

248 54
Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche
gasförmig | flüssig.

IV. Teil. Adsorption und Lagerung der Moleküle einiger
Benzolderivate.

Von

A. Frumkin, A. Donde und R. Kulvaskaya.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 26.)

Der Mechanismus, welcher die Orientierung einer aliphatischen Verbindung mit gesättigter Kohlenstoffkette und endständiger polarer Gruppe auf einer Wasseroberfläche regelt, kann auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials als weitgehend geklärt angesehen werden¹⁾. Während die Kohlenstoffkette auf der Oberfläche flach liegt, solange dazu genügend Platz vorhanden ist, um sich bei der Sättigung der Oberfläche allmählich aufzurichten, werden die Atome der polaren Gruppe immer in das Wasserinnere hineingezogen, so dass die Orientierung der *O—C*- bzw. *N—C*-Bindung in allen Stadien des Adsorptionsvorganges mehr oder weniger vollständig ist. Wenn auch die mit dieser Orientierung eng verbundene positive Aufladung des Außenraumes der adsorbierten Menge nicht genau proportional ist, so schwankt das Verhältnis der Aufladung zur adsorbierten Menge doch nicht in allzu weiten Grenzen. Der Zweck dieser Arbeit war es, zu untersuchen, in welchem Masse sich diese Verhältnisse ändern, wenn man von aliphatischen zu den einfachsten aromatischen Verbindungen übergeht. Die verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten eines substituierten Benzolmoleküls je nach der Lage und Art der Substituenten, sind von Harkins und seinen Mitarbeitern²⁾, zuletzt an Hand von Oberflächenspannungsmessungen an wässrigen Lösungen verschiedener Oxybenzole diskutiert worden. Wie wir sehen werden, bestätigen die Ergebnisse unserer Messungen zum Teil die Ansichten

¹⁾ Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 503 (1925); II. Teil, **111**, 206 (1924).

²⁾ Harkins und Grafton, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1329 (1925); Harkins, Davies und Clark, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 541 (1917).

von Harkins, wenn auch die gleichzeitige Verwendung der elektrischen und der kapillaren Methoden uns zu dem Schlusse führt, dass die Vorgänge in der Oberflächenschicht in vielen Fällen kompliziert sind, als man es sich auf Grund von Oberflächenspannungsmessungen allein vorstellen könnte.

Die Messungen der P. D. Luft | Lösung wurden mit der im ersten Teile¹⁾ dieser Arbeit besprochenen Apparatur ausgeführt, die abfolgendermassen abgeändert wurde. Die Niveaudifferenz zwischen der Kapillarspitze und der Flüssigkeit im Behälter wurde bis zu 140 cm vergrössert und der mit dem isolierten Quadrantenpaare des Elektrometers verbundene Teil der Apparatur mit Zuleitungsdrähten elektrisch statisch mittels eines zur Erde abgeleiteten Drahtkäfigs geschützt. Die zu untersuchende Lösung befand sich immer in dem zur Erde abgeleiteten Behälter, während der isolierte Behälter mit einer 0.01 norm. *KCl*-Lösung gefüllt wurde. Die Ausschläge des Elektrometers wurden durch Einschalten einer bekannten EMK zwischen Erde und dem mit der untersuchten Lösung gefüllten Gefässe kompensiert; bei einer solchen Anordnung müssen die Resultate auch in dem Falle richtig bleiben, wenn die Tropfelektrode den Änderungen des Potentials in umgebenden Raume nicht auf 100% folgt, was übrigens, wie Kontrollversuche mit Anlegung einer bekannten P. D. gezeigt haben, bei zweckmässiger Wahl der Kapillarspitze (siehe I. Teil) mit einer nahezu grossen Genauigkeit zutrifft²⁾. Das Anbringen des Drahtnetzes macht die Ausschläge des Elektrometers von äusseren Störungen ziemlich unabhängig, vergrössert aber sehr die Kapazität des ganzen Systems, so dass die endgültige Einstellung des Elektrometers erst nach mehreren Minuten erfolgt und dementsprechend viel grössere Flüssigkeitsmengen verwendet werden müssen. — Die Oberflächenspannungsmessungen wurden nach der Steighöhenmethode im Thermostaten bei 25° ausgeführt. Die Ablesungen erfolgten mittels eines Kathetometers; bei der Umrechnung auf absolute Einheiten bedienten wir uns des Volkmannschen Wertes für Wasser bei 25° 71.81 Dyn/cm.

Im folgenden bezeichnen wir mit c die Konzentration der aktiven Substanz in Molen pro Liter, mit ϵ die P. D. Luft | Lösung auf die P. D. Luft | Wasser bezogen (in Millivolt), mit Δ die durch die Gegenwart der aktiven Substanz verursachte Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers γ_0 und mit Γ die adsorbierte Menge in Molen

pro Quadratcentimeter. Wo das Gegenteil nicht besonders hervorzuheben ist, wurden die ϵ , c -Kurven in Gegenwart von 0.01 norm. *KCl*, die Δ , c -Kurven dagegen einfach mit wässrigen Lösungen der aktiven Substanz aufgenommen. Die untersuchten Substanzen waren beste Präparate von Kahlbaum, vor dem Gebrauche wurden sie destilliert, wenn nötig unter vermindertem Drucke) bzw. umkristallisiert. Das Toluidin wurde ausserdem durch Fraktionierung des Oxalates gereinigt, was übrigens ohne Einfluss auf die Resultate der Messungen war. Die mit einem * bezeichneten Versuche sind mit einer etwas vereinfachten Apparatur ausgeführt und weniger genau. Zunächst wurde ein Versuch gemacht, Benzol selbst zu untersuchen. Eine mit Benzol gesättigte 0.01 norm. *KCl*-Lösung zeigte eine positive Aufladung bis zu $\epsilon = 10$. Das Resultat war aber wegen der grossen Flüchtigkeit des Benzols unsicher.

