

UNTERSUCHUNGEN AN ZINNVERBINDUNGEN XVI. ELEKTROCHEMISCHES ADSORPTIONSVERHALTEN VON BUTYLZINN-VERBINDUNGEN AN DER QUECKSILBERTROPF- ELEKTRODE

HARRY JEHRING, HARTMUT MEHNER UND HEINRICH KRIEGSMANN

*Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Bereich
Physikalische Methoden der Analytischen Chemie, Berlin-Adlershof (DDR)*

(Eingegangen den 3. Februar 1969)

SUMMARY

The adsorption behaviour of butyltin compounds in aqueous and mixed aqueous/organic solutions has been investigated by electrochemical methods. The strongest surface activity has been found for tributyltin derivatives.

With increase of the concentration of organotin compounds as well as of temperature, the organic solvent is displaced from the double layer.

For the first and for the second reduction process different interpretations of the influence of solvent are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird das Adsorptionsverhalten von Butylzinn-Verbindungen in wässrigen und gemischt wässrig-organischen Grundlösungen elektrochemisch untersucht. Die stärkste Grenzflächenaktivität dieser Reihe zeigen die Tributylzinn-Derivate.

Sowohl mit wachsender Konzentration der zinnorganischen Verbindungen als auch mit steigender Temperatur wird das organische Lösungsmittel aus der Doppelschicht verdrängt.

Für den ersten und den zweiten Durchtrittsprozess werden verschiedene Mechanismen des Lösungsmiteleinflusses diskutiert.

1. EINFÜHRUNG

Das Verhalten der Organozinn-Verbindungen in der Polarographie ist durch zwei grundlegende Eigenschaften gekennzeichnet. Einmal sind die Substanzen in mehreren Schritten reduzierbar, was sich in der Gleichstrompolarographie in Form von Stufen und in der Wechselstrompolarographie in Wellen äussert. Darüber hatten wir bereits in unseren vorhergehenden Publikationen^{1,2} zum Teil berichtet.

Zweitens sind die untersuchten zinnorganischen Verbindungen sehr stark grenzflächenaktiv, d.h. sie werden an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt adsorbiert^{3,4}. Diese Eigenschaft äussert sich u.a. in der Erniedrigung der Grenzflächenspannung und damit in der Verkürzung der Tropfzeit (Elektrokapillarkurven) sowie

in der Veränderung der Doppelschichtkapazität. Letztere lässt sich besonders einfach mit der Wechselstrompolarographie nach Breyer als Impedanzmessung der Elektrode in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential erfassen⁵⁻⁸.

2. GRUNDLAGEN UND THEORIE

Die Grenzflächenspannung γ kann aus den Elektrokapillarkurven bestimmt werden. An der ungeladenen Elektrode hat γ den grössten Wert und nimmt mit zunehmender positiver oder negativer Polarisation ab. Ausserdem wird γ durch die Adsorption eines Stoffes aus der Lösung herabgesetzt. Die Adsorption selbst ist ebenfalls wieder potentialabhängig. Da in erster Näherung das Gewicht der Tropfen direkt proportional der Oberflächenspannung ist, wird meist die Tropfzeit als Funktion des angelegten Elektrodenpotentials gemessen.

Die Bestimmung der Kapazität bzw. der Impedanz der Tropfelektrode als Funktion des Elektrodenpotentials erfolgt entweder durch Brückenmethoden oder durch die apparativ und zeitlich weniger aufwendige Wechselstrompolarographie. Hierbei wird der linear veränderlichen Gleichspannung eine Wechselspannung kleiner und konstanter Amplitude überlagert und die Wechselstromstärke in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential gemessen.

Da die Organozinn-Verbindungen sowohl Depolarisatoren als auch grenzflächenaktiv sind, erhalten wir im Wechselstrompolarogramm gleichzeitig Durchtrittswellen und Kapazitätseffekte. Wird die Kapazität vor einem Durchtrittsprozess erniedrigt, so ist das Ausgangsprodukt adsorbiert, bei Kapazitätserniedrigung nach einer Durchtrittswelle entsprechend das Reduktionsprodukt.

Die Desorption der grenzflächenaktiven Substanz von der Elektrode kann entweder direkt durch das elektrische Feld erfolgen unter Ausbildung einer Desorptionsschwelle (tensammetrische Welle) oder mittelbar über eine elektrochemische Umwandlung (Reduktion).

