

ELEKTROSORPTIONSEIGENSCHAFTEN VON ALIPHATISCHEN ALKYLPHOSPHONSÄURE-DIALKYLESTERN

H.-D. DÖRFLER

*Martin-Luther-Universität,
Sektion Chemie, 402 Halle/S., DDR*

Eingegangen am 23. Juni 1976

Durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Differentialkapazitäts-Potentialkurven mittels Wechselstrompolarographie wurden die Adsorptionsisothermen ausgewählter aliphatischer Alkyl-phosphonsäure-dialkylester der chemischen Struktur $R \cdot PO \cdot (OR_1)_2$ ($R = \text{Äthyl, n-Butyl, 1-Hydroxibutyl, Phenylmethan}$; $R_1 = \text{Äthyl und n-Butyl}$) untersucht. Die Adsorptionsisothermen beziehen sich auf das Potential der maximalen Adsorption (E_m) und resultieren aus Messungen der Zeitabhängigkeit der Änderung der Differentialkapazität bei $T = 25^\circ\text{C}$ und 50°C . Die in Auswertung der Adsorptionsisothermen gewonnenen Adsorptionsparameter werden auf der Grundlage der Frumkin-Isotherme vergleichend diskutiert und mit der Molekülorientierung in der Adsorptionsschicht in Verbindung gebracht.

In Fortsetzung der systematischen Bearbeitung des Adsorptionsverhaltens homologer aliphatischer, heterocyclischer und phosphororganischer Verbindungen an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt¹⁻³ wurden auch Phosphonsäureester vom Typ $R-PO(OR_1)_2$ eingesetzt. Das Ziel dieser Arbeit, nämlich die Suche nach Zusammenhängen zwischen chemischer Struktur und Adsorptionseigenschaften bei dieser Verbindungsklasse, konzentrierte sich insbesondere auf die Variation der Alkylgruppe ($R = \text{Äthyl, n-Butyl, 1-Hydroxibutyl und Phenylmethan}$). Die Abwandlung der Esteralkylgruppierung bezieht sich auf den Di-äthyl- und Di-butylester ($R_1 = \text{Äthyl und n-Butyl}$).

EXPERIMENTELLER TEIL

Methodik

Die Differentialkapazitätsmessungen wurden mit dem Gleich-Wechselstrompolarographen Typ GWP 563 (Akademiewerkstätten, Berlin) aufgenommen. Die Meßfrequenz betrug 78 Hz. Zur Aufnahme der Kapazitäts-Potentialkurven wurde unter Verwendung eines automatischen Tropfzeitgebers bei einer Tropfzeit von 3 s das ungefähre Konzentrationsintervall des Isothermenverlaufes festgestellt und aus den Paaren der Kapazitätsmaxima der Wechselstrompolarogramme verschiedener Konzentrationen das Potential der maximalen Adsorption E_m bestimmt. Bei diesem Potential erfolgte die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Kapazitäts-Potentialverläufe bis zu Tropfzeiten von 30 s. Die diffusionskontrollierte Gleichgewichtseinstellung wurde auf der

Grundlage der Koryta-Gleichung überprüft. Zur Einstellung großer Tropfzeiten wurde die Kapillare nach Smith⁴ in der Mitte verjüngt.

Substanzen

Die Präparation der Alkyl-phosphonsäure-dialkylester der Struktur $R\text{-PO}(\text{OR})_2$ erfolgte durch Grignardierung des Phosphortrichlorids und anschließender Alkoholyse⁵. Die Reinigung der Rohprodukte wurde destillativ vorgenommen. Als Leitelektrolyt wurde in allen Fällen 1M-KCl eingesetzt. Die Normallösungen wurden aus Normalampullen mit zweifach destilliertem Wasser hergestellt. Die Potentiale sind auf die gesättigte Kalomelektrode bezogen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Dem Verlauf der wechselstrompolarographischen Kapazitäts-Potentialkurven der untersuchten Phosphonsäureester ist zu entnehmen, daß die Differentialkapazität mit steigender Konzentration systematisch erniedrigt wird. Die Kapazitätsmaxima an den Flanken des Adsorptionsgebietes sind deutlich ausgeprägt und geben qualitative Hinweise auf die Molekularattraktion in der Adsorptionsschicht. In Abb. 1 ist, stellvertretend für alle übrigen Homologen, das Wechselstrompolarogramm des 1-Hydroxybutyl-phosphonsäure-dialkylesters angeführt. Aus den Wertepaaren der Kapazitätsmaxima bei verschiedenen Konzentrationen wurden für jede Verbindung die Potentialwerte der maximalen Adsorption bestimmt. Die Ergebnisse sind in Spalte

