

UNTERSUCHUNGEN ZUM DURCHTRITTSMECHANISMUS VON KUPFER(II)-IONEN DURCH ADSORPTIONSSCHICHTEN AND DER Hg-ELEKTRODE

H. SOHR

*Forschungsstelle für chemische Toxikologie,
Deutsche Akademie der Wissenschaften, DDR*

Eingegangen am 25. Juni 1970

Phosphororganische Verbindungen vom Typ Tripropyl- und Tributylphosphat sowie Tributylphosphinoxid werden an der Hg-Elektrode so angeordnet, daß die Alkylgruppen zur Hg-Oberfläche und die hydrophilen Phosphorylgruppen zur Lösung gerichtet sind. Somit entstehen Adsorptionsschichten mit quasikristallinem Charakter, wobei die Phosphorylgruppen äquidistante Abstände besitzen. Für den Durchtritt der Cu(II)-Ionen durch derartige Schichten wird eine stufenweise Koordinationssubstitution des $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexes durch die adsorbierten phosphororganischen Moleküle angenommen. Dieser Durchtritt ist mit strukturellen Umlagerungen in der Adsorptionsschicht verbunden. Mittels polarographischer und tensammetrischer sowie der Aufnahme von $i-t$ -Kurven wird eine Klärung des Problems angestrebt.

In erster Näherung läßt sich der Einfluß von elektroinaktiven oberflächenaktiven Substanzen auf die effektive Geschwindigkeitskonstante eines bestimmten Elektrodenprozesses durch die Gleichung

$$k_{\text{eff}} = k_0(1 - \Theta) + k_1\Theta$$

darstellen, wobei die k -Werte Durchtritts- oder Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten vor- oder nachgelagerter chemischer Reaktionen sein können^{1,2}. Eine allgemeingültige Theorie wurde von Weber, Koutecký, Kůta und Koryta erarbeitet^{2,3}.

Wir haben uns mit diesbezüglichen Untersuchungen von elektroinaktiven phosphororganischen Verbindungen vom Typ:



beschäftigt (R^1 , R^2 , R^3 —Alkyl- oder Alkoxygruppen). Phosphororganische Verbindungen dieses Typs weisen eine stark differenzierte Oberflächenaktivität auf. Beim Durchtritt von Schwermetallionen (wir haben vor allem mit Cu(II) gearbeitet)

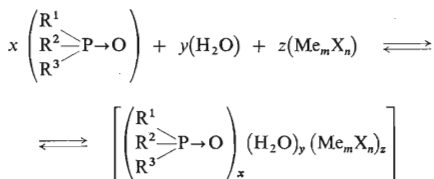
durch derartige Adsorptionsschichten entstehen unterschiedliche Kurvendeformationen der polarographischen Cu(II)-Wellen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die polarographischen und tensammetrischen Messungen wurden mit einem Gleich-Wechselstrompolarographen vom Typ GWP 563 der Akademiewerkstätten für Forschungsbedarf, Berlin, (Frequenz 78 Hz) durchgeführt. Als Tropfelektroden wurden Jenaer Stumpfkapillaren verwendet und als Gegenelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode. Die Ausfließgeschwindigkeit (m) und Tropfzeiten (t) sind in den Legenden zu den Abbildungen angegeben. Als Grundelektrolyt fand p.a. Na_2SO_4 Verwendung, das zusätzlich in bidestilliertem Wasser umkristallisiert und 5 Std. bei 500°C geglüht wurde. Die übrigen Chemikalien hatten ebenfalls den Reinheitsgrad p.a. Die Reinigung der flüssigen phosphororganischen Verbindungen (Tributylphosphat TBP und Tripropylphosphat TPP) erfolgte durch zweimalige Vakuumdestillation über eine Füllkörperkolonne. Das Tributylphosphinoxid (TBPO) wurde durch Vakuumsublimation gereinigt. Die i - t -Kurven sind polarographisch am ersten Tropfen registriert worden⁴. Die Elektrokapillarkurven wurden nach der Tropfzeitmethode aufgenommen und nach den von Devanathan und Peries angegebenen Werten für $0,1\text{M-KCl}$ geeicht⁵. Die Tropfzeitwerte sind in Abständen von 25 bzw. 50 mV jeweils doppelt gemessen worden. Die Temperatur in der Meßzelle war bei allen Messungen $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Von einzelnen Trialkylphosphaten und Trialkylphosphinoxiden ist bekannt, daß sie als Extraktionsmittel für Schwermetallionen technisch genutzt werden, wobei diese Extraktion auf der Komplexbildung in der Grenzschicht zwischen den phosphororganischen Verbindungen und der wäßrigen Lösung beruht⁶. Die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe ist sehr unterschiedlich und von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängig. Großen Einfluß auf die Komplexbildung haben außer den zu extrahierenden Kationen auch die Anionen in der wäßrigen Lösung. Außerdem sind der pH-Wert der wäßrigen und die Zusammensetzung der organischen Phase von Einfluß. Diese Komplexbildung kann durch eine allgemeine Gleichung formuliert werden:



(Me bedeutet Kation, X Anion). Die Ausbildung derartiger Komplexe ist nicht nur auf Schwermetallionen beschränkt, sondern auch z.B. Säuren und Alkalisalze

reagieren entsprechend dieser Gleichung. Zu den Anionen, die diese Komplexbildung besonders begünstigen, gehören ClO_4^- und NO_3^- (s. Marcus⁶ und die dort angegebene Literatur).

