

Adsorptionsuntersuchungen mit oszillographischer Polarographie und Wechsellspannungspolarographie

H. JEHRING

*Arbeitsgruppe für physikalische Methoden der analytischen Chemie,
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin*

An kationaktiven, anionaktiven und nichtionogenen grenzflächenaktiven Substanzen wird der Einfluß der Adsorption in der oszillographischen Polarographie und Wechsellspannungspolarographie demonstriert. Es wird auf das Verhalten von Mischungen eingegangen und der Einfluß der Quecksilberausströmungsgeschwindigkeit auf die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes erläutert.

Die Möglichkeit der Adsorptionsuntersuchung und der analytischen Bestimmung polarographisch inaktiver aber adsorbierbarer Substanzen beruht auf der starken Beeinflussung der Doppelschichtkapazität durch adsorbierte Fremdmolekeln. Die Doppelschichtkapazität C ist potentialabhängig; in der Umgebung des elektrokapillaren Nullpunktes wird C durch die Filmbildung erniedrigt, das Adsorptionsgebiet wird beiderseits durch Kapazitätsmaxima begrenzt, die auf periodische Ad- und Desorption zurückzuführen sind.

Zur Untersuchung der Kapazitätserscheinungen eignen sich besonders Wechsellspannungsmethoden. In der oszillographischen Polarographie wird der gesamte Potentialbereich innerhalb einer Wechselstromperiode in kürzester Zeit in beiden Richtungen überstrichen. In den $dE/dt = f(E)$ Kurven ist nach $dE/dt = i/C$ der momentane dE/dt -Wert umgekehrt proportional der Doppelschichtkapazität C [1]. In der Wechsellspannungspolarographie wird die Elektrode (wie in der Gleichspannungspolarographie) mit langsam ansteigender Gleichspannung polarisiert und C mit einer kleinen überlagerten (konstanten) Wechsellspannung U ermittelt [2, 3]. Der gemessene bzw. registrierte Wechselstrom J ist (bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen nach der Gleichung $J = U \cdot 2\pi \cdot \nu \cdot C$) direkt proportional der Doppelschichtkapazität ($\nu =$ Frequenz).

Experimenteller Teil und Diskussion

Abbildung 1 zeigt ein typisches Wechsellspannungspolarogramm bei Anwesenheit eines grenzflächenaktiven Stoffes (Triäthylphosphat (TÄP) [4]) in verschiedenen Konzentrationen. Wie auch aus der Gegenüberstellung mit dem Oszillogramm (Abb. 2) hervorgeht [5], führt die durch Adsorption hervorgerufene Kapazitätserniedrigung im Oszillogramm zu einer dE/dt -Erhöhung (im Vergleich zur leeren Grundlösung) und im Wechsellspannungspolarogramm zu einer Stromerniedrigung im gleichen Potentialgebiet.

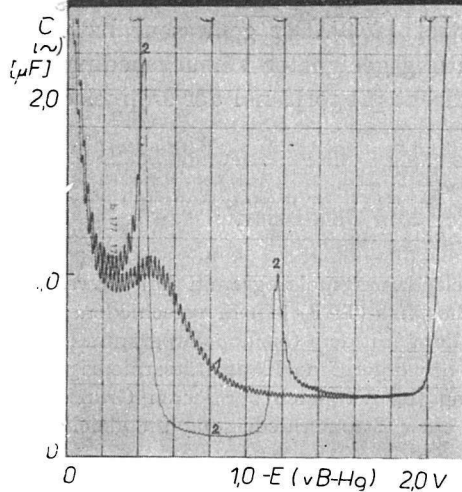
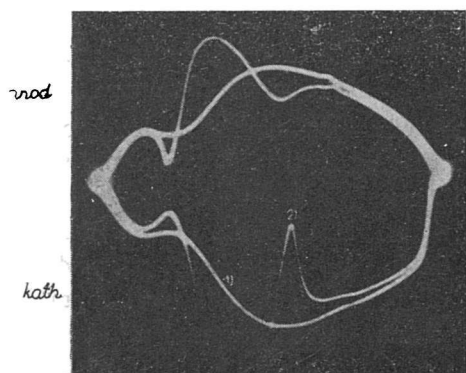
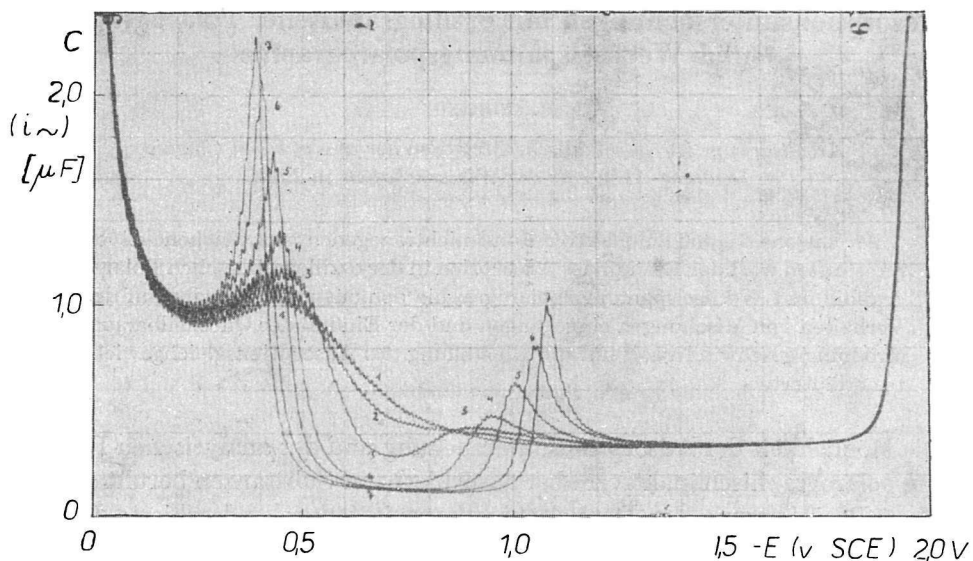


