobei in einem grossen Intervall von pH die Kapazität der elektrischen Doppelschicht der Oberfläche konstant bleibt. Es ist ferner bemerkenswert, dass die Lage des Nullpunktes der elektrischen Ladung für platinisierte Kohle sich von derjenigen für platinisiertes Platin wesentlich unterscheidet. Der erstere liegt in Bezug auf die Kalomelektrode bei $\varphi = -0,30$ V, der zweite aber bei $\varphi = -0,03$ V⁵.

Der Nullpunkt der hydrolytischen Adsorption in KJ-Lösung liegt bei pH = 1,8, was gegen die Kalomelektrode einem Potential von $-0,38$ V entspricht. Die Verschiebung der Nullladung in Gegenwart von aktiven Ionen wird, wie schon oben erwähnt, durch ihre spezifische Adsorption auf der Kohlenoberfläche bedingt. Bei Adsorption wirkt das Anion anziehend auf das Kation, und es entsteht an der Grenze Kohle-Lösung ein Potentialsprung, der dieselbe Richtung hat, wie derjenige, welcher durch die negative Ladung der Elektrodenoberfläche bedingt wird. Bei stark negativem Potential der Oberfläche ist die Adsorption der Anionen gering und verschwindet praktisch bei pH unterhalb 3. Bei pH = 1,8 ist die Adsorption der J'-Ionen so gross, dass der gesamte Potentialsprung durch das adsorbierte NaJ bedingt wird.

Die beobachtete Erscheinung ist vollkommen analog der Verschiebung des Maximums der Elektrokapillarkurve bei kathodischer Polarisation von Quecksilber in Gegenwart aktiver Anionen. Im letzteren Falle entspricht das Maximum der Elektrokapillarkurve dem Nullwert der hydrolytischen Adsorption auf der Kohlenoberfläche. Es sei bemerkt, dass die Verschiebung des Maximums der Elektrokapillarkurve beim Übergang von Sulfaten zu Jodiden für Quecksilber 0,34 V beträgt, während für platinisierte Kohle die Verschiebung des Nullpunktes der hydrolytischen Adsorption bloss 0,08 V ausmacht. Dies spricht für eine schwächere Adsorbierbarkeit des Jodions an Kohle als an Quecksilber.

2. Adsorption der SO_4 -Ionen in Sauerstoffatmosphäre

Die Adsorptionsmessungen der SO_4^{2-} -Ionen an platinierter Kohle werden mittels Titration der Lösung vor und nach dem Schütteln mit Kohle (in Gegenwart von Luft) durchgeführt. Für die Versuche

verwandten wir 1 norm. Na_2SO_4 -Lösung, zu der bestimmte Mengen NaOH oder H_2SO_4 hinzugegeben wurden.

Tabelle 6 und Fig. 4 enthalten die Resultate dieser Messungen.

Im Gegensatz zu platinierter Kohle, die mit Wasserstoff gesättigt ist, zeigt die Abhängigkeit zwischen der hydrolytischen Adsorption und dem pH der Lösung

in diesem Falle einen linearen Charakter nur bei pH-Werten zwischen 2,5 und 8,8.

Bei pH unterhalb 2,5 wird ein starkes Ansteigen der Adsorption von Schwefelsäure beobachtet, welches offenbar durch das Auftreten einer spezifischen Adsorption von Sulfationen bei stark positivem Potential der Kohlenoberfläche bedingt wird.

Dieses Ansteigen der hydrolytischen Adsorption von SO_4^{--} -Ionen kann wahrscheinlich durch den folgenden Mechanismus erklärt werden: Bei Adsorption der SO_4^{--} -Ionen an Kohle und Anziehung der Kaliumionen muss der Potentialsprung an der Grenze Kohle-Lösung vermindert werden, weil das entstehende elektrische Feld entgegengesetzt gerichtet ist demjenigen, welches durch die Hydroxylionenbelegung gebildet wird. Damit der ursprüngliche Potentialwert erhalten bleibt, müssen folglich

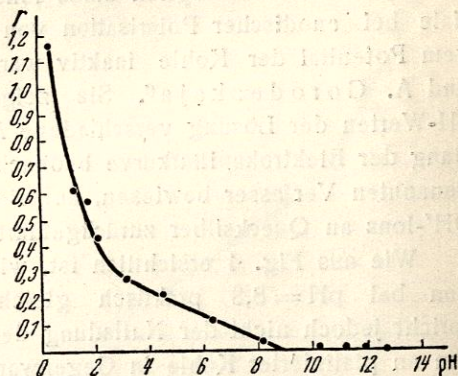


Fig. 4.

