

Über den Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf das polarographische Verhalten von Blei und Cadmium

Von

S. Lal* und G. D. Christian

Department of Chemistry, University of Kentucky, Lexington, Kentucky,
Department of Chemistry, University of Washington, Seattle, Washington,
U.S.A.

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Oktober 1972)

A Study of the Effects of Surfactants on the Polarographic Properties of Lead and Cadmium

The effects of the surfactants l-menthol, dl-camphor and thymol on the faradaic reduction processes of Pb(II) and Cd(II) in sodium nitrate have been studied. The diffusion currents decrease in the presence of these surfactants and deceleration of the electrode process is observed which is substantiated by the data from $i-t$ curves and cyclic voltammograms. Reduction appears to be quasireversible and the rate constants have been evaluated by *Gellings'* method.

Einleitung

Die Auswirkungen oberflächenaktiver Stoffe auf *Faradaysche* und *Nicht-Faradaysche* Prozesse sind schon von verschiedenen Seiten untersucht worden¹. Oberflächenaktive Stoffe beeinflussen polarographische Stufen in unkontrollierbarer Weise; sie bewirken z. B. Verschiebungen der Halbstufenpotentiale, Herabsetzungen der Grenzströme, das Auftreten von Höckern und Minima, eine Aufspaltung der Stufen oder deren vollständige Unterdrückung. Über Untersuchungen des Einflusses einer Reihe ionischer oberflächenaktiver Stoffe auf die Polarographie des Pb(II) ist bereits berichtet worden². In einigen Fällen zeigen sich keine expliziten Verzerrungen der Strom—Spannungskurven; eine weiterreichende Information läßt sich jedoch mit Hilfe einer kritischen Analyse der Strom—Zeitkurven und der zyklischen Strom—Spannungskurven erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der ober-

* Present address: The Thomas Hunt Morgan Institute of Genetics, Lexington, Ky., U.S.A.

flächenaktiven Stoffe Thymol, l-Menthol und dl-Campher auf Cd(II) und Pb(II) untersucht und die Ergebnisse aus der Sicht der Elektrodokinetik, der Reversibilität des Elektrodenprozesses und der Adsorption gedeutet.

Experimenteller Teil

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien waren von p. a.-Qualität. Die oberflächenaktiven Agentien Thymol (Matheson, Coleman und Bell), dl-Campher (M. C. B.) und l-Menthol (Eastman Organic) wurden ohne weitere Reinigung verwendet; von ihnen wurden Stammlösungen in Äthanol-Wasser-Gemischen hergestellt. Das für die Bereitung aller Lösungen verwendete Wasser wurde mit Ionenaustauschern behandelt und destilliert. Die Depolarisatoren Pb(II) und Cd(II) wurden in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/dm³ eingesetzt, als Grundlektrolyt diente NaNO₃ (0,2*m*).

Die Strom-Spannungskurven wurden mit Hilfe eines Sargent-Polarographen (Modell XXI) aufgezeichnet. Die Messungen erfolgten in einer H-förmigen *Lingane*-Zelle³ mit einer Agar-KNO₃ (gesätt.)-Salzbrücke. Als Bezugslektrode diente eine gesätt. Kalomel-Elektrode. Die Strom-Zeitkurven und die zyklischen Strom-Spannungskurven wurden mittels eines „Chemtrix Polarographic System SSP-3“ in Verbindung mit einer Polaroid-Kamera aufgenommen.

Die Quecksilbertropfelektrode bestand aus einer Sargent-Kapillare mit der charakteristischen Kapillarengröße $m^{2/3}/116 = 1,76 \text{ mg}^{2/3}\text{sec}^{-1/2}$ in 0,2*m*-NaNO₃ bei $-0,4$ V. Der Luftsauerstoff wurde durch kontinuierliche Spülung der Lösung mit nach *Linde* vorgereinigtem N₂ entfernt, der durch vorheriges Durchleiten durch eine in ihrer Zusammensetzung der Analysenlösung gleiche Lösung mit deren Dampf gesättigt worden war. Für die Quecksilbertropfelektrode wurde dreifach-destilliertes Quecksilber (Bethlehem Instruments) verwendet. Die Temperatur wurde auf $25,0 \pm 0,1$ °C gehalten.