Abb. 1. Wechselspannungspolarogramm von Triäthylphosphat in 1 M-KCl. Konzentration des Triäthylphosphates: 1. 0; 2. $4,76 \cdot 10^{-4}$ M; 3. $8,25 \cdot 10^{-4}$ M; 4. $1,30 \cdot 10^{-3}$ M; 5. $2,00 \cdot 10^{-3}$ M; 6. $2,81 \cdot 10^{-3}$ M; 7. $3,50 \cdot 10^{-3}$ M; $t = 1,64$ s; $\vartheta = 25^\circ \text{C}$.

Abb. 2. Oszillopolarogramm und Wechselspannungspolarogramm von Triäthylphosphat in 1 M-KCl. Konzentration des Triäthylphosphates: 1. 0; 2. $3,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Den oszillopolarographischen Kapazitätseinschnitten beim positiven und negativen Desorptionspotential entsprechen die wechselspannungspolarographischen („tensammetrischen“) Wellen.* Die hohe analytische Empfindlichkeit beider Methoden soll am Verhalten einiger grenzflächenaktiver Substanzen demonstriert werden. Die Kurvengestalt ist dabei bis zu einem gewissen Grade charakteristisch für die untersuchte Stoffklasse. Bei den kationaktiven Alkylpyridiniumverbindungen (Abb. 3, 4) liegen im Oszillopolarogramm die Kapazitätseinschnitte des anodischen und kathodischen Astes nicht übereinander; die Desorptionswelle im Wechselspannungspolarogramm ist schlechter ausgeprägt als im Oszillopolarogramm.

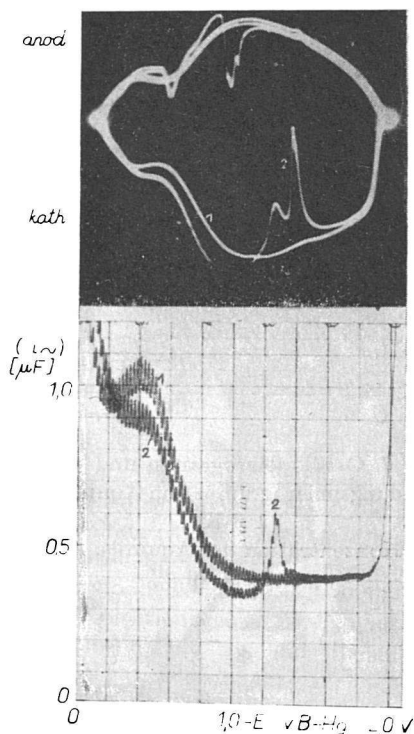


Abb. 3. Oszillopolarogramm und Wechselspannungspolarogramm von *n*-Tetradecylpyridiniumchlorid in 1 M-KCl. Konzentration des *n*-Tetradecylpyridiniumchlorids: 1. 0; 2. $1 \cdot 10^{-4}$ M.

