

Ueber die Adsorption von Phenolen an den Grenzflächen Wasser-Luft, Wasser- Kohle und Wasser-Quecksilber

von

A. FRUMKIN.



RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS,
publ. par la Soc. chim. néerl. [Haarlem (Hollande), 100 Verspronckweg].

T. 48, No. 3 (15 mars 1929).

Uitgave : D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam.

UEBER DIE ADSORPTION VON PHENOLEN AN DEN GRENZFLÄCHEN WASSER—LUFT, WASSER—KOHLE UND WASSER—QUECKSILBER

VON

A. FRUMKIN.

Aus der vorhergehenden Untersuchung von Kolthoff und van der Goot muss der Schluss gezogen werden, dass ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Reihenfolgen der Adsorbierbarkeiten verschiedenwertiger Phenole an den Trennungsflächen Wasser — Luft und Wasser — Kohle besteht. Die Adsorption einer gelösten Substanz kann in den einfachsten Fällen durch zwei Grössen charakterisiert werden: durch die Menge der Substanz die pro qcm der adsorbierenden Oberfläche (oder pro g des festen Adsorbens) maximal adsorbiert werden kann, und durch die Adsorptionsarbeit, welche die Affinität des gelösten Stoffes zur Grenzfläche bestimmt. Letztere Grösse kann aus dem Verhältnisse der Konzentration in der Oberflächenschicht zur Konzentration im Innern der Lösung berechnet werden, solange der Zustand in der Oberflächenschicht von der Sättigung weit entfernt ist.

Im Falle der Adsorption an festen Körpern ist es allerdings oft unmöglich die Messungen bis zu genügend hohen Verdünnungen zu treiben, wir können aber aus der Gestalt der Adsorptionsisotherme in dem der Beobachtung zugänglichen Gebiete Schlüsse über die relative Grösse der entsprechenden Adsorptionsarbeiten ziehen. Sind die Versuchsergebnisse mit Hilfe der Freundlich-schen Adsorptionsisotherme ausgedrückt worden, so weist ein niedrigerer Wert des Exponenten

$\frac{1}{n}$ auf eine stärkere Adsorption aus verdünnteren Lösungen, also auf eine höhere Adsorptionsarbeit hin. Vergleicht man von diesem Standpunkte aus die von Kolthoff und van der Goot für Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Benzcatechin, Pyrogallol und Phloroglucin ermittelten Isothermen, so sieht man, wie diese Autoren auch hervorheben, dass die Adsorptionsarbeit mit steigender Wertigkeit der Phenole zunimmt, während die maximal adsorbierte Menge (in Mol pro g berechnet) abnimmt. Bei der Adsorption an der Grenzfläche Lösung-Luft fallen dagegen beide Grössen, wie es aus den Oberflächenspannungsmessungen von Harkins und Grafton¹⁾ ersichtlich ist, mit steigender Wertigkeit stark ab. Kolthoff und van der Goot schliessen daraus, dass die

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 47, 1329 (1925).

polaren Gruppen der aromatischen Verbindungen im Falle der Adsorption an Kohle nicht gegen die äussere Phase, sondern zur Kohlenoberfläche gerichtet sind.