Phenole, Alkohole.

Phenol C_6H_5OH . Die Δ , c -Kurve von wässrigen Phenollösungen wurde von Harkins und Grafton¹⁾ nach der Tropfengewichtsmethode durchgemessen; aus den erhaltenen Daten berechneten Harkins und Grafton nach der Formel von Gibbs die entsprechenden Γ -Werte. In den konzentrierteren Lösungen wurde dabei Γ gleich $4.54 \cdot 10^{-10}$ befunden. Goard und Rideal²⁾ unterwarfen die Rechnungsmethode von Harkins und Grafton einer Kritik. Von dem Befunde ausgehend, dass Phenol in konzentrierteren wässrigen Lösungen merklich assoziiert ist³⁾ beanstandeten sie den Gebrauch der Gibbsschen Gleichung in ihrer einfachsten Form; nach Anbringen einer diesbezüglichen Korrektur fanden sie einen maximalen Γ -Wert gleich $6.92 \cdot 10^{-10}$, was einer viel dichteren Packung entspricht. Wenn auch die Rechnungsmethode von Goard und Rideal durchaus nicht ganz sicher ist, so muss man prinzipiell ihnen doch Recht geben; wir werden in einer späteren Abhandlung zeigen, dass man bei den Messungen der Grenzflächenspannungen zwischen Kresollösungen und Quecksilber auch bei Benutzung der Gibbsschen Gleichung in ihrer einfachsten Form, was wegen der geringen Konzentration dieser Lösungen wohl gestattet ist, zu Γ -Werten kommt, die dem Werte von Goard und

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Journ. Chem. Soc. **127**, 1863 (1825).

³⁾ Peddle und Turner, Journ. Chem. Soc. **99**, 691 (1911). Die neueren Untersuchungen über den Molekularzustand des gelösten Phenols von K. Endo, C. B. I., 3383 (1926) waren uns leider im Original nicht zugänglich.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 34 (1924).

²⁾ Im Durchschnitt werden etwa 98% der Änderung des Potentials im umgebenden Raume von dem mit der Tropfelektrode verbundenen Elektrometer registriert.

Rideal nahe liegen. Hier wollen wir aber der Einfachheit halber von den Γ -Werten von Harkins und Grafton Gebrauch machen; ein Übergang zu den Werten von Goard und Rideal würde keine wesentliche Veränderung unserer Schlüsse mit sich führen. In der Tabelle 1 sind die von uns an Phenollösungen gemessenen ε -Werte mit den entsprechenden Γ -Werten zusammengestellt. Die in Klammern genommenen ε -Werte sind an einer 0.01 norm. HCl (statt 0.01 norm. KCl) enthaltenden Lösung beobachtet worden.

Tabelle 1.

c	ε	$10^{10} \Gamma$	$10^{-10} \frac{\varepsilon}{\Gamma}$
0.016	0 (0)	0.7	0
0.031	1 (1)	2.0	0.5
0.062	12 (18)	2.7	4
0.125	34 (43)	4.0	8
0.25	44 (52)	4.5	10
0.50	43 (51)	4.5	10

Wie ersichtlich, fällt bei Verminderung der Γ -Werte das Verhältnis $\varepsilon : \Gamma$ rasch ab bis zu den Werten, die von Null nicht zu unterscheiden sind, aber auch bei höheren Γ -Werten sind die Aufladungen im Vergleich mit denen an wässrigen Lösungen der aliphatischen Alkohole beobachteten¹⁾ sehr gering.

Nimmt man an, wie es aus der klassischen Benzolformel folgt, dass die O - und C -Atome des Phenolmoleküls in einer Fläche liegen, so kommen für dieses Molekül zwei extreme Lagerungsmöglichkeiten

¹⁾ II. Teil, S. 195. Die dort angeführten Daten beziehen sich durchwegs auf primäre Alkohole. Um auch einen tertiären Alkohol zum Vergleiche heranzuziehen, wurde die ε, c -Kurve des Dimethyläthylkarbinols durchgemessen, die sich aber von den Kurven der primären Alkohole als nicht wesentlich verschieden erwies:

c	ε	c	ε
0.0004	5	0.0235	210
0.0007	10	0.047	257
0.0015	23	0.094	287
0.0029	45	0.188	307
0.0059	87	0.375	319
0.0118	146	0.75	327

Das aus diesen Zahlen unter Heranziehung der Oberflächenspannungsdaten von Traube, Lieb. Ann. 265, 45 (1891) berechnete $\varepsilon : \Gamma$ -Verhältnis zeigte einen nur mässigen Gang von 57 bis 83.

in Betracht: 1. Ring und polare Gruppe können flach auf der Oberfläche liegen; 2. die Ringebeine kann zur Wasseroberfläche senkrecht orientiert sein. Die zweite Möglichkeit, die eine viel kompaktere Lagerung ergibt, entspricht durchaus den Verhältnissen in konzentrierteren Lösungen der aliphatischen Verbindungen, die erste findet nach dem was wir früher über die Orientierung der polaren Bindung gesagt haben, bei den aliphatischen Verbindungen kein vollständiges Analogon. Wie wir weiter unten zeigen werden, begünstigen alle Faktoren, welche die Lagerung kompakter machen, die positive Aufladung; der Abfall des Verhältnisses $\varepsilon : \Gamma$ bei fallendem Γ deutet also auf eine mit zunehmender Verdünnung immer flacher werdende Lagerung der Phenolmoleküle.

p -Kresol 1.4 $C_6H_4(OH)CH_3$.

