

# ELEKTROKAPILLARITÄTS- UND DIFFERENTIALKAPAZITÄTSMESSUNGEN AN HOMOLOGEN DI-n-ALKYL-PHENYL-PHOSPHINOXIDEN

Hans-Dieter DÖRFLER<sup>a</sup>, Emil MÜLLER<sup>a</sup> und Ivan SMOLER<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Martin-Luther-Universität,  
Sektion Chemie, 402 Halle (DDR) und*

<sup>b</sup> *J. Heyrovský-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Tschechoslovakische Akademie der Wissenschaften, 118 40 Prag 1*

Eingegangen am 30. Juli 1976

Mittels wechselstropmpolarographischer Kapazitäts-Potential- und Kapazitäts-Zeitkurven wurden die Adsorptionsisothermen von homologen Di-n-alkyl-phenyl-phosphinoxiden  $(R)_2C_6H_5PO$  ( $R = CH_3; C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9; C_5H_{11}$ ) und Di-aryl-alkyl-phosphinoxide  $R(C_6H_5)_2PO$  ( $R = CH_3; C_2H_5; C_6H_5$ ) bestimmt und in Form von Adsorptionsparametern ausgewertet und verglichen. In Ergänzung wechselstropmpolarographischer Untersuchungen wurden die Elektrokapillarkurven der Di-n-alkyl-phenyl-phosphinoxide mit der Tropfzeitmethode aufgenommen und in Form der Gibbs-Isothermen und der Ladungsdichte-Potentialverläufe ausgewertet und miteinander verglichen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Methodik

Die Differential-Kapazitäts ( $C_d$ )-Potential ( $E$ )-Kurven wurden mit dem Gleich-Wechselstrom-polarographen GWP 563 (Akademiewerkstätten Berlin-Adlershof) aufgenommen. Der Gleich-Wechselstrompolarograph (GWP) arbeitete für die Aufnahme der Kapazitäts-Potentialkurven mit einer Tropfzeit von 3 s, für die Aufnahme der Kapazitäts ( $C_d$ )-Zeitkurven ( $t$ ) beim Potential der maximalen Adsorption ( $E_m$ ) mit langsam tropfenden Elektroden (Tropfzeiten bis maximal 5 Minuten). Die langsam tropfenden Elektroden wurden entsprechend einer Vorschrift von Smith<sup>1</sup> hergestellt.

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 0,04 mm konisch verjüngt wurde. Die Ausflußgeschwindigkeit der Kapillare betrug 0,716 mg/s bei  $T = 25^\circ C$  und die Behälterhöhe  $h = 50$  cm.

Die Reproduzierbarkeit der Grenzflächenspannungswerte war besser als  $\pm 2$  mN/m. Die Zeit bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes wurde mittels  $i-t$ -Kurven überprüft. Im Konzentrationsbereich von  $K = 10^{-2} M$  bis  $K = 5 \cdot 10^{-5} M$  erfolgte das Abknicken in den  $i-t$ -Kurven bei Tropfzeiten  $t_z < 7$  s. Dies wurde als Hinweis für die erfolgte Gleichgewichtseinstellung gewertet<sup>2,3</sup>. Zusätzlich wurde aus wechselstropmpolarographischen Kapazitäts-Zeitkurven die Gleichgewichtseinstellung analysiert, indem die Zeit zur Erreichung der vollständigen Oberflächenbedeckung gegen  $1/K^2$  aufgetragen wurde. Die Analyse der Kapazitäts-Zeitkurven diente gleichzeitig der Überprüfung der Konsistenz der Adsorptionsparameter.

Die Auswertung der Elektrokapillarkurven zur Ermittlung der Ladungsdichte ( $q$ )-Potential ( $E$ )-Verläufe nach der Lippmann-Helmholtz-Gleichung geschah durch die Bildung eines Ausgleichspolynoms nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es erwies sich als zweckmäßig, ein Polynom 6. Grades anzusetzen. Bei höheren Polynomgraden werden in den Ableitungen Unstetigkeitsstellen erhalten. Die  $q$ - $E$ -Kurven sind mit einem Fehler von ca.  $\pm 10\%$  behaftet. Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Genauigkeit gelangten Bockris und Mitarbeiter<sup>4</sup> bei der Analyse der Elektrokapillarkurven für den Fall, daß diffusionsbedingt langsame Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts vorliegt.