Bei der Formulierung eines Durchtrittsmechanismus an der Grenzfläche Hg-Lösung in Gegenwart derartiger adsorbierter phosphororganischer Verbindungen gehen wir von der eben formulierten Gleichung aus. Bestärkt wurden wir in unserer Annahme durch einige Untersuchungen anderer Autoren an Monoschichten der Phasengrenze Lösung-Luft in Gegenwart von Tributylphosphat, die diese Komplexbildung auch an derartigen Schichten, die mit jenen an der Phasengrenze Hg-Lösung vergleichbar sind, nachweisen konnten⁷.

In Abb. 1 sind einige tensammetrische Kurven dargestellt, die den Adsorptionsbereich einiger phosphororganischer Verbindungen kennzeichnen. Dabei sind die Konzentrationen dieser drei Verbindungen so gewählt worden, daß diese Kurven vergleichbar sind ($\theta = 1$), was auch durch Vergleich der Adsorptionsparameter in Tabelle I zum Ausdruck kommt. In Abb. 2 wurde für TBP die Elektrokapillarkurve unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen (hierbei ist zu erwähnen,

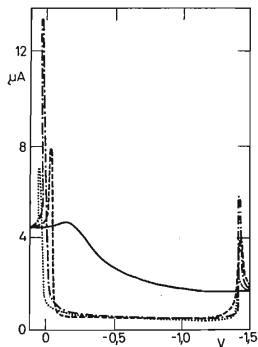


ABB. 1

Tensammetrische Kurven

— Reiner Grundelektrolyt;
 $5 \cdot 10^{-4}$ Tributylphosphat; - - - $5 \cdot 10^{-4}$
 Tripropylphosphat; - - - $5 \cdot 10^{-4}$ Tributyl-
 phosphinoxid. Grundelektrolyt: 0,5N- Na_2SO_4
 Empf. $15\mu\text{A}$, $t = 6,5 \text{ s}$, $m = 1,92 \text{ mg s}^{-1}$,
 $E = 10 \text{ mV}$.

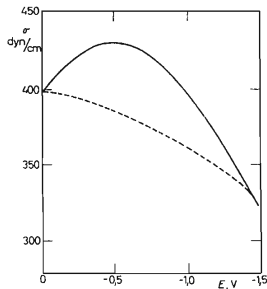


ABB. 2

Elektrokapillarkurven

— Reiner Grundelektrolyt, - - -
 $5 \cdot 10^{-4}$ Tributylphosphat. Grundelektrolyt:
 0,5N- Na_2SO_4 . $r_{\text{Kap}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $m =$
 $= 0,56 \text{ mg s}^{-1}$.

daß beim Vergleich von Kapazitätskurven und Elektrokapillarkurven bei einigen phosphororganischen Verbindungen Schwierigkeiten auftreten, auf die an anderer Stelle eingegangen werden soll⁸⁾.

Aus den tensammetrischen Kurven wurden die Frumkin-Isothermen nach $\Theta(1 - \Theta)^{-1} \exp(-2a\Theta) = Bc$ und aus den Adsorptionskoeffizienten nach der bekannten Gleichung $B = (1/55,5) \exp(-\Delta G_A/RT)$ die Freien Adsorptionenthalpien berechnet.

In Abb. 3 sind neben der Cu(II)-Welle in Abwesenheit der phosphororganischen Verbindungen die deformierten Cu(II)-Wellen in Gegenwart von TPP und TBP dargestellt. Der Zusatz von TBPO ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) zur Grundlösung führt lediglich zur Dämpfung des Cu-Maximums, jedoch nicht zur Deformation der Cu(II)-Welle. Dagegen wird die Cd(II)-Welle ebenso wie durch TBP und TPP in Anwesenheit von TBPO vollständig inhibiert.

