

# DIE EIGENSCHAFTEN DER DOPPELSCHICHT UND DIE AUSTAUSCHADSORPTION VON IONEN AN NICHTMETAL- LISCHEN OBERFLÄCHEN.

*Von B. P. Nikolski.*

(Eingegangen am 2. März 1933.)

## I.

Die Fragen über Struktur und Eigenschaften der Ionen-doppelschicht an der Grenze zwischen fester Phase und Lösung sind mit den in praktischer und theoretischer Hinsicht wichtigen Erforschungen der Ionenaustauschadsorption eng verbunden, da eine Theorie der letzteren nur auf der Grundlage bestimmter Vorstellungen über die Natur der Doppelschicht sich entwickeln kann.

Unter „Austauschadsorption“ werden wir jede Zunahme der Konzentration der Ionen der gegebenen Art in der Lösung in Gegenwart der Trennungsfläche zwischen fester Phase (Adsorbent) und Lösung verstehen, welche von einer äquivalenten Abnahme der Konzentration von Ionen anderer Art (doch desselben Vorzeichens) an derselben Oberfläche begleitet wird. Nach Stern,<sup>1</sup> dessen Vorstellungen über die Doppelschicht wir hier verwerten werden, kann man die adsorbierten Ionen je nach der Art, wie sie an der Oberfläche gebunden sind, in zwei Gruppen einteilen. Ein Teil der adsorbierten Ionen kann mit der adsorbierenden Oberfläche in erster Linie durch spezifisch chemische Kräfte, durch Dipolwirkung und Polarisierung („chemische“ oder „spezifische“ Adsorption) verbunden sein. Hierbei ist eine Polarisierung sowohl der zu adsorbierenden Ionen, als auch der Oberflächenmoleküle oder Ionen des Adsorbenten möglich. Im ersten Falle hängt die Grösse der Kräfte, welche die Ionen mit der Oberfläche verbinden und die durch die Grösse des Adsorp-

---

<sup>1</sup> O. Stern, ZS. Elektroch. 30, 508, 1924.

tionspotentials<sup>1</sup> charakterisiert werden, von der Polarisierbarkeit des zu adsorbierenden Ions ab. Deshalb werden diese Kräfte im allgemeinen bei der Adsorption von Anionen grösser sein. Im zweiten Fall hängt das Adsorptionspotential von der Polarisierung der Ionen oder Moleküle ab, welche sich an der Oberfläche des Adsorbenten befinden; es wird umso grösser sein, je näher das polarisierende Ion an die Oberfläche herankommen kann und je grösser die Ladung (Wertigkeit) dieses Ions ist. Dieser Fall wird die grösste Bedeutung haben bei der Adsorption von Kationen.

Ein anderer Teil der adsorbierten Ionen wird in der Nähe der Oberfläche durch Coulombsche Anziehungskräfte von Seiten der an der Oberfläche befindlichen und die innere Belegung der elektrischen Doppelschicht bildenden Ladungen festgehalten. Nach Stern bedingt die Existenz des Adsorptionspotentials die Bildung des monomolekularen (Helmholtzschen) Anteils der äusseren Belegung der Doppelschicht; der andere Teil der Ionen, durch Coulombsche Kräfte festgehalten, bildet den diffusen Anteil der äusseren Belegung (Gouy und Chapman). An der Austauschadsorption können die Ionen der äusseren Belegung der Doppelschicht sowohl der einen, wie auch der anderen Art teilnehmen.

Beschäftigen wir uns vor allem mit dem Falle von negativ geladenen Oberflächen. An solchen Oberflächen wird eine Austauschadsorption von Kationen, welche die äussere Belegung bilden, stattfinden. Unter den zu adsorbierenden Kationen nehmen eine besondere Stellung die Wasserstoffionen und die drei- und mehrwertigen Ionen ( $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ) ein. Das Wasserstoffion muss infolge seiner winzigen Grösse eine aussergewöhnliche polarisierende Wirkung besitzen. Deshalb ist zu erwarten, dass in vielen Fällen die Adsorptionsenergie der Wasserstoffionen so gross wird, dass es die Hydratationsenergie übertreffen wird. Hierbei kann sich augenscheinlich das adsorbierte Wasserstoffion leicht dehydratisieren und sich mit dem negativen Ion an der Oberfläche der Adsor-

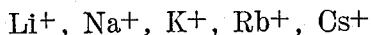
---

<sup>1</sup> Hier ist das Adsorptionspotential im Sinne von Stern gemeint.