TABELLE 1

EINIGE GLEICHUNGEN FÜR GLEICHGEWICHT UND KINETIK DER ADSORPTION

$b \cdot c = \frac{\theta}{1-\theta}$	Gleichgewicht (t -unabhängig)		Langmuir
$b \cdot c = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{-2a \cdot \theta}$	Gleichgewicht (t -unabhängig)	Wechselwirkung	Frumkin ⁹
$b \cdot c = \theta$	Gleichgewicht (t -unabhängig)	$\theta \ll 1$	
$\theta = k \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c \cdot t^{\frac{1}{2}} \cdot S$	Kinetik (Diffusion)	sehr starke Adsorption	Koryta ¹⁰
a = Wechselwirkungskoeffizient für die Adsorptionsschicht		S = Oberflächenbedarf	
b = Adsorptionskoeffizient		t = Zeit	
c = Konzentration		θ = Bedeckungsgrad = $\Gamma/\Gamma_s = \Gamma \cdot S$	
D = Diffusionskoeffizient		Γ = Oberflächenkonzentration	
$k = 7.36 \cdot 10^{-4}$		Γ_s = Oberflächenkonzentration (bei $\theta = 1$) = $1/S$	

Die auf einen engen Potentialbereich begrenzte Adsorption, d.h. Verdrängung von Lösungsmittelmolekülen aus der Grenzschicht an der Elektrode nimmt mit zunehmender Konzentration c der grenzflächenaktiven Substanz in der Lösung bis zur vollständigen Bedeckung der Elektrodenoberfläche zu (Adsorptionsgleichgewicht). Bei langsamer Adsorption (Diffusionshemmung bei niedrigen Konzentrationen, etwa $< 10^{-4} M$) ist die Adsorption zusätzlich noch zeitabhängig. Es gelten die in Tabelle 1 erwähnten Beziehungen.

Die der Breyer-Methode zugrunde liegende einfache Strom-Spannungsmessung setzt voraus, dass alle übrigen Serienwiderstände im Vergleich zum interessierenden Elektrodenwiderstand niedrig sind. Zur Ausschaltung trotzdem noch vorhandener Reihenwiderstände (Elektrolyt) und zur Eliminierung der Änderung der Tropfenoberfläche während des Tropfenwachstums werden daher relative Grössen (auf leere Grundlösung bezogen) ausgewertet. Weiterhin ist zu beachten, dass der Wechselstrompolarograph nicht die momentanen Kapazitätswerte während des Tropfenwachstums, sondern die zeitlichen Mittelwerte über die Tropfzeit t_m registriert. Bei sofortiger Einstellung des Gleichgewichtes ist das Verhältnis Mittelwert zum maximalen Momentanwert (bei t_m) etwa $\Delta\bar{C} = 0.6 \Delta C_m$ und bei diffusionsgehemmter Einstellung des Gleichgewichtes $\Delta\bar{C} = 0.46 \Delta C_m$. Für die relativen Grössen gilt¹¹:

$$\text{Gleichgewicht: } \frac{\Delta\bar{C}}{C_0} = \frac{\Delta C_m}{C_{0m}}$$

$$\text{Diffusion: } \frac{\Delta\bar{C}}{C_0} = 0.77 \frac{\Delta C_m}{C_{0m}}$$

Bei sofortiger Gleichgewichtseinstellung sind die Mittelwerte der Kapazität bzw. der Kapazitätserniedrigung tropfzeitunabhängig. Bei diffusionsgehemmter Adsorption nimmt die relative Kapazitätserniedrigung mit der Wurzel der Tropfzeit zu¹¹. Für eine genaue Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Adsorption während des Tropfenwachstums können zusätzlich ungedämpfte Kapazitäts-Zeit-Kurven aufgenommen werden.

Die Grundstromerniedrigung besitzt rein kapazitiven Charakter und ist frequenzunabhängig. Im Bereich der Welle treten auch Ohm'sche Anteile auf und gleichzeitig ist eine Frequenzabhängigkeit zu beobachten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst grundlegend die wichtigsten Adsorptionsphänomene dargelegt werden, über die Untersuchung der Adsorptionskinetik werden wir später berichten. Da die Substanzen vorwiegend in Grundelektrolyten mit organischen Lösungsmitteln untersucht werden, diese aber selbst grenzflächenaktiv sind, wurde dem Lösungsmiteleinfluss besondere Beachtung geschenkt.

Über wechselstrompolarographische Kapazitätseffekte von Organozinn-Verbindungen in reinen Alkoholen haben wir bereits an anderer Stelle berichtet⁴. Es soll deshalb in dieser Arbeit nur das Verhalten in wässrigen und gemischt wässrig-organischen Grundlösungen behandelt werden.