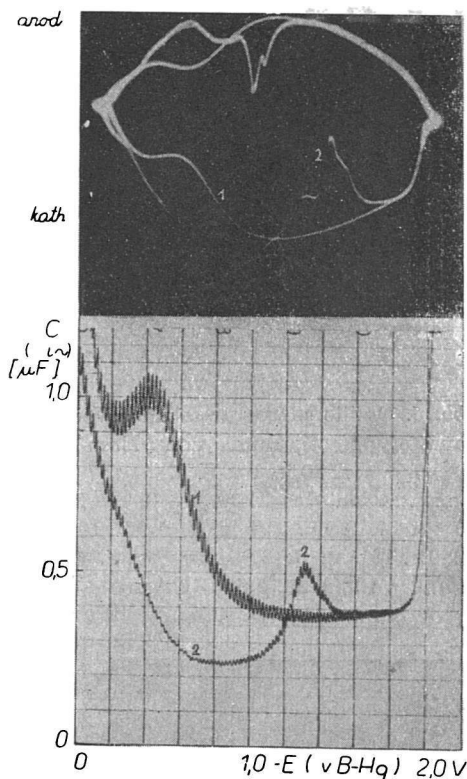


Abb. 4. Oszillopolarogramm und Wechselspannungspolarogramm von Zabulén in 1 M-KCl. Konzentration des Zabuléns: 1. 0; 2. 0,008 Vol. %.

* Da im Oszillopolarogramm der kathodische Ast meist stärker ausgeprägt ist, wurde zur besseren Vergleichsmöglichkeit mit dem Wechselspannungspolarogramm entgegen der üblichen Art die Wiedergabe hier so gewählt, daß der anodische Ast oben und der kathodische unten liegt.

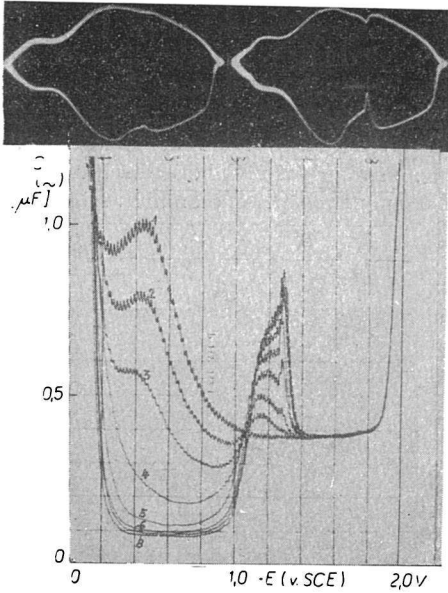


Abb. 5. Oszillogramm und Wechselspannungspolarogramm von Emulgator E 30 in 1 M-KCl.

Konzentration des E 30: 1. 0; 2. $3,98 \cdot 10^{-5}$ M; 3. $9,90 \cdot 10^{-5}$ M; 4. $1,96 \cdot 10^{-4}$ M; 5. $2,91 \cdot 10^{-4}$ M; 6. $3,85 \cdot 10^{-4}$ M; 7. $4,76 \cdot 10^{-4}$ M; 8. $5,66 \cdot 10^{-4}$ M.

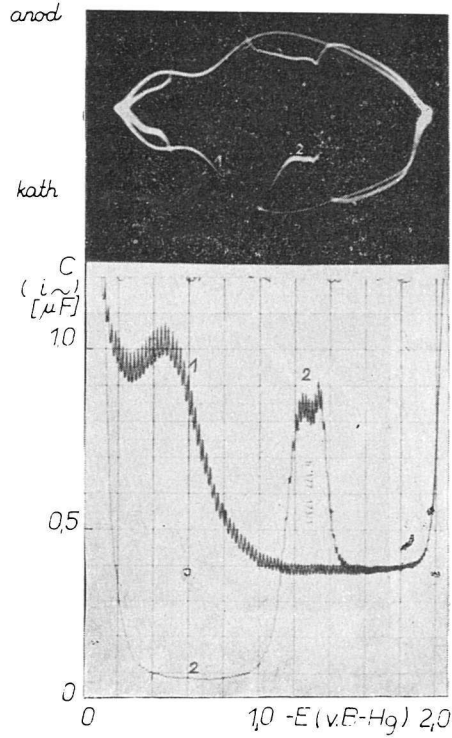


Abb. 6. Oszillogramm und Wechselspannungspolarogramm von Aquinil LM in 1 M-KCl.