benten unter Bildung von neutralen Säuremolekülen verbinden.<sup>1</sup>

Also kann die Adsorption von Wasserstoffionen zu einer bedeutenden Verringerung der Zahl der freien Ladungen an der Oberfläche führen. Jedoch behält dieser adsorbierte Wasserstoff die Fähigkeit an der Austauschadsorption teilzunehmen, d. h. sich durch andere Kationen „verdrängen“ zu lassen. Eine derartige Adsorption von Wasserstoffionen kann an einigen Adsorbenten in beträchtlichem Umfange sogar bei so kleinen Gleichgewichtskonzentrationen stattfinden, wie sie in neutralen oder sogar alkalischen Lösungen vorhanden sind. Solche Erscheinungen kommen z. B. bei der Adsorption an der Oberfläche der Bodenteilchen, verschiedener Silikate (Tone, Permutite) und einer Reihe anderer Substanzen vor. Wenn wir Bodenarten und Schlämme vor uns haben, spielen die Rolle der adsorbierenden Körper Silikate (Tone), mehr oder weniger komplizierte organische Säuren (Humussäuren), teilweise auch Sesquioxyde.

Die Ionen der Alkalimetalle, und teilweise auch der Erdalkalimetalle besitzen scheinbar keine merkbare spezifische Adsorbierbarkeit an den genannten Adsorbenten. Deshalb ist ihre Adsorptionsenergie nicht gross, infolgedessen kann auch die Dehydratisierung bei ihnen nicht in einigermassen beträchtlichem Umfange vor sich gehen. Dieser Schluss stimmt vollkommen überein mit den Angaben von Wiegner<sup>2</sup> und seiner Schüler, die festgestellt haben, dass die Fähigkeit der Alkalimetalle adsorbiert zu werden (austauschweise) in der Reihenfolge:



vom Lithium zum Cäsium ansteigt, d. h. in derselben Reihenfolge wie die Hydratation der Ionen kleiner wird und wahr-

<sup>1</sup> Möglicherweise ist diese Bildung von schwach dissoziierenden Molekülen eine der Ursachen des besonderen Verhaltens des Wasserstoffs im Vergleich mit der Alkalimetallreihe (siehe weiter unten).

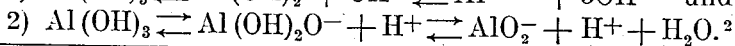
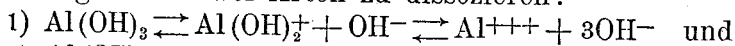
<sup>2</sup> G. Wiegner, Zsigmondy Festschrift, Ergänzungsband zur Koll. ZS. 36, 341, 1925; Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène, 22, 327, 1931. H. J e n n y, Kolloidchemische Beihefte 23, 428, 1927; G. Wiegner und K. M ü l l e r, Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, A 14, 321, 1929.

scheinlich die Radien im hydratisierten Zustande abnehmen. Hieraus folgert Wiegner, dass die Fähigkeit dieser Ionen adsorbiert zu werden nur durch die Entfernung, auf welche sie sich in hydratisiertem Zustande zur Oberfläche nähern können, bestimmt wird.

Es ist klar, dass bei gleichzeitiger Adsorption von Wasserstoff- und Alkalimetallionen an den erwähnten Oberflächen die Konkurrenzbedingungen im Kampf für einen Platz an der Oberfläche für das Wasserstoffion bedeutend günstiger sein werden. Deshalb werden aus Lösungen mit einer nur halbwegs beträchtlichen Konzentration der Wasserstoffionen die Alkalimetallionen nur in ganz unbedeutender Masse adsorbiert. Sind aber die Mengen der adsorbierten Alkali- und Wasserstoffionen von einer und derselben Größenordnung, so ist die Gleichgewichtskonzentration der Wasserstoffionen in der Lösung unvergleichlich geringer, (z. B.  $10^6$  mal) als die der Alkalimetallionen. Die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration wird die Adsorption der Ionen der Alkalimetalle und anderer begünstigen. Dadurch kann in beträchtlicher Masse (allerdings nicht ganz) jene bekannte Tatsache erklärt werden, dass die Fähigkeit der Bodenarten, verschiedene Kationen zu adsorbieren (z. B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ) mit der Erhöhung des pH der Lösung ganz erheblich zunimmt.

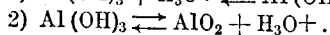
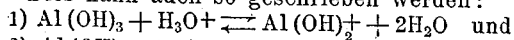
Jetzt wenden wir uns zu dem Fall, in welchem der Adsorbent eine Substanz von amphoterem Charakter ist, z. B. Aluminiumhydroxyd. In diesem Falle wechselt die Ladung der Oberfläche ihr Vorzeichen bei der Zunahme des pH, und zwar von positiv zu negativ. Ein derartiges Schema der Vorgänge, die sich an solchen ampholytoiden Oberflächen abspielen, ist sehr wahrscheinlich.<sup>1</sup>

Die Oberflächenmoleküle des Aluminiumhydroxyds haben die Fähigkeit in zwei Arten zu dissoziieren:



<sup>1</sup> B. P. Nikolski u. W. I. Paramonowa, ZS. f. phys. Chem. A 159, 47, 1932, Journ. Fisitsch. Chimii (russisch) 2, 687, 1931.