### Substanzen

Die homologen Di- $n$ -alkyl-phenyl-phosphinoxide (Alkyl =  $\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) wurden über die entsprechenden Phosphine durch anschließende Oxidation mit Kaliumpermanganat in absolutem Aceton synthetisiert und aus Alkohol-Wasser-Mischungen mehrmals umkristallisiert. Als Reinheitskriterium wurde die Konstanz der Schmelzpunkte angesehen<sup>5,6</sup>.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Adsorptionsisothermen

Der Vergleich des Verlaufes der wechselstrompolarographischen Kapazitäts-Potentialkurven sämtlicher homologer Di- $n$ -alkyl-phenyl-phosphinoxide ergibt, daß die Differentialkapazität als Funktion steigender Phosphinoxidkonzentration systematisch erniedrigt wird. So zeigen die Differentialkapazitäts-Potentialkurven des Dimethyl-phenyl-phosphinoxides in Abb. 1 ausgeprägte Bereiche der Kapazitätserniedrigung. Die Kapazitätsmaxima an den Flanken des Adsorptionsgebietes sind

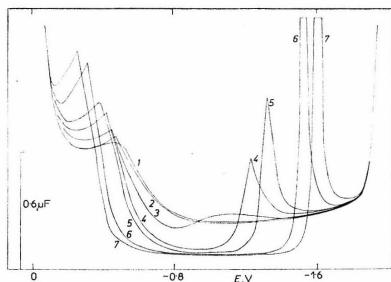


ABB. 1

Differential-Kapazitäts-Potentialkurven des Di-methyl-phenylphosphinoxides bei  $25^\circ\text{C}$

$U = 4 \text{ mV}$ ;  $1 \text{ M-KCl}$ ; Zugaben des Tensides:  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $3 \cdot 10^{-3}$  M,  $4 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$  M;  $5 \cdot 10^{-2}$  M;  $6 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$  M;  $7 \cdot 10^{-1}$  M.

im Potentialbereich von  $E = 0$  V bis  $E = -0,4$  V und von  $E = -1,0$  V bis  $E = -1,6$  V voneinander unterschieden. Während bei Potentialwerten positiver als die des elektrokapillaren Maximums die Kapazitätsmaxima weniger ausgeprägt und von der Konzentration abhängig sind, sind die Kapazitätsmaxima bei Potentialwerten negativer als die des elektrokapillaren Maximums schmaler und steiler. Nach Frumkin und Damaskin<sup>3</sup> gibt bekanntlich das Verhältnis von Höhe zu Breite der Kapazitätsmaxima qualitative Hinweise auf die Molekularattraktion in der Adsorptionsschicht. Demzufolge wäre die Molekularattraktion für die betrachteten Phosphinoxide vom Potential abhängig. Im Potentialbereich vor Erreichen des elektrokapillaren Maximums sind folglich nur schwache zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte angedeutet, nach dem Überschreiten des Potentials des elektrokapillaren Maximums sollte dann die Molekularattraktion zunehmen.

In Auswertung und Analyse der Wechselstrompolarogramme sämtlicher Phosphinoxide (siehe Tab. I) ergeben sich folgende Zusammenhänge: Bei Verlängerung der beiden Alkylreste ( $R = \text{CH}_3$  bis  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) wird bei gleicher Konzentration eine Verbreiterung des Potentialgebietes der maximalen Adsorption gefunden. Die Länge der Alkylketten bewirkt ferner eine systematische Abwandlung im Profil der Kapazi-

TABELLE I

Adsorptionsparameter der homologen Di-n-alkyl-phenyl- und Di-aryl-alkyl-phosphinoxide bei 25°C

$E_m$  Potential der maximalen Adsorption,  $t_z$  Tropfenleben der Quecksilberelektrode zur Beurteilung der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes;  $K_\theta^{0,5}$  = Phosphinoxidkonzentration, bei welcher die Adsorptionsisotherme den Bedeckungsgrad  $\theta = 0,5$  erreicht;  $a$  Attraktionskonstante der Frumkin-Isotherme  $b \cdot K = [\theta/(1 - \theta)] \exp(-2a\theta)$ ,  $b$  Adsorptionskoeffizient,  $\Delta G_A^0$  freie Standardadsorptionenthalpie entsprechend  $-\Delta G_A = 2,3025 RT \lg(55,5 b)$ . Sämtliche Adsorptionsparameter beziehen sich nur auf das Potential maximaler Adsorption.

