Über die inhibierende Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe auf die polarographische Reduktion von Cd^{2+} -, Zn^{2+} - und Co^{2+} -Ionen in wasser-methanolischen und methanolischen Lösungen

On the Inhibition Effect of Surfactants on the Polarographic Reduction of Cd^{2+} , Zn^{2+} and Co^{2+} Ions in Aqueous Methanolic and Methanolic Solutions

J. Markopoulos* und D. Jannakoudakis

Institut für Physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Aristoteles-Universität von Thessaloniki, Griechenland

Z. Naturforsch. **36b**, 1089–1092 (1981); eingegangen am 18. Mai 1981

Polarography, Inhibitors, Electroreduction, Triphenylarsine Oxide

The inhibition effect of tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO), triphenylarsine oxide (TAsO), triphenylphosphine oxide (TPO), triphenylarsine (TPAs) and triphenylphosphine (TPP) on the polarographic reduction of Cd^{2+} , Zn^{2+} and Co^{2+} ions in aqueous methanolic and methanolic solutions has been studied.

A different action of the inhibitors was obtained for each reducible ion. No change in the mechanism of the cathodic reductions has been observed. In all systems TOPO appeared to be the strongest inhibitor.

Die inhibierende Wirkung von Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO), Triphenylarsinoxid (TAsO), Triphenylphosphinoxid (TPO), Triphenylarsin (TPAs) und Triphenylphosphin (TPP) auf die polarographische Reduktion von Cd^{2+} -, Zn^{2+} - und Co^{2+} -Ionen an der Hg-Tropfelektrode in wässrig-methanolischen und methanolischen Lösungen wurde vergleichend untersucht.

Die inhibierende Wirkung der obengenannten grenzflächenaktiven Substanzen auf die Reduktion von organischen Depolarisatoren wird in der Literatur oft erwähnt [1–5], es fehlen jedoch Informationen über das vergleichbare Verhalten dieser Stoffe bei der polarographischen Reduktion von Kationen, die innerhalb des Potentialbereichs reduziert werden, bei dem gleichzeitig auch diese Inhibitoren auf der Elektrode adsorbiert sind. Auf Grund dieses Kriteriums wurde auch schließlich die Wahl der Kationen getroffen.

Die Resultate einer solchen Untersuchung können wichtige Informationen über einen gezielten Gebrauch dieser Inhibitoren für die Selektivität und Steuerung von kathodischen Elektrodenprozessen liefern.

Experimentelles

Die Stromspannungskurven, für jeden der drei gewählten Depolarisatoren, wurden, sowohl bei Abwesenheit als auch bei Anwesenheit jedes einzelnen Inhibitors und bei verschiedenen Inhibitorkonzentrationen, bei 25 °C gegen die gesättigte Kalomелеlektrode (GKE) mit dem Polarographen „Polariter PO 4“ der Firma Radiometer aufgenommen. Messungen wurden sowohl in methanolischen als auch in wässrig-methanolischen Lösungen durchgeführt.

Die untersuchten Lösungen wurden durch Durchleiten von reinem Stickstoff von Luft befreit. Um Konzentrationsänderungen zu vermeiden, wurde er vorher durch eine Waschflasche geleitet, die mit der jeweils untersuchten Lösung aufgefüllt war. Die Konzentration des LiCl, das als Grundelektrolyt verwendet wurde, war in der Endlösung 0,1 M.

Ergebnisse und Diskussion

Bei allen untersuchten Fällen wurde die inhibierende Wirkung entweder durch eine Verschiebung der polarographischen Kurven, oder durch eine Unterdrückung der Maxima – falls solche auftreten, wie z.B. bei der Reduktion der Kobalt-Ionen –, oder auch durch eine gleichzeitige Unterdrückung der Maxima und Verschiebung der Kurven zu negativeren Potentialwerten deutlich. In manchen Fällen, besonders bei der Untersuchung des TOPO, das sich als der stärkste Inhibitor erwiesen hat, konnten jedoch große Änderungen in der Stei-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Markopoulos.
0340-5087/81/0900-1089/\$ 01.00/0

gung der Reduktionswellen festgestellt werden, was mit einer Zunahme der Irreversibilität der entsprechenden Elektrodenvorgänge zu deuten ist.

In den Abb. 1, 2 und 3 wird als Beispiel die Einwirkung des TOPO auf die Gestalt der polaro-

Abb. 1. Stromspannungskurven von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} M) in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösungen mit 20% v/v H_2O a) ohne Inhibitor, b) $2 \cdot 10^{-3}$, c) $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ TOPO.

Abb. 