Tabelle 2.

c	Δ beob.	Δ ber.	$10^{10} \Gamma$	ε	$10^{-10} \frac{\varepsilon}{\Gamma}$
0.0006	—	—	0.05	0	0
0.0012	—	—	0.11	1	9
0.0023	—	—	0.23	5	22
0.003	0.72	0.79	0.34	—	—
0.0047	—	—	0.58	14	24
0.005	1.25	1.37	0.60	—	—
0.0094	2.79	2.82	1.52	53	35
0.0187	7.62	7.27	3.97	155	39
0.0375	15.22	15.32	5.13	224	44
0.075	24.42	24.55	5.52	258	47
0.10	28.58	28.52	5.60	—	—
0.15	34.25	34.20	5.68	269	47

Die Werte Δ ber. und Γ sind nach dem Gleichungssystem

$$\frac{\Delta}{A} = -\log(1-x) - a''x^2$$

$$Bc = \frac{x}{1-x} 10^{-2 a' x}$$

berechnet worden¹⁾, indem $A = 33.3$, $a'' = 0.6$ und $B = 17.35$ gesetzt wurde; wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung zwischen berechnet und beobachtet eine recht gute, die für die gesättigten Fettsäuren abgeleitete Adsorptionsgleichung kann also auch hier Verwendung finden. Der Vergleich der numerischen Werte der Konstanten des p -Kresols

¹⁾ Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie 116, 474 (1925), dort auch die Bedeutung der Grösse x .

mit denen bei den aliphatischen Verbindungen beobachtet ist sehr lehrreich. Die Konstante B , die in erster Linie von der Adsorptionsarbeit W abhängt ($B = \frac{M}{1000d} e^{\frac{W}{RT}}$, wo M das Molekulargewicht und d die Dichte der adsorbierten Substanz bezeichnen), würde im Falle einer gesättigten Verbindung mit sieben C -Atomen einen etwa 400 betragenden Wert haben; um einen B -Wert gleich 17.35, wie er beim p -Kresol beobachtet wird, zu erhalten, müsste man bis zu einer Verbindung mit nur 4 C -Atomen heruntergehen. Die Adsorbierbarkeit

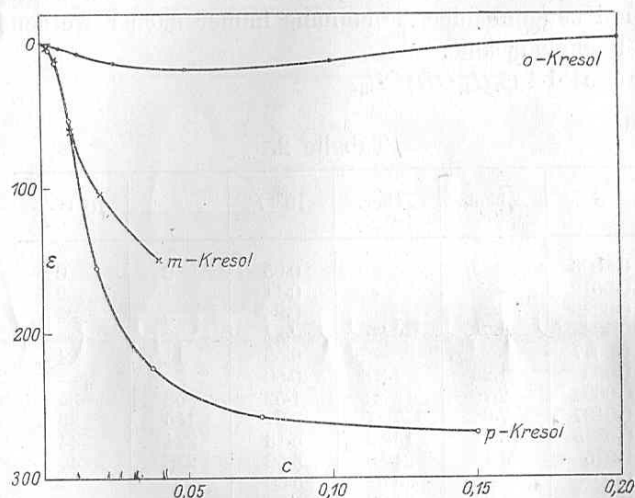


Fig. 1.

wird also beim Übergang von aliphatischen zu aromatischen Verbindungen mit gleicher Zahl von C -Atomen stark herabgesetzt. Dagegen finden wir für die Konstante a'' den Wert 0.6, wie er in der gesättigten Reihe erst bei der Caprylsäure (C_8) beobachtet wird. Die Konstante a'' trägt der gegenseitigen Anziehung der adsorbierten Moleküle Rechnung, diese wird also bei dem genannten Übergange nicht vermindert, sondern sogar vergrößert. Der grössere Wert der Konstante a'' steht wohl mit dem erhöhten Assoziationsvermögen der aromatischen Verbindungen in wässrigen Lösungen, den Peddle und Turner konstatiert haben, in engster Beziehung. Die Δ, c -Kurve des p -Kresols besitzt dem hohen a'' -Werte entsprechend ebenso wie die Kurven der höheren Fettsäuren einen Wendepunkt; dieser liegt aber

wegen der Kleinheit der Grösse B bei viel grösseren Konzentrationen als es bei den höheren Fettsäuren der Fall ist. Eine Reihe anderer aromatischer Verbindungen verhält sich dem p -Kresol in diesem Sinne vollkommen analog.

Die beim p -Kresol beobachteten positiven Aufladungen sind viel grösser als beim Phenol, bleiben aber doch hinter denjenigen, welche bei den aliphatischen Alkoholen beobachtet wurden, merklich zurück. Bei steigender Verdünnung fällt die Grösse $\epsilon : \Gamma$, ähnlich wie beim Phenol, stark ab.

o -Kresol 1.2 $C_6H_4(OH)CH_3$.