Konzentration des Aquinils: 1. 0; 2. 0,12 Vol. %

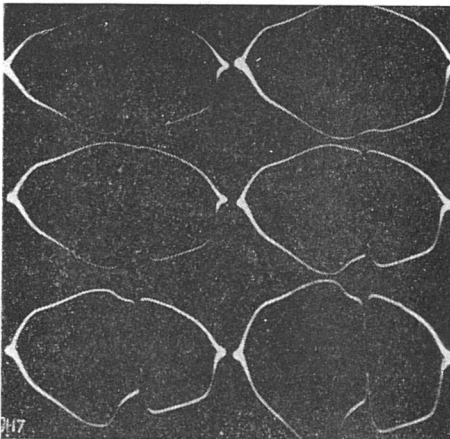


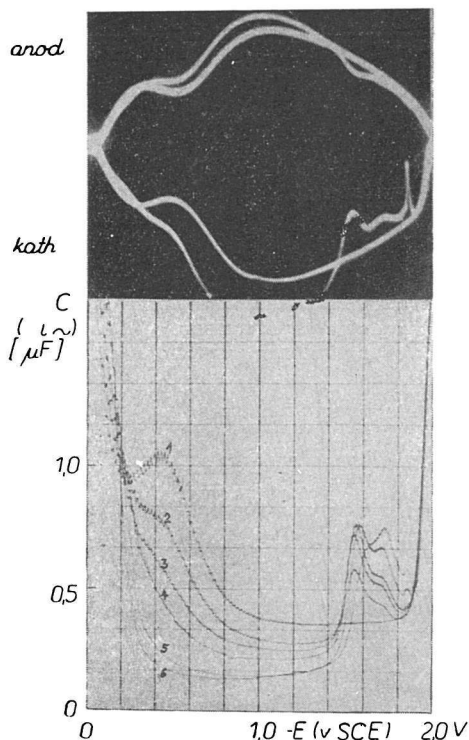
Abb. Oszillogramme von Emulgator E 30 in 1 M-NaOH.

Konzentration des E 30: 1. 0; 2. $2,00 \cdot 10^{-5}$ M; 3. $5,97 \cdot 10^{-5}$ M; 4. $9,90 \cdot 10^{-5}$ M; 5. $2,92 \cdot 10^{-4}$ M; 6. $3,85 \cdot 10^{-4}$ M.

Abb. 8. Oszillogramm und Wechselspannungspolarogramm von Antarox in 1 M-KCl.

Konzentration des Antarox: 1. 0; 2. $2,00 \cdot 10^{-5}$ M; 3. $3,97 \cdot 10^{-5}$ M; 4. $5,96 \cdot 10^{-5}$ M; 5. $1,28 \cdot 10^{-4}$ M; 6. $2,25 \cdot 10^{-4}$ M.

Die Oszillogramme sind bei den Konzentrationen 0 und $2,15 \cdot 10^{-4}$ M aufgenommen.



Die Oszillogramme der anionaktiven Alkylsulfonate (Emulgator E 30) und Fettalkoholsulfate (Aquinil LM) sind „symmetrischer“ und die Wechselstromwellen gut ausgeprägt (Abb. 5, 6). Durch Verwendung von NaOH anstelle von KCl als Grundlösung kann die Empfindlichkeit der oszillographischen Polarographie gesteigert werden (Abb. 7).

Einige der nichtionogenen Polyglykoläther (z. B. Antarox CO-630; Abb. 8) zeichnen sich durch die stark negative und spitze dritte Welle aus, die besonders im Oszillogramm sehr scharf hervortritt.

Beide Methoden eignen sich als empfindliche Nachweismethoden grenzflächenaktiver Stoffe in Lösung und erlauben auch bei Einzelsubstanzen gewisse qualitative und quantitative Aussagen. Die Untersuchungen von Mischungen grenzflächenaktiver Stoffe und die getrennte Bestimmung der einzelnen Komponenten werden durch die begrenzte Aufnahmefähigkeit der Elektrodenoberfläche und die damit verbundene „Adsorptionskonkurrenz“ der Stoffarten untereinander erschwert. Eine getrennte Bestimmung aller Anteile ist bei Konzentrationsverhältnissen möglich, wo alle Partner in vergleichbaren Mengen in der Adsorptionsschicht vertreten sind. Abbildung 9 zeigt als Beispiel im Wechselspannungspolarogramm und Oszillogramm an der Mischung aus TÄP und Antarox die zunehmende Verdrängung von TÄP