Die Aufnahmen von $i-t$ -Kurven im Potentialbereich der Deformation der Cu(II)-Welle (Abb. 4,5 u. 6) deuten anhand der verhältnismäßig hohen β -Werte ($i = i^\beta$) darauf hin, daß es sich nicht um eine einfache Durchtrittsreaktion handelt ($\beta = 2/3$), sondern daß Beschleunigungseffekte eine Rolle spielen ($\beta = 7/6$), bzw. daß dieser Durchtrittsreaktion zeitlich ein Beschleunigungsvorgang vorausgeht. Bei verhältnismäßig positiven Potentialen, d.h. bei kleinen Adsorptionenthalpien (TBP,

TABELLE I

Adsorptionskoeffizienten (B) Adsorptionsenergien (ΔG_A) und Wechselwirkungskoeffizienten (a) bei verschiedenen Potentialen

Substanz	E, V	$B, l/mol$	ΔG_A kcal/mol	a
Tripropylphosphat	-0,4	$1,05 \cdot 10^4$	-7,70	0,97
	-0,5	$1,25 \cdot 10^4$	-7,84	0,98
	-0,7	$1,5 \cdot 10^4$	-7,92	0,86
	-0,9	$1,2 \cdot 10^4$	-7,80	
Tributylphosphinoxid	-0,3	$7 \cdot 10^3$	-7,40	1,90
	-0,5	$8 \cdot 10^3$	-7,55	1,77
	-0,7	$1,15 \cdot 10^4$	-7,55	1,47
	-0,9	$1,3 \cdot 10^4$	-7,88	1,35
Tributylphosphat	-0,3	$4,1 \cdot 10$	-8,5	—
	-0,5	$4,7 \cdot 10^4$	-8,58	—
	-0,7	$5 \cdot 10^4$	-8,65	—
	-0,9	$3,2 \cdot 10^4$	-8,36	—

$-0,02$ V und TPP $-0,1$ bis $-0,2$ und $-0,3$ V in Abb. 5 und 6), erhält man dann jeweils $i-t$ -Kurven mit zwei verschiedenen β -Werten. Wenn man die Komplexbildungstendenz, vor allem von Monoschichten phosphororganischer Verbindungen, mit diesen Ergebnissen vergleicht⁷, so läßt sich schlußfolgern, daß der durch die großen β -Werte ($\beta \sim 7/6$) angedeutete Beschleunigungseffekt mit strukturellen Änderungen der Lage der adsorbierten Moleküle in der Adsorptionsschicht im Zusammenhang steht.

Zunächst kann man annehmen, bzw. die Ähnlichkeiten der $C-E$ -Kurven in Abb. 1 der einzelnen phosphororganischen Verbindungen deuten darauf hin, daß die Alkyl-

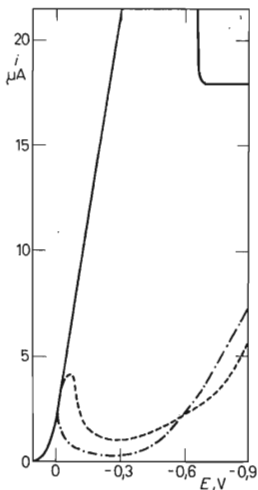


Abb. 3

Gleichstrompolarographische Kurven

— Reiner Grundelektrolyt, --- $5 \cdot 10^{-3}$ M Tripropylphosphat, - · - · - $5 \cdot 10^{-4}$ M Tributylphosphat. Grundelektrolyt: $0,5N$ - $Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3}M$ - $CuSO_4$. Empf. $25 \mu A$, $m = 1,92 \text{ mg s}^{-1}$, $t = 4,1 \text{ s}$, $pH 5,0$.

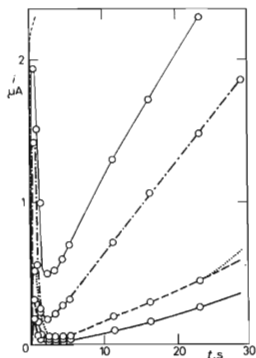


Abb. 4

$i-t$ -Kurven bei verschiedenen Tributylphosphat-konzentrationen

— Reiner Grundelektrolyt bei $-0,46$ V; die übrigen Kurven bei $-0,3$ V und bei Konzentrationen: — $7,5 \cdot 10^{-5}$ — · - · - 10^{-4} ; · · · · · $1,5 \cdot 10^{-4}$ - - - - $3 \cdot 10^{-4}$; — $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Grundelektrolyt $0,5N$ - $Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-3}M$ - $CuSO_4$, $m = 0,102 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$, $t = 31,0$, $pH 5,0$.

reste der Hg-Oberfläche zu gerichtet sind und die Phosphorylgruppe zur Lösungsseite zeigt. Dadurch entsteht ein quasikristallines System funktioneller Gruppen, deren Abstand untereinander je nach Länge der Alkylgruppen fixiert ist. Erfolgt als erster Schritt eine Substitution der Koordinationssphäre des $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexes an einem adsorbierten Molekül, so bieten sich zwei Möglichkeiten der Umlagerung an. Entweder nimmt der adsorbierte Komplex eine andere Lage auf der Hg-Oberfläche ein, so daß sich auf diese Weise der Abstand zwischen Hg-Oberfläche und Zentralatom verringert oder es findet eine weitere Substitution der Koordinationssphäre des adsorbierten Kupferkomplexes mit den benachbarten adsorbierten Molekülen statt, wobei der Abstand zwischen Zentralatom und Hg-Oberfläche gleichfalls verringert wird. Nach unseren bisherigen Ergebnissen ist der letztere Mechanismus wahrscheinlicher⁹.