Es schien mir interessant, diese Resultate mit denen zu vergleichen, die ich kürzlich bei der Zusammenstellung der Oberflächenspannungsdaten und der elektrischen Daten für die beiden Grenzflächen Wasser — Luft und Wasser — Hg erhielt ²⁾. Während die aliphatischen Verbindungen mit einer hydrophilen Gruppe sich in diesen beiden Fällen ganz ähnlich verhalten und sicherlich auf dieselbe Weise orientiert sind, beobachtet man schon im Falle der aliphatischen Verbindungen mit mehreren polaren Gruppen einen gewissen Unterschied, insofern als die Adsorption an der Quecksilberoberfläche mit der Einführung weiterer polarer Gruppen viel schwächer abnimmt, als die Adsorption an der freien Oberfläche der Lösung. Geht man nun zu aromatischen Verbindungen über, so erscheinen so weitgehende Unterschiede zwischen dem Verhalten an den beiden Grenzflächen, namentlich was Adsorbierbarkeit und elektrische Aufladung anbetrifft, dass ich mich zu der Annahme einer nahen Verbindung zwischen dem Hg und den polaren Gruppen der an der Hg-Oberfläche adsorbierten Moleküle der aromatischen Verbindungen gezwungen fühlte (l.c. S. 263). Wie ersichtlich, ist es im wesentlichen dasselbe Resultat, zu dem auch Kolthoff und van der Goot bei der Untersuchung der Adsorption gelangen. In der Tat scheint zwischen dem Verhalten der Grenzflächen Lösung — Hg und Lösung — Kohle verschiedenen organischen Verbindungen gegenüber ein viel weiter gehender Parallelismus zu bestehen, als zwischen dem Verhalten dieser Grenzflächen und der Grenzfläche Wasser-Luft. In der nachfolgenden kleinen Tabelle sind einige Daten zusammengestellt, die diese Beziehungen illustrieren können. Die Zahlen unter Δ_{H_2O} geben die Erniedrigungen der Oberflächenspannung des Wassers durch die organische Substanz ³⁾, die Zahlen unter Δ_{Hg} die entsprechenden Erniedrigungen der maximalen Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Wasser (+ n. Na₂SO₄)—Hg ⁴⁾, und die Zahlen der dritten Reihe die an Kohle adsorbierten Mengen, interpoliert nach den Daten von Kolthoff und van der Goot. Dieses sind

		Δ_{H_2O}	Δ_{Hg}	Adsorbiert in Millimol pro g Kohle.
Phenol	0.1 mol.	11.6	37.4	4.0
Brenzkatechin	0.1 mol.	3.0	29.7	3.0
Hydrochinon	0.1 mol.	1.1	27.6	3.1
Resorcin	0.1 mol.	2.1	29.7	2.9
Pyrogallol	0.1 mol.	1.0	25.9	2.6
Phenol	0.01 mol.	1.1	15.2	2.9
Pyrogallol	0.01 mol.	—	13.1	2.4

²⁾ Frumkin, Die Elektrokapillarkurve-Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 7, 258—264 (1928).

³⁾ Nach Harkins und Grafton, l.c. Swearingen, J. Physik. Chem. 32, 789 (1928) gibt etwas andere Zahlenwerte an, die Abstufung bleibt aber dieselbe.

⁴⁾ Berechnet nach den Angaben von Gouy, Ann. chim. phys. (8) 8, 316—319 (1908).

die Mengen organischer Substanz, die aus einer Lösung adsorbiert werden, wenn deren Endkonzentration den in der Tabelle angegebenen Wert hat.

Wie ersichtlich ist die Abstufung der für die verschiedenen Phenole an Hg und Kohle beobachteten Effekte sehr ähnlich und von der an der freien Oberfläche der Lösungen beobachteten durchaus verschieden. Oberflächenspannungsdaten bei verschiedenen Konzentrationen liegen leider ausser Phenol nur für Pyrogallol vor; aus diesen scheint hervorzugehen, dass bei noch niedrigeren Konzentrationen Δ_{Hg} für Pyrogallol grösser sein muss als für Phenol; dem Pyrogallol würde also wie im Falle der Adsorption an Kohle auch hier die grössere Adsorptionsarbeit zukommen.

Die von Kolthoff und van der Goot angegebene Veränderung der Struktur der Oberflächenschicht beim Uebergange von Phenol zu den Kresolen findet dagegen kein Gegenstück in dem Verhalten dieser Körper an der Hg-Oberfläche; es scheint aber, dass gerade die mit den Kresolen ausgeführten Messungen etwas weniger genau als die übrigen sind.

Es erscheint mir zur Zeit verfrüht, weitergehende Schlüsse aus der Analogie zwischen dem Verhalten adsorbierter Substanzen an den Trennungsflächen Wasser — Hg und Wasser — Kohle zu ziehen, ich hoffe aber auf diese Frage an Hand weiteren Beobachtungsmaterials noch zurückzukommen.

Madison (U. S. A.), Laboratory of Colloid Chemistry,
University of Wisconsin.

(Reçu le 22 décembre 1928).