

ZUM ELEKTROSORPTIONSVERHALTEN VON DIARYL-ALKYL-PHOSPHINOXIDEN: DIFFERENTIALKAPAZITÄTSMESSUNGEN UND ELEKTROKAPILLARITÄT

H.D.DÖRFLER^a, E.MÜLLER^a, L.POSPŠIL^b und J.KŮTA^b

^a *Martin-Luther-Universität, Sektion Chemie, 402 Halle/Saale, DDR und*

^b *J. Heyrovský Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 118 40 Prag 1*

Eingegangen am 9. Oktober 1974

Mittels Gleich- und Wechselstrompolarographie sowie der Elektrokapillarität wurde das Elektro-sorptionsverhalten von Diphenyl-methyl-, Diphenyl-äthyl- und Triphenyl-phosphinoxid untersucht. Aus dem Konzentrationsverlauf der Differentialkapazitäts-Potentialkurven kann auf einen gehemmten Ad-Desorptionsvorgang (Hysterese) geschlossen werden. Der Vergleich der experimentellen Werte des Flächenbedarfs pro Molekül des Tensides mit denen an Kalotten bestimmten ergibt Unterschiede in den Flächenwerten. Jedoch dürfte die Vorstellung über die Kompaktheit der Adsorptionsschicht der betrachteten Phosphinoxide als gesichert gelten.

Die Ladungsdichte-Potentialkurven geben Hinweise auf die Molekülorientierung der Phosphinoxide in der Adsorptionsschicht. Es ist anzunehmen, daß die Phenylkerne sich mit optimaler Fläche zur Quecksilberphase orientieren und damit einen partiellen Ladungsübergang einleiten.

Die zunehmende Bedeutung phosphororganischer Verbindungen bei den verschiedenartigsten elektrochemischen¹, biologischen² und grenzflächenchemischen³ Vorgängen erfordert zunächst das intensive Studium spezifischer Eigenschaften an überschaubaren Modellsystemen. Als solche bieten sich die Adsorptionseigenschaften auf der methodischen Grundlage der Wechselstrom- und Gleichstrompolarographie sowie die Elektrokapillarität an der Grenzfläche Quecksilber / Elektrolyt an.

Bereits von Sohr⁴ wurden wechselstrompolarographische Messungen und Elektrokapillarmessungen an Tributylphosphinoxid in 1M-KCl vorgelegt. Es ergaben sich jedoch Widersprüche in der Beurteilung der Ergebnisse beider Methoden. Gupta und Holleck⁵ beschäftigten sich mit dem Adsorptionsverhalten von Triphenylphosphinoxid in Methanol-Wasser-Gemischen konstanten Elektrolytgehaltes.

In weiterer Verfolgung laufender Studien⁶ über das Adsorptionsverhalten phosphororganischer Verbindungen verschiedener Strukturmerkmale (Phosphinoxide, Phosphonsäureester, Phosphinsäureester, freier aromatischer Säuren des Phosphors) sollten mittels Polarographie und Elektrokapillarität die Phosphinoxide näher charakterisiert werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Methodik

Die *Differentialkapazitätskurven* wurden mit dem Gleich-Wechselstrompolarographen Typ GWP 563 (Akademiewerkstätten Berlin) sowie mit einem phasenselektiven Polarographen, ähnlich dem von De Levie und Husovsky⁷ in der Literatur beschriebenen, aufgenommen. Der Gleich-Wechselstrompolarograph (GWP) arbeitete für die Aufnahme der Kapazitäts-Potential-Kurven mit einer Tropfzeit von 3 s, der phasenselektive Polarograph mit einem hängenden Quecksilbertropfen (HMDE) der Fa. Metrohm, Modell E 410.

Die *gleichstrompolarographischen Messungen* bezogen sich auf die Inhibition von Thallium- und Cadmiumionen durch Phosphinoxide. Es wurden Strom-Zeit-Kurven registriert.