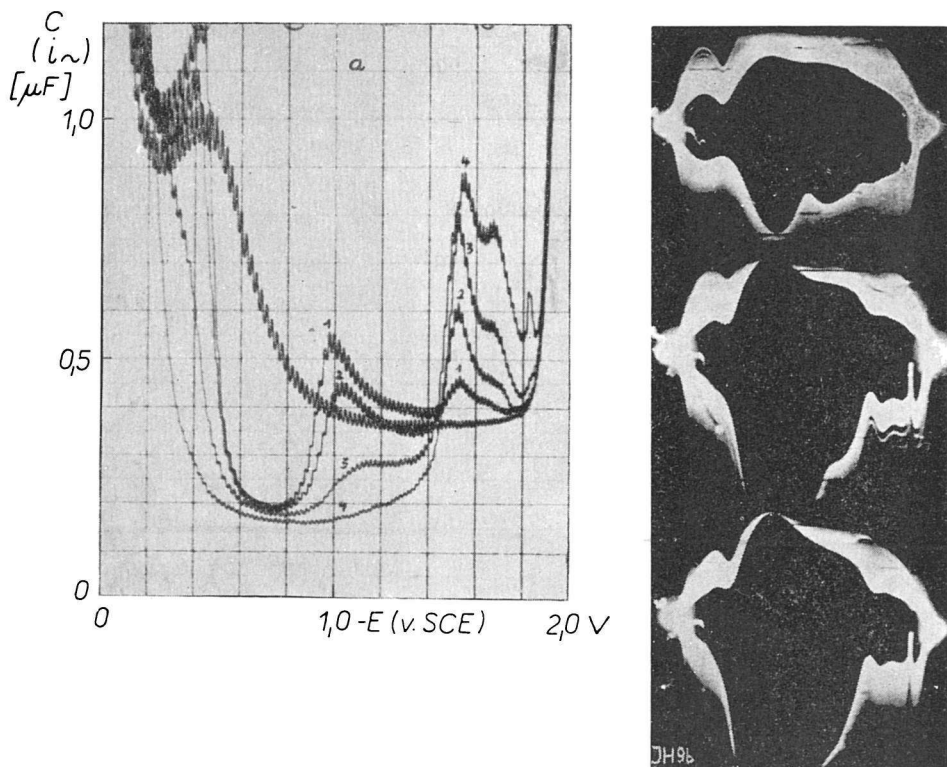


Abb. 9. Wechsellspannungspolarogramm und Oszillogramm von Triäthylphosphat-Antarox-Mischung in 1 M-KCl.

Die Konzentration von TÄP beträgt in allen Fällen $1,6 \cdot 10^{-3}$ M.

a) Wechsellspannungspolarogramme; Konzentration von Antarox: 1. $6,0 \cdot 10^{-6}$ M; 2. $2,0 \cdot 10^{-5}$ M; 3. $6,0 \cdot 10^{-5}$ M; 4. $1,2 \cdot 10^{-4}$ M.

b) Oszillogramme; Konzentration von Antarox: 1. $2,0 \cdot 10^{-5}$ M; 3. $3,5 \cdot 10^{-4}$ M; 2. $3,0 \cdot 10^{-4}$ M.

durch Antarox mit Erhöhung der Antaroxkonzentration bei konstanter TÄP-Konzentration.

Besondere Aufmerksamkeit muß dem Einfluß der Quecksilberausströmungsgeschwindigkeit m auf die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes gewidmet werden [6]. Im Adsorptionsbereich kann die Doppelschichtkapazität (pro Flächeneinheit) C bekanntlich als Parallelschaltung des unbedeckten Anteiles $C_0(1 - \theta)$ und des bedeckten Anteiles $C_s\theta$ aufgefaßt werden:

$$C = C_0(1 - \theta) + C_s\theta[\mu\text{F}/\text{cm}^2].$$

($C_0 = C$ bei $\theta = 0$ und $C_s = C$ bei $\theta = 1$; $\theta =$ Bedeckungsgrad.)

Während des Tropfenwachstums nimmt die (der Elektrodenfläche q proportionale) Elektrodenkapazität C_E zu nach der Beziehung:

$$C_E = C \cdot q = C \cdot 0,85(mt)^2/3.$$

Bei sofortiger Einstellung des Gleichgewichtes (leere Lösung, sowie TÄP)

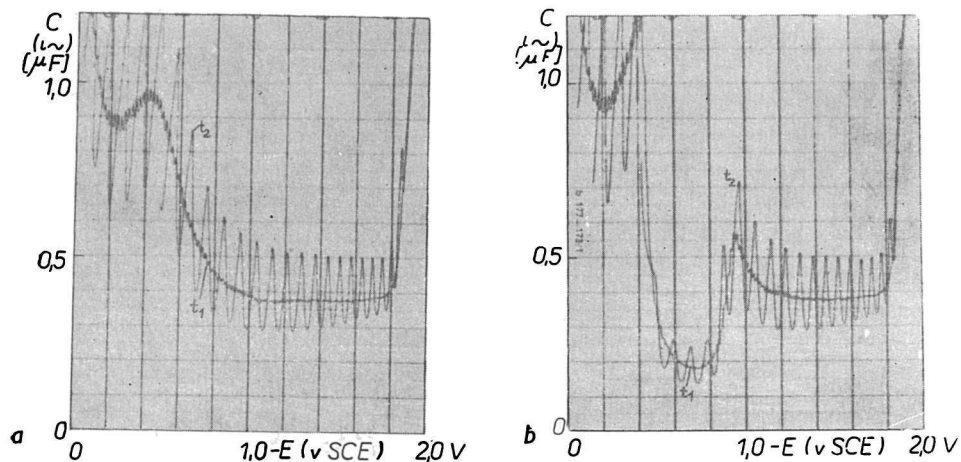


Abb. 10. Wechselspannungspolarogramm von a) 1 M-KCl und b) Triäthylphosphat ($c = 1,6 \cdot 10^{-3}$ M) in 1 M-KCl bei verschiedener Tropfzeit.