Tabelle 3.

c	Δ beob.	Δ ber.	$10^{10} \Gamma$	ϵ	$10^{-10} \frac{\epsilon}{T}$
0.003	0.70	0.64	0.29	0	—
0.005	1.11	1.16	0.50	—	—
0.0062	—	—	0.62	3	5
0.0094	2.30	2.33	1.05	—	—
0.0125	—	—	1.53	7	5
0.015	4.00	4.00	1.91	—	—
0.0187	5.33	5.22	2.48	—	—
0.025	—	—	3.10	14	5
0.0375	10.91	10.75	3.82	—	—
0.05	—	—	4.06	19	5
0.075	17.68	17.86	4.34	—	—
0.10	—	—	4.40	13	3
0.15	25.50	25.56	4.57	—	—
0.20	—	—	4.64	—3	—0.6

Die Berechnung der Δ - und Γ -Werte erfolgte wie beim p -Kresol, indem $A = 27.3$, $a'' = 0.47$ und $B = 18.7$ gesetzt wurden. Aus dem Vergleiche dieser Grössen mit denjenigen die für p -Kresol angeführt wurden, folgt, dass die Adsorptionsarbeiten in beiden Fällen fast identisch sind (3070 cal. für o -Kresol und 3020 für p -Kresol). Dagegen ist die maximale Menge Γ_{∞} die pro cm^2 Platz findet ($\Gamma_{\infty} = \frac{A}{RT} \log_{10} e$) im Falle des o -Kresols viel kleiner als im Falle des p -Kresols: $4.78 \cdot 10^{-10}$ gegen $5.83 \cdot 10^{-10}$). Die Packung der Moleküle des p -Kresols ist also

¹⁾ Was die Konstanten a'' anbelangt, so ist folgendes zu beachten: a'' ist gleich $\log_{10} e \frac{a \Gamma_{\infty}}{RT}$, wo die Grösse a dieselbe Bedeutung für die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht wie in der van der Waalschen Gleichung hat. Der Unterschied zwischen den Grössen a'' für die isomeren Kresole lässt sich also auf den Unterschied zwischen den Grössen Γ_{∞} zurückführen, die Grössen a sind nahezu gleich.

eine viel dichtere als die des *o*-Kresols, wie es nach den Ausführungen von Harkins auch zu erwarten war, da die Einführung einer hydrophoben CH_3 -Gruppe in para-Stellung die Orientierung des Moleküls durch die hydrophile OH -Gruppe unterstützen muss, während die Einführung einer CH_3 -Gruppe in ortho-Stellung einen entgegengesetzten Einfluss ausüben wird.

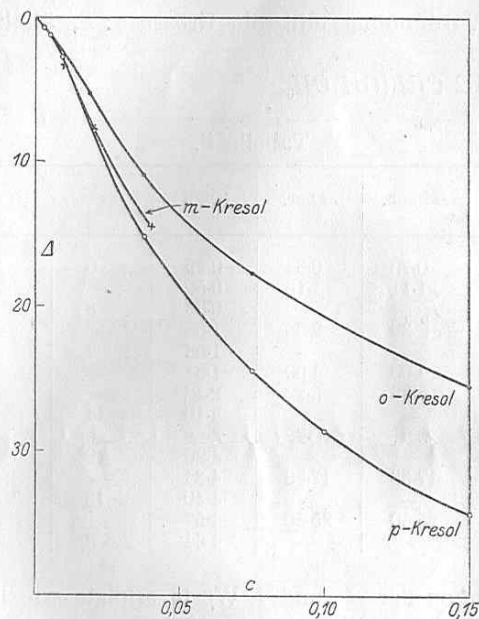


Fig. 2.

Die durch die Adsorption der *o*-Kresolmoleküle bedingte positive Aufladung ist sehr gering und zeigt eine merkwürdige Abhängigkeit von der Konzentration, indem sie bei den höheren Konzentrationen sogar in eine schwach negative Aufladung überzugehen scheint. Ob man sich diese Erscheinung durch eine nahezu vollkommen flache Lagerung des *o*-Kresolmoleküls erklären kann, soll dahingestellt bleiben; jedenfalls besteht die Regel, von deren Gültigkeit wir uns weiter unten mehrfach überzeugen werden, dass je weniger dicht die Packung ist, desto weniger positiv (bzw. mehr negativ) die Aufladung ist.

Die Grösse Γ wurde in diesem Falle und auch weiter unten aus den beobachteten Δ -Werten graphisch berechnet. Die kapillarelektischen Grössen des *m*-Kresols liegen zwischen denen der para- und

m-Kresol 1:3 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_3$:

Tabelle 4.

c	Δ	$10^{10} \Gamma$	ϵ	$10^{-10} \frac{\epsilon}{\Gamma}$
0.0025	—	—	3	—
0.005	1.32	—	12	—
0.01	3.40	—	61	—
0.02	7.69	—	104	—
0.04	14.50	4.5	148	33

der ortho-Verbindung, der ersteren aber viel näher. Die ϵ , c -Kurven der Kresole sind auf Fig. 1, die Δ , c -Kurven auf Fig. 2 graphisch dargestellt.

Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$:

Tabelle 5.

c	Δ	$10^{10} \Gamma$	ϵ	$10^{-10} \frac{\epsilon}{\Gamma}$
0.0012	—	—	3	—
0.0023	—	—	5	—
0.0047	—	—	12	—
0.0094	—	0.44	29	64
0.0125	1.62	—	—	—
0.0187	—	—	67	—
0.025	3.38	—	—	—
0.0375	—	—	175	—
0.05	7.46	—	—	—
0.075	—	—	286	—
0.10	13.96	—	—	—
0.15	19.14	5.5	331	60

Benzylalkohol steht in seiner Oberflächenaktivität den Kresolen weit nach; es ist dies auch verständlich, da die Einführung der OH -Gruppe in den Methylrest dessen Orientierung nach aussen unmöglich macht. Seinen elektrischen Eigenschaften nach verhält sich Benzylalkohol von den aliphatischen Alkoholen nicht merklich verschieden.