| Verbindung   | $-E_m$<br>V | $t_z$<br>s | $K_\theta^{0,5}$<br>mol/l | $a$           | $b \cdot 10^{-3}$<br>l/Mol | $-\Delta G_A^0$<br>Kcal/Mol |
|--|-------------|------------|---------------------------|---------------|----------------------------|-----------------------------|
| $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$               | 0,88        | 150        | $9,5 \cdot 10^{-4}$       | 0,5           | 0,64                       | 6,17                        |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$      | 0,94        | 150        | $6,7 \cdot 10^{-5}$       | 1,1           | 4,78                       | 7,3                         |
| $(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$      | 0,80        | 360        | $1 \cdot 10^{-5}$         | 1,5           | 22,1                       | 8,3                         |
| $(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}^a$    | 0,80        | 360        | $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ | $\approx 1,6$ | $\approx 16$               | $\approx 8$                 |
| $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}^a$ | 0,80        | 360        | $\approx 6 \cdot 10^{-6}$ | $\approx 1,6$ | $\approx 33$               | $\approx 8,5$               |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}^a$                          | 0,83        | 360        | $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ | $\approx 1,8$ | $\approx 126$              | $\approx 9,3$               |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}^a$    | 0,9         | 360        | $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ | $\approx 1,6$ | $\approx 113$              | $\approx 9,2$               |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{PO}^a$             | 0,84        | 360        | $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ | $\approx 1,5$ | $\approx 162$              | $\approx 9,4$               |

<sup>a</sup> Adsorptionsparameter sind Abschätzungen.

tätsmaxima. Mit Verlängerung der Alkylreste erscheinen diese schmäler und steiler. Analog zu den Kapazitäts-Potentialkurven der Dialkylderivate gestalten sich die der Di-aryl-alkyl-phosphinnoxide. Charakteristisch für die  $C_d$ - $E$ -Verläufe der Di-aryl-alkyl-phosphinnoxide sind Hystereseeerscheinungen<sup>7</sup>, die mit starker Molekularattraktion in Verbindung gebracht wurden. Die qualitativen Erstinformationen aus den Wechselstrompolarogrammen werden auch durch die Adsorptionsparameter in Tabelle I bestätigt.

In Tabelle I sind die Adsorptionsparameter sowohl der Di-*n*-alkyl-phenyl- als auch der Alkyl-diphenyl-phosphinnoxide zusammengefaßt. Diese wurden aus den Adsorptionsisothermen berechnet, die in Auswertung des Zeit- und Konzentrationsverlaufes der  $C_d$ - $t$ -Kurven gewonnen wurden. Die Analyse der Kapazitäts-Zeitkurven ergab für die in Tabelle I zusammengefaßten Phosphinnoxide Di-methyl-, Di-äthyl- und Di-propyl-phenyl-phosphinnoxid, daß das Adsorptionsgleichgewicht sich eingestellt hatte. Für die Homologen Di-butyl- und Di-amyl-phenyl-phosphinnoxid stieß der Nachweis der Gleichgewichtseinstellung im Beginn des Isothermenanstiegs ( $K \approx 10^{-6}$  m) nach der Koryta-Auftragung auf Schwierigkeiten. Dies trifft in gleicher Weise auch auf die Di-aryl-alkyl phosphinnoxide zu (vgl. Tab. I). Bekanntlich kann die Koryta-Gleichung nicht als ausschließliches Kriterium für die erfolgte Gleichgewichtseinstellung angesehen werden. Die Anwendbarkeit beschränkt sich auf relativ kurze Tropfzeiten<sup>8</sup>. Die Adsorptionsparameter der Di-alkyl-phenyl- und der Di-phenyl-alkyl-phosphinnoxide sind infolge der sehr starken Adsorption dieser Verbindungen und diffusionsbedingt langsamer Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes Einschränkungen in der Genauigkeit unterworfen.