$$t_1 = 1,4 \text{ s}, t_2 = 7,5 \text{ s}.$$

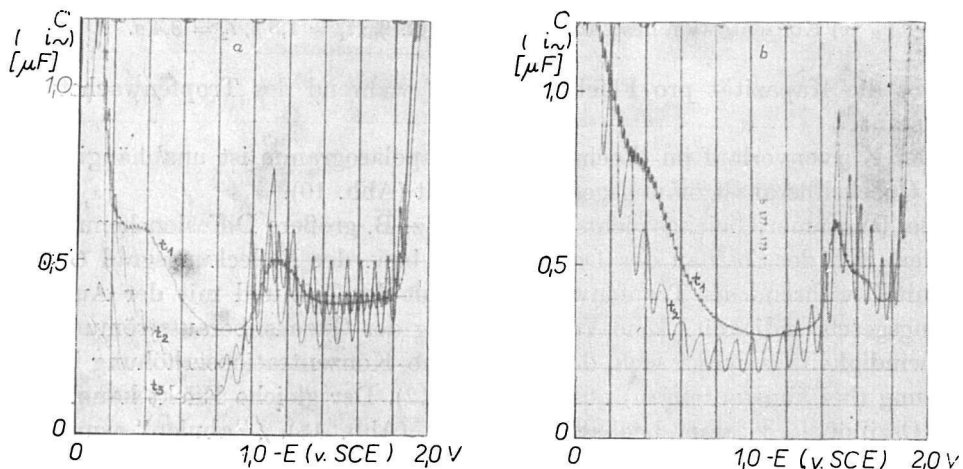


Abb. 11. Wechselspannungspolarogramm von a) Emulgator E 30 ($c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ M) und b) Antiarox ($c = 2,0 \cdot 10^{-5}$ M) in 1 M-KCl bei verschiedener Tropfzeit.

$$a) t_1 = 1,4 \text{ s}, t_2 = 3,5 \text{ s}, t_3 = 7,5 \text{ s}.$$

$$b) t_1 = 1,4 \text{ s}, t_2 = 7,5 \text{ s}.$$

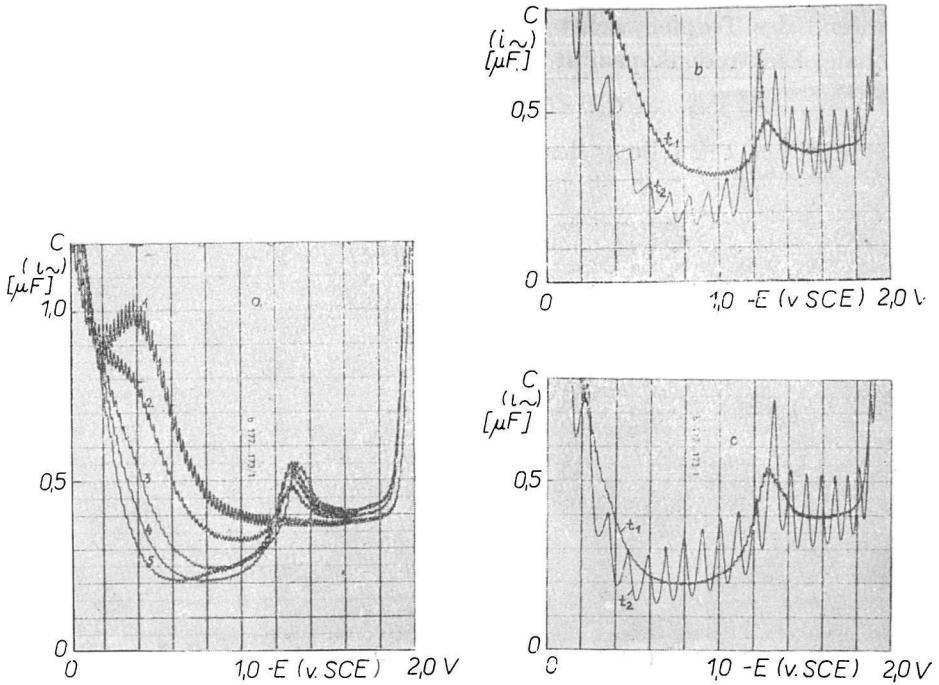


Abb. 12. Wechsellspannungspolarogramm von Zink in 1 M-KCl bei verschiedenen Konzentrationen und Tropfzeiten.

