

UEBER DIE ADSORPTION BISUBSTITUIERTEN BENZOLEN.

Von Bun-ichi TAMAMUSHI.

Eingegangen am 7. Februar 1931. Ausgegeben am 28. März 1931.

In folgenden Untersuchungen wurde zuerst die Adsorption einiger bisubstituierten Benzolen: *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol, *o*-, *m*-, *p*-Nitranilin, *o*-, *m*-, *p*-Dinitrobenzol, durch Kohle in benzoligen Lösungen gemessen, und dazu wird eine theoretische Bemerkung gemacht.

I. Man schüttelte die 100 c.c. Lösung mit 10 gr. Tierkohle (von Merck) zusammen und bestimmte deren Solutgehalt gravimetrisch vor und nach der Adsorption, indem man das Lösungsmittel in einem Platintiegel bei niedriger Temperatur sorgfältig verdampfen liess.

Die folgenden Tabellen 1-3 zeigen die Ergebnisse, wobei *c* die Konzentration in Millimol in Litre und *a* die adsorbierte Menge in Millimol je Gramm Kohle bedeuten. Die Versuchstemperatur ist dabei auch angezeigt.

Tabelle 1.

t = 25°C.

Substanz	<i>c</i>	<i>a</i>
<i>o</i> -Nitrophenol	130.660	0.345
	58.993	0.180
	43.876	0.151
<i>m</i> -Nitrophenol	90.653	0.323
	20.144	0.144
<i>p</i> -Nitrophenol	68.344	0.374
	35.970	0.251
	20.144	0.173

Tabelle 2.

 $t = 25^\circ\text{C}.$

Substanz	c	a
o-Nitranilin	52.894	0.065
	34.059	0.043
	6.909	0.011
<i>m</i> -Nitranilin	52.885	0.094
	18.840	0.058
<i>p</i> -Nitranilin	23.188	0.102
	18.840	0.087

Tabelle 3.

 $t = 18-20^\circ\text{C}.$

Substanz	c	a
o-Dinitrobenzol	58.929	0.048
	25.000	0.030
	8.344	0.015
<i>m</i> -Dinitrobenzol	54.762	0.018
	36.309	0.014
	11.902	0.009
<i>p</i> -Dinitrobenzol	55.953	0.030
	23.512	0.018
	11.309	0.012

Weiter, wie Fig. 1-3 zeigen, gilt durchaus die Freundlichsche Adsorptionsisotherm

$$a = k C^{\frac{1}{n}},$$

worin $\frac{1}{n}$ gleich 0.53 fuer Nitrophenol, 0.57-0.93 fuer Nitranilin und 0.36-0.57 fuer Dinitrobenzol.

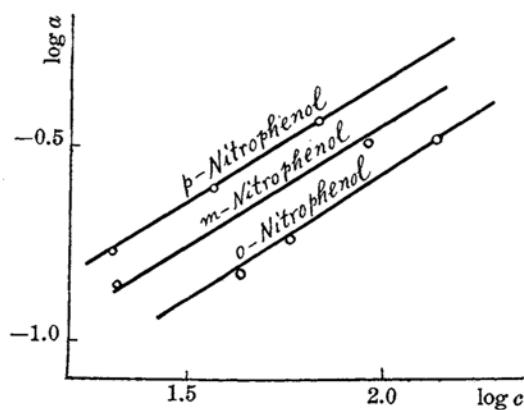


Fig. 1.

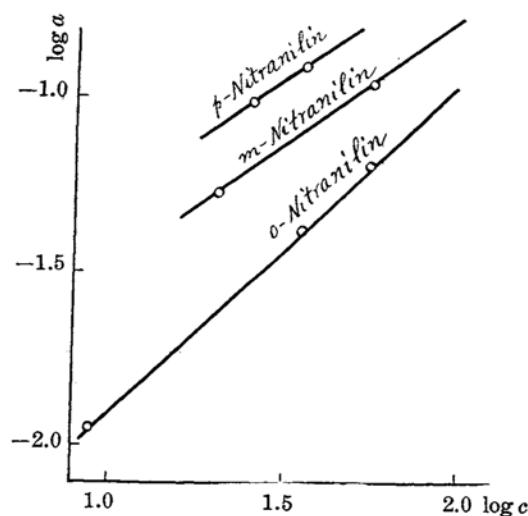


Fig. 2.