<sup>2</sup> Dies kann auch so geschrieben werden:



Die Dissoziation nach Schema 1 ist also mit einer Verringerung, nach Schema 2 mit einem Anwachsen der Wasserstoffionenkonzentration verbunden.

Es ist evident, dass bei geringeren Werten von  $pH$  der im Gleichgewicht mit dem Adsorbenten befindlichen Lösung die Bedingungen für eine Dissoziation nach Schema 1 günstig sein werden und die Dissoziation der zweiten Art unterdrückt wird. Deshalb wird sich die Oberfläche im Durchschnitt positiv aufladen. Wenn dagegen die Lösung einen hohen  $pH$ -Wert besitzt, so werden die Bedingungen für Dissoziation die entgegengesetzten sein und die Oberfläche wird sich im Mittel negativ laden. Bei irgendeinem dazwischen liegenden Werte des Wasserstoffexponenten werden Bedingungen geschaffen, die gleich günstig sein werden für Dissoziation beider Arten, und wir erhalten den isoelektrischen Punkt der ampholytoiden Oberfläche. Die heute noch nicht genügend geklärte Frage über die Gründe des Einflusses anderer Ionen auf die Lage des isoelektrischen Punktes, werden wir hier nicht erörtern. Auf diese Weise wird eine Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration von einer Vergrößerung der negativen Ladung und einer Verringerung der positiven Ladung der Oberfläche begleitet. Gleichzeitig wird selbstverständlich die Adsorption der Kationen erhöht, und die Adsorption der Anionen sinkt.

Eine derartige Adsorption von Kationen, begleitet von einem Austritt von Wasserstoffionen aus der Oberfläche, oder eine Adsorption von Anionen, welche von einem Austritt von Hydroxylionen begleitet wird, muss als Austauschadsorption betrachtet werden. Die am Aufbau der (undissoziierten) Moleküle der Oberfläche teilnehmenden Wasserstoff- und Hydroxylionen können wir aber als adsorbierte Ionen, welche ein grosses Adsorptionspotential besitzen, ansehen. Das Verhalten der Wasserstoffionen in diesem Falle ist vollkommen analog ihrem Verhalten bei der Adsorption an Silikatoberflächen.

Die Erhöhung der Adsorption der Kationen an ampholytoiden Oberflächen bei Zunahme des  $pH$ -Wertes der im Gleichgewicht befindlichen Lösung ist eine zweite der ersten voll-

kommen analoge Ursache der oben erwähnten Erscheinung, dass die Kationen bei der Erhöhung des  $pH$  von den Bodenarten stärker adsorbiert werden, da in den Böden Sesquioxyde ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) immer in grösseren oder geringeren Mengen vorhanden sind.

Es muss bemerkt werden, dass eine solche allmählich zunehmende Verdrängung der Wasserstoffionen in dem Masse, wie der  $pH$ -Wert der Gleichgewichtslösung ansteigt, bei der Austauschadsorption selbstverständlich nicht in allen Fällen stattfindet. Diese Erscheinung weist allem Anschein nach darauf hin, dass an den betrachteten Oberflächen (Bodenarten, Kaolinarten, Aluminiumhydroxyd) die Wasserstoffionen an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschiedene Adsorptionspotentiale besitzen. Im Falle von Arsentrisulfid-Oberflächen<sup>1</sup> und einer Reihe anderer Substanzen spielen sich die Erscheinungen einfacher ab. Hier können die adsorbierten Wasserstoffionen durch Austauschadsorption vollkommen verdrängt werden; z. B. durch die Ionen des Barium sogar bei mässigerhöhter Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung.

Das hier angeführte Schema der Umladungsphänomene der Aluminiumhydroxydoberfläche kann fast ohne Änderung bei der Umladung aller Ampholytoide (z. B. Eiweisse) verwendet werden. Dasselbe Schema kann auch für den Fall verallgemeinert werden, dass Oberflächen umgeladen werden, welche aus Stoffen, wie  $AgJ$ ,  $BaSO_4$ ,  $CaCO_3$  u. a. m. bestehen; nur dass in diesen Fällen die Rolle des Wasserstoffions die Ionen  $Ag^+$ ,  $Ba^{++}$ ,  $Ca^{++}$  und die der Hydroxylionen die Ionen  $J^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $CO_3^{--}$  spielen werden. Eine energische Adsorption der Wasserstoffionen selbst kann hier kaum erwartet werden, da die entsprechenden Säuren mehr oder weniger leicht dissoziieren und in Wasser löslich sind. Deshalb geht hier die Umladung der Oberflächen nicht bei der Veränderung der Wasserstoff- oder Hydroxylionenkonzentration vor sich, son-

<sup>1</sup> A. Rabinowitsch, Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide, ZS. phys. Chemie, 116, 97, 1925; siehe auch andere Arbeiten dieser Serie; Literatur z. B. ZS. phys. Chemie A 154, 255, 1931 oder Journal Fisitsch. Chimii (russisch) 2, 662, 1931.

dern bei der entsprechenden Änderung der Konzentration der spezifisch stark adsorbierbaren Ionen  $\text{Ag}^+$  und  $\text{J}^-$  oder  $\text{Ba}^{++}$  und  $\text{SO}_4^{--}$  usw. Die Rolle des Ionenproduktes des Wassers  $K_w$  übernehmen hier die Löslichkeitsprodukte.

