

Elektrochemische Untersuchungen zur Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe an der Phasengrenze Quecksilber/Elektrolyt

H. Jehring, Berlin-Adlershof

Wir untersuchten die Einzel- und Mischadsorption von Triäthylphosphat und Polyäthylenoxid ($\bar{M} = 1000$) an der Phasengrenze Quecksilber/Elektrolyt mit der Breyerschen Wechselstrompolarographie und Tensammetrie. Zur Auswertung gelangten die Kapazitätserniedrigung ΔC und die Höhe der tensammetrischen Wellen. Geprüft wurde der Einfluß der Parameter Elektrodenpotential E , Tensid-Konzentration c und Tropfzeit t_m . Triäthylphosphat zeigt mittlere Grenzflächenaktivität. Man erhält t_m -unabhängige Gleichgewichtswerte (schnelle Herandiffusion bei den relativ hohen Konzentrationen, $c_{\Theta=0,5}^{[*]} = 7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l). Die aus der Kapazitätserniedrigung ermittelte Adsorptionsisotherme hat S-förmige Gestalt. Die Wechselwirkungskonstante a nach *Frumkin* beträgt $a = 1,57$.

Polyäthylenoxid ist sehr stark grenzflächenaktiv ($c_{\Theta=0,5} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Mol/l), das Desorptionspotential liegt relativ hoch ($E_- = -1,76$ V). Die niedrigen Tensid-Konzentrationen führen zu einer meßbaren Diffusionshemmung an der Tropfelektrode. Die Kapazitätserniedrigung ist daher proportional c und $1/t_m$.

An einer völlig mit Triäthylphosphat belegten Elektrodenoberfläche kann man das Triäthylphosphat sukzessive und schließlich vollständig durch Polyäthylenoxid aus der Grenzschicht verdrängen. Der gleiche Verdrängungseffekt wird bei Erhöhung der Tropfzeit t_m beobachtet, die zu einer verstärkten Herandiffusion des in wesentlich niedrigerer Konzentration vorliegenden, aber fester adsorbierten Polyäthylenoxids führt. Bei dem schwächer grenzflächenaktiven Triäthylphosphat, das in höherer Konzentration in der Lösung vorliegt, kommt es praktisch immer zur Gleichgewichtseinstellung (schnelle Herandiffusion), so daß man keinen Zeiteinfluß feststellt. Geht man umgekehrt von einer etwa zur Hälfte mit Polyäthylenoxid besetzten Oberfläche aus, dann läßt sich der noch freie Anteil mit Triäthylphosphat belegen, wobei bei sehr hohen Triäthylphosphat-Konzentrationen auch eine Verdrängung des Polyäthylenoxids auftritt. Im Wechselstrompolarogramm zeigen sich drei charakteristische Potentialbereiche: im inneren Bereich in der Umgebung des elektrokapillaren Nullpunktes Triäthylphosphat/Polyäthylenoxid-Mischadsorption, daran anschließend in negativer und positiver Richtung je ein Gebiet der Polyäthylenoxid-Einzeladsorption und schließlich zwei Bereiche ohne Adsorption

Einfluß der Kettenlänge aliphatischer Amine auf die Hydrophobierung des Quarzes

J. Kloubek, Prag (Tschechoslowakei)

Die Abhängigkeit der hydrophobierenden Wirksamkeit der Fettamine für Mineralien von der Länge der Kohlenwasserstoffkette wurde von mehreren Autoren in Flotationsexperimenten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß sich der Logarithmus der Aminkonzentration (c_F) in Lösung für eine bestimmte Flotierbarkeit linear mit der Zahl der Kohlenstoffatome der Kette (n) ändert:

$$n = a_1 \log c_F + b_1 \quad (1)$$

In Gl. (1) sind a_1 und b_1 Konstanten, die je nach Literaturquelle andere Werte haben.

Mit dem pH-Wert der Lösung ändert sich die Oberflächenladung des zu flotierenden Quarzes. Diese Ladung hat einen ähnlichen Einfluß auf die Adsorption der Amine wie Elektrolyten auf die Mizellenbildung in Lösung, d.h. sie unterstützt die Bildung der Hemimizellen. Dies folgt aus der pH-Abhängigkeit der Tangentensteigung $-\Delta \log c_F / \Delta n$. Weiter

[*] $\Theta = 0,5$ bedeutet halbe Bedeckung der Elektrode.

ersieht man daraus, daß bei hohem pH-Wert die Adsorption an der Quarzoberfläche wahrscheinlich nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft wie die Ausscheidung von Aminmolekülen nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze.