Die *Elektrokapillarkurven* wurden mit der Tropfzeitmethode aufgenommen. Für die Tropfzeitmessungen wurde eine nichtsilikonierete Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,06 mm verwendet, deren Ende bis auf etwa 0,02 mm verjüngt wurde, mit der Ausfließgeschwindigkeit $0,716 \text{ mg s}^{-1}$. Die Reproduzierbarkeit betrug 0,5% (bezüglich des Grenzflächenspannungswertes). Zuvor wurde die Zeit der Gleichgewichtseinstellung über die gleichstrompolarographischen *i-t*-Kurven überprüft. Als Beweis für die erfolgte Gleichgewichtseinstellung wurde das Abknicken in den *i-t*-Kurven gewertet⁸.

Materialien

Die Verbindungen Diphenyl-methyl-phosphinoxid, Diphenyl-äthyl-phosphinoxid und Triphenylphosphinoxid wurden aus den Phosphinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in absolutem Aceton synthetisiert und im Anschluß aus Alkohol-Wasser-Mischungen mehrmals umkristallisiert. Als Leitelektrolyte wurden 0,1M-KCl und 1M-KCl verwendet, die aus Normalampullen der Fa. Feinchemie K. H. Kallies KG, Sebnitz, mit zweifach destilliertem Wasser hergestellt wurden. Die Potentiale sind auf gesättigte Kalomelektrode (GKE) bezogen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus dem Konzentrationsverlauf der wechselstrompolarographischen Kapazitäts-Potentialkurven des Triphenylphosphinoxides und Diphenyl-methyl-phosphinoxides ist zu entnehmen, daß die Differentialkapazität als Funktion steigender Phosphinoxidkonzentration systematisch erniedrigt wird. Nähere Betrachtungen der Kapazitätsmaxima und des Konzentrationsintervalls lassen die Vermutung einer Diffusionshemmung aufkommen. Obgleich die Substanzen stark adsorbieren, sind die Kapazitätsmaxima wenig ausgeprägt.

Der Kapazitäts-Potentialverlauf der gleichen Verbindungen an der HMDE mit dem phasenselektiven Gerät (Abb. 1, 2) gestaltet sich zu den wechselstrompolarographischen Messungen völlig analog. Das Konzentrationsintervall ist lediglich durch das Auftreten der Diffusionshemmung zu niederen Konzentrationen verschoben.

Die Kurven wurden bei der Frequenz von 31,8 Hz mit der Amplitude von 5 mV und mit der Potentialvorschubgeschwindigkeit von 0,2 mV/s aufgenommen. Charakteristisch für die Substanzen sind Hystereseerscheinungen, die auf eine starke Mole-

kularattraktion in der Grenzschicht hinweisen. Die Kurve, die vom negativen Potential rückwärts zu positivem Potential aufgenommen wird, liegt im negativen Ast über der in umgekehrter Richtung aufgenommenen, entgegengesetzt ist es im positiven Bereich. Von Lorenz⁹ wurde für Nonylsäure das Vorhandensein von Potentialbereichen, in denen entweder eine kleine Kapazität (großer Bedeckungsgrad) oder

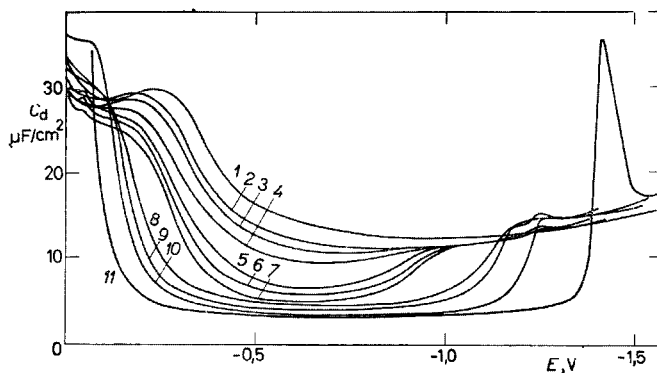


ABB. 1

Kapazitäts-Potentialkurven für $(C_6H_5)_2CH_3.PO$ an der HMDE mit phasenselektivem Polarographen