Cyclohexanol $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}^*$:

c	0.0045	0.009	0.018	0.09
s	30	82	202	357

Auch Cyclohexanol verhält sich wie eine aliphatische Verbindung. Anisol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$:

c	0.0012	0.0025	0.005	0.01	0.02
ϵ	5	9	23	59	166

Die Löslichkeit des Anisols ist so klein, dass man nur den Anfangsteil der ϵ , c -Kurve beobachten kann.

Brenzcatechin 1.2 $C_6H_4(OH)_2$:

c	0.031	0.062	0.125	0.25	0.50
ϵ	-8	-11	-15	-18	-14

Resorcin 1.3 $C_6H_4(OH)_2$:

c	0.0039	0.0078	0.0156	0.0312	0.0625	0.125	0.25	0.50
ϵ	0	-3	-7	-14	-27	-45	-68	-91

Hydrochinon 1.4 $C_6H_4(OH)_2$:

c	0.0062	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4
ϵ	-1	-4	-7	-15	-28	-48	-75

Pyrogallol 1, 2, 3 $C_6H_3(OH)_3 + 0.01$ norm. $H_2SO_4^*$:

c	0.1	0.39	0.78	1.56
ϵ	-9	-30	-39	-55

Zum Vergleich wurden auch einige aliphatische Verbindungen mit mehreren OH -Gruppen untersucht¹⁾.

Äthylenglykol $C_2H_4(OH)_2$:

c	0.0625	0.125	0.25	0.50	1.0	2.0
Δ	—	—	1.10	1.83	3.09	—
ϵ	5	9	—	46	96	127

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$:

c	1.0
ϵ	2

Wie ersichtlich, hat die negative Aufladung der Wasseroberfläche durch die Polyphenole kein Analogon bei den aliphatischen Verbindungen. Die positive Aufladung der einwertigen aliphatischen Alkohole wird beim Übergang zu mehrwertigen Alkoholen wohl abgeschwächt, geht aber nicht in eine negative über. Als Ursache der Abschwächung kommt hauptsächlich die kleinere Adsorbierbarkeit der mehrwertigen Alkohole in Betracht, denn für eine mol. $C_2H_4(OH)_2$ -Lösung lässt sich ein etwa $110 \cdot 10^{10}$ betragender ϵ : Γ -Wert berechnen, was die für die einwertigen Alkohole beobachteten Werte fast um das doppelte übersteigt. Die Effekte der beiden $C-O$ -Bindungen addieren sich also ein-

¹⁾ Siehe auch Glycerin, II. Teil, S. 195.

fach in erster Annäherung. Ganz anders verhalten sich die Dioxybenzole: Die Abschwächung der positiven Aufladung, die beim Übergang von aliphatischen Alkoholen zu Phenolen beobachtet wird, geht hier so weit, dass der gesamte Effekt negativ wird. Man könnte versuchen, dieses durch die Annahme zu erklären, dass das Dioxybenzole-Molekül auf der Wasseroberfläche ganz flach liegt, so dass der Effekt der $O-C$ -Bindungen gänzlich verschwindet und nur der negative, von den $O-H$ -Bindungen herrührende Effekt beobachtet wird¹⁾. Die Annahme einer ganz flachen Lagerung ist aber wenigstens für den Fall des Brenzcatechins sehr unwahrscheinlich. Auch soll in einer demnächst zu erscheinenden Arbeit gezeigt werden, dass die Verhältnisse bei der Adsorption von aromatischen Verbindungen an der Hg -Oberfläche, auf Grund einer solchen Annahme keinesfalls befriedigend gedeutet werden. Es erscheint in diesen Fällen überhaupt kaum möglich, den gesamten Effekt des Moleküls auf die Polarität einzelner Bindungen zurückzuführen.

Die Regel, nach der diejenigen Verbindungen, deren Moleküle auf der Oberfläche sich möglichst flach lagern, die am wenigsten positive, bzw. am stärksten negative Aufladung ergeben, wird aber auch hier bestätigt, denn die Reihenfolge der Raumbeanspruchung der Dioxybenzole ist nach Harkins und Grafton²⁾ $o < m < p$, und dieses ist auch die Reihenfolge der wachsenden negativen Aufladungen, wenn man die beobachteten ϵ -Werte nach den Daten von Harkins und Grafton auf gleiche Γ -Werte reduziert.

Säuren und Derivate.

Benzoessäure $C_6H_5COOH + 0.01$ norm. HCl :

c	0.0006	0.0012	0.0025	0.005	0.01	0.0133	0.020	0.024
Δ	—	—	0.41	0.83	1.98	3.18	5.60	6.95
ϵ	2	5	11	24	79	—	250	297

Berechnet man aus den beobachteten Δ -Werten die Grösse Γ nach der Formel von Gibbs in ihrer vereinfachten Form, so bekommt man für $c = 0.024$, Γ gleich $3 \cdot 10^{-10}$, woraus sich ein abnorm hoher ϵ : Γ -

¹⁾ II. Teil, S. 205 bis 206.

²⁾ Loc. cit. Die Reihenfolge ist der bei den Kresolen beobachteten gerade entgegengesetzt, da wir hier zwei hydrophile Gruppen haben, deren orientierende Wirkungen in ortho-Stellung sich unterstützen, in para-Stellung aber gegenseitig aufheben.