Ergebnisse und Diskussion

Die Auswirkungen von l-Menthol, Thymol und dl-Campher auf die polarographischen Parameter von Pb(II) und Cd(II) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Diffusionsströme nehmen in jedem Fall mit steigender Konzentration dieser oberflächenaktiven Stoffe ab. Für Cd(II) als Depolarisator waren die mit Thymol einerseits und mit dl-Campher andererseits erhaltenen Ergebnisse einander qualitativ sehr ähnlich. Die aus den Auftragungen von $-E$ gegen $\log \frac{i_d - i}{i}$ für verschiedene Konzentrationen von Thymol bzw. dl-Campher gewonnenen Neigungen zeigten eine Reversibilität des Elektrodenvorgangs an. Die Strom-Zeitkurven und die zyklischen Strom-Spannungskurven ließen jedoch erkennen, daß die Reversibilität nicht vollkommen ist; die Gleichspannungspolarographie vermag somit nur beschränkte Informationen zu liefern. Die Halbstufenpotentiale zeigten in diesen beiden

Systemen bei Steigerung der Thymol- bzw. Campherkonzentration keine nennenswerte Änderung.

Für die l-Menthol-haltigen Systeme unterscheiden sich die Neigungen der logarithmischen Auftragungen stark von den für einen reversiblen

Tabelle 1. Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf das polarographische Verhalten von Pb(II) und Cd(II) in 0,2*m*-NaNO₃

Oberflächen-aktiver Stoff	Konzentration (· 10 ⁴ Mol/dm ³)	$-E_{1/2}$ (V)*	Neigung (V)	i_d (μ A)	$k_s \cdot 10^3$ (cm sec ⁻¹)
Pb(II)					
Thymol	0	0,3960	0,032	5,01	—
	2,0	0,3981	0,032	4,28	—
	4,0	0,3942	0,033	4,26	—
	6,0	0,4033	0,036	4,22	5,36
	8,0	0,3974	0,034	4,14	—
	10,0	0,4001	0,034	4,14	4,21
dl-Campher	2,0	0,3957	0,033	4,56	—
		0,3957	0,032	4,44	7,16
	6,0	0,3992	0,032	4,24	4,73
	10,0	0,3976	0,031	4,02	2,37
l-Menthol	0,4	0,3922	0,033	4,77	6,11
	2,0	0,3951	0,035	4,53	4,38
	4,0	0,4047	0,041	4,32	2,98
	6,0	0,4133	0,045	4,26	2,64
	10,0	0,4137	0,044	4,08	2,02
	Cd(II)				
l-Menthol	0	0,5817	0,032	4,80	—
	0,4	0,5827	0,030	4,74	2,30
	2,0	0,5917	0,043	4,54	1,80
	4,0	0,6118	0,053	4,48	1,55
	6,0	0,6445	0,068	4,30	1,24

* Bezogen auf die gesätt. Kalomelektrode; den logarithmischen Auftragungen entnommen ($E_{1/2}^r$ wurde durch Extrapolation bestimmt).

Prozeß zu erwartenden Werten. Die Halbstufenpotentiale sind ebenfalls zu negativeren Werten verschoben; dies könnte seine Ursache in einem mit steigender Konzentration an oberflächenaktivem Agens als Begleiterscheinung auftretenden Anstieg der Überspannung⁴ oder in einer Komplexbildung haben.

Die Geschwindigkeitskonstanten des in Gegenwart dieser oberflächenaktiven Substanzen ablaufenden Elektrodenvorgangs wurden nach der Methode von *Gellings*⁵ bestimmt.

Die durch diese oberflächenaktiven Stoffe hervorgerufenen Effekte lassen sich verstehen, wenn man die Ausbildung eines adsorbierten Films während der Lebensdauer des Tropfens ins Auge faßt⁶. Während