- a) Konzentration des Zinkens in Vol. %: 1. 0; 2. 0,004; 3. 0,008; 4. 0,012; 5. 0,020.
 b) Konzentration des Zinkens 0,004 Vol. %; $t_1 = 1,5$ s, $t_2 = 8,4$ s.
 c) Konzentration des Zinkens 0,012 Vol. %; $t_1 = 1,5$ s, $t_2 = 8,4$ s.

bleibt die Kapazität pro Flächeneinheit C während des Tropfenwachstums konstant.

Der Kurvenverlauf im Wechsellspannungspolarogramm ist unabhängig von der Quecksilberausströmungsgeschwindigkeit (Abb. 10).

Bei langsamer Gleichgewichtseinstellung (z. B. größere Diffusionshemmung) ändert sich der Aufbau der Doppelschicht bzw. der Bedeckungsgrad θ und damit C während des Tropfenwachstums mit der Zeit und mit der Ausströmungsgeschwindigkeit. Eine Verlangsamung der Quecksilberausströmungsgeschwindigkeit m wirkt sich dabei wie eine Konzentrationserhöhung in der Lösung (bei konstantem m) aus (Abb. 11, 12). Der gleiche Effekt kann auch im Oszillopolarogramm beobachtet werden (Abb. 13). „Zink“ wurde in zwei verschiedenen Konzentrationen mit je drei Quecksilberausströmungsgeschwindigkeiten aufgenommen (vgl. auch Abb. 12). Es zeigt sich eine zunehmende Vertiefung der Adsorptionseffekte mit der Herabsetzung von m bzw. Zunahme von t (Tropfengröße konstant). Die helle einzelne Lichtspur (x) im kathodischen Teil (unten) kommt dadurch zustande, daß bei den hier verwen-

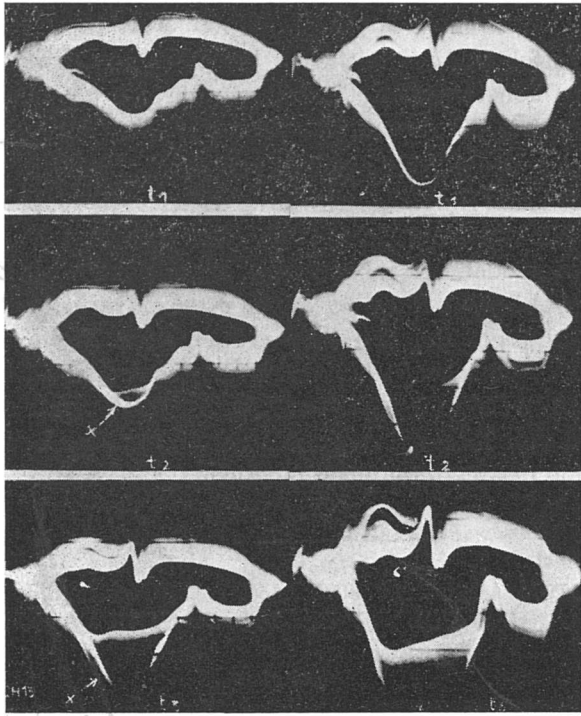
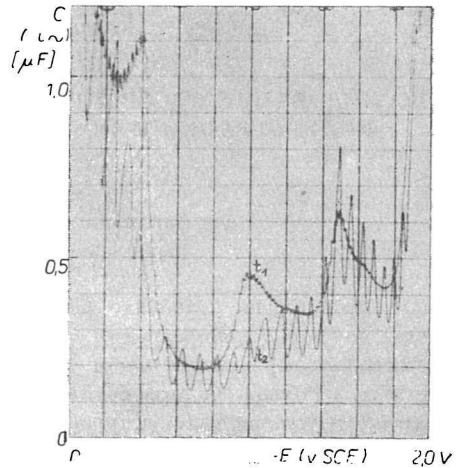


Abb. 13. Oszillogramm von Zabulen in 1 M-KCl bei verschiedener Konzentration und Tropfzeit.

a) $c = 0,0064$ Vol. %;

b) $c = 0,01$ Vol. % $t_1 = 1,7$ s, $t_2 = 2,7$ s, $t_3 = 5,0$ s.

Abb. 14. Wechselspannungspolarogramm von Triäthylphosphat-Antarox-Mischung in 1 M-KCl bei verschiedener Tropfzeit. Konzentration von TÄP $1,6 \cdot 10^{-3}$ M und Antarox $2,0 \cdot 10^{-5}$ M. Tropfzeit $t_1 = 1,4$ s, $t_2 = 7,5$ s.



deten Konzentrationen die Kapazität im Adsorptionsgebiet zunächst abnimmt und dann wieder etwas zunimmt (Abb. 13, vgl. Abb. 12).