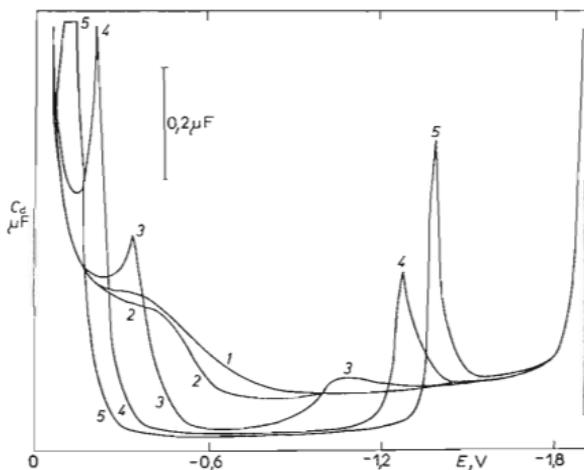


ABB. 1

Konzentrationsabhängigkeit der wechselstrompolarographischen Kapazitäts-Potentialkurven von 1-Hydroxybutyl-phosphonsäurediäthylester bei $T = 25^\circ\text{C}$

1 1M-KCl; Tensidkonzentrationen: 2 $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 3 $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$; 4 $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$; 5 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

TABELLE I

Adsorptionsparameter der homologen Phosphonsäureester bei $T = 25^\circ\text{C}$ und 50°C

E_m = Potential der maximalen Adsorption; t_z = Tropfzeit (Tropfenleben) der Quecksilberelektrode zur Beurteilung der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes; $K_{0,s}^\theta$ = Esterkonzentration, bei welcher die Adsorptionsisotherme den Bedeckungsgrad $\theta = 0,5$ erreicht; a = Attraktionskonstante nach Frumkin; b = Adsorptionskoeffizient; ΔG_A = freie Standardadsorptionenthalpie [$-\Delta G_A = 2,3025RT \lg 55,5 b$].

Verbindung	$-E_m$ V	t_z s	$K_{0,s}^\theta, \text{mol l}^{-1}$				a	$b \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1}$	$-\Delta G_A,$ kcal mol $^{-1}$			
			25°C		50°C				25°C	50°C	25°C	50°C
$\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,75	3	$1,5_9 \cdot 10^{-3}$	$2,5_1 \cdot 10^{-3}$	1,14	1,0 ₀	0,2017 ₀	0,1465	5,5 ₄	5,7 ₆		
$\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,79	30	$7,4_1 \cdot 10^{-5}$	$1,3_5 \cdot 10^{-4}$	1,5 ₂	1,5 ₀	2,9518 ₀	1,6528 ₀	7,0 ₉	7,3 ₁		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,77	30	$1,5_8 \cdot 10^{-5}$	$2,3_4 \cdot 10^{-5}$	1,3 ₀	1,2 ₀	17,2400 ₀	12,8700 ₀	8,1 ₃	8,6 ₂		
1-HO.C ₄ H ₉ .PO.(OC ₂ H ₅) ₂	0,75	30	$2,0_8 \cdot 10^{-4}$	$3,3_1 \cdot 10^{-4}$	1,0 ₆	1,0 ₂	1,6665 ₀	1,0890 ₀	6,7 ₃	7,0 ₅		
1-HO.C ₄ H ₉ .PO.(OC ₄ H ₉) ₂	0,75	30	$2,5_1 \cdot 10^{-5}$	$3,0_9 \cdot 10^{-5}$	1,4 ₈	1,4 ₄	9,0693 ₀	7,6700 ₀	7,7 ₅	8,2 ₉		

2 der Tabelle I in Form der Potentialwerte zusammengestellt. Mit sich vergrößernder Kettenlänge der Alkylgruppen tritt jedoch zunehmend Diffusionshemmung auf, so daß mit den in der Wechselstrompolarographie üblichen Tropfzeiten von 3–10 s keine Gleichgewichtseinstellung erreichbar ist. Es wurde daher die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes durch die Änderung der Differentialkapazität als Funktion der Zeit verfolgt. Die Auswertung der Meßdaten ergab, daß bei Tropfzeiten von 30 s sich in jedem Falle das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte.