Tabelle 6

pH	Adsorption in Millimolen pro 1 g Kohle	pH	Adsorption in Millimolen pro 1 g Kohle
0,76	1,16	6,41	0,120
1,32	0,61	8,20	0,033
1,84	0,57	10,27	0,013
2,26	0,433	11,19	0,006
3,20	0,274	11,88	0,005
4,62	0,215	12,66	0,000

weiter OH' -Ionen auf der Oberfläche auftreten, welche durch Sulfationen ersetzt werden. Bei Sauerstoffbeladung der Kohle wird somit die spezifische Adsorption der Anionen auf die hydrolytische Adsorption einen Effekt ausüben, welcher entgegengesetzt ist demjenigen bei Wasserstoffbeladung.

Spezifische Adsorption eines Ions im Gebiete positiver Potentiale bei anodischer Polarisierung von Quecksilber, das bei negativem Potential der Kohle inaktiv war, beobachteten A. Frumkin und A. Gorodezkaja³. Sie zeigten, dass bei verschiedenen pH-Werten der Lösung verschiedene Abweichungen vom normalen Gang der Elektrokapillarkurve beobachtet werden, welche, wie die genannten Verfasser bewiesen, auf eine spezifische Adsorption des OH' -Ions an Quecksilber zurückgeführt werden können.

Wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, wird die hydrolytische Adsorption bei $\text{pH} = 8,8$ praktisch gleich Null. Dieser Punkt entspricht jedoch nicht der Nullladung der Kohle, da Potentialmessungen an platinierter Kohle in Gegenwart von Sauerstoff den Potentialwert $\varphi = +0,8$ — bei der Konzentration $\text{H}^+ = 1$ — gegen die Wasserstoffelektrode ergaben (um $0,4 \text{ V}$ negativer als die umkehrbare Sauerstoffelektrode). Die Nullladung der Kohle, welche gemäss den oben beschriebenen Messungen dem Wert $\varphi = -0,02 \text{ V}$ entspricht, muss folglich für die mit Sauerstoff beladene Kohle bei pH-Werten in der Nähe von 14 liegen.

Folglich kann das Verschwinden der hydrolytischen Adsorption bei $\text{pH} = 8,8$ nicht der Nullladung der Kohlenoberfläche zugeschrieben werden. Man muss annehmen, dass bei pH-Werten über 8,8 das Potential der Kohle nicht durch die Ionenbelegung bestimmt wird, sondern durch den an der Kohlenoberfläche adsorbierten Sauerstoff, welcher nicht imstande ist, mit den Anionen der Lösung Austauschadsorption zu geben⁶.

3. Adsorption von Na' -Ionen an Kohle, die vorher in Sauerstoff auf 300°C erhitzt wurde

Es ist bekannt, dass Kohle bei 400° bedeutende Mengen Sauerstoff adsorbiert, welcher saure Gruppen an der Kohlenober-

⁶ Diese Frage wird zur Zeit in unserem Laboratorium untersucht.

fläche bildet, wobei die Kohle die Fähigkeit erlangt, unabhängig von der Gasbeladung und der Atmosphäre, in welcher sie sich befindet, Kationen aus der Lösung zu adsorbieren⁷.

Für die entsprechenden Versuche benutzten wir Zuckerkohle, die bis zum Abbrand von etwa 40% aktiviert und dann bei 400° im Luftstrom oxydiert wurde.

Wie in einer früheren Arbeit⁸ gezeigt wurde, verliert solche Kohle die Fähigkeit, starke Säuren aus verdünnten Lösungen zu adsorbieren, während die Adsorption von Alkali beträchtliche Werte erreicht.