Die Attraktionskonstanten ( $a$ ) nach Frumkin nehmen vom Di-methyl- zum Di-amyl-phenyl-phosphinnoxid zu, wie bereits aus der qualitativen Betrachtung der Wechselstrompolarogramme folgte. Die Zunahme der Molekularattraktion mit der Kettenlänge wurde in eigenen Arbeiten z.B. bei aliphatischen Alkoholen<sup>9</sup>, aliphatischen Aminen<sup>10</sup>, Phosphinsäureestern<sup>11</sup>, Phosphonsäureestern<sup>12</sup> und Alkylsulfaten<sup>13</sup> beobachtet. Wie bereits diskutiert, sind die Adsorptionsparameter des Di-butyl-phenyl- und des Di-amyl-phenyl-phosphinnoxides sowie der Di-aryl-alkyl-phosphinnoxide in Tabelle I nur qualitativ interpretierbar. Es ist jedoch zu erkennen, daß sich die Zunahme der Molekularattraktion in systematischer Weise fortsetzt. Die größten  $a$ -Werte wurden für die Di-aryl-alkyl-phosphinnoxide ermittelt. Der Vergleich der Werte des Adsorptionskoeffizienten ( $b$ ) in Tabelle I in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Alkylgruppen ergibt ein relativ differenziertes Bild. Die  $b$ -Werte nehmen erwartungsgemäß vom Di-methyl- zum Di-propyl-phenyl-phosphinnoxid systematisch zu. Zwischen Di-butyl- und Di-amyl-phenyl-phosphinnoxid sind keine gravierenden Unterschiede in den  $b$ -Werten festzustellen. Ebenso ist in den  $b$ -Werten der Di-aryl-alkyl-phosphinnoxide kein eindeutiger Trend erkennbar. Ähnliches Verhalten widerspiegeln auch die Werte der freien Standardadsorptionsenthalpie ( $\Delta G_A^0$ ), die aus den  $b$ -Werten berechnet wurden. Der Vergleich der  $b$ - und  $\Delta G_A^0$ -Werte ergibt, daß bei den

längerkettigen Phosphinoxiden (ab Di-butyl-phenyl-phosphinoxid) die Grenzen der meßmethodischen Erfassung der Adsorptionsisothermen erreicht sind. Quantitative Resultate auf der Basis von Adsorptionsparametern sind ab  $K_0^{0.5} \approx 10^{-6}$  M nicht gewinnbar. Die in Tabelle I zusammengefaßten Adsorptionsparameter vom Di-butyl- und Di-amyl-phenyl-phosphinoxid und der Di-aryl-alkyl-phosphinoxide markieren zugleich die Grenzen meßtechnischer Möglichkeiten an dieser Substanzklasse.

### Elektrokapillarkurven

In Erweiterung der vorgelegten wechselstrompolarographischen Untersuchungen und zur Ermittlung der Flächenbedarfswerte und der Ladungsdichte-Potentialkurven wurden die Elektrokapillarkurven der Homologen Di-äthyl- bis Di-amyl-phenyl-phosphinoxid aufgenommen. In Abb. 2 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Elektrokapillarkurven für das Di-äthyl-phenyl- und das Di-propyl-phenyl-phosphinoxid dargestellt. Die Besonderheit dieser Elektrokapillarkurven besteht darin, daß auf Grund der ausgeprägten Grenzflächenaktivität nur der Bereich der konstanten Zuwächse  $d\gamma/d \lg K$  in der Gibbs-Isotherme für die Di-alkyl-aryl-phosphinoxide erhalten wird. Der Konzentrationsbereich, in dem die Adsorptionsisothermen aufgenommen wurden, unterscheidet sich wesentlich von dem, in welchem die Elektro-

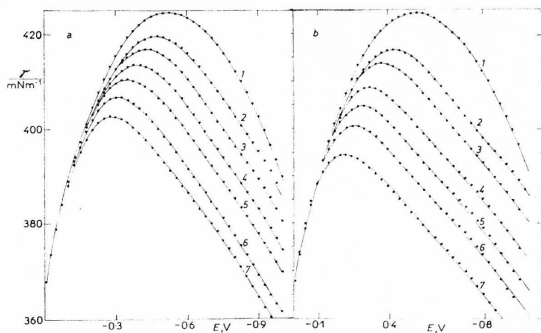


ABB. 2

#### Elektrokapillarkurven

a) des Di-äthyl-phenyl-phosphinoxides bei 25°C; 1 1M-KCl; Zugaben des Tensides: 2  $1 \cdot 10^{-4}$  M; 3  $2,6 \cdot 10^{-4}$  M; 4  $5 \cdot 10^{-4}$  M; 5  $1 \cdot 10^{-3}$  M; 6  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M; 7  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

b) des Di-propyl-phenyl-phosphinoxides bei 25°C; 1 1M-KCl; Zugaben des Tensides; 2  $5 \cdot 10^{-5}$  M; 3  $1 \cdot 10^{-4}$  M; 4  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M; 5  $5 \cdot 10^{-4}$  M, 6  $1 \cdot 10^{-3}$  M; 7  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M.