In gewissen Grenzen hängen auch Basizität (pK_a) und Logarithmus der Löslichkeit (S) linear von der Kettenlänge ab. Durch die Vereinigung dieser Beziehungen mit Gl. (1) kann man einen Ausdruck für die Abhängigkeit der Flotationswirksamkeit von der Basizität und der Löslichkeit der Moleküle finden. (Siehe dazu Gl. (2), in der a_3 und c_3 von den Versuchsbedingungen abhängige und b_3 durch den Differentialquotienten $d \log S / d pK_a$ bestimmte Konstanten sind.)

$$\log c_F = a_3 (-b_3 pK_a + \log S + c_3) \quad (2)$$

Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Flotationswirksamkeit, Basizität und Löslichkeit wurde früher bei 5- und 6-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin und deren N-Methylhomologen gefunden [1].

Die flotierende Wirkung hängt mit der Hemimizellenbildung auf der Mineraloberfläche zusammen. Die Konzentration der Hemimizellen (c_{HM}) drückte *Fuerstenau* [2] durch Gl. (3)

$$c_{HM} = A' \exp [(W'e - n\phi') / kT] \quad (3)$$

aus, in der A' die Proportionalitätskonstante, $W'e$ eine der elektrostatischen Adsorptionsenergie proportionale Größe und ϕ' die freie Kohäsionsenergie für eine CH_2 -Gruppe sind. Mit Gl. (3) wurde Beziehung (1) näher charakterisiert. Man kann Gl. (3) erweitern, wenn man voraussetzt, daß auch für c_F $W'e$ proportional pK_a und der Oberflächenladung des Quarzes (M) ist und daß die Adsorption noch durch hydrophobe Kräfte, die von der Kettenlänge der adsorbierten Aminmoleküle und vom pH-Wert der Lösung abhängen, beeinflusst wird. Diese Annahmen scheinen experimentell berechtigt zu sein; sie wurden teilweise durch Gl. (2) bestätigt. Als Maß für die Flotierbarkeit folgt Beziehung (4), in der

$$c_F = A' \exp [(-a_5 pK_a M - n\phi' - nb_5 pH) / kT] \quad (4)$$

A' , a_5 und b_5 Konstanten sind. Gleichung (4) erfaßt qualitativ die experimentellen Ergebnisse annähernd bis zu $pH = 10$. Das plötzliche Absinken der Flotierbarkeit bei höherem pH-Wert wird wahrscheinlich durch eine Veränderung der Quarzoberfläche und erhöhte Löslichkeit verursacht.

Schwefelsäurehalbester durch Reaktion höherer aliphatischer Alkohole mit Amidoschwefelsäure

S. M. Loktew und E. L. Wulach, Moskau (UdSSR)

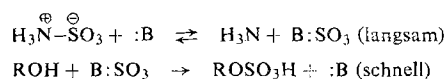
Am Beispiel des Cetylalkohols und der Alkoholfraktion $C_{12}-C_{18}$ wurden die Gesetzmäßigkeiten der Veresterung und der Einfluß der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionsdauer, Mengenverhältnis usw.) sowie der Art und Menge des Katalysators untersucht.

Die Veresterung in Gegenwart von Harnstoff führt zu einem Umsetzungsgrad des Cetylalkohols von 96–98 % und der Alkoholfraktion $C_{12}-C_{18}$ von 87 %. Für den Cetylalkohol und für die Alkoholfraktion $C_{12}-C_{18}$ waren das Molverhältnis Säure:Alkohol:Harnstoff = 115–120:100:10–20 bzw. 110–130:100:10–20, die Temperatur 105 bzw. 110 °C, und die Reaktionsdauer 6–8 bzw. 2 Std. Die nach einer statistischen Methode durchgeführte Optimierung der Veresterung der Alkoholfraktion $C_{12}-C_{18}$ in Gegenwart von Harnstoff und Polyäthoxy-alkylphenol als Katalysatoren erlaubte Bedingungen zu finden, bei welchen ein Veresterungsgrad 89 % (p-Toluidin-Methode) und 96 % (Hydrolyse-Methode) erreicht wird. Diese Bedingungen sind ein Molverhältnis Säure:Alkohol:Harnstoff:Polyäthoxy-alkylphenol = 115:

[1] J. Kloubek, Collect. czechoslov. chem. Commun., im Druck.