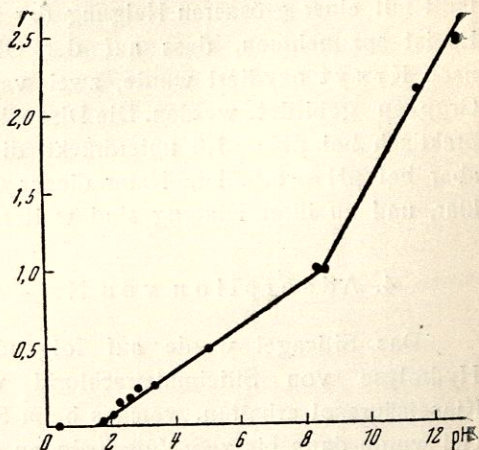


Fig. 5.

Die Adsorptionsmessungen wurden wie oben ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 7 und Fig. 5 dargestellt.

Tabelle 7*

pH	Adsorption von Ionen in Millimolen pro 1 g Kohle	pH	Adsorption von Ionen in Millimolen pro 1 g Kohle
0,42	0,000	3,46	0,258
1,83	0,029	5,00	0,490
2,04	0,072	8,38	1,006
2,26	0,149	8,60	0,994
2,64	0,185	11,50	2,14
2,90	0,237	12,65	2,43
3,40	0,260	12,66	2,45

* Diese Daten hat in unserem Laboratorium E. P o s erhalten.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, bleibt bei pH-Werten zwischen 1,8 und 8,5 die lineare Abhängigkeit zwischen der hydrolytischen

⁷ H. Kr u y t u. G. d e K a d t, Koll. Z., 47, 44 (1929).

⁸ B. B r u n s, M. M a x i m o w a u. E. P o s, Koll. Z., 63, 285 (1933).

Adsorption und dem pH der Lösung erhalten. Bei pH über 8,5 beobachtet man einen Knick der Geraden, nach welchem das Anwachsen der Adsorption von Na^+ -Ionen offenbar auch linear verläuft mit einer grösseren Neigung der Geraden gegen die pH-Achse. Es ist anzunehmen, dass auf der Oberfläche der Kohle, welche nach Kruyt oxydiert wurde, zwei verschiedene Arten von sauren Gruppen gebildet werden. Die Dissoziation der ersten Gruppe wird praktisch bei $\text{pH} = 1,8$ unterdrückt, diejenige der zweiten Gruppe aber bei $\text{pH} = 8,5$. Die Natur dieser Oxyde ist zur Zeit noch nicht klar, und zu ihrer Klärung sind weitere Forschungen nötig.

4. Adsorption von Na^+ -Ionen an Silicagel

Das Silicagel wurde auf folgende Weise dargestellt: Durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid wurde zuerst ein 5%-iges Kieselsäuresol erhalten, welches beim Stehen ein Gel lieferte. Dieses Gel wurde dann bis zum Verschwinden der Reaktion auf Chlorion gewaschen. Sodann wurde das Gel zuerst bei 100°C und dann schliesslich bei 250°C getrocknet. Nach dem Trocknen entwickelt das Gel beim Eintauchen in Wasser noch ziemlich bedeutende Mengen von HCl , was ein nochmaliges Waschen des Gels bis zum Verschwinden der Reaktion auf Chlorion benötigte. Die Adsorptionsmessungen der Na^+ -Ionen in Abhängigkeit vom pH der Lösung wurden analog wie in den oben beschriebenen Messungen durch Titration in Gegenwart von Indikatoren ausgeführt.

Tabelle 8*

pH	Adsorption von Na^+ -Ionen in Millimolen pro 1 g Silicagel	pH	Adsorption von Na^+ -Ionen in Millimolen pro 1 g Silicagel
1,65	— 0,020	4,80	0,020
1,40	— 0,021	8,47	0,322
1,92	+ 0,001	8,54	0,947
3,92	0,003	9,80	1,67
3,84	0,003	9,92	1,89

* Diese Daten hat in unserem Laboratorium W. Salipajew in seiner Diplomarbeit erhalten.