kapillarkurven gemessen wurden. Die kleinste eingesetzte Konzentration zur Aufnahme der Elektrokapillarkurven betrug  $K = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Der Abb. 2 ist zu entnehmen, daß ein Ansteigen der Phosphinoxidkonzentration eine systematische Erniedrigung der Grenzflächenspannung bewirkt. Die Grenzflächenaktivität der übrigen Phosphinoxide (vgl. Tab. I) variiert systematisch mit der Kettenlänge der Alkylketten. Mit Zuwachs der beiden Alkylgruppen wird bei gleicher Konzentration die Grenzflächenspannung stärker erniedrigt. Die Gibbs-Isothermen wurden für konstantes Elektrodenpotential ( $E \approx E_m$ ) aufgetragen und daraus die Flächenbedarfswerte pro Molekül berechnet.

In Tabelle II sind die aus den Gibbs-Isothermen berechneten  $A_e$ -Werte zusammengestellt und mit den  $A_K$ -Werten verglichen, welche mittels Kalotten abgeschätzt wurden. Außerdem sind in Tabelle II die Ladungsdichten und Potentiale der Kreuzungspunkte der  $q$ - $E$ -Kurven einbezogen. Die  $A_K$ -Werte aus Kalotten beziehen sich auf die maximal mögliche Fläche bei entsprechender stereochemischer Konfiguration. Der Vergleich von  $A_e$ - mit  $A_K$ -Werten bei den Di-alkyl-aryl-phosphinoxiden zeigt, daß diese im Bereich der angegebenen Fehlergrenzen in befriedigender Übereinstimmung stehen. In den  $A_e$ -Werten der homologen Di-alkyl-aryl-phosphinoxide ist kein eindeutiger Trend erkennbar. Keine Übereinstimmung im Bereich der Fehlergrenzen wurde für die Di-aryl-alkyl-phosphinoxide gefunden. Die  $A_e$ -Werte waren jedoch für alle Di-aryl-alkyl-phosphinoxide identisch.

In Arbeiten von Conway und Mitarbeitern<sup>14</sup> sowie Frumkin und Damaskin<sup>3</sup> wurde nachgewiesen, daß zwischen den  $\pi$ -Elektronen der Phenylkerne und der Quecksilberoberfläche  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung eintritt. Sterisch ist dann eine parallele Position der Phenylkerne zur Quecksilberoberfläche notwendig. Wahrscheinlich richten sich die Phenylkerne parallel zur Quecksilberoberfläche aus. Dies begünstigt die Ausbildung von  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung.

TABELLE II

Ladungsdichten und Potentiale am Kreuzungspunkt und Vergleich der experimentell ermitteltem Flächenbedarfswerte ( $A_e$ ) und den an Kalotten abgeschätzten ( $A_K$ )

Der Fehler in den  $A_e$ - und  $A_K$ -Werten beträgt  $\pm 5 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ .

| Substanz   | $q, \mu\text{C}/\text{cm}^2$ | $E, \text{V}$ | $A_e, \mu\text{m}^2/\text{Molekül}$ | $m_K, \mu\text{m}^2/\text{Molekül}$ |
|--|------------------------------|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$    | -7,7                         | -0,75         | $5,3 \cdot 10^{-3}$                 | 45                                  |
| $(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$    | -5,9                         | -0,7          | $4,8 \cdot 10^{-3}$                 | 50                                  |
| $(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$    | -4,3                         | -0,65         | $6,2 \cdot 10^{-3}$                 | 63                                  |
| $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}$ | -4,3                         | -0,65         | $5,1 \cdot 10^{-3}$                 | 51                                  |

Zur weiteren Auswertung wurden aus den Elektrokapillarkurven die Ladungsdichte-Potentialkurven nach der Lippmann-Helmholtz-Gleichung für jede Tensidkonzentration berechnet. Die erhaltenen Ladungsdichte-Potentialverläufe des Di-äthyl- und des Di-propyl-phenyl-phosphinoxides werden auszugsweise in Abb. 3 dargestellt. Charakteristisch sind in den Ladungsdichte-Potentialkurven die Kreuzungspunkte ( $q$ ;  $E$ ) nach Mohilner<sup>15</sup> und Mohilner und Dobelhofer<sup>16</sup>.