1 1M-KCl. Konz. des Tensides: 2 $5 \cdot 10^{-7}M$; 3 $1 \cdot 10^{-6}M$; 4 $2,5 \cdot 10^{-6}M$; 5 $6 \cdot 10^{-6}M$; 6 $8 \cdot 10^{-6}M$; 7 $1 \cdot 10^{-5}M$; 8 $2,5 \cdot 10^{-5}M$; 9 $5 \cdot 10^{-5}M$; 10 $1 \cdot 10^{-4}M$; 11 $9 \cdot 10^{-4}M$.

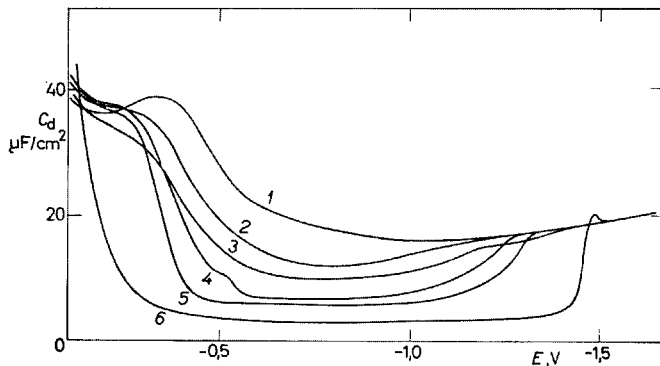


ABB. 2

Kapazitäts-Potentialkurven für $(C_6H_5)_3PO$ an der HMDE mit phasenselektivem Polarographen

1 0,1M-KCl. Konz. des Tensides: 2 $1 \cdot 10^{-8}M$; 3 $5 \cdot 10^{-7}M$; 4 $1 \cdot 10^{-6}M$; 5 $1 \cdot 10^{-5}M$; 6 $1 \cdot 10^{-4}M$.

große Kapazität (kleiner Bedeckungsgrad) quasistabil ist, als Hinweis auf starke Wechselwirkungskräfte in der Adsorptionsschicht gewertet.

Bei den gleichstrompolarographischen Messungen wurden zunächst einfache Gleichstrompolarogramme aufgenommen, um sichtbar zu machen, in welcher Weise der Durchtritt des entsprechenden Ions inhibiert wird. Die Ionenpermeabilität der Thalliumionen wurde kaum herabgesetzt, obwohl dies eigentlich vom chemischen Aufbau der Phosphinoxide im Vergleich zum Tribenzylamin, bei welchem Inhibition eintritt, zu erwarten wäre. Durch das Fehlen der ionischen Gruppierung wird scheinbar der Durchtritt weniger gehemmt. Cadmiumionen werden dagegen am Durchtritt gehindert (Abb. 3). Aus der Einstellzeit ϑ , die zur Erreichung der vollen Oberflächenbedeckung notwendig ist, und der Konzentration des Tensides in der Volumenphase kann der Flächenbedarf abgeschätzt werden. Dabei wird ein Diffusionskoeffizient von $D = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ zugrunde gelegt. Dieser ist aus Annahmen von Blomgren, Bockris und Jesch¹⁰ für Tenside eines Molekulargewichtes über 200 gerechtfertigt. Die Koryta-Gleichung gibt quantitativ den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtseinstellzeit und der Konzentration des Tensides in der Volumenphase bei diffusionsgehemmter Adsorption wieder:

$$\vartheta = 1,82 \cdot 10^6 \Gamma_s^2 / Dc^2 ; \quad (1)$$

Γ_s ist die Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit bei Sättigung, D der Diffusionskoeffizient und c die Konzentration des Tensides in der Volumenphase. Zwischen der Einstellzeit des Gleichgewichtes (ϑ) und $1/c^2$ besteht ein linearer Zusammenhang. Folglich liefert die Neigung der Geraden die Größe Γ_s^2 .