Zur genauen Verfolgung des zeitlichen Verlaufes von C während des Tropfenwachstums (bei konstantem Potential) wurden von uns noch oszillographische Wechselstrom-Zeit-Kurven aufgenommen [7].

Die Untersuchung der m -Abhängigkeit von Mischungen grenzflächenaktiver Stoffe mit verschiedenen Einstellgeschwindigkeiten ergibt, daß das Adsorptionsverhältnis (im Nichtgleichgewicht) mit Abnahme von m zugunsten der langsamer diffundierenden verschoben wird. Im Gleichgewichtsfalle wäre z. B. TÄP bei den in Abbildung 14 angegebenen Konzentrationen praktisch völlig von Antarox verdrängt. Bei den hier verwendeten Tropfzeiten stellt sich jedoch nur das TÄP-Gleichgewicht, aber nicht das Antarox-Gleichgewicht ein (vgl. Abb. 10 und 11). Bei sehr schnellen Tropfzeiten ist daher eine bemerkenswerte Adsorption von TÄP neben Antarox auf Grund der langsamen Adsorption bzw. Diffusion des letzteren noch möglich.

ŠTÚDIUM ADSORPČNÝCH JAVOV OSCILOGRAFICKOU POLAROGRAFIU A POLAROGRAFIU SO STRIEDAVÝM NAPĚTÍM

H. Jehring

Pracovní skupina pre fyzikálnochemické analytické metódy,
Nemecká akadémia vied, Berlín

Porovnali sa výsledky získané štúdiom kapacitných javov pomocou polarografie so striedavou zložkou a oscilografickej polarografie so striedavým prúdom. Sledovali sa častice kationového a aniónového charakteru, ako aj častice bez náboja. Skúmal sa vplyv doby kvapky ortuťovej elektródy na ustálenie adsorpčnej rovnováhy.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции по методу осциллографической ПОЛЯРОГРАФИИ И ПОЛЯРОГРАФИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Г Йеринг

Отдел физических методов аналитической химии,
Германская академия наук, Берлин

Было произведено сравнение результатов полученных при изучении емкостных явлений по методу полярографии с переменной составляющей и осциллографической полярографии переменным током. Исследовались частицы катионного и анионного характера, а также и частицы без заряда. Изучалось влияние периода капли ртутного электрода на установление адсорбционного равновесия.

Preložil I. Smoleň

LITERATUR

1. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, 55. Akademie-Verlag, Berlin 1960.
2. Breyer B., Hacobian S., *Australian J. Sci. Res.* **5A**, 500 (1952).
3. Schwabe K., Jehring H., *Z. anal. Chem.* **173**, 36 (1960).
4. Sohr H., *Chem. zvesti* **16**, 316 (1962).
5. Kalvoda R., *J. Electroanal. Chem.* **1**, 314 (1960).
6. Jehring H., *Vortrag z. Internat. Polarogr. Kolloquium*, Jena 1962. Monatsberichte der DAW (im Druck).
7. Jehring H., *Z. physik. Chem.* **225**, 116 (1964).

Eingegangen am 16. September 1963

Diskussionsbeiträge

R. Kalvoda bemerkt, daß bei der Anwendung der Gleichstromkomponente die Aufladungsgeschwindigkeit der Elektrode bei kathodischem und anodischem Vorgang verschieden ist. Falls der kathodische und der anodische Strom denselben Wert hätte, wären auch die Potentialunterschiede zwischen dem kathodischen und anodischen Einschnitt kleiner.

H. Jehring betont, daß von „unsymmetrischen“ Reaktionen hier nur dann gesprochen wird, falls der Potentialunterschied zwischen dem kathodischen und anodischen Einschnitt beträchtlich groß ist. Die Abhängigkeit von der Tropfzeit wurde auch bei Alkoholen untersucht: bei Alkoholen mit 6 C-Atome wurde schon eine Abhängigkeit von der Tropfdauer beobachtet. Bei größeren Molekulargewichten ist bei der Wechselspannungspolarographie immer eine längere Tropfzeit anzuwenden, sonst wird evtl. kein Peak beobachtet. Wird bei kurzer Tropfzeit kein Peak beobachtet, so bedeutet dies noch nicht, daß es nicht zur Adsorption kommt, sondern daß der Stoff nicht ausreichend andiffundieren kann. Im allgemeinen wurde beobachtet, daß stark oberflächenaktive Verbindungen langsam diffundieren, deswegen soll immer eine lange Tropfzeit oder ein stationärer Tropfen angewendet und Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes abgewartet werden.