Mehrwertige Ionen haben, ähnlich dem Wasserstoffion, wahrscheinlich auch die Fähigkeit spezifisch adsorbiert zu werden. Aber ausserdem besitzt die Adsorption solcher Ionen noch einige Eigentümlichkeiten. Gerade diese Ionen bilden leicht Oxydhydrate, sogar bei saurer Reaktion der Lösung (z. B. kann  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bei  $\text{pH} = 2,5$  entstehen;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bei  $\text{pH} = 4,5$ ). Deshalb kann an einer Oberfläche, welche derartige Ionen, z. B.  $\text{Al}^{+++}$ , adsorbiert hält, Aluminiumhydroxyd entstehen. In Abhängigkeit davon, in welchem Masse die adsorbierende Oberfläche durch letzteres bedeckt wird, werden sich die Eigenschaften des Adsorbenten mehr oder weniger den Eigenschaften des Aluminiumoxydhydrates nähern, die schon oben auseinandergesetzt wurden. So wird speziell die Adsorptionsfähigkeit hinsichtlich der Kationen bei mässigsaurer Reaktion in diesem Falle bedeutend erniedrigt, und nach Behandlung der Oberfläche z. B. mit einer Lösung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , welches das Aluminiumoxydhydrat löst und es auf diese Art von der Oberfläche entfernt, nimmt die Fähigkeit, Kationen zu adsorbieren, zu. Die erhöhte Austauschadsorption der Kationen durch die Bodenarten nach einer Behandlung mit Oxydhydraten der Erdalkalimetalle erklärt sich wahrscheinlich in bedeutendem Masse durch die Entfernung des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  von der adsorbierenden Oberfläche.

Die adsorbierende Oberfläche, die durch Aluminiumoxydhydrat bedeckt ist, erwirbt auch die ampholytoiden Eigenschaften des letzteren, d. h. erhält die Fähigkeit sich bei Änderung der Wasserstoffionenkonzentration umzuladen. Dies ist eine der möglichen Erklärungen der Umladung von negativen Oberflächen durch mehrwertige Kationen. Eine andere Erklärung dieser Erscheinung besteht darin, dass man bei diesen Ionen die Existenz eines bedeutenden Adsorptionspotentials annimmt, worüber oben gesprochen wurde (überäquivalente Adsorption).

## II.

Wenden wir uns jetzt zur Frage über die Grösse der Oberflächenladung und des mittleren Abstandes zwischen den benachbarten Ladungen. Die entsprechenden Berechnungen werden gewöhnlich durchgeführt,<sup>1</sup> indem man sich die Doppelschicht als einen Kondensator vorstellt. Im Falle einer Kugelfläche kann für einen solchen Kondensator geschrieben werden:

$$e = \frac{D\rho^2\epsilon}{\delta},$$

wo  $e$  die Ladung des Kondensators,  $\rho$  den Radius der Kugel,  $D$  die Dielektrizitätskonstante,  $\delta$  den Abstand zwischen den Belegungen des Kondensators und  $\epsilon$  das elektrokinetische Potential bezeichnen. Da die Oberfläche  $S = 4\pi\rho^2$  ist, so folgt.

$$\frac{e}{S} = \frac{D\epsilon}{4\pi\delta}.$$

Wenn, wie gewöhnlich,  $D = 80$  angenommen wird,  $\epsilon = 0,07/300$  CGSE und  $\delta = 5\mu\mu = 5 \cdot 10^{-7}$  cm, so ist

$$e/S \approx 3000 \text{ CGSE/cm}^2$$

oder  $6,3 \cdot 10^{12}$  Elementarladungen auf  $1 \text{ cm}^2$ . Also beträgt die lineare Dichte der Ladungen  $\sqrt{6,3 \cdot 10^{12}} = 2,5 \cdot 10^6$  Ladungen pro cm. Daraus folgt, dass der mittlere Abstand zwischen den Nachbarladungen  $1/2,5 \cdot 10^{-6} = 4 \cdot 10^{-7}$  cm oder  $4\mu\mu$  beträgt. Auf diese Weise sehen wir, dass die nach dem gezeigten Vorgang berechneten Abstände zwischen den Ladungen an der Oberfläche nah an die Werte der Abstände der beiden Belegungen des Kondensators herankommen und diese wahrscheinlich noch übertreffen. Aber bei solchen Bedingungen ist die oben für den Kondensator benutzte Formel nicht richtig. Deshalb müssen derartige Berechnungen, die auf der Theorie des einfachen Kondensators fussen, als illusorisch angesehen und verworfen werden.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Siehe z. B. G. Wiegner, Zsigmondy Festschrift (loc. cit.), auch folgt Zsigmondy, Kolloidchemie, und andere Bücher über Kolloidchemie.