[2] D. W. Fuerstenau, T. W. Healy u. P. Somasundaran, Trans. Soc. Mining Engr. 229, 321 (1964).

100:12:5,5. Die Grenzflächeneigenschaften der Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern der C₁₂–C₁₈-Alkohole sind mit denen des Natrium-laurylsulfats vergleichbar. Die Untersuchungsergebnisse sprechen für folgendes Reaktionsschema:



Die katalytische Aktivität von mehr als 50 Lewis-Basen :B (Amiden, Aminen, Äthern usw.) wurde untersucht. Die Abnahme der katalytischen Aktivität geht der Verringerung ihrer Elektronendonatoren-Eigenschaften parallel. Die untersuchten Katalysatoren können in zwei Gruppen eingeteilt werden: 1. Stoffe, deren nucleophiles Zentrum durch mesomere π -Elektronenverschiebung zustande kommt (Dimethylsulfoxid, Pyridinoxid, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Tetramethylsulfon, Thioharnstoff, Harnstoff, Butylbutyrat, Acetonitril, Nitrobenzol). 2. Stoffe, deren nucleophiles Zentrum durch die Anwesenheit lokalisierter freier Elektronenpaare charakterisiert wird (Pyridin, Chinolin, Pyridin-2-carbonsäure, 2-Brompyridin, 2-Fluorpyridin, Dioxan, Methyl-hexyläther). Die intermediäre Wechselwirkung der ersten Katalysatorgruppe mit Amidoschwefelsäure geschieht durch π -Bindungen. Diese Katalysatoren haben hohe Polaritäten (große Dipolmomente und Dielektrizitätskonstanten) und niedrige Basizitäten; dabei besteht eine Korrelation zwischen katalytischer Aktivität und Basizität. Die intermediäre Wechselwirkung der zweiten Katalysatorgruppe mit Amidoschwefelsäure geschieht durch σ -Bindungen. Im Vergleich zur ersten Katalysatorgruppe haben diese Stoffe kleinere Polarität; katalytische Aktivität wird bei genügend hoher Basizität beobachtet. Auch innerhalb dieser Gruppe besteht eine Korrelation zwischen katalytischer Aktivität und Basizität.

Über die Reaktion von Sulfonsäurechloriden mit Alkylaluminium-Verbindungen

H. Reinheckel und D. Jahnke, Berlin-Adlershof

Triäthylaluminium und Äthylaluminiumsesquichlorid reagieren mit aliphatischen und aromatischen Sulfonsäurechloriden im Molverhältnis 1:1 in nicht aromatischen Lösungsmitteln, z.B. Methylenchlorid, in über 95-proz. Ausbeute zu den entsprechenden aliphatischen und aromatischen Sulfinsäuren und Äthylchlorid. Es wird angenommen, daß nach dem elektrophilen Angriff der Aluminiumverbindung am Sulfonsäurechlorid das Chlor in einem synchronen Prozeß kationisch vom Schwefel getrennt wird, wobei es sich mit einer negativierten Äthylgruppe der aluminiumorganischen Verbindung

Für diese unterschiedliche Reaktionsweise wird die Elektronendichte am Schwefelatom verantwortlich gemacht. Das nach dem ersten Reaktionsschritt vorliegende Aluminiumsulfinat gestattet eine Alkylierung des Schwefels, falls dessen Elektronendichte durch einen elektronenanziehenden Substituenten ausreichend vermindert wird, so daß ein Angriff des negativierten Äthylrestes möglich ist.

Bei Verwendung von Alkylaluminium-Verbindungen mit längeren Alkylketten sind die Ergebnisse die gleichen. So gibt die Umsetzung von Tri-n-hexylaluminium mit Benzolsulfonsäurechlorid (2:1) in 70-proz. Ausbeute n-Hexyl-phenylsulfoxid und n-Hexylchlorid.