³⁾ Auch die Oberflächenspannungsmessungen wurden mit Lösungen ausgeführt, die 0.01 norm. HCl enthielten; dasselbe gilt für Phenyllessigsäure und Hydrozimsäure, vgl. Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chemie **116**, 775 (1925).

Wert ergeben würde. Nun enthält aber nach den Daten von Peddle und Turner¹⁾ eine wässrige Benzoesäurelösung anscheinend vorwiegend Doppelmoleküle, die nach der Gibbschen Formel berechneten Γ -Werte sind also zu verdoppeln und man gelangt für ein einfaches Säuremolekül zu ε : Γ -Werten von derselben Größenordnung wie sie bei den aliphatischen Säuren beobachtet werden. Die Δ , c - und ε , c -Kurven der Benzoesäure (Fig. 3) zeigen den für aromatische Verbindungen charakteristischen Abfall bei kleinen Konzentrationen, der, wie schon betont wurde, auf einen verhältnismässig hohen Wert der Konstante a'' in der Zustandsgleichung der Oberflächenschicht hinweist.

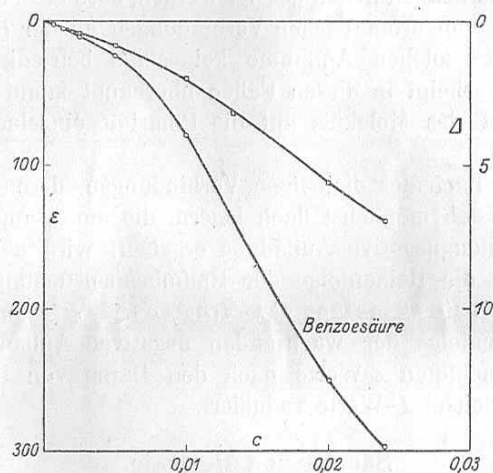


Fig. 3.

Benzoesaures Natrium C_6H_5COONa (ohne Zusätze):

c	0.0062	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
Δ	—	—	—	0.18	0.45	1.15	1.56	3.02	6.50
ε	-1	-5	-10	-14	-12	-5	6	30	99

Benzoesaures Natrium (Fig. 4) gibt von allen bis jetzt untersuchten Substanzen das ausgeprägteste Beispiel einer ε , c -Kurve mit Zeichenwechsel; die ε , c -Kurven des essigsauren und buttersauren Natriums haben einen ähnlichen Verlauf, jedoch sind die in konzentrierteren Lösungen beobachteten positiven Aufladungen viel geringer als beim benzoesaurem Salze. Es ist anzunehmen, dass die negative Aufladung,

¹⁾ Loc. cit.

die bei kleineren Konzentrationen beobachtet wird, durch die Adsorption des Anions bedingt ist, während bei höheren Konzentrationen der positive, von der Orientierung des Anions herrührende Effekt überwiegt. Da die durch die Adsorption eines Ions bedingte P.D. viel langsamer als der adsorbierten Menge proportional ansteigen, erscheint solch eine Erklärung plausibel; der höhere Wert der gegenseitigen Attraktion der adsorbierten Moleküle im Vergleich mit den erwähnten aliphatischen Säuren, muss unter diesen Umständen das Auftreten der positiven Aufladungen in konzentrierteren Lösungen sehr begünstigen. Die Δ , c -Kurve zeigt im Gebiete des Zeichenwechsels keine merkliche Richtungsänderung.

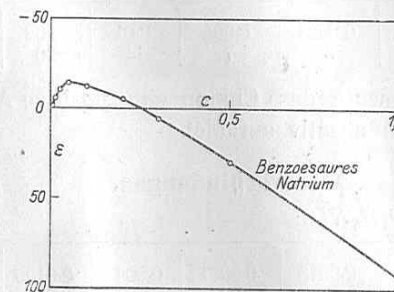


Fig. 4.

Benzoesaures Methyl $C_6H_5COOCH_3$:

c	0.00016	0.00031	0.00062	0.00125	0.0025	0.005	0.01
ε	4	8	18	42	107	274	500

Wie im Falle der aliphatischen Säuren, ladet auch hier der Ester viel stärker auf als die entsprechende Säure.

Phenyllessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ + 0.01 norm. HCl :

c	0.0004	0.0008	0.0015	0.0031	0.005	0.0062	0.01	0.0125	0.025	0.05
Δ	—	—	—	—	0.67	—	1.18	—	8.49	14.77
ε	1	3	7	16	—	46	—	123	197	250

Hydrozimtsäure $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ + 0.01 norm. HCl :

c	0.0002	0.0005	0.0009	0.0019	0.0037	0.005	0.0075	0.01	0.015	0.03
Δ	—	—	—	—	—	1.75	—	4.92	10.72	19.80
ε	2	4	8	23	71	—	173	—	215	230

Die Aktivität der Phenyllessigsäure ist merkwürdigerweise nur wenig von der Aktivität der Benzoesäure verschieden, die entsprechenden ε , c -Kurven kreuzen sich. Diese Anomalie steht vielleicht mit der schon

oben erwähnten Assoziation der Benzoesäuremoleküle im Zusammenhange. Geht man von Phenyllessigsäure zu β -Phenylpropionsäure über, so steigt die Aktivität beträchtlich an, wenn auch nicht ganz so stark wie in der Reihe der homologen Fettsäuren.

o-Phthalsäure $1, 2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 + 0.01 \text{ norm. HCl}$:

ϵ	0.005	0.01	0.02
ϵ	0	20	50

Chinone.