Die Resultate der Messungen sind in der Tabelle 8 und Fig. 6 angegeben.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass bei pH-Werten zwischen 1,6 und 8,0 die hydrolytische Adsorption sehr gering ist.

Eine merkliche Adsorption beginnt bei $\text{pH} = 8$, und dieselbe steigt bei weiterem Anwachsen des pH-Wertes praktisch linear an. Die Adsorption, welche bei pH unterhalb 8 beobachtet wird, ist zweifellos durch Verunreinigung mit Chlorwasserstoff bedingt, wel-

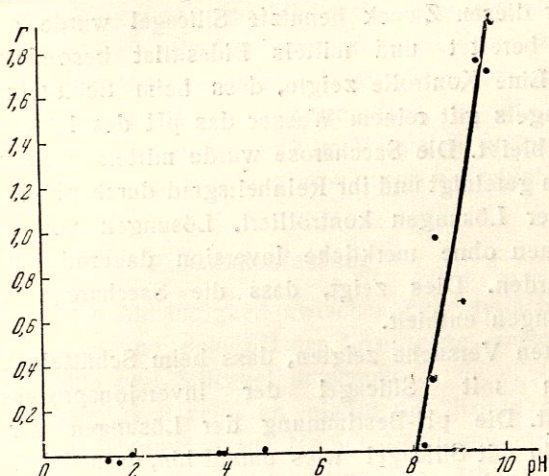


Fig. 6.

cher an Silicagel hartnäckig zurückgehalten wird. Wie Z. Berestnewa und V. Kargin⁹ zeigten, erhält man bei sorgfältiger Reinigung von Kieselsäuresolen durch dauernde Elektrodialyse auch keine merkliche hydrolytische Adsorption bei pH unterhalb 8. Offenbar liegt die Nullladung für kolloidale Kieselsäure bei $\text{pH} = 8$.

5. Versuche über die Inversion von Saccharose an Silicagel¹⁰

Wie in einer früheren Arbeit¹¹ gezeigt wurde, vermögen Wasserstoffionen, die sich in der Belegung der Doppelschicht von plati-

⁹ Z. Berestnewa u. V. Kargin, Acta Physicochimica URSS, 4, 675 (1936).

¹⁰ Die die Inversion betreffenden Versuche sind in unserem Laboratorium von dem Diplomanten Mchatorjan ausgeführt worden.

¹¹ B. Bruns u. M. Wanjan, Z. physik. Chem., (A) 151, 97 (1930).

niertes Kohle befinden, die Inversion von Saccharose zu beschleunigen. Analoge Beobachtungen wurden von Wiegner und Palmann¹² gemacht, welche eine Beschleunigung der Inversion von Saccharose in Gegenwart von Permutit fanden, was sie durch die Anwesenheit von aktiven Wasserstoffionen auf der Permutitoberfläche erklärten.

Wir versuchten bei dieser Reaktion Silicagel als Katalysator zu verwenden.

Das für diesen Zweck benutzte Silicagel wurde aus Siliciumtetrachlorid bereitet und mittels Bidestillat besonders sorgfältig gewaschen. Eine Kontrolle zeigte, dass beim Schütteln des gereinigten Silicagels mit reinem Wasser das pH des letzteren praktisch unverändert bleibt. Die Saccharose wurde mittels mehrmaliger Umkristallisation gereinigt und ihr Reinheitsgrad durch pH-Bestimmungen entsprechender Lösungen kontrolliert. Lösungen von solcher Saccharose können ohne merkliche Inversion dauernd auf 70–80° C erwärmt werden. Dies zeigt, dass die Saccharose keine sauren Verunreinigungen enthielt.