3. EXPERIMENTELLES

Die wechselstrompolarographischen Messungen erfolgten mit dem Gleich-Wechselstrom-Polarographen GWP 563 der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin¹². Über die verwendeten Zellen und Elektroden haben wir bereits berichtet¹. In allen Fällen wurde die Mitte der Tropfenzacken ausgemessen. Zur Charakterisierung von Durchtrittsprozessen werteten wir für die jeweiligen Konzentrationen sowohl die Scheitelpotentiale aus, also die dem Wellenmaximum entsprechenden Werte der Polarisationsspannung gegen eine Bezugelektrode, als auch die Wellenhöhen. Zur Untersuchung von Grenzflächenerscheinungen ist die Bestimmung der Grundstromerniedrigung erforderlich. Für die analytische Auswertung wird deshalb die relative Erniedrigung der Kapazität als Funktion der Konzentration aufgetragen¹³.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Rein wässrige Grundlösungen

Bereits bei den gleichstrompolarographischen Untersuchungen der zinnorganischen Verbindungen ergaben sich Hinweise auf die Beteiligung von Adsorptionsvorgängen. Den starken Einfluss der Adsorption bestätigten dann sowohl die Elektrokapillarkurven, als auch die Wechselstrompolarogramme.

Wie die Elektrokapillarkurven der Butylzinnhalogenide in 0.5 M NaClO₄ ausweisen (Fig. 1), wird in der Reihe vom Mono- zum Tributylzinn-Derivat die

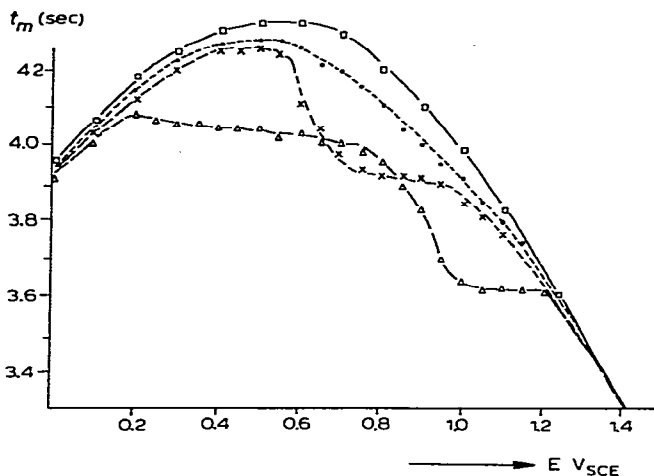


Fig. 1. Elektrokapillarkurven der Butylzinnhalogenide ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ M). 1: \square — \square Grundlösung (0.5 M NaClO₄); 2: \bullet — \bullet BuSnCl₃; 3: \times — \times Bu₂SnCl₂; 4: \triangle — \triangle Bu₃SnCl.

Oberflächenspannung zunehmend herabgesetzt. Der steile Abfall nach den Reduktionspotentialen (für Bu₂SnCl₂ bei -0.65 V_{SCE}, für Bu₃SnCl bei -0.9 V_{SCE}) weist auf eine besonders starke Adsorption der Reduktionsprodukte hin.

Im Wechselstrompolarogramm zeigt sich bei $1 \cdot 10^{-4}$ M Butylzintrichlorid nur eine sehr schwache Grundstromerniedrigung, dagegen ist beim Dibutylzinn-

chlorid bei gleicher Konzentration die Doppelschichtkapazität an der Quecksilbertropfelektrode erheblich verringert (Fig. 4 in Ref. 1). Die stärkste Grundstromerniedrigung verursacht das Tributylzinnchlorid. Da lediglich bei der letzteren Verbindung und hier auch nur eine schwache Abhängigkeit der mittleren Kapazitätswerte von der Tropfzeit t_m auftritt, beweisen bei den gewählten Tropfzeiten von 2 sec die gefundenen Ergebnisse, dass Bu_3SnCl in wässrigem Medium die stärkste Kapazitätserniedrigung der Butylreihe bewirkt.

Die Kapazitätserniedrigung ΔC ist proportional der Oberflächenkonzentration und einer stoff- und umgebungsabhängigen Konstanten ΔC_n , der "molaren Kapazitätserniedrigung":

$$\Delta C = \Gamma \cdot \Delta C_n$$

Auf beide Grössen hat die chemische Struktur der Verbindung einen Einfluss, wobei Γ durch das Adsorptionsgleichgewicht oder durch die Adsorptionskinetik (Diffusion) bestimmt wird. Da man bei den untersuchten Butylzinn-Verbindungen in rein wässrigen Grundelektrolyten kinetische Einflüsse ausschliessen kann (nahezu tropfzeitunabhängig), nimmt die tensammetrische Aktivität in der Reihenfolge $\text{BuSnCl}_3 < \text{Bu}_2\text{SnCl}_2 < \text{Bu}_3\text{SnCl}$ zu. Ein Einfluss auf ΔC_n dürfte u.a. durch die Dielektrizitätskonstante in der Grenzschicht (adsorbierter Zustand) zu erwarten sein. Tatsächlich nimmt die D der reinen Substanzen auch in der oben angegebenen Reihenfolge ab¹⁴. Eine Lokalisierung des Struktureinflusses auf Γ oder ΔC_n ist damit jedoch nicht möglich.

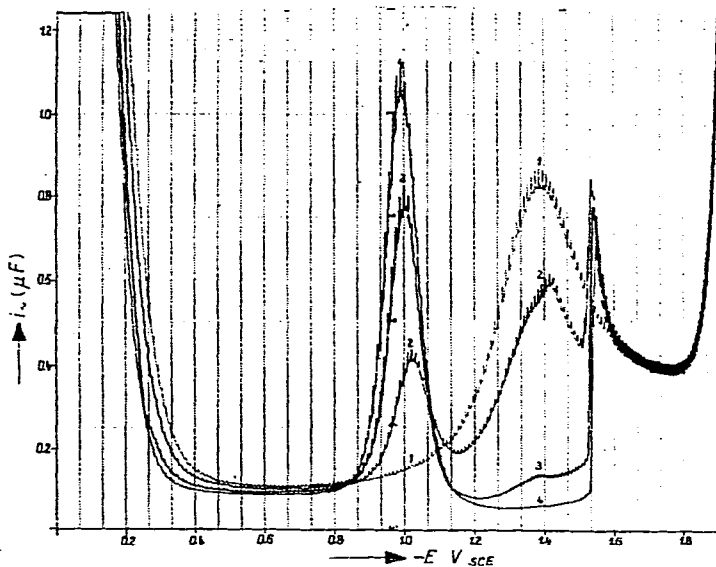


Fig. 2. Wechselstrompolarogramme von Tributylzinnbromid bei verschiedenen Konzentrationen in 30% Isopropanol. 1: Grundlösung (Britton-Robinson-Puffer pH 10 + 0.5 M KCl); 2: $1.1 \cdot 10^{-4}$ M; 3: $3.3 \cdot 10^{-4}$ M; 4: $5.5 \cdot 10^{-4}$ M. $U_\omega = 4$ mV; Temp. = 25°; $t_m = 1.5$ sec.

4.2. Einfluss der Organozinnkonzentration bei konstantem Lösungsmittelgehalt

Für Butylzinntrichlorid und Dibutylzindichlorid beobachteten wir in 30%-isopropanolhaltigen Medien keine oder nur angedeutete Reduktionsstufen bzw. -wellen. Im Adsorptionsbereich des Isopropylalkohols wird die Elektrodenoberfläche durch den Alkohol besetzt und ausser der Erniedrigung der Grenzflächenspannung und Kapazität auch der Ladungsdurchtritt der Organozinn-Verbindungen inhibiert, d.h. gehemmt oder völlig unterdrückt.

Die Tributylzinn-Verbindungen dagegen sind wegen ihrer besonders starken grenzflächenaktiven Eigenschaften in der Lage, den Alkohol aus der Grenzschicht zu verdrängen. In der Fig. 2 zeigt die Kurve 1 die isopropanolhaltige Grundlösung. Mit der Zugabe steigender Mengen an Tributylzinnchlorid wird die Alkoholesorptionswelle bei $-1.4 V_{SCE}$ sehr stark erniedrigt. Bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} M$ Bu_3SnBr ist der Isopropylalkohol bereits vollständig aus der Doppelschicht verdrängt und seine Desorptionswelle verschwunden.

Die wesentlich stärkere Adsorption der Tributylzinn-Verbindung gegenüber dem Alkohol wird besonders dadurch deutlich, dass das molare Verhältnis beider Substanzen $1/10^4$ beträgt. Die bei wachsenden Organozinnkonzentrationen weitere Erniedrigung des Grundstromes auf der anodischen Seite der ersten Durchtrittswelle bei $-1.0 V_{SCE}$ beweist, dass auch die oxydierte Form (Ausgangssubstanz) stark grenzflächenaktiv ist.

Nach dem Durchtrittsprozess bei $-1.54 V_{SCE}$ erfolgt gleichzeitig auch die Desorption der Reduktionsprodukte. Deshalb sind die wechselstrompolarographischen Kurven nach diesem Potential wieder mit der Grundlösung identisch.

4.3. Einfluss der Alkoholkonzentration bei konstantem Organozinngehalt

Um den Einfluss der alkoholischen Komponente besser verfolgen zu können,

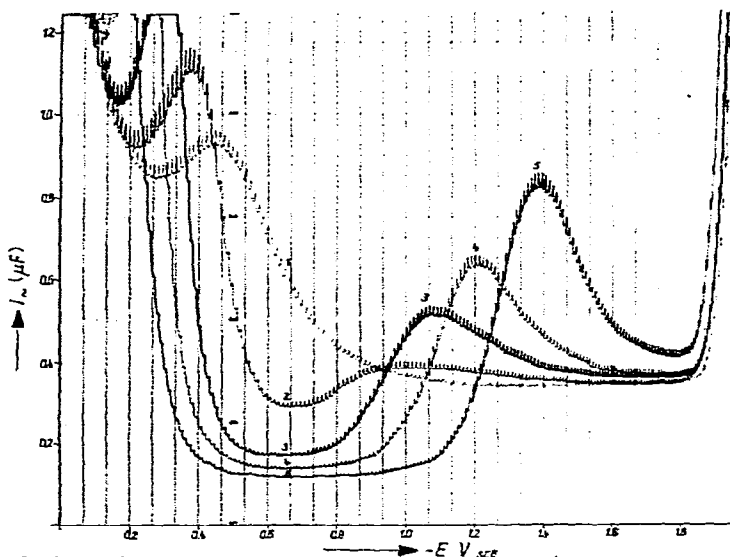


Fig. 3. Wechselstrompolarogramme von Isopropanol. 1: 0.5 M KCl + 0%; 2: 2%; 3: 5%; 4: 10%; 5: 30%. $U_c = 6$ mV; Temp. = 25°; $t_m = 1.85$ sec.

wurden zunächst einfache Grundelektrolyte mit wachsenden Gehalten an Isopropanol untersucht. Fig. 3 zeigt ein typisches Beispiel für den kapazitiven Verlauf wechselstrompolarographischer Kurven. Die beiden Desorptionswellen begrenzen den Adsorptionsbereich. Mit steigender Konzentration des Alkohols in der Lösung nimmt auch die an der Elektrodenoberfläche adsorbierte Menge zu (bis zum Erreichen eines Grenzwertes bei vollständiger Bedeckung) und es kommt zur Vergrößerung der Adsorptionswellen. Gleichzeitig wächst der Betrag der elektrischen Arbeit, die bei der Desorption gegen die Adsorptionsenergie geleistet werden muss, und die Scheitelpotentiale werden nach negativeren bzw. positiveren Werten verschoben. Dadurch kommt es auch zu einer Erweiterung des Adsorptionsbereiches. Bei einem Gehalt zwischen 2 und 30% Isopropanol liegt eine lineare Abhängigkeit der Desorptionspotentiale vom Logarithmus der Konzentration vor. Dieses Verhalten steht in Einklang mit der Beziehung nach Breyer^{5,15}, vgl. jedoch auch Ref. 16:

$$E_s = A' + B' \cdot \ln c$$

A' und B' sind konstante Größen. Die Fig. 5 zeigt das $E/\log c$ -Diagramm, wobei die ausgezogenen Kurven den Desorptionswellen des Isopropanols entsprechen.

Bei Isopropanol liegt keine Tropfzeitabhängigkeit der Kapazitätserniedrigung vor, das Adsorptionsgleichgewicht wird sofort eingestellt, da wegen der relativ hohen Konzentration keine Diffusionshemmung auftritt. Die lineare Abhängigkeit des Quotienten $\theta/(1-\theta)$ von der Konzentration der grenzflächenaktiven Verbindung wird damit erfüllt. Der Bedeckungsgrad wird experimentell aus der mittleren Kapazitätserniedrigung und der mittleren Sättigungskapazitätserniedrigung bestimmt:

$$\theta = \Delta \bar{C} / \Delta \bar{C}_s$$

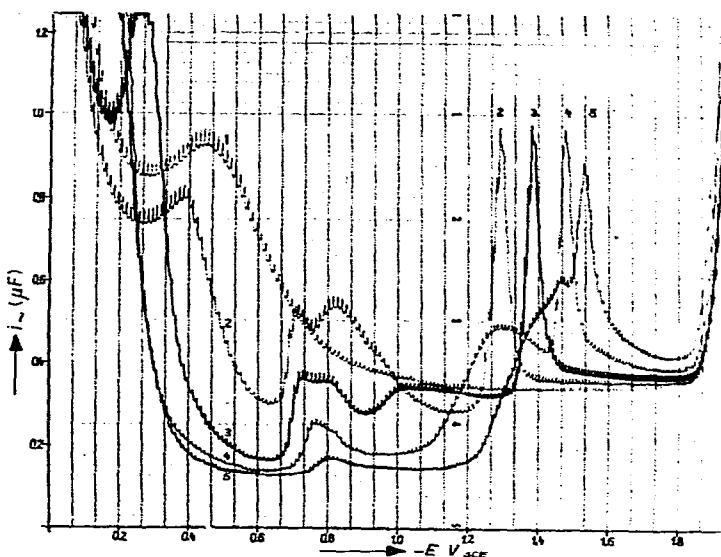


Fig. 4. Wechselstrompolarogramme von Tributylzinnchlorid bei verschiedenen Isopropanolkonzentrationen. 1: 0.5 M KCl; 2: $1 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Bu}_3\text{SnCl} + 1\%$ iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 3: +5% iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 4: 15% iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 5: +40% iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. $U_{\sim} = 6$ mV; Temp. 25°; $t_m = 1.85$ sec.

Bei der Erhöhung der Lösungsmittelkonzentration ist für einen konstanten Gehalt an Tributylzinnchlorid ($1 \cdot 10^{-4} M$) eine Abnahme der Höhe der ersten Welle bei $-0.8 V$ (Fig. 4) zu beobachten. Da sowohl der Alkohol als auch der Depolarisator adsorbiert werden, liegt eine gegenseitige Adsorptions-Konkurrenz bzw. Verdrängung vor. An den mit Alkohol besetzten Teilen der Elektrodenoberfläche kann der Depolarisator nicht reduziert werden. Mit zunehmender Alkoholkonzentration wird immer mehr Alkohol in die Grenzfläche eingebaut und damit der für die Reduktion vorhandene freie Oberflächenanteil verringert (Inhibition).

Dagegen wandert die beim zweiten Durchtrittsprozess der Trialkylzinn-Verbindungen² auftretende Welle mit steigender Alkoholkonzentration nach solch negativen Potentialen (gestrichelte Kurve, Fig. 5), bei denen der Alkohol bereits aus

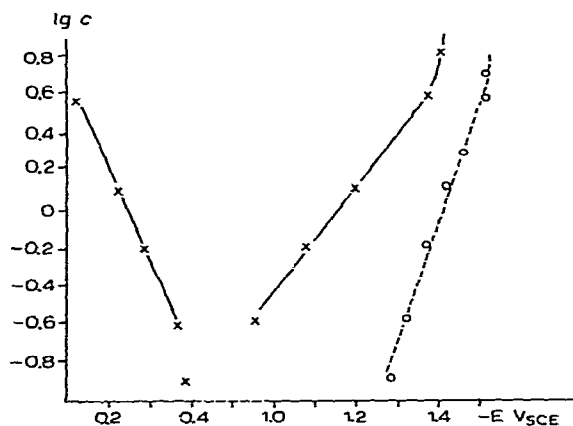


Fig. 5. (a). \times — \times Konzentrationsabhängigkeit der Scheitelpotentiale von Isopropanol in $0.5 M KCl$. (b). \circ — \circ Einfluss der Alkoholkonzentration auf die zweite Tributylzinn-Reduktionswelle in $0.5 M KCl$ ($c = 1 \cdot 10^{-4} M Bu_3SnCl$).

der Doppelschicht desorbiert ist. Diese Reduktion findet also im Bereich der Alkoholadsorption nicht statt, auch wenn die Elektrode noch nicht vollständig mit Alkohol bedeckt ist (im Gegensatz zur ersten Welle). Erst nach der vollständigen Verdrängung des Alkohols durch Wasser kann der zweite Durchtrittsprozess ablaufen.

Zur Erklärung dieses Verhaltens sind zwei Möglichkeiten zu diskutieren, (a) Blockierung der Oberfläche durch adsorbierten Alkohol (Inhibition) und (b) Einfluss des Alkohols auf Folgereaktionen an der Elektrode (Dimerisation).

(a) Ein Inhibitionsvorgang ähnlich dem der ersten Stufe müsste im Bereich der Alkoholadsorption auch bei niedrigen Bedeckungsgraden durch Alkohol noch zu einem Durchtrittsprozess an den nicht von Alkohol bedeckten Oberflächenanteilen führen. Selbst bei so hohen Organozinn-Konzentrationen, bei denen der Alkohol aus der eigentlichen Doppelschicht durch die Organozinn-Verbindungen nahezu vollständig verdrängt ist, wird die Reduktion erst bei den gleichen negativen Potentialen beobachtet wie bei Anwesenheit von Alkohol in der Grenzschicht (Fig. 2).

(b) In einer unserer vorhergehenden Arbeiten² wurde ein Reduktionsmechanismus diskutiert, bei dem als Konkurrenzreaktion zur Weiterreduktion des primär gebildeten Tributylzinnradikals dessen Dimerisierung zu nicht reduzierbarem

Hexabutyldistannan auftritt. Ausgehend von diesem Mechanismus lässt sich auch der Alkoholeinfluss interpretieren. Wenn wir annehmen, dass in Gegenwart von Isopropanol die Dimerisierung stark begünstigt wird, ist die Weiterreduktion der Radikale dann bis zur fast vollständigen Alkoholdesorption nicht möglich. Für diese Erklärung spricht auch die Tropfzeitabhängigkeit. Bei einer ziemlich hohen Konzentration ($5 \cdot 10^{-4} M$ Bu_3SnCl , hohe Stosswahrscheinlichkeit) und relativ langen Tropfzeiten (5 sec) verschwindet diese Reduktionsstufe vollständig³.

Die Ergebnisse sprechen folglich mehr für die zweite Erklärung mit der Annahme einer verschiedenen Reaktionsfähigkeit in der Reaktionsschicht in Gegenwart von Alkohol und Wasser. Mit einem einfachen Inhibitionsmechanismus wie bei der ersten Durchtrittswelle (siehe oben) können die Ergebnisse nicht befriedigend gedeutet werden.

4.4. Temperaturabhängigkeit

Bei der wechselstrompolarographischen Untersuchung der Grundlösung mit 30% Isopropanol war zwischen 15° und 55° (Fig. 6) keine Änderung des Scheitel-

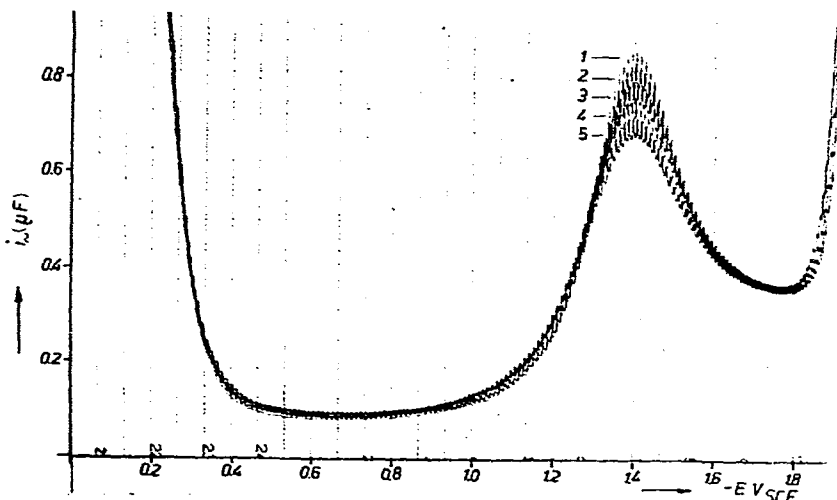


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Wechselstrompolarogramme von Isopropanol (30%) in 0.5 M KCl, Standard-Puffer 8. 1: — 15°; 2: — 25°; 3: — 35°; 4: — 45°; 5: — 55°; $U_w = 6$ mV; $t_m = 1.9$ sec.

potentials festzustellen. Die Erniedrigung der Desorptionswelle betrug, bezogen auf deren Gesamthöhe, lediglich $-0.4\%/^{\circ}C$. Die Kapazitätserniedrigung im Adsorptionsbereich wird bei 30% Isopropanol nur wenig schwächer, da die Alkoholkonzentration bereits nahezu der Adsorptionssättigung entspricht, wo nur geringe θ -Änderungen auftreten.

Bei einem Gehalt von $1 \cdot 10^{-4} M$ Bu_3SnCl in dieser Grundlösung ändern sich die Wechselstrompolarogramme ab -1.1 V mit zunehmender Temperatur in ähnlicher Weise wie bei der Erhöhung der Organozinnkonzentration (Fig. 7). Sehr stark wird die Restdesorptionswelle des Isopropanols beeinflusst, deren Abnahme auf die Gesamthöhe bezogen $-1.8\%/^{\circ}C$ beträgt. Wahrscheinlich ist dafür die schnellere Andiffusion der zinnorganischen Verbindung bei höheren Temperaturen verantwortlich. Wir konnten diese Annahme dadurch bestätigen, dass in einer alkoholischen

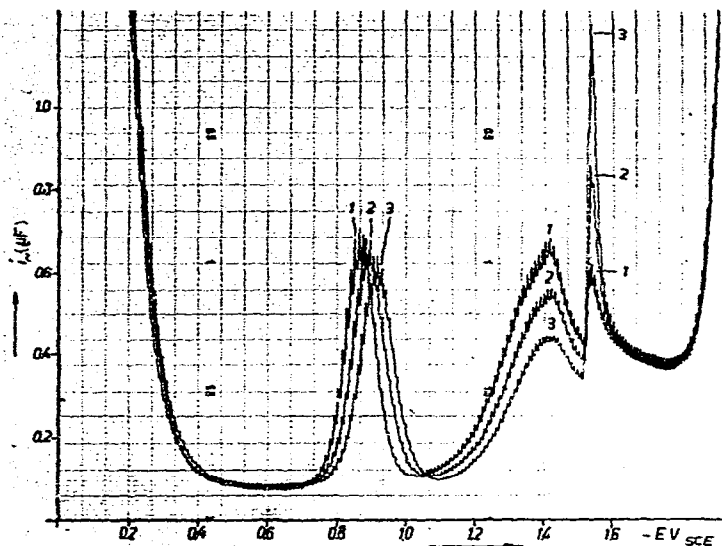


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Wechselstrompolarogramme von Bu_3SnCl ($1 \cdot 10^{-4} M$) + 30% Iso-
propanol, Grundlösung wie Fig. 6. 1: — 15°; 2: — 25°; 3: — 35°; $U_{\omega} = 6 \text{ mV}$; $t_m = 1.9 \text{ sec}$.

Grundlösung durch einen Zusatz von 20 mg/l des stark grenzflächenaktiven Poly-
äthylenglycols $M = 1550$ mit steigender Temperatur der Alkohol in gleicher Weise aus
der Grenzschicht verdrängt wurde.

Da der Adsorptionsschritt in der Regel nicht gehemmt ist, kommt es bei der
vorliegenden Mischadsorption mit wachsender Andiffusion der im Vergleich zum
Lösungsmittel stärker grenzflächenaktiven zinnorganischen Verbindung zur Ver-
drängung des Alkohols aus der Doppelschicht, wobei beim Alkohol Gleichgewichts-
werte vorliegen (kein Einfluss der Diffusion).

Die Welle bei -1.57 V nimmt sehr stark mit der Temperatur zu. Dieser
Elektrodenprozess, bei dem die Weiterreduktion der Tributylzinn-Verbindung nach
dem in unserer vorhergehenden Mitteilung² vorgeschlagenen Schema erfolgt, unter-
liegt mit Sicherheit einer beträchtlichen kinetischen Hemmung. Dafür sprechen auch
die Kriterien der Gleichstrompolarographie und die starke Temperaturabhängig-
keit. Irreversible polarographische Prozesse zeigen im allgemeinen keine Wechsel-
stromwellen; da hier jedoch eine sehr spitze Welle auftritt, muss angenommen wer-
den, dass diese Welle tensammetrischen Charakter besitzt. Sie entsteht durch die
starke Kapazitätsänderung bei der Desorption des Depolarisators als Folge der
Reduktion zu einer bei diesem Potential nicht mehr adsorbierten Substanz.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen zunächst, dass das Adsorptionsverhalten
einen bedeutenden Einfluss auch auf die Reduktionsvorgänge ausübt. Für die Unter-
suchung grenzflächenaktiver Depolarisatoren eignet sich besonders die Wechsel-
strompolarographie, weil mit ihr Reduktions- und Adsorptionsvorgänge erfasst
werden können.

LITERATUR

- 1 H. MEHNER, H. JEHRING UND H. KRIEGSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 97.
- 2 H. MEHNER, H. JEHRING UND H. KRIEGSMANN, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 107.
- 3 H. MEHNER, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 1967.
- 4 H. JEHRING UND H. MEHNER, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 224 (1967) 136.
- 5 B. BREYER UND H. H. BAUER, *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, Interscience, New York, London, 1963.
- 6 H. JEHRING, Habilitation, TU Dresden, 1965.
- 7 H. JEHRING, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 21 (1969) 77.
- 8 H. SCHMIDT UND M. V. STACKELBERG, *Monographie zu Angew. Chem.*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962.
- 9 A. FRUMKIN, *Z. Phys.*, 35 (1926) 792.
- 10 J. KORYTA, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 18 (1953) 206.
- 11 H. JEHRING, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 20 (1969) 33.
- 12 W. SKALWEIT UND H. JEHRING, *Chem. Tech. (Berlin)*, 16 (1964) 290.
- 13 H. JEHRING, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 229 (1965) 39.
- 14 J. LORBERTH UND H. NÖTH, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 969.
- 15 B. BREYER UND S. HACOBIAN, *Aust. J. Chem.*, 6 (1953) 186.
- 16 A. FRUMKIN UND B. DAMASKIN in, *Modern aspects on electrochemistry*, Butterworths, London, 1964.

J. Organometal. Chem., 17 (1969) 53-63