<sup>2</sup> Es muss bemerkt werden, dass die bei der Berechnung für  $D$  und  $E$  angenommenen Werte die möglichst günstigen waren für die Verwendung der Theorie des Kondensators.



In der Aufklärung des Baues und der Eigenschaften der Doppelschicht ist eine Erscheinung von grosser Bedeutung, sie ist unter dem Namen, Wiegner-Effekt<sup>1</sup> bekannt und mit den Eigenschaften der Ionen in der Doppelschicht eng verbunden. Das Wesen dieser Erscheinung besteht aus folgendem: wenn man (durch Ultrafiltration oder Zentrifugieren) das Ultrafiltrat aus dem dispersen System ausscheidet, so beobachtet man, dass die Aktivität der Wasserstoffionen im Ultrafiltrat ( $h_0$ ), allgemein gesprochen, nicht gleich ist der Aktivität im ursprünglichen System ( $h$ ). Hierbei zeigt sich folgendes: wenn die disperse Phase aus negativ geladenen Teilchen bestand, dann war gewöhnlich (aber nicht immer)  $h > h_0$ ; bestand sie aus positiven, so war meistens  $h < h_0$ . Die Aktivität der Wasserstoffionen wurde in den Versuchen von Wiegner und Pallmann mit Hilfe von Wasserstoff- oder Chinhydronelektroden oder auch inversometrisch gemessen. Der wesentliche Inhalt des Wiegner-Effekts besteht in der Konstatierung der Ungleichheit:

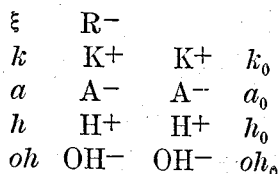
$$h \neq h_0.$$

Wiegner und Pallmann erklären diese Ungleichheit dadurch, dass auf die Elektrode, mit deren Hilfe die Aktivität der Wasserstoffionen gemessen wird, nicht nur die  $H^+$ -Ionen der Intermizellarflüssigkeit einwirken, sondern auch die Ionen, welche sich in der äusseren diffusen Belegung und sogar in der inneren Belegung der Doppelschicht an den Teilchen der dispersen Phase befinden. Jedoch scheint es äusserst interessant zu sein, an die Erklärung dieser Tatsachen vom thermodynamischen Standpunkt aus heranzugehen. Zu diesem Zweck betrachten wir das Gleichgewicht, das sich auf dem Ultrafilter bei der Herstellung des Ultrafiltrats einstellt. Das [Ultrafilter ist eine Membrane, welche für die Teilchen der dispersen Phase undurchlässig ist, und an wel-

---

<sup>1</sup> G. Wiegner, Koll. ZS. 51, 49, 1930; G. Wiegner und Pallmann, ZS. f. Pflanzenernährung, Düng. A 16, 1, 1930; Verh. d. 11. Komm. d. Internat. Bodenkund. Ges. Budapest, B 92, 1929; H. Pallmann, Kolloidchem. Beihefte, 30, 334, 1930; Behrens, Koll. ZS. 52, 61, 1930.

cher im allgemeinen ein Donnan'sches Gleichgewicht folgender Art existieren muss:



Hier ist  $R^-$  das Anion (Teilchen), das durch die Membrane nicht hindurchdringen kann,  $\xi$  seine (äquivalente) Konzentration,  $K^+$  und  $H^+$  ein in der Lösung und in der äusseren Schicht der Doppelschicht anwesendes beliebiges (einwertiges) Kation und das Wasserstoffion,  $A^-$  und  $OH^-$  irgendein in der Lösung vorhandenes Anion und das Hydroxylion;  $k$ ,  $h$ ,  $a$ ,  $oh$  bezeichnen die Konzentrationen der entsprechenden Ionen in dem dispersen System und  $k_0$ ,  $h_0$ ,  $a_0$ ,  $oh_0$  im Ultrafiltrat. Dadurch, dass die Ionen  $R^-$  nicht durch die Membrane diffundieren können, stellt sich zwischen den Lösungen an beiden Seiten der Membrane eine Potentialdifferenz  $\pi$  ein, welche gleich ist der Differenz der chemischen Potentiale jeder Ionenart, dividiert durch die Faradaysche Zahl

$$\pi = \frac{\Delta\mu_k}{F} = \frac{\Delta\mu_a}{F},$$

wo  $\mu_k$  und  $\mu_a$  die chemischen Potentiale der Kationen und Anionen sind. Wenn wir in erster Annäherung annehmen, dass das Verhältnis der Ionenaktivitäten gleich dem Verhältnis ihrer Konzentrationen sei, so können wir schreiben:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \left( \frac{c}{c_0} \right),$$

wo  $c$  und  $c_0$  die Konzentrationen der gegebenen Ionenart links und rechts von der Membrane bezeichnen. Hieraus können leicht die bekannten Donnan'schen Gleichgewichtsbedingungen hergeleitet werden.