Die ersten Versuche zeigten, dass beim Schütteln von Saccharoselösungen mit Silicagel der Inversionsprozess ziemlich rasch verläuft. Die pH-Bestimmung der Lösungen vor und nach dem Schütteln mit Silicagel wies darauf hin, dass dabei eine bedeutende Ansäuerung der Lösung stattgefunden hat. Die weiteren Untersuchungen zeigten, dass die Ansäuerung der Saccharoselösung durch Oxydation von irgendwelchen Verunreinigungen¹³ durch Luft-sauerstoff bedingt wird. Erhitzt man die Saccharoselösung mit Silicagel in einer Wasserstoffatmosphäre, so findet praktisch keine Inversion statt, oder sie verläuft ebenso langsam wie in Abwesenheit von Silicagel. Die Oberfläche des Silicagels katalysiert folglich die Bildung von sauren Verbindungen, welche ihrerseits als Katalysatoren für die Inversion der Saccharose wirken. Die Oberfläche des Silicagels übt aber keinen merklichen katalytischen Einfluss auf die Saccharoseinversion aus. Berücksichtigt man die Abhängigkeit zwischen der Adsorption von Kationen an Silicagel und dem pH der Lösung, so wird das Ausbleiben des Inversionsvermögens der Sili-

¹² Wiegner u. Palmann, Verh. d. 11 Komm. der Internat. Bodenkundl. Ges., 13, 92 (1929).

¹³ Am wahrscheinlichsten — Glukose.

cageloberfläche verständlich. In der Nähe des Neutralpunktes bleibt die hydrolytische Adsorption praktisch aus, und es treten folglich keine aktiven Wasserstoffionen auf. Bei platinierter Kohle, die mit Wasserstoff gesättigt ist, findet jedoch in der Nähe des Neutralpunktes eine beträchtliche hydrolytische Adsorption statt, was auf die Anwesenheit von Wasserstoffionen hinweist, welche, wie wir zeigten, imstande sind, die Inversion der Saccharose hervorzurufen.

Es ist von Interesse, die hydrolytische Adsorption an Permutiten, auf welchen Wiegner und Palmann die Inversion entdeckten, zu untersuchen. Falls die Inversion an Permutit unabhängig von irgendwelchen Nebenprozessen, wie z. B. die von uns an Silicagel beobachteten, verläuft, so ist zu erwarten, dass der Nullpunkt der hydrolytischen Adsorption an Permutit im Vergleich zu demjenigen an Silicagel wesentlich in der Richtung zum sauren Gebiete hin verschoben ist.

Zusammenfassung

1. Es wurde die Abhängigkeit zwischen hydrolytischer Adsorption von Elektrolyten und dem pH der Lösung an verschiedenartig vorbehandelter Kohle und Silicagel untersucht.

2. Diese Abhängigkeit zeigt an platinierter Kohle in Wasserstoffatmosphäre bei Adsorption aus Na_2SO_4 -Lösungen einen linearen Charakter. Bei $\text{pH} = 0,42$ ist die hydrolytische Adsorption gleich Null, was der Nullladung der Kohle entspricht.

3. In Gegenwart von oberflächenaktiven Anionen (Cl' und J') wird bei pH unterhalb 2,5 eine Abweichung vom linearen Charakter beobachtet, welche besonders scharf im Fall von J' -Ionen auftritt und durch eine spezifische Adsorption der J' -Ionen an Kohle bedingt wird.

4. Die Abhängigkeit der Adsorption des SO_4'' -Ions an platinierter Kohle in Sauerstoffatmosphäre vom pH der Lösung zeigt einen linearen Gang nur bei pH-Werten zwischen 2,5 und 8,8. Bei geringeren pH-Werten wird eine scharfe Abweichung vom linearen Gang beobachtet, welche offenbar durch eine spezifische Adsorption von SO_4'' -Ionen bedingt wird. Bei pH über 8,8 verschwindet praktisch die hydrolytische Adsorption, und es ist anzunehmen, dass in diesem Gebiet das Potential der Oberfläche nicht durch die Ionenbelegung bedingt wird.

5. An mit Sauerstoff bei 400° vorbehandelter Kohle weist die Abhängigkeit der hydrolytischen Adsorption vom pH der Lösung auf das Auftreten von zwei Arten von Oberflächenoxyden hin.

6. An Silicagel wird praktisch keine Adsorption von Kationen bei pH unterhalb 8 beobachtet; bei pH über 8 wurde ein starkes Anwachsen der Adsorption bei Zunahme des pH gefunden.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Hilfe bei der Diskussion der Ergebnisse sind wir Prof. A. Frumkin zu Dank verpflichtet.

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

Eingegangen am
29. September 1937.