In Abb. 2 sind für den Butyl-phosphonsäure-diäthylester einige Kapazitäts-Zeitkurven dargestellt. Es ist die zu erwartende systematische Erniedrigung der Differentialkapazität mit zunehmender Konzentration des Phosphonsäureesters zu erkennen. Auf der gleichen methodischen Basis wurden die Adsorptionsisothermen der homologen Phosphonsäureester bei Temperaturen $T = 25^\circ$ und 50°C experimentell bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen bestätigen in quantitativer Weise das bereits qualitativ in Auswertung der Wechselstrompolarogramme entstandene Bild bezüglich der Molekularattraktion. Der Isothermenverlauf ist s-förmig im Sinne der Frumkin-Isotherme und ändert sich ebenfalls nicht in seinem prinzipiellen Verlauf mit steigender Temperatur. Entsprechend wurde die Auswertung der Isothermen über die dimensionslosen Isothermen nach Frumkin-Damaskin⁶ vorgenommen. Die Attraktionskonstante a , der Adsorptionskoeffizient b sowie die freie Standardadsorptionsenthalpie ΔG_A nach Blomgren, Bockris und Jesch⁷ wurden graphisch extrapoliert bzw. berechnet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Form der Adsorptionsparameter in Tabelle I zusammengestellt.

Die vergleichende Analyse dieser Adsorptionsparameter ist eingeschränkt durch die geringe Variationsbreite der Alkylgruppen. Dies läßt nur eine zurückhaltende

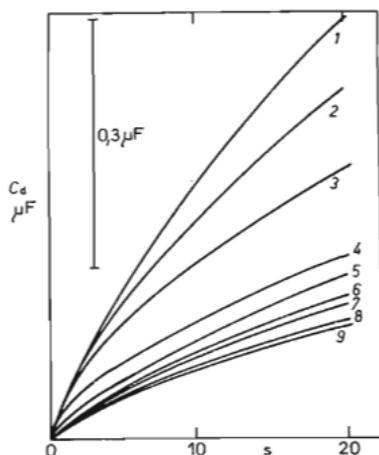


ABB. 2

Konzentrationsabhängigkeit der Kapazitäts-Zeitverläufe ($E = -0,79\text{ V}$) von Butyl-phosphonsäure-diäthylester bei $T = 25^\circ\text{C}$

1 1 M-KCl; Konzentrationen des Tensides
 2 $5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$; 3 $8 \cdot 10^{-5}\text{ M}$; 4 $1 \cdot 10^{-4}\text{ M}$;
 5 $1,75 \cdot 10^{-4}\text{ M}$; 6 $2,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$; 7 $3 \cdot 10^{-4}\text{ M}$;
 8 $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; 9 $3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$.

Beurteilung der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und Adsorptionsparametern zu.

Wie die Werte der Attraktionskonstanten der beiden Alkyl- und Butylhomologen andeuten, tritt ein Zuwachs der a -Werte mit Kettenverlängerung ein. Der Eintritt der Hydroxi-Gruppe in 1-Stellung setzt andererseits die Molekularattraktion herab. Dies ist auch zu erwarten, da die hydrophilen Molekülanteile durch die Hydroxylgruppe sich erhöhen.

Für die 1-Hydroxybutyl-Verbindung wurde ebenfalls der Einfluß der Kettenverlängerung der Estergruppe auf den Trend in den a -Werten überprüft. Es ist festzustellen, daß sich der Dibutylester im Vergleich zum homologen Diäthylester durch wesentlich größere Attraktionskonstanten auszeichnet. Die Substitution der Alkylgruppe durch die Phenylmethangruppierung bewirkt keine gravierende Veränderung in den zwischenmolekularen Wechselwirkungskräften.