$$k \cdot a = k_0 \cdot a_0; \quad h \cdot a = h_0 \cdot a_0 \quad \text{und} \quad k \cdot oh = k_0 \cdot oh_0.$$

Aus diesen Gleichungen kann mit Hilfe der Bedingung der Elektroneutralität:

$$\xi + oh + a = h + k, \quad oh_0 + a_0 = h_0 + k_0$$

und der Beziehung  $h \cdot oh = K_w$  unschwer gezeigt werden, dass

$$\left(\frac{h}{h_0}\right)^2 = 1 + \frac{\xi}{a + oh}$$

Da  $\xi$ ,  $a$  und  $oh$  positive Grössen sind, so ist augenscheinlich

$$h > h_0 \text{ und folglich } k > k_0, a < a_0 \text{ und } oh < oh_0,$$

d. h. die Konzentration aller Kationen wird im Ultrafiltrate geringer und die der Anionen grösser sein, als im dispersen System. Auf diese Weise führt die Thermodynamik zu dem Schlusse, dass der Wiegner-Effekt existieren muss und dass in der Ungleichheit  $h \neq h_0$   $h > h_0$  sein soll, wenn die disperse Phase negativ geladen ist. Im Falle, wenn letztere positiv geladen ist, so wechselt natürlich die Ungleichheit ihr Vorzeichen und  $h < h_0$ .

Die gleiche Überlegung kann auch dann angewendet werden, wenn die in Gleichgewicht mit der dispersen Phase befindliche Lösung durch Zentrifugieren getrennt wird; denn auch hier können die Ionen  $R^-$  nicht frei diffundieren, ebenso, als ob eine Membrane vorhanden wäre, und dies verursacht die gleiche Verteilung der Ionen zwischen der Suspension und der überstehenden Lösung. Die Aufgabe der Membrane, eine freie gleichmässige Verteilung der Ionen  $R^-$  zu verhindern, erfüllt hier die Zentrifugalkraft.

Diese hier erörterte thermodynamische Theorie erklärt einen grossen Teil der Versuche von Wiegner und Pallmann. Sie erklärt insbesondere die Abnahme der Grösse des Effektes, wenn man dem dispersen System neutrale Salze (NaCl) zusetzt. Tatsächlich, nimmt in der letzten Gleichung dadurch die Grösse  $a$  zu und folglich verkleinert sich das Verhältnis  $h/h_0$ .

Wie schon oben erwähnt wurde, fanden die genannten Autoren, dass in einigen Fällen bei negativer Ladung der dispersen Phase  $h < h_0$  und  $h > h_0$  bei positiver. Diese Angaben stehen offenbar im Widerspruch mit der thermodynamischen Theorie und deshalb sind weitere sorgfältige Untersuchungen erforderlich, umso mehr Wiegner bei seiner Erklärung an Hand eines Modells gezwungen ist, anzunehmen, dass die Ionen der inneren Schicht auf die Elektrode einwirken; dies kann man sich aber schwer vorstellen. Dabei

darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass eine potentiometrische Untersuchung des Wiegner-Effekts ganz beträchtliche Schwierigkeiten methodischen Charakters dadurch bietet, dass die Diffusionspotentiale, welche hier hohe Werte erreichen können, schwer eliminiert zu werden vermögen. Ausserdem sind hier die Ionenkonzentrationen sehr gering, so dass infolgedessen die Lösungen hinsichtlich aller dieser Ionen äusserst schwach puffern.

Die Erscheinungen der Austauschadsorption erlauben auch einige Schlüsse über die Grösse der primären Teilchen des Adsorbenten (die obere Grenze) zu bestimmen und hinsichtlich der Grösse der adsorbierenden Oberfläche zu ziehen. Als Beispiele wollen wir solche Berechnungen für frischgefälltes Aluminiumhydroxyd und Kaolin durchführen.