Auch der Beschleunigungseffekt läßt sich auf dieser Basis besser verstehen, da durch die Einordnung mehrerer adsorbierter Moleküle in die Koordinationssphäre des Cu(II) eine Umstrukturierung in der Adsorptionsschicht stattfindet, die den nach-

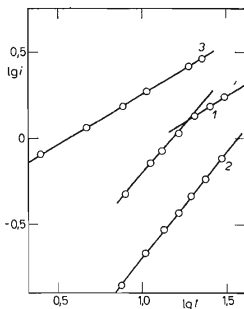


ABB. 5

Darstellung der β -Werte der i - t -Kurven in Abhängigkeit vom Potential

1 $E = -0,02$ V, $\beta = 1,1$ (0,55); 2 $E = -0,35$ V, $\beta = 1,18$; 3 $E = -0,85$ V, $\beta = 0,59$. Grundlösung: $0,5\text{N-Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3}$ CuSO₄ + $5 \cdot 10^{-4}$ M Tributylphosphat, $m = 0,102$ mg s⁻¹, $t = 31,0$ s, pH 5,0.

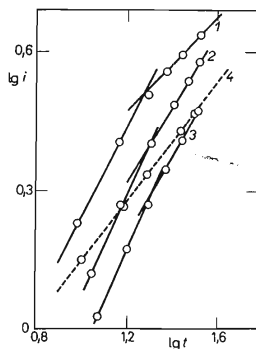


ABB. 6

Darstellung der β -Werte der i - t -Kurven in Abhängigkeit vom Potential

1 $E = -0,1$ V, $\beta = 1,0$ (0,52); 2 $E = -0,2$ V, $\beta = 1,11$ (0,82); 3 $E = -0,3$ V, $\beta = 1,13$ (0,86); 4 $E = -0,7$ V, $\beta = 0,65$. Grundlösung: $0,5\text{N-Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3}$ M CuSO₄ + $3 \cdot 10^{-3}$ M Tripropylphosphat, $m = 0,102$ mg s⁻¹, $t = 31,0$ s, pH 5,0.

folgenden ${}^2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexionen den Durchtritt an diesen Stellen erleichtern. Für den Gesamtprozeß des Durchtritts von Schwermetallionen durch Adsorptionsschichten phosphororganischer Verbindungen vom angegebenen Typ ist die Adsorptionsenergie (ΔG_A) dieser Verbindung an der Hg-Oberfläche, die Koordinationsenergie des Systems Schwermetallion-phosphororganische Verbindungen (dafür liegen leider keine Werte vor) die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle (a) und der Abstand der Phosphorylgruppen wichtig. Außerdem spielen der pH-Wert der Lösung und deren Zusammensetzung zusätzlich eine Rolle. TBP und TBPO unterscheiden sich z.B. ganz erheblich in ihren Komplexbildungseigenschaften, so daß man annehmen kann, daß die Koordinationsenergien des letzteren die des TBP beträchtlich übersteigen müssen, außerdem ist die Adsorptionenthalpie des TBPO geringer als die des TBP. Mit Cd(II) in Sulfatlösung ist keine Komplexbildung bekannt, so daß die unterschiedlichen Inhibitionswirkungen auf die Cu(II) und Cd(II)-Wellen verständlich werden. Für eine quantitative Interpretation fehlen allerdings noch genauere komplexchemische Untersuchungen dieser Systeme. Solche Untersuchungen werden vor allem dadurch erschwert, daß viele derartige Komplexe nur in Lösungen stabil sind.

LITERATUR

1. Schmid R. W., Reilley C. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2087 (1958).
2. Weber J., Kouřecký J., Koryta J.: *Z. Elektrochem.* **63**, 583 (1959).
3. Kůta J., Smoler I.: *Z. Elektrochem.* **64**, 285 (1960).
4. Volke J.: *Z. Anal. Chem.* **224**, 41 (1967).
5. Devanathan M. A. V., Peries P.: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 1236 (1954).
6. Marcus Y.: *Chem. Rev.* **63**, 139 (1963).
7. Devoto G., Ferroni E., Serrva P. B.: *Ric. Sci.* **7**, 3 (1964).
8. Sohr H., Lohs K.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Sohr H., Lohs K.: *J. Electroanal. Chem.* **14**, 227 (1967).