

Diss. Nr. **5916**

ZUR ADSORPTION VON KATIONEN AN  
DIE METALLOXID- WASSER- GRENZFLÄCHE.  
DIE ADSORPTION VON ROBUSTEN KOBALTKOMPLEXEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N  
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

F E L I X D A L A N G

Dipl. Chem. ETH

geboren am 8. April 1947

von Liestal (Kt. Baselland)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Stumm, Referent

Prof. Dr. G. Anderegg, Korreferent

1977

## ABSTRACT

While hydrolyzable metal ions show a remarkable tendency to adsorb specifically at metal oxide surfaces, the inert complexes of cobalt,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{+2}$ , and  $\text{Coen}_3^{+3}$  adsorb only due to the coulombic attraction. They are not able to adsorb at a positively charged surface, or to shift the alkalimetric titration curve of the surface hydroxyl groups. There occurs no charge reversal by super-equivalent adsorption at negative surfaces. Nevertheless, there is an ion exchange reaction between the cobalt complex ions and the protons at the surface.

Based on the electrical double layer, a theoretical model of the adsorption of such complex ions at a metal oxide surface was established. The solid part of the double layer consists of the protonated or deprotonated surface hydroxyl groups, and obeys surface acid-base equilibriums. The diffuse part is structured according to a slightly modified Gouy-Chapman-model.

From the composition of the liquid phase, we can now calculate the structure of the double layer, especially the surface charge and the surface potential. It is shown, that the Nernst law may not be valid for solid surfaces.

A method is outlined to determine the maximum exchange capacity of a surface by measuring the adsorption of  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ -ions.

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Das hydrolysierbare  $\text{Pb}^{+2}$  und das unhydrolysierbare  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$  zeigen einen prinzipiellen Unterschied in ihrem Adsorptionsverhalten an  $\gamma$ -Aluminiumoxid: Die hydrolysierbaren Ionen adsorbieren trotz der elektrostatischen Abstossung an eine positiv geladene Aluminiumoxidoberfläche, wobei sie Protonen freisetzen. Die nicht hydrolysierbaren Kationen dagegen, adsorbieren nur an negativ geladenen Oberflächen. Das  $\text{Pb}^{+2}$  vermag den Ladungsnullpunkt des Aluminiumoxids ganz wesentlich zu verschieben, was auf eine starke spezifische Adsorption hindeutet, während die Kobaltkomplexionen den Ladungsnullpunkt nicht beeinflussen, was beweist, dass sie nicht spezifisch, sondern nur elektrostatisch adsorbiert werden.

Dasselbe Verhalten zeigt sich auch an der Silica-Oberfläche: Die negative Oberflächenladung lässt sich nicht durch überäquivalente Adsorption von  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ -,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{+2}$ - oder  $\text{Coen}_3^{+3}$ -Ionen in eine positive umwandeln. Die elektrophoretische Mobilität der Silica-Partikel nimmt zwar mit zunehmender Adsorption gleichmässig ab, jedoch wird der Wert Null auch bei grossen Komplexkonzentrationen in der flüssigen Phase nicht erreicht. Auch das ist ein Hinweis auf rein elektrostatische Adsorption.

Erstaunlicherweise aber findet, trotz dem ausschliesslich elektrostatischen Charakter der Adsorption, an der Oberfläche ein Ionenaustausch zwischen Protonen und Komplexionen statt. In Modellrechnungen wurde dieser Sachverhalt jedoch quantitativ bestätigt: Das entwickelte Modell geht dabei von einer elektrischen Doppelschicht mit einem festen und einem diffusen Teil aus. Die Ladung des festen Teils wird ausschliesslich durch die protonierten oder deprotonierten Oberflächenhydroxylgruppen gebildet. Diese Protonierung und Deprotonierung sollen einfachen Säure-Base-Gleichgewichten folgen, welche aber durch das Oberflächenpotential beeinflusst werden. Der diffuse Teil baut sich gemäss der, etwas modifizierten, Gouy-Chapman-Theorie auf und enthält alle im System vorhandenen Ionen. Die diffuse Ladung ist dabei entgegengesetzt gleich der kompakten Ladung.

Aufgrund dieser Annahmen lässt sich aus der Zusammensetzung der flüssigen Phase die gesamte Struktur der Oberfläche berechnen, insbesondere die Oberflächenladung und das Oberflächenpotential. Die diskrete Struktur der Ladung muss allerdings weitgehend vernachlässigt werden. Es zeigt sich, dass das Oberflächenpotential auch von nicht spezifisch adsorbierenden Ionen beeinflusst wird, und dass insbesondere das Nernst'sche Gesetz für das Potential einer Festkörperoberfläche nicht gelten muss.

Infolge ihrer hohen Ladung, verbunden mit der Unfähigkeit, eine spezifische Adsorptionsbindung einzugehen, können  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ -Ionen die feste Oberflächenladung gerade kompensieren. Darauf wird eine Methode zur Bestimmung der maximalen Austauschkapazität begründet.