1. Aluminiumhydroxyd. Das aus einer konzentrierten  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung gefällte Aluminiumhydroxyd enthält bis zu 15% adsorbiertes Sulfation (im Verhältnis zur im Aluminiumsulfat enthaltenden Menge).<sup>1</sup> Folglich ist die Zahl der Aluminiumatome, welche mit den Sulfationen verbunden ist, 7mal geringer als ihre Gesamtzahl, wenn man voraussetzt, dass bei der Adsorption 2 Aluminiumatome 3 Sulfationen binden. Daraus folgt, dass an der Oberfläche der Aluminiumhydroxydteilchen wenigstens  $\frac{1}{7}$  aller  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Moleküle sich befinden. Nimmt man die Teilchen als kugelförmig an, so gilt:

$$\frac{\text{Volum}}{\text{Oberfläche}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2} = \frac{r}{3} = 7,$$

wo  $r$  der Teilchenradius in Durchmessern der Aluminiumhydroxydmoleküle gemessen ist. Auf diese Weise  $r_{\text{max}} = 21$  Moleküldurchmesser von Aluminiumhydroxyd. Wenn wir für den Durchmesser des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  Moleküls  $\delta = 5\text{\AA}$  annehmen, so ist die obere Grenze des Durchmessers der primären Aluminiumhydroxydteilchen

$$d_{\text{max}} = 210\text{\AA}.$$

Das Teilchenvolum ist  $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \cdot 21^3 \cong 40\,000$  Molekularvolumina, d. h. ein Teilchen enthält ca. 40 000 Moleküle.

<sup>1</sup> B. Nikolski und V. Paramonowa, ZS. f. phys. Chem. A 159, 47, 1932; Journal Fisitsch. Chim. (russisch) 2, 687, 1931.

2. Kaolin mit grosser Adsorptionsfähigkeit (Gluchover).<sup>1</sup> Die maximale Adsorption beträgt ca. 1 Million Kationen pro Gramm.

Wenn wir annehmen, dass das Molekulargewicht des Kaolins = 260 ist, so kann behauptet werden, dass ein Äquivalent Kation annähernd von 4 Molen Kaolin adsorbiert wird. Wenn jedes Äquivalent der adsorbierten Kationen mit einem Grammolekül der Oberflächenmoleküle verbunden ist, so ist das Verhältnis der an der Oberfläche befindlichen Kaolinmoleküle zu ihrer Gesamtzahl wenigstens 1:4, d. h.

$$\frac{r}{3} = 4$$

oder

$$r_{\max} = 12 \text{ Moleküldurchmesser.}$$

Wenn wir wieder  $\delta = 5\text{\AA}$  annehmen, so erhalten wir:

$$d_{\max} = 120\text{\AA}.$$

Hieraus wird als obere Grenze für das Primärteilchenvolum  $\frac{4}{3}\pi r^3 \cong 7000$  Molekularvolumina erhalten, d. h. ein Primärteilchen des Kaolins enthält maximal 7000 Moleküle.

Als minimalen Wert für die adsorbierende Oberfläche eines Gramm Kaolin bekommen wir aus diesen Werten (bei  $\delta = 5\text{\AA}$ ):

$$10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{23} (5 \cdot 10^{-8})^2 = 150 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 = 150 \text{ m}^2.$$

Trotz der vielen vereinfachenden Voraussetzungen, die als Grundlage für diese Berechnungen dienen, sind die für die Grenzwerte der Teilchengrösse und der Grösse der adsorbierenden Oberfläche erhaltenen Zahlen in den beiden oben behandelten Fällen nicht nur nicht sinnlos, sondern sie scheinen recht wahrscheinlich zu sein.

Es ist von Interesse zu bemerken, dass die gewöhnliche mechanische Analyse im Falle des Kaolins unvergleichlich höhere Werte für die Teilchengrösse liefert. Also besitzen diese Teilchen eine bedeutende innere Dispersität und stellen sekundäre Aggregate dar, welche aus einer grossen Anzahl von primären Teilchen bestehen.

<sup>1</sup> Vergl. Wiegner, Zsigmondy-Festschrift, loc. cit.

## III.

Obzwar die quantitative Untersuchung der Austauschadsorptionserscheinungen der Ionen auf eine mehr als 80-jährige Geschichte<sup>1</sup> zurückblickt, und die Zahl der experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet sehr gross ist, gibt es nichtsdestoweniger bis heute fast keine quantitative Theorie dieser Erscheinungen. Wiegner und Jenny<sup>2</sup> versuchten eine etwas modifizierte Freundlich'sche Adsorptionsisotherme bei der Austauschadsorption von Kationen am Permutit zu verwenden. Es wurde von ihnen gezeigt, dass bei ihren Versuchsbedingungen die Austauschadsorption der Kationen nicht von den absoluten Konzentrationen der konkurrierenden Ionen in der Lösung abhängig ist, sondern nur von ihrem Verhältnis.<sup>3</sup>

Die von ihnen benutzte Gleichung kann in der Form geschrieben werden:

$$y_1 = k \cdot \gamma_{12}^p,$$

wo  $y_1$  die Menge des ersten adsorbierten Ions ist,  $p$  und  $k$  sind Konstanten und  $\gamma_{12}$  das Verhältnis der Konzentrationen des ersten und zweiten Ions in der Lösung ist, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Vageler<sup>4</sup> gab im Jahre 1928 eine andere empirische Gleichung für die Ionenadsorption (im Boden):

$$y_1 = \frac{xT}{x + qT},$$

wo  $x$  die Kationenmenge bezeichnet, die von der Gewichtseinheit des Adsorbenten adsorbiert wurde,  $x$  der gesamte Anfangsgehalt des Kations in der Lösung (bei gegebener Konzentration des letzteren),  $T$  die maximale Adsorption ist und  $q$  eine Konstante.