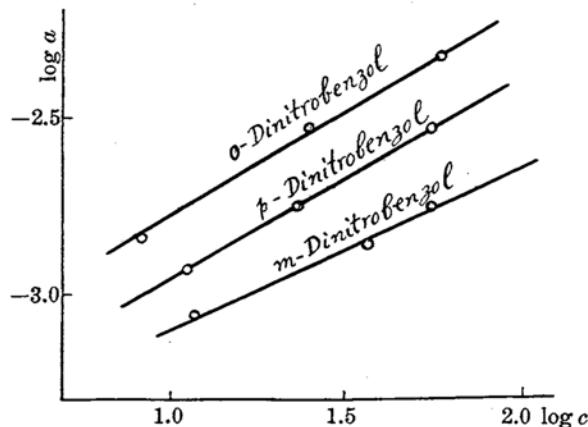


Fig. 3.

Die Adsorption vermindert sich in der Reihe $p > m > o$ bei Nitrophenol sowie bei Nitranilin, aber bei Dinitrobenzol in der Reihe $o > p > m$.

II. In Bezug auf diese experimentellen Ergebnisse, sei folgende Ueberlegung gestattet. Zunächst hat die Adsorption in Lösungen einen bekannten Zusammenhang mit der Löslichkeit, und es steht zu erwarten, dass die Substanz, welche schwerer löslich ist, stärker adsorbiert wird. Fuer den Fall von Nitrophenol sowie von Nitranilin gilt diese Regel qualitativ, da sich die Löslichkeit dieser Verbindungen in Benzol vergrössert in der Reihe $p < m < o$, während sich die Adsorption in dieser Reihe vermin-dert. Auch bei Dinitrobenzol, wurde m -Dinitrobenzol, das leicht löslich ist, am schwersten adsorbiert.

Unerwarteterweise wurde aber o -Dinitrobenzol, das beträchtlich leichter löslich ist als p -Dinitrobenzol, etwas stärker adsorbiert als p -Dinitrobenzol.

Diese letzte Regelwidrigkeit möchte ich provisorisch Dipoleffekt nennen, womit ich darauf hindeuten möchte, dass die Adsorptionskraft auch in Lösungen teilweise als elektrostatisch aufgefasst werden könnte, soweit wir die polaren Moleküle im Betracht nehmen.^{(1)}} Vermutlich werden also die Moleküle, die ein grosses Dipolmoment besitzen, durch Adsorbens stark angezogen, etwa aus dem analogen Grunde, weswegen bei solchen polaren Molekülen eine Molekularassoziation erfolgt.

(1) Elektrostatische Theorien der Adsorptionskraft sind besonders bei Gas-fest Grenzfläche mit Erfolg aufgestellt worden. Verg. E. Hückel, "Adsorption u. Kapillarkondensation." (1928).

In den meisten Fällen, besonders wenn wir die Adsorption in wässrigen Lösungen studieren, wobei das Wasser selbst stark polar ist, würden die ganzen Verhältnisse kompliziert sein und kein Dipoleffekt wäre eindeutig bekannt. Doch dürfte dieser Effekt sich bemerkbar machen, wenn wir die Adsorption der polaren Moleküle in dipollosen benzoligen Lösungen untersuchen. Das natürliche Dipolmoment der Moleküle ist eigentlich auch in benzoligen Lösungen vielfach bestimmt worden.

