

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

H. Jehrung, Berlin-Adlershof

Wir untersuchten die Einzel- und Mischadsorption von Triäthylphosphat und Polyäthylenoxid ($M = 1000$) 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, $c_{\Theta=0,5}^{[1]} = 7 \cdot 10^{-4}$ 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 $\sqrt{t_m}$.

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 schwächeren 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.)

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

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)

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

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

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

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. Loktev 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).