Für alle drei Substanzen ergab sich die Abhängigkeit ϑ von $1/c^2$ als linear, was auf eine schnelle, durch die Diffusion begrenzte Adsorption hinweist. Die ermittelten maximalen Oberflächenbedeckungen Γ_s hatten praktisch denselben Wert. Der aus den Γ_s -Werten berechnete Flächenbedarf $S = 1/\Gamma_s N_A$ (N_A ist die Avogadrozahl) betrug etwa $60 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$.

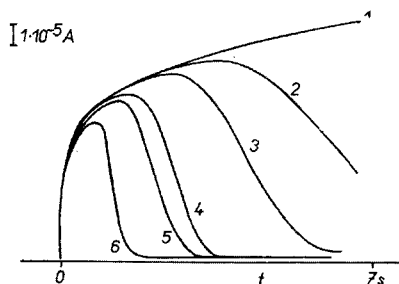


ABB. 3

Strom-Zeit-Kurven des Cadmiums in Anwesenheit von Triphenylphosphinoxid

$1 \ 1 \cdot 10^{-4} \text{ M-Cd}^{2+}$, $0,1 \text{ M-KCl}$. Konz. des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$: $2 \ 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $3 \ 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $4 \ 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $5 \ 9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $6 \ 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.
 $E = -0,7 \text{ V, GKE}$.

Eine weitere Möglichkeit für die Ermittlung des Flächenbedarfs bietet sich auf rein thermodynamischer Grundlage in Auswertung der Elektrokapillarkurven an. Bei starken Tensiden ist eine Aufnahme derselben außerordentlich schwierig, weil das Adsorptionsgebiet zu geringen Konzentrationen verschoben ist. Mit der Kapillarmethode können bei stark adsorbierbaren Tensiden keine γ - E -Kurven aufgenommen werden. Die Gleichgewichtseinstellung ist durch die im engen Raum begrenzte Kapillardiffusion begrenzt. Es bieten sich daher nur die Tropfgewichts- und die Tropfzeitmethode an. Letztere läßt sich relativ einfach handhaben. Entscheidend ist bei der Tropfzeitmethode, daß sich das Gleichgewicht am wachsenden Tropfen eingestellt haben muß. Diese Gleichgewichtseinstellung kann über vorgeschaltete i - t -Kurven kontrolliert werden.

Neben dem Flächenbedarf können durch Elektrokapillarkurven zusätzlich Informationen über die Flächenladungsdichte und die Kapazität der Doppelschicht durch Differentiation erhalten werden. Aus der Aufnahme der i - t -Kurven ging hervor, daß erst ab Konzentrationen größer als $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ während eines Tropfenlebens von 7 s eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Abb. 4 bringt den Konzentrationsverlauf der Elektrokapillarkurven für die drei Phosphinoxide zum Ausdruck. Die Elektrokapillarkurven sind von ähnlicher Form für die drei studierten Inhibitoren. Aus der Abb. 4 ist ersichtlich, daß das Adsorptionsvermögen in der Reihenfolge Diphenyl-methyl-, Diphenyl-äthyl- und Triphenylphosphinoxid ansteigt. Zum Vergleich der mit anderen Methoden gewonnenen Ergebnisse bieten sich die Auswertungen der Elektrokapillarkurven über die Gibbs-Isothermen und die Berechnung