Eine bedeutend höhere Rentabilität dieses einstufigen Prozesses kann man erreichen, wenn man ihn in zwei unabhängige Stufen teilt. In der ersten Stufe wird für die Herstellung des Aluminiumsulfinates ein billiges Aluminiumalkyl verwendet, etwa Äthylaluminiumsesquichlorid oder Äthylaluminiumdichlorid; erst in der zweiten Stufe stellt man mit einem Aluminiumalkyl mit längeren Alkylresten das gewünschte Sulfoxid her. So gibt das in erster Stufe aus Äthylaluminiumdichlorid und Benzolsulfonsäurechlorid (1:1) erhaltene Dichloraluminium-benzolsulfinat mit Di-n-hexylaluminiumchlorid in 61-proz. Ausbeute n-Hexyl-phenylsulfoxid. Für die Umsetzungen eignen sich sowohl Tri- als auch Di- und Monoalkylaluminium-Verbindungen; Monoalkylaluminium-Verbindungen werden wegen der höheren Ausnutzbarkeit der Alkylgruppen bevorzugt.

Konzentrierung von Hämoglobinlösungen durch Flotation

J. Spurný und B. Jakoubek, Prag (Tschechoslowakei)

Die Konzentrierung verdünnter Hämoglobinlösungen durch Ausschäumen ist möglich. Wir haben sowohl reine Hämoglobinlösung als auch solche nach Zusatz einer quartären Ammoniumbase (z.B. Äthoxycarbonylpentadecyl-trimethylammoniumchlorid) untersucht. Die Flotationsdauer wurde nicht begrenzt, so daß die einfachen Beziehungen

$$\begin{aligned} M_P &= M_R + M_K \\ c_P V_P &= c_R V_R + c_K V_K \end{aligned} \quad (1)$$

gelten, wobei M_P , M_R und M_K die gesamte in der ursprünglichen Lösung, in der Restlösung und im Konzentrat gelöste Proteinmenge, c_P , c_R und c_K die betreffenden Konzentrationen und V_P , V_R und V_K die diesbezüglichen Volumen bedeuten.

Uns interessierte vor allem, bei welcher Verdünnung der Ausgangslösung und in welchem Konzentrationsbereich die Methode angewendet werden kann, und in welchem Maß der

	Konz.-bereich (g/ml)	Konz.-grad $Q = (c_K - c_P)/c_P$	Ausb. (%)	pH
ohne quart. Ammoniumbase	$0,06 \times 10^{-3} - 0,30 \times 10^{-3}$	0,10–4,86	38,7–96,8	8,4
mit quart. Ammoniumbase ($c = 10^{-4}$ g/ml)	$5 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-4}$	0,96–10,3	79,0–97,7	8,6

zu Äthylchlorid verbindet. Das zugleich entstehende Aluminiumsulfinat liefert bei der Hydrolyse die entsprechende Sulfinsäure.

Bei Anwendung einer doppelten Molmenge der aluminiumorganischen Verbindung zeigt sich ein charakteristischer Unterschied in der Reaktionsweise aliphatischer und aromatischer Sulfonsäurechloride: Beide Äthylaluminium-Verbindungen geben mit aromatischen Sulfonsäurechloriden im Molverhältnis 2:1 in exothermer Reaktion neben Äthylchlorid in über 75-proz. Ausbeute die entsprechenden Äthylsulfoxide und geringe Mengen Äthylsulfide. Bei aliphatischen Sulfonsäurechloriden hat ein zweites Mol der aluminiumorganischen Verbindung keinen Einfluß auf die Reaktion, es entstehen stets die entsprechenden Alkansulfinsäuren.

Proteingehalt des Konzentrates höher ist als derjenige der ursprünglichen Lösung und welche Ausbeute erzielt werden kann. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angeführt. Wir nehmen an, daß die quartären Ammoniumbasen Komplexe mit Proteinen bilden.

Für die Konzentrierung reiner Hämoglobinlösungen ohne Zusätze gelten die folgenden Beziehungen zwischen Konzentratvolumen und Konzentration der ursprünglichen Lösung:

$$\text{und} \quad V_K = k' (c_K - k), \quad (2)$$

$$V_K = V_P' c_P - c_K / (c_K - c_R) \quad (3)$$

wobei k' und k Konstanten mit den Werten $15,67 \times 10^4$ (ml)²/g bzw. $3,3 \times 10^{-5}$ g/ml sind. [VB 3]