Eine eingehende Diskussion ueber diese Frage soll hierbei nicht vorgenommen werden, da das experimentelle Material noch nicht genügt. In folgender Tabelle sind Schmelzpunkt, Löslichkeit (in Benzol), Molekularassoziation und Adsorption der bisubstituierten Benzole zusammengestellt, damit wir einen charakteristischen Zusammenhang dieser Eigenschaften wahrnehmen können.

Der Pfeil zeigt eine vergrößernde Reihe. Eindeutig ist der Zusammenhang fuer den Fall von Nitrophenol und Nitranilin. Wie es schon bekannt ist, sind Schmelzpunkt und Löslichkeit einander antiparallel,

Tabelle 4.

Substanz	S. P. ⁽¹⁾	D. M. ⁽²⁾ (10 ¹⁸)	M. A. ⁽³⁾	L. ⁽⁴⁾ (gr.i. 100 c.c.)	A. ⁽⁵⁾
<i>o</i> -Nitrophenol	45	3.10	1.02	70 ↑	
<i>m</i> -Nitrophenol	96	3.90	1.05	2.48	
<i>p</i> -Nitrophenol	113 ↓	5.05 ↓	1.09 ↓	1.33	↓
<i>o</i> -Nitranilin	72	4.45	1.04	14.23 ↑	
<i>m</i> -Nitranilin	112	4.72	1.08	2.15	
<i>p</i> -Nitranilin	118 ↓	7.1 ↓	1.25 ↓	0.53	↓
<i>o</i> -Dinitrobenzol	117 ↑	6.00 ↑	1.16 ↑	4.96 ↓	↑ ↓
<i>m</i> -Dinitrobenzol	91	3.7	1.04	34.37 ↑	↑ ↓
<i>p</i> -Dinitrobenzol	172 ↓	0.8	1.01	2.26	↓

(1) Schmelzpunkt. "Chemiker Kalender," 1931.

(2) Dipolmoment. Nitrophenol: J. W. Williams, *Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie*, Bd. 20, Ht. 5, 1930. Nitranilin und Dinitrobenzol: K. Höjendahl, *Phys. Z.*, **30** (1929), 391.

(3) Molekularassoziation. Nitrophenol und Nitranilin, in etwa 50 Millimol benzoligen Lösungen: H. Shiba, Unveröffentlichte Arbeiten. Herr Shiba hat neulich die Molekularassoziation zahlreicher polaren organischen Verbindungen ebullioskopisch untersucht. Dinitrobenzol: Nach meinen kryoskopischen Versuche in derselben Konzentration.

(4) Löslichkeit. Nitrophenol und Nitranilin: Nach meinen Versuche. Versuchstemperatur = 25°. Dinitrobenzol: de Bryn, *Rec. Trav. Chim.*, **13** (1894), 116. Versuchstemperatur = 18°.

(5) Adsorption. Verg. Tabelle 1-3.

während Dipolmoment bez. Molekularassoziation mit dem Schmelzpunkt parallel stehen. Die Adsorption ist antiparallel mit Löslichkeit, somit parallel mit Dipolmoment.

Auch bei Dinitrobenzol sind Löslichkeit und Schmelzpunkt antiparallel einander, und zwar hat *m*-Verbindung ein Schmelzpunktsminimum bez. Löslichkeitsmaximum. Dipolmoment und Molekularassoziation sind auch in diesem Falle einander parallel und vergrössern sich nach der Reihe $p < m < o$. Adsorption hat sein Minimum bei *m*-Verbindung, die am leichtesten löslich ist, während fuer *o*- und *p*-Verbindung der Löslichkeiteinfluss von dem Dipoleffekt uebertroffen zu sein scheint.

Es sei an dieser Stelle Herrn Dr. H. Shiba mein Dank fuer seine freundliche Mitteilug ueber Molekularassoziation ausgesprochen. Herrn Prof. M. Katayama bin ich fuer seine wertvollen Ratschläge zum wärmsten Dank verbunden.

Chemisches Laboratorium,
Musashi Kotogakko, Tokyo-Nakaarai.