$$(\partial q / \partial \ln K)_E = RT (\partial \Gamma / \partial E)_K, \quad (1)$$

$$(\partial E / \partial \ln K)_q = -RT (\partial \Gamma / \partial q)_K. \quad (2)$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) resultiert, daß der Kreuzungspunkt einer einzigen Ladungsdichte und einem einzigen Potential unabhängig von der Konzentration des Phosphinoxides entsprechen muß. Dieser einheitliche Kreuzungspunkt wurde für die Phosphinoxide in den Grenzen der Meß- und Auswertefehler auch beobachtet. Die Lage des Kreuzungspunktes als Funktion des chemischen Aufbaues der Phosphinoxide ist in Tabelle II ausgewiesen. Aus Tabelle II folgt, daß die Kreuzungspunkte bei Verlängerung der Kohlenwasserstoffketten einen systematischen Trend zu positiveren Ladungsdichten aufweisen. Bei den Di-aryl-alkyl-phosphinoxiden waren dagegen die Potentiale und Ladungsdichten am Kreuzungspunkt identisch. Der Trend in der Lage der Kreuzungspunkte bei den Di-alkyl-aryl-phosphinoxiden könnte

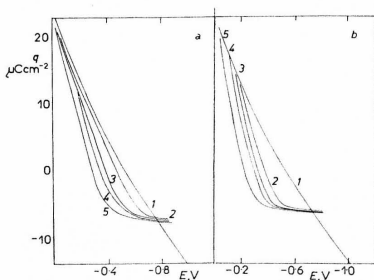


ABB. 3

Ladungsdichte-Potentialkurven

a) des Di-äthyl-phenyl-phosphinoxides 1 1M-KCl; Zugaben des Tensides: 2  $1 \cdot 10^{-4}$ M; 3 2,5  $\cdot 10^{-4}$ M; 4 5  $\cdot 10^{-4}$ M 5  $1 \cdot 10^{-3}$ M.

b) des Di-n-propyl-phenyl-phosphinoxides; 1 1M-KCl; Zugaben des Tensides: 2 2,5  $\cdot 10^{-4}$ M; 3 5  $\cdot 10^{-4}$ M; 4  $1 \cdot 10^{-3}$ M; 5 2,5  $\cdot 10^{-3}$ M.

als Hinweis auf eine Strukturänderung in der Adsorptionsschicht in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette gewertet werden, der sich bereits in den  $A_c$ -Werten andeutete. Die Lage des Kreuzungspunktes gibt nach eigenen Erfahrungen<sup>7</sup> auch Hinweise auf  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung mit der Quecksilberoberfläche. Die Lage der Kreuzungspunkte bei relativ negativen Werten der Ladungsdichte  $q$  stützt die Vermutung aus der Analyse der Flächenbedarfswerte, daß  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung möglich ist.

#### LITERATUR

1. Smith G. S.: *Nature* 163, 290 (1949).
2. Heyrovský J., Kůta J.: *Grundlagen der Polarographie*. Akademieverlag, Berlin 1965.
3. Frumkin A. N., Damaskin B. B.: *Modern Aspects in Electrochemistry*, Vol. 4, S. 149. Butterworths, London 1964.
4. Blomgren E., Bockris J'O. M., Jesch C.: *J. Phys. Chem.* 65, 2000 (1961).
5. Erben S.: *Diplomarbeit*. Martin-Luther-Universität, Halle 1974.
6. Bartholomé L.: *Diplomarbeit*. Martin-Luther-Universität, Halle 1974.
7. Dörfler H.-D., Müller E., Pospíšil L., Kůta J.: *diese Zeitschrift* 40, 3571 (1975).
8. Koryta J.: *diese Zeitschrift* 18, 206 (1953).
9. Dörfler H.-D.: *Kolloid-Z.*, im Druck.
10. Dörfler H.-D.: *Kolloid-Z.*, im Druck.
11. Dörfler H.-D.: *diese Zeitschrift* 42, 936 (1977).
12. Dörfler H.-D.: *Kolloid-Z.*, im Druck.
13. Dörfler H.-D.: Müller E.: *Tenside* 13, 322 (1976).
14. Conway B. E., Barradas R. G.: *Electrochim. Acta* 5, 219 (1961); 5, 349 (1961).
15. Mohilner D. M. im Buche: *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, Red.), Vol. 1; S. 242. Dekker, New York 1966.