<sup>1</sup> Als die ersten bedeutenden Arbeiten auf diesem Gebiete können die in den Jahren 1850 - 1854 ausgeführten Arbeiten von Way betrachtet werden.

<sup>2</sup> Jenny, Kolloidchem. Beih. 23, 443, 1927; Wiegner und Jenny, Koll. ZS. 42, 268, 1927.

<sup>3</sup> Wiegner und Müller, ZS. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenk. A 14, 321, 1929.

<sup>4</sup> Zitiert nach Vageler: Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens. (Berlin, Verl. Julius Springer, 1932, Seite 53).

Diese Gleichung ist der von Pauli und Valkó<sup>1</sup> aufgestellten Gleichung „des Massenwirkungsgesetzes idealer Reaktionen an Kolloid-Oberflächen“ nah verwandt; sie stimmt dem Aussehen nach mit der Gleichung von Vageler überein, aber  $x$  bezeichnet die Gleichgewichtskonzentration der Ionen in der Lösung.

Die Gleichung Vagelers, worauf Wiegner und Müller<sup>2</sup> hingewiesen, hat den Nachteil, dass sie die Unabhängigkeit der Adsorption von der absoluten Grösse der Konzentration bei konstant bleibendem Verhältnis der Konzentrationen der beiden zu adsorbierenden Ionen nicht berücksichtigt.

Jedoch ist es möglich, theoretisch eine Gleichung für die Austauschadsorptionsisotherme abzuleiten, indem man von einer statistischen Betrachtung des Gleichgewichts bei der Austauschadsorption ausgeht. Diese Ableitung, welche an anderem Orte gegeben werden soll, beruht auf folgender Voraussetzung:

Es wird angenommen, dass fast alle adsorbierten Ionen in der an der Oberfläche liegenden monomolekularen Schicht konzentriert sind, was augenscheinlich bei nicht sehr kleinen Gleichgewichtskonzentrationen der Lösung der Fall sein wird.

Die so abgeleitete Gleichung sieht folgendermassen aus:

$$y_1 = \frac{k_{12} \cdot z \cdot \gamma_{12}}{1 + k_{12} \cdot \gamma_{12}} = \frac{z}{k_{21} \cdot \gamma_{21} + 1}; \quad \gamma_{21} = \frac{1}{\gamma_{12}}; \quad k_{21} = \frac{1}{k_{12}}.$$

Hier haben  $y_1$  und  $\gamma_{12}$  die Bedeutung, wie oben,  $z$  maximale Adsorption (Adsorptionskapazität);  $k_{12}$  eine Konstante, wobei

$$k_{12} = e^{-\frac{\Phi_1 + F\varphi_1 - \Phi_2 - F\varphi_2}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

wo  $\Phi$  das spezifische Adsorptionspotential des Ions bezeichnet,  $\varphi$  elektrisches Potential in der monomolekularen Schicht der adsorbierten Ionen,  $F$  die Faradaysche Zahl; die Indizes 1 und 2 bezeichnen die erste, resp. die zweite Ionenart.  $\Delta E$  ist die Differenz der Adsorption beider Ionen. Diese

<sup>1</sup> Pauli und Valkó, Elektrochemie der Kolloide, Wien, Verl. Julius Springer, 1928, Seite 112 u. w. — Diese Gleichung ist mit der Adsorptionsisotherme Langmuirs identisch.

<sup>2</sup> Loc. cit.

Gleichung ist der Form nach identisch mit der Adsorptionsisotherme von Langmuir, nur wird statt der Konzentration (Dampfdruck) das Verhältnis der Konzentrationen  $\gamma_{12}$  der konkurrierenden Ionen eingesetzt. Aus dieser Gleichung folgt, dass bei nicht sehr kleinen absoluten Werten der Konzentrationen die Adsorption tatsächlich nur vom Verhältnis  $\gamma$  der Konzentrationen abhängig sein muss. Ausserdem kann hieraus folgender Schluss gezogen werden. Bei sehr grossen Werten von  $\gamma_{12}$ , kann geschrieben werden:

$$y_1 = z,$$

bei sehr kleinen Werten von  $\gamma_{12}$

$$y_1 = k_{12} \cdot z \cdot \gamma_{12}.$$

Es ist klar, dass bei dazwischen liegenden Werten von  $\gamma_{12}$  in engen Grenzen auch Wiegners' Gleichung

$$y_1 = k' \cdot \gamma_{12}^{1/2}$$

anwendbar sein wird.

Leningrad.