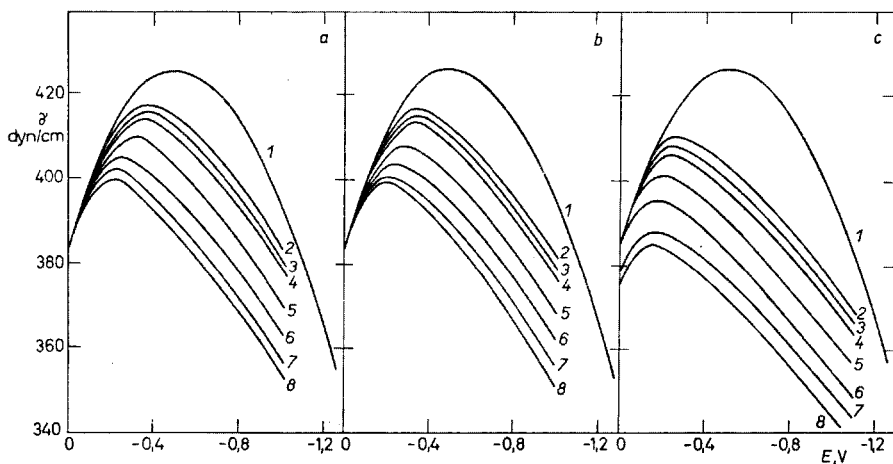


ABB. 4

Elektrokapillarkurven mittels der Tropfzeitmethode

a Diphenyl-methyl-phosphinoxid, 20°C; b Diphenyläthyl-phosphinoxid, 20°C; c Triphenyl-phosphinoxid, 25°C. 1 0,1M-KCl. Konz. des entsprechenden Tensides: 2 $6 \cdot 10^{-5} \text{M}$; 3 $8 \cdot 10^{-5} \text{M}$; 4 $1 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 5 $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 6 $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 7 $7 \cdot 10^{-4} \text{M}$; 8 $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

der Doppelschichtkapazität nach der Lippmann-Helmholtz-Gleichung an. Die Gibbs-Isotherme läßt sich in der bekannten Form schreiben: $\Gamma_i = -(1/RT) \cdot (d\gamma/d\ln c_i)$ mit γ der Grenzflächenspannung, Γ_i der Oberflächenbedeckung (in mol/cm²), c_i der Konzentration des Tensides in der Volumenphase (Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt).

Für die Phosphinoxide konnte nur der Sättigungsbereich erfaßt werden, da bei noch geringeren Konzentrationen (im Bereich des Isothermenanstiegs) auf Grund der starken Diffusionshemmung keine Gleichgewichtseinstellung eintritt. Aus diesem Grunde ist die Abhängigkeit $\gamma - \log c$ praktisch linear, da die kleineren Konzentrationen nicht erfaßt werden konnten. Für alle drei Stoffe waren diese Abhängigkeiten praktisch parallel, was den gleichen Werten maximalen Oberflächenbedeckungen Γ_s entspricht. Der daraus berechnete Flächenbedarf im Potentialgebiet der maximalen Adsorption beträgt 39 Å²/Molekül.

Die Ursache für das Auftreten dieser unterschiedlichen Flächenwerte ist nicht klar und kann eventuell auf die verschiedenen Arten der Berechnung zurückgeführt werden. Das thermodynamische Verfahren aus den Elektrokapillarkurven sollte zuverlässiger sein als das kinetische Verfahren nach Koryta, in dem eine Abschätzung der Größe des Diffusionskoeffizienten gemacht wurde.

Es liegt aus der Gleichheit der Flächenbedarfswerte die Vermutung nahe, daß nur zwei der Phenylgruppen im Kontakt mit der Quecksilberoberfläche stehen. Die restliche Alkyl- bzw. Arylgruppe muß folglich zur Elektrolytphase orientiert sein.