Chinon $1, 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$:

ϵ	0.0012	0.0025	0.005	0.01	0.02	0.04
ϵ	1	3	7	14	20	41

Es ist bemerkenswert, dass Chinon eine positive Aufladung ergibt, während Hydrochinon negativ aufladet.

Nitroverbindungen.

Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$:

ϵ	0.0008	0.0016	0.0031	0.0062	0.0125	ges.
ϵ	1	4	10	20	73	77

Die Nitrogruppe verhält sich den andern untersuchten Sauerstoff enthaltenden Gruppen insofern analog, als das monosubstituierte Produkt auch in diesem Falle eine positive Aufladung ergibt. Zum Vergleiche wurde auch eine aliphatische Nitroverbindung durchgemessen.

Nitromethan CH_3NO_2 :

ϵ	0.016	0.031	0.062	0.125	0.25	0.5	1.0
ϵ	0	2	7	17	31	60	102

o-Nitrophenol $1, 2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + 0.01 \text{ norm. HCl}$:

ϵ	0.001	0.002	0.004	ges.
ϵ	0	2	5	8

m-Nitrophenol $1, 3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + 0.01 \text{ norm. HCl}$:

ϵ	0.0031	0.0062	0.0125	0.025	0.05
ϵ	-4	-7	-11	-18	-29

p-Nitrophenol $1, 4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH} + 0.01 \text{ norm. HCl}$:

ϵ	0.0016	0.0031	0.0062	0.0125	0.025	0.05
ϵ	-2	-7	-17	-31	-58	-108

Die Einführung einer NO_2 -Gruppe in das Phenolmolekül in *o*-Stellung schwächt die positive Aufladung stark ab; beim *m*-Nitrophenol und noch mehr beim *p*-Nitrophenol bekommt man schon negative Aufladungen. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Diphenolen¹⁾. Dagegen besteht kein deutlicher Zusammenhang zwischen den Aufladungen und der Dissoziationskonstante der Nitrophenole.

Mit *m*-Dinitrobenzol und 1, 2, 4-Dinitrophenol konnten keine merklichen Effekte beobachtet werden.

Pikrinsäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ (ohne Zusätze):

ϵ	0.0016	0.0031	0.0062	0.0125	0.025	0.05
ϵ	-4	-9	-14	-18	-28	-39

Pikrinsaures Natrium $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONa}$ (ohne Zusätze):

ϵ	0.0047	0.0094	0.0187	0.0375	0.075	0.1	0.2
ϵ	-6	-12	-20	-31	-45	-50	-63

Pikrinsäure gibt, wie auch nach dem bei den Nitrophenolen beobachteten zu erwarten war, eine negative Aufladung; die Adsorbierbarkeit scheint aber durch die Anhäufung der hydrophylen Gruppen stark herabgesetzt zu sein. Pikrinsaures Natrium verhält sich nicht merklich verschieden von den Salzen der anderen starken Säuren.

o-Nitrobenzoesäure $1, 2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{COOH} + 0.01 \text{ norm. H}_2\text{SO}_4^*$:

ϵ	0.007	0.014	0.0195	0.032
ϵ	4	17	33	97

Amine.

Anilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$:

Tabelle 6.

ϵ	λ	$10^{10} \Gamma$	ϵ	$10^{-10} \frac{\epsilon}{\Gamma}$
0.0019	—	—	2	—
0.0039	—	—	4	—
0.0078	—	—	7	—
0.0156	0.60	0.30	12	40
0.0312	1.56	0.84	29	34
0.0625	4.05	2.5	97	39
0.125	10.73	—	138	—
0.25	19.66	5.2	140	27

¹⁾ Harkins, Davies und Clark, loc. cit. S. 585, kommen zu einer abweichenden Vorstellung von der Reihenfolge der Orientierung der Nitrophenole; es ist aber zu beachten, dass es sich dort um die individuellen Verbindungen, hier um wässrige Lösungen handelt.

Die positive Aufladung in Anilinslösungen ist sehr viel geringer als die in Lösungen von aliphatischen Aminen beobachtet; auch in diesem Falle übt also der Benzolkern einen negativierenden Einfluss aus. Das Verhältnis $\epsilon : \Gamma^1$) fällt aber nicht bei fortschreitender Verdünnung, wie in Phenollösungen, sondern steigt sogar etwas an, die Orientierung des adsorbierten Anilinmoleküls scheint also auch in den verdünnten Lösungen unverändert zu bestehen.

o-Toluidin $1, 2-C_6H_4(NH_2)CH_3$:

c	0.0005	0.0009	0.0019	0.0037	0.0075	0.015	0.03	0.06
ϵ	1	2	5	10	16	51	145	172
Δ	0.0125	0.025	0.04	0.05	0.08			
	1.51	4.47	8.18	10.99	16.52			

p-Toluidin $1, 4-C_6H_4(NH_2)CH_3$:

c	0.0002	0.0005	0.0009	0.0019	0.0037	0.0075	0.015	0.03	0.06
ϵ	0	3	5	10	18	42	218	296	301
Δ	0.0062	0.0125	0.025	0.05					
	0.75	2.52	9.49	19.37					

Die Aktivitäten der *o*- und *p*-Toluidine stehen in demselben Verhältnisse wie die der *o*- und *p*-Kresole. Die para-Form wird stärker adsorbiert, nimmt in der Oberflächenschicht weniger Platz ein und ergibt eine positivere Aufladung. Aber während die Grenzaufladung des *o*-Kresols kleiner als die des Phenols ist, ladet *o*-Toluidin stärker als Anilin auf. Insofern ist also der Einfluss der CH_3 -Gruppe ein verschiedener.

Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$:

c	0.0004	0.0008	0.0016	0.0031	0.0062	0.0125	0.025	0.05
ϵ	0	2	5	11	23	64	155	172

Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$:

c	0.0004	0.0008	0.0017	0.0034	0.0067	ges.
ϵ	7	16	34	84	201	266

In der Reihe Anilin $\rightarrow$ Methylanilin $\rightarrow$ Dimethylanilin steigt das Aufladungsvermögen sehr schnell an; ein Grenzwert der Aufladung ist bei den zwei zuletzt genannten Substanzen nicht zu erreichen, aber wie

¹⁾ Es ist allerdings zu beachten, dass die nach den Daten von Peddle und Turner ziemlich beträchtliche Assoziation in wässrigen Anilinslösungen bei der Berechnung der Γ -Werte nicht berücksichtigt wurde.

ersichtlich, liegt er viel höher als beim Anilin. Die Einführung der Methylgruppe bewirkt also auch hier nicht nur eine Erhöhung der Adsorbierbarkeit wie im Falle der aliphatischen Amine, sondern auch eine Veränderung des elektrischen Moments des Moleküls.

Paraphenylendiamin $1, 4-C_6H_4(NH_2)_2$:

$$c = 0.05, \epsilon \text{ etwa } 80.$$

Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2 + 0.02 \text{ norm. NaOH}$:

c	0.0031	0.0062	0.0125	0.025	0.05	0.1	0.2
ϵ	14	30	107	272	412	472	499

Benzylamin ergibt eine Grenzaufladung, die der Grenzaufladung der aliphatischen Amine (600) nahe kommt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Abhängigkeit der Erniedrigung der Oberflächenspannung Δ und der P.D. Luft/Lösung ϵ von der Konzentration c für eine Reihe von aromatischen Substanzen untersucht.

Die durchgemessenen Δ , c -Kurven (*o*-, *m*- und *p*-Kresol, Benzylalkohol, Anilin, *o*- und *p*-Toluidine, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Hydrozimtsäure) haben in einem gewissen Konzentrationsgebiete einen mehr oder weniger ausgesprochenen Wendepunkt und können dementsprechend durch die Gleichung von Szyskowski nicht wiedergegeben werden. Dagegen erwies sich die früher für die höheren Fettsäuren aufgestellte Gleichung, welche die Existenz von Attraktionskräften in der Oberflächenschicht berücksichtigt, auch hier als brauchbar. Die Adsorbierbarkeit der untersuchten Verbindungen ist kleiner als die der entsprechenden aliphatischen Verbindungen mit der gleichen Zahl von C-Atomen. Die Einführung einer CH_3 -Gruppe vergrößert im allgemeinen die Adsorbierbarkeit, der Effekt hängt aber von der Stellung der CH_3 -Gruppe ab, so dass man keine einfachen, der Traubesschen Regel analogen Beziehungen aufstellen kann.

Die Verbindungen, die eine polare Gruppe im Kern enthalten (Phenol, Kresole, Anisol, Nitrobenzol, Anilin, Methyl- und Dimethylanilin, Toluidine), laden die Wasseroberfläche positiv auf, die Grösse der positiven Aufladung ist aber viel geringer als bei den entsprechenden aliphatischen Verbindungen. Bei der Anhäufung polarer Gruppen im Kern wird diese Aufladung noch abgeschwächt und geht in vielen Fällen (Dioxybenzole, *m*- und *p*-Nitrophenole) sogar in eine negative Aufladung über. Die in der Seitenkette substituierten Verbindungen (Benzoesäure, Benzoesaures Methyl, Benzylalkohol, Benzylamin) ergeben

Aufladungen, die sich den bei den entsprechenden aliphatischen Verbindungen beobachteten nähern. — Bei steigender Verdünnung zeigen die ϵ , c -Kurven dieser Verbindungen sowie derjenigen, welche im Kerne eine polare Gruppe enthalten (mit Ausnahme des *o*-Kresols, dessen Verhalten komplizierter ist) zuerst einen langsamen, dann aber einen sehr schnellen Abfall der Aufladung, was in erster Linie, wie die Berechnung der adsorbierten Menge nach der Gleichung von Gibbs zeigt, durch die Form der Adsorptionskurve bedingt ist. In einigen Fällen (Phenol, *p*-Kresol) wird dieser Abfall noch dadurch verstärkt, dass auch das Verhältnis $\epsilon : \Gamma$ mit fallender Konzentration abnimmt.

Vergleicht man die Aufladungen, die isomere Benzolderivate ergeben, so findet man, dass die Verbindung, deren Moleküle in der Oberflächenschicht am wenigsten Platz einnehmen, am positivsten aufladet, dementsprechend laden *p*-Kresol und *p*-Toluidin positiver, dagegen *p*-Dioxybenzol und *p*-Nitrophenol negativer auf als die zugehörigen ortho-Verbindungen. Die Unterschiede sind aber zu gross, als dass man sie einfach durch einen wechselnden Grad der Orientierung erklären könnte, sondern man muss wohl annehmen, dass die Moleküle der isomeren Verbindungen auch verschiedene elektrische Momente besitzen.

Moskau, Karpow Institut für Chemie.

Juli 1926.