Betrachtungen am Kalottenmodell deuten gewisse Zusammenhänge zwischen der Molekülorientierung in der Adsorptionsschicht an, ebenso in den Trends der a -Werte. Es ist festzustellen, daß eine Kettenverlängerung sowohl der Alkylgruppe R als auch der Estergruppe R_1 sich auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte sich in systematischer Weise auswirken. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß sich die Alkylgruppe R zur Quecksilberphase ausrichtet, ebenso wie die beiden Esteralkylgruppen R_1 . Damit bestehen Parallelen z.B. zum Adsorptionsverhalten der aliphatischen Amine und Alkohole². Die PO-Gruppierung sowie die O-Atome der beider Esteralkylgruppen orientieren sich wahrscheinlich zur wäßrigen Phase. Es ist anzunehmen, daß die Ausbildung von H-Brückenbindungen zwischen diesen drei O-Atomen des Phosphonsäureesters und den Wassermolekülen sich Stabilisierung auf diese Molekülorientierung auswirken. Wird die Position der adsorbierten Phosphonsäureester als die wahrscheinlichste angesehen, kann der Anstieg in den a -Werten mit der erhöhten Molekularattraktion durch Kettenverlängerung der Alkylgruppe erklärt werden. Dies entspricht auch den bei aliphatischen Alkoholen und Aminen gemachten Beobachtungen. Wird eine Substitution des H-Atoms in 1-Stellung durch eine Hydroxidgruppe vorgenommen, so ist damit verbunden die Erhöhung der hydrophilen Anteile der Estergrundstruktur. Dadurch tritt ein relativ starker Abfall in den a -Werten ein. Es ist anzunehmen, daß der Eintritt des vierten O-Atoms in Form der OH-Gruppe zu einer Verkürzung der effektiven Länge der Butylgruppe führt. Ursache dafür ist ebenfalls die Ausbildung der H-Brückenbindung mit den Wassermolekülen der Elektrolytphase. Dadurch werden die wirksamen Anteile der Dispersionskräfte, welche hauptsächlich für die Molekularattraktion verantwortlich sind, reduziert. Tatsächlich lassen sich diese Effekte auch am Kalottenmodell nachvollziehen. Durch Kettenverlängerung der beiden Esteralkylketten (Äthyl \rightarrow Butyl) verändert sich die Grundposition der adsorbierten Partikel nicht wesentlich. Die Attraktionskräfte vergrößern sich durch die Erhöhung der

Dispersionskräfteanteile mit wachsender Kettenlänge der Estergruppen. Dies drückt sich in der bereits diskutierten Zunahme der a -Werte aus, wenn der 1-Hydroxibutylphosphonsäure-diäthylester mit dem homologen Dibutylester verglichen wird.

Der Vergleich der Adsorptionskoeffizienten b und der freien Standardadsorptionsenthalpie ΔG_A vervollständigt das auch bei anderen Substanzklassen entstandene Bild². Sowohl die Kettenverlängerung der Esteralkylgruppen als auch die der Alkylgruppen führen zu einer Erhöhung des Adsorptionsvermögens. Die Einführung der 1-Hydroxidgruppe bewirkt einen Abfall der b und ΔG_A -Werte infolge der Erhöhung der Hydrophilie des Gesamtmoleküls. Die Temperaturabhängigkeit entspricht ebenfalls im Trend auch den bei anderen Tensidklassen gemachten Feststellungen.

Prof. Dr. K. Issleib, sowie Dr. H. Oehme danke ich besonders für die Unterstützung mit phosphororganischen Verbindungen sowie präparative Hinweise.

LITERATUR

1. Dörfler H.-D., Müller E., Pospíšil L., Kúta J.: diese Zeitschrift 40, 3571 (1975).
2. Dörfler H.-D.: Kolloid-Z. Z. Polym., im Druck.
3. Dörfler H.-D.: diese Zeitschrift, im Druck.
4. Smith D. E.: Anal. Chem. 35, 1811 (1963).
5. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*. Stuttgart 1963.
6. Frumkin A. N., Damaskin B. B.: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 4, S. 149. Butterworths, London 1964.
7. Blomgren E., Bockris J. O. M., Jesch C.: J. Phys. Chem. 65, 2000 (1961).