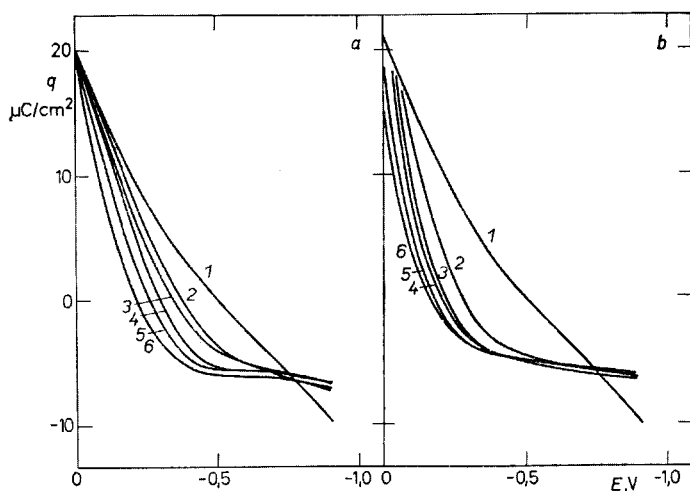


ABB. 5

q - E -Kurven

a Diphenyl-methyl-phosphinoxid; *b* Triphenyl-phosphinoxid. 1 0,1M-KCl. Konz. des entsprechenden Tensides: 2 $6 \cdot 10^{-5}$ M; 3 $1 \cdot 10^{-4}$ M; 4 $2 \cdot 10^{-4}$ M; 5 $4 \cdot 10^{-4}$ M; 6 $1 \cdot 10^{-3}$ M.

An Kalotten (nach Stuart und Brigleb) kann nun tatsächlich plausibel gemacht werden, daß aus rein stereochemischen Gesichtspunkten eine flache Orientierung beider Phenylgruppen zur Quecksilberoberfläche begünstigt ist.

Weniger gut ist das Verhältnis vom experimentell bestimmten Flächenbedarf zu dem aus Kalotten abgeschätzten. Der Platzbedarf, der aus Kalotten bei flacher Orientierung der Phenylgruppen berechnet wird, beträgt ca. $55 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$.

Diese stereochemischen Vorstellungen lassen sich auch durch weitere Befunde erhärten. Werden die Elektrokapillarkurven durch Computerauswertung zunächst an Ausgleichspolynome 6. Grades angeglichen und anschließend nach der Lippmann-Helmholtz-Gleichung differenziert, so wird in bekannter Weise die Flächenladungsdichte bzw. die Doppelschichtkapazität erhalten:

$$(\partial\gamma/\partial E) = -q_m, \quad (\partial^2\gamma/\partial E^2) = -C_d, \quad (2)$$

mit γ der Grenzflächenspannung, E dem Potential, q_m der Flächenladungsdichte pro Oberflächeneinheit und C_d der Kapazität (in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$). Die Ergebnisse der Auswertung der Elektrokapillarkurven in Form der Ladungsdichtekurven sind in der Abb. 5 dargestellt, wobei sich für sämtliche Oxide ein fast identischer Verlauf ergibt. An den q - E -Kurven ist der Kreuzungspunkt charakteristisch. Aus den Gleichungen für die Konzentrations- und Potentialabhängigkeit von q_m (zit.^{11,12})

$$(\partial q_m/\partial \ln c)_E = RT(\partial\Gamma/\partial E)_c, \quad (3)$$

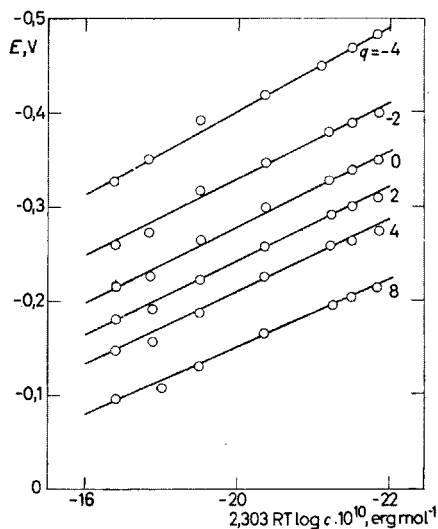


ABB. 6

Esin-Markow-Abhängigkeit für Diphenyl-äthyl-phosphinoxid

Die entsprechenden Ladungsdichten q_m angegeben in der Abb.