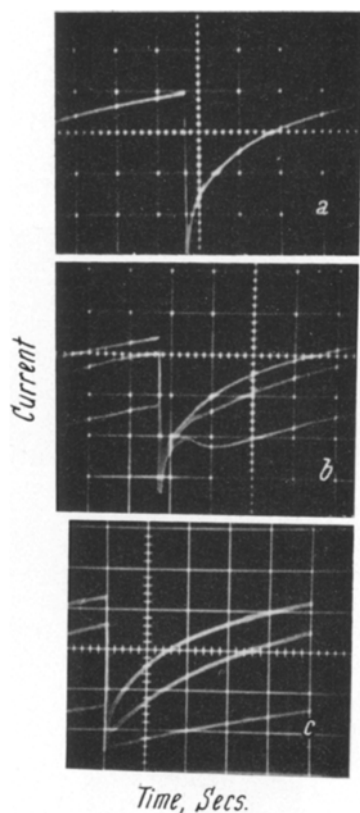


Abb. 1. Strom—Zeitkurven einer $0,5 \cdot 10^{-3}m$ -Lösung von Cd(II) in $0,2m$ - NaNO_3 in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von l-Menthol und bei variiertem Potential. a) $-0,6$ V, in Abwesenheit von l-Menthol, b) $-0,55$ V, $-0,6$ V, $-0,7$ V in Gegenwart von $2 \cdot 10^{-4}m$ -Menthol, c) $-0,55$ V, $-0,6$ V, $-0,7$ V in Gegenwart von $6 \cdot 10^{-4}m$ -l-Menthol. Sweepzeit 1 sec/Teilstrich; Empfindlichkeit $1 \mu\text{A}/\text{Teilstrich}$

der verhältnismäßig großen Tropfzeit der Kapillare kann sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellen. Das Ausmaß der Hemmung der Elektrodenreaktion^{14, 16} hängt von dem Grad der Bedeckung und der Stärke der Blockierung durch den adsorbierten Film ab. Für den vorliegenden Fall läßt sich aus der Gestalt der Strom—Zeitkurven entnehmen, daß die Oberflächenbedeckung durch das Adsorptionsgleichgewicht^{7, 8}

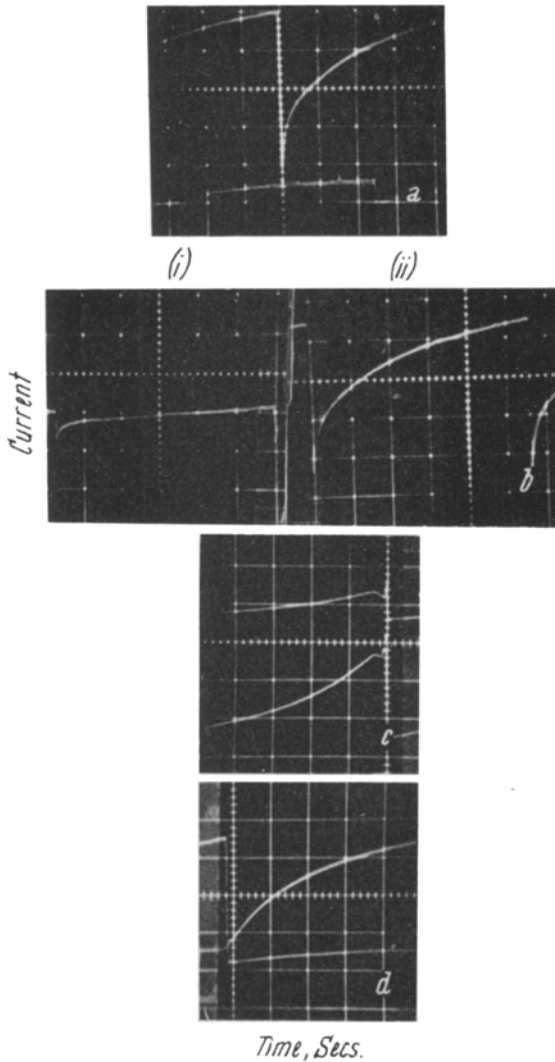


Abb. 2. Strom—Zeitkurven einer $0,5 \cdot 10^{-3}m$ -Lösung von Pb(II) in $0,2m$ - NaNO_3 in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von l-Menthol und bei variiertem Potential. a) in Abwesenheit von l-Menthol; — $0,35$ V, — $0,4$ V. b) $2 \cdot 10^{-4}m$; (i) — $0,35$ V, (ii) — $0,4$ V. c) $4 \cdot 10^{-4}m$; — $0,35$ V, — $0,4$ V. d) $6 \cdot 10^{-4}m$; — $0,35$ V, — $0,4$ V. Sweepzeit 1 sec/Teilstrich; Empfindlichkeit $1 \mu\text{A}/\text{Teilstrich}$

limitiert ist. Schwach adsorbierte oberflächenaktive Stoffe haben einen weniger stark ausgeprägten Einfluß auf die Strom—Zeitkurven. Gegenüber den Strom—Zeitkurven bei Vorliegen normaler Diffusionskontrolle treten die Abweichungen schon vom Beginn der Lebensdauer des Tropfens an auf. Der Grad der Bedeckung der Oberfläche bleibt während der gesamt-

Tabelle 2. Zyklische Strom—Spannungskurven von Pb(II) und Cd(II) in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe

Oberflächen- aktiver Stoff	Konzentration ($\cdot 10^4$ Mol/dm ³)	Lage des		Abstand der beiden Maxima (mV)
		anod. Maximums (—mV)*	kath. Maximums (—mV)*	
Pb(II)				
Thymol	2,0	315	400	85
	4,0	330	430	100
	6,0	300	440	140
	8,0	290	450	160
	10,0	310	480	170
dl-Campher	2,0	350	430	80
	4,0	320	400	80
	6,0	360	440	80
	10,0	330	420	90
l-Menthol	0	380	310	70
	4,0	410	250	160
	6,0	460	220	240
Cd(II)				
l-Menthol	0	590	520	70
	4,0	620	438	182
	6,0	800**	410	390

* Bezogen auf die gesätt. Kalomelektrode.

** Maximum nicht gut ausgebildet.

ten Lebensdauer des Tropfens derselbe und nimmt mit steigender Gesamtkonzentration an oberflächenaktivem Stoff zu.

In den Abb. 1 und 2 sind die für l-Menthol-haltige Systeme typischen Strom—Zeitkurven dargestellt, die bei der Reduktion von Cd(II) bzw. Pb(II) auftreten. In Gegenwart eines oberflächenaktiven Stoffes bedeckt sich der Tropfen in den ersten Phasen seiner Bildung wegen seines raschen Wachstums nicht vollständig, der *Faradaysche* Prozeß ist daher nicht nennenswert behindert. Später bedeckt sich der Tropfen in zunehmendem Maße mit dem Adsorbat, der Strom fällt daher gegen Ende der Lebensdauer des Tropfens ab. Bei langen Tropfzeiten jedoch wird die

Abnahme des Stroms bald durch den Zuwachs an Oberfläche überkompensiert, und es kommt abermals zu einem Stromanstieg. Dies erklärt das Zustandekommen eines Minimums in der Strom—Zeitkurve, das mit steigender Adsorbatkonzentration immer kürzeren Zeiten zustrebt. In Gegenwart von Menthol tritt in markanter Form zu Beginn der Lebens-

Tabelle 3. Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf den Exponenten der Strom—Zeitkurven

Oberflächen- aktiver Stoff	Konzentration (10^4 Mol/dm ³)	E (V)*	x in $i = K \cdot t^x$
Pb(II)			
Thymol	2,0	— 0,5	0,39
	4,0	— 0,5	0,37
	6,0	— 0,5	0,36
	8,0	— 0,5	0,40
	10,0	— 0,5	0,43
dl-Campher	2,0	— 0,5	0,44
	4,0	— 0,5	0,38
	6,0	— 0,5	0,40
	10,0	— 0,5	0,34
l-Menthol	0,4	— 0,4	0,40
	2,0	— 0,4	0,35
	4,0	— 0,4	0,53
	6,0	— 0,4	0,48
	10,0	— 0,4	0,45
Cd(II)			
l-Menthol	0,4	— 0,6	0,28
	2,0	— 0,6	0,35
	4,0	— 0,6	0,45
	6,0	— 0,6	0,53

* Bezogen auf die gesätt. Kalomelektrode.

dauer des Tropfens ein Knick auf. Hier zeigt sich bei niedrigem Potential eine Verlangsamung des Schrittes, der bei Erhöhung des Potentials beschleunigt wird (Abb. 2B). Betrachtet man die Strom—Zeitkurven der Abb. 1 a, b und c, die bei gleichem Potential aufgenommen wurden, so ergibt sich, daß der Strom mit steigender Konzentration an oberflächenaktivem Stoff abnimmt. Eine Abnahme der Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes und eine Steigerung des Potentials haben ähnliche Auswirkungen auf die Form der Strom—Zeitkurven. Offenbar erhöht sich in beiden Fällen die Desorptionsgeschwindigkeit. Somit hängt sowohl die Elektrodenbedeckung als auch die Gestalt der Strom—

Zeitkurven vom Potential ab. Ähnliches läßt sich auch für das System Pb(II)—Menthol beobachten (Abb. 2). Der Elektrodenvorgang bleibt in Gegenwart dieser oberflächenaktiven Substanzen nicht diffusionskontrolliert: die Exponenten von t sind nämlich größer als ein Sechstel. Die entsprechenden Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

In einigen Fällen ergibt die Analyse der $\log i - \log t$ -Auftragungen von Strom—Zeitkurven aufeinanderfolgender Tropfen gekrümmte, konvex zur $x - (\log t)$ -Achse verlaufende Funktionen mit uneinheitlichen Werten für den Exponenten⁹. Ein solches Verhalten wurde auch von Taylor und Mitarb.¹⁰, Campbell¹¹, Steghart¹² und McKenzie¹³ beschrieben.

Die Änderungen in der Steilheit der polarographischen Stufen und die Verringerung der Grenzströme sind die Folge verlangsamter Elektronentransferprozesse^{14, 16}. Der aus dem oberflächenaktiven Stoff aufgebaute Film verursacht einschneidende Veränderungen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Lösung^{7, 8}, wie z. B. eine Verdrängung adsorbierter Ionen und Wassermoleküle, Änderungen in der Dielektrizitätskonstanten und eine andersartige geometrische Anordnung der zu reduzierenden Species an der Elektrodenoberfläche, die zu einer Verlangsamung des Elektronendurchtritts führt. Darüber hinaus geht die Abnahme des Grenzstroms auch auf eine Hemmung des Massentransports durch den adsorbierten Film und eine mögliche Herabsetzung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten des Depolarisators zurück.

Zyklische Strom—Spannungskurven

Um nähere Informationen über die Natur des an der Elektrode stattfindenden Reduktionsprozesses zu erhalten, wurden auch die Einzelimpuls- („single sweep“)-Polarographie und zyklische Strom—Spannungskurven herangezogen. Die Gestalt der Kurven für Blei und Cadmium in Gegenwart verschiedener Konzentrationen an l-Menthol ist in den Abb. 3 und 4 dargestellt. Bei einem reversiblen Prozeß sollten die kathodischen und anodischen Maxima beim Vorwärts- und Rückwärtslauf des Potentials von praktisch identischer Gestalt sein, wobei das Potential des Maximums bei einem Zweielektronenprozeß um 20 mV negativer als der $E_{1/2}$ -Wert liegen sollte. Bei einem vollkommen oder teilweise irreversiblen Prozeß liegen die beiden Maxima mehr als 40 mV auseinander, und die Formen der beim Hin- und beim Rücklauf des Potentials erhaltenen Kurven sind deutlich voneinander verschieden^{15, 18}. Ein solches Verhalten zeigt sich in der Tat in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe, wobei der Abstand zwischen dem kathodischen und dem anodischen Maximum mit steigender Konzentration an oberflächenaktivem Stoff zunimmt (Tab. 2). Die Gestalt der zyklischen Strom—Spannungskurven wird dadurch stark beeinflusst, die Kurven werden in

zunehmendem Maße unscharf und ähneln den Kurven, die *Randles*¹⁷ bei der Reduktion von Cr(III) und Cu(II) erhalten hat. In Gegenwart von l-Menthol verlieren die kathodischen und anodischen Maxima des Pb(II) an Schärfe und werden in gleichem Maße beeinflusst. Im Fall des Cd(II)

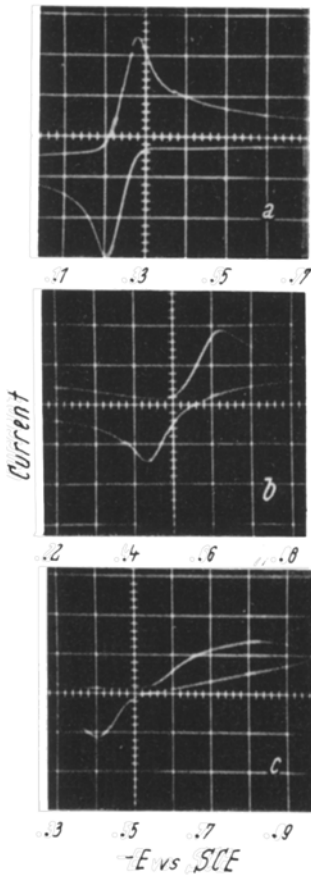


Abb. 3

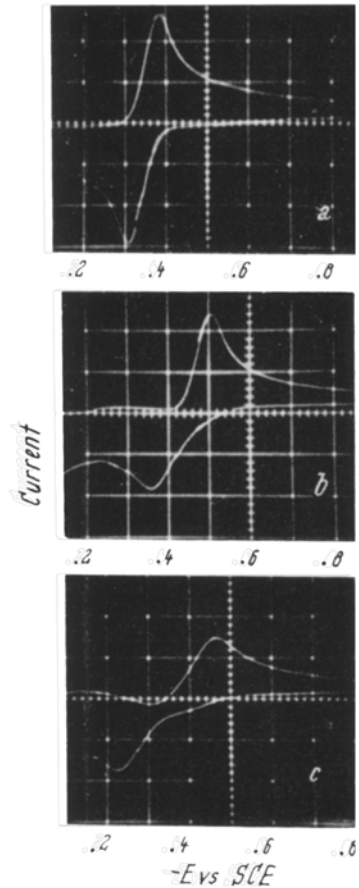


Abb. 4

Abb. 3. Zyklische Strom—Spannungskurven einer $0,5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung von Cd(II) in $0,2m\text{-NaNO}_3$ in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von l-Menthol. a) $0,0m$, b) $4 \cdot 10^{-4}m$, c) $6 \cdot 10^{-4}m$. Sweepzeit $0,01 \text{ sec/Teilstrich}$; Empfindlichkeit $20 \mu\text{A/Teilstrich}$.

Abb. 4. Zyklische Strom—Spannungskurven einer $0,5 \cdot 10^{-3}m$ -Lösung von Pb(II) in $0,2m\text{-NaNO}_3$ in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von l-Menthol. a) $0,0m$, b) $4 \cdot 10^{-4}m$, c) $6 \cdot 10^{-4}m$. Sweepzeit $0,01 \text{ sec/Teilstrich}$; Empfindlichkeit $20 \mu\text{A/Teilstrich}$.

wird der kathodische Prozeß deutlich verlangsamt und liefert einen in einem weiten Bereich nahezu potentialunabhängigen Grenzstrom, wie er für einen kinetisch kontrollierten Prozeß charakteristisch ist¹⁹.

Die Durchtrittsfaktoren dieser Prozesse bewegen sich zwischen 0,75 und 0,90; diese ungewöhnlichen Werte sind möglicherweise durch die Struktur der Doppelschicht bedingt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind von der Größenordnung 10^{-3} cm sec⁻¹ (Tab. 1). Diese Daten lassen erkennen, daß die Reduktion bei Zugabe oberflächenaktiver Stoffe quasireversibel wird.

Literatur

- ¹ M. Dratovsky und M. Elbert, Chem. Listy **48**, 498 (1954); M. Loshkarev und A. Kryukova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **62**, 97 (1948); S. L. Bonting und B. S. Aussen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 455 (1954); J. Heyrovsky, F. Šorm und J. Forejzt, Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 11 (1947); R. Tammanushi und T. Yamanaka, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 673 (1955); J. E. B. Randles und K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc. **48**, 951 (1952); K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Communs. **12**, 594 (1947); M. Matyas, *ibid.* **16**, 496 (1951); S. Koryta, *ibid.* **18**, 200 (1953); J. Heyrovsky, *ibid.* **19**, Suppl. 2, 58 (1954); V. V. Losev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **107**, 432 (1956).
- ² S. Lal und S. N. Srivastava, Indian J. Chem. **7**, 80 (1969).
- ³ J. J. Lingane und H. A. Laitinen, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **11**, 504 (1939).
- ⁴ P. Delahay und I. Trachtenberg, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2355 (1957).
- ⁵ P. J. Gellings, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **66**, 477, 481, 799 (1962); **67**, 167 (1963).
- ⁶ R. W. Schmid und C. N. Reilley, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2087 (1958).
- ⁷ A. Frumkin, Z. Physik **35**, 792 (1926).
- ⁸ J. A. Butler, Proc. Roy. Soc. [London] **122 A**, 339 (1929).
- ⁹ P. Zuman und I. M. Kolthoff, Hrsg., Progress in Polarography. New York: Interscience, Vol. I, S. 46. 1962.
- ¹⁰ J. K. Taylor, R. E. Smith und I. L. Cooter, J. Res. Natl. Bur. Standards **42**, 387 (1949).
- ¹¹ H. S. Campbell, Trans. Faraday Soc. **50**, 1351 (1954).
- ¹² F. L. Steghart, Chem. and Ind. **1948**, 157.
- ¹³ H. A. McKenzie, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3147 (1948).
- ¹⁴ L. Gierst und A. L. Juliard, J. Physic. Chem. **57**, 701 (1953).
- ¹⁵ P. Delahay, J. Phys. Chem. **54**, 402 (1950).
- ¹⁶ J. E. B. Randles, Disc. Faraday Soc. **1**, 11 (1947).
- ¹⁷ J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. **43**, 327 (1947).
- ¹⁸ D. R. Crow und J. V. Westwood, Polarography, S. 149. London: Methuen. 1968.
- ¹⁹ A. Sevick, Coll. Czech. Chem. Communs. **13**, 349 (1948).