$$(\partial E / \partial \ln c)_{q_m} = -RT(\partial \Gamma / \partial q_m)_c \quad (4)$$

resultiert, daß dieser Kreuzungspunkt einem einzigen Potential und einer einzigen Ladungsdichte der maximalen Adsorption, unabhängig von der Konzentration, entspricht. Für alle drei Derivate des Phosphinoxids sind die Potentiale des Kreuzungspunktes praktisch identisch ($-0,75$ V) und die entsprechenden Ladungsdichten auch fast gleich ($-6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Die Esin-Markow-Auftragung, d.h. die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von RT . In c bei konstanter Ladungsdichte, zeigte für die Phosphinoxide eine lineare Abhängigkeit im gegebenen Bereich der Ladungsdichten, praktisch von demselben Typ wie in Abb. 6. Für den Esin-Markow Effekt sollte auch die Darstellung Γ vs q_m linear mit einer von der Konzentration unabhängigen Neigung sein. Das wurde nur grob erfüllt, da die Abhängigkeit $\gamma - \log c$ sehr wenig gekrümmt war und die Bestimmung der Γ -Werte aus dieser Abhängigkeit mit großen Fehlern belastet war. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde für Tetraalkylammonium-Kationen beobachtet¹³. Zur weiteren Interpretation der q_m - E -Kurven kann auf Arbeiten von Conway and Barradas¹⁴ sowie Frumkin und Damaskin¹⁵ Bezug genommen werden. Aus diesen Arbeiten ist bekannt, daß die π -Elektronen von aromatischen Systemen im positiven Bereich der Elektrokapillarkurve partielle Ladungsübergänge zum Quecksilber ausbilden. Sterisch ist dann allerdings eine flache Position zur Oberfläche erforderlich.

Während also die ersten Ableitungen der Elektrokapillarkurven zu Interpretationsfähigen Resultaten führen, ergeben sich Differenzen in deren zweiten Ableitungen, wenn die experimentellen und berechneten Doppelschichtkapazitäten verglichen werden.

Die Werte für die Differentialkapazität im Potentialgebiet über $E = -0,5$ V stimmen relativ gut überein. Bei Potentialen von $E = 0$ bis $-0,5$ V wurde keine befriedigende Übereinstimmung gefunden. Der Verlauf der berechneten Kapazitätskurven hängt auch von Polynomgrad ab. Auf diese Probleme wurde neuerdings auch von Payne¹⁶ hingewiesen.

LITERATUR

1. Sohr H., Lohs K.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 20, 494 (1969); Monatsberichte der DAW Berlin 13, 211 (1972).
2. Hilgetag G., Teichmann M.: Z. Chem. 12, 201 (1972).
3. Maier L.: Chimica 23, 323 (1969).
4. Sohr H.: diese Zeitschrift 36, 651 (1971).
5. Gupta S., Holleck L.: Z. Naturforsch. 27b, 634 (1972).
6. Dörfler H. D.: Chemiedozententagung, Halle, April 1973; Habilitationsschrift. MLU, Halle 1974.
7. De Levie R., Husovsky L.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 23, 169 (1969).
8. Heyrovský J., Kůta J.: Grundlagen der Polarographie. Akademieverlag, Berlin 1965.

9. Lorenz W.: *Z. Elektrochem.* **62**, 192 (1958).
10. Blomgren E., Bockris J. O. M., Jesch C.: *J. Phys. Chem.* **65**, 2000 (1961).
11. Mohilner D. M. im Buch: *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, Red.) Vol. 1, S. 241. M. Dekker, New York 1966.
12. Dobelhofer K., Mohilner D. M.: *J. Phys. Chem.* **75**, 1698 (1971).
13. Kůta J., Smoler J.: diese Zeitschrift **40**, 225 (1975).
14. Conway B. E., Barradas R. G.: *Electrochim. Acta* **5**, 319, 345 (1961).
15. Frumkin A. N., Damaskin B. B.: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 4, S. 149. Butterworths, London 1964.
16. Payne R.: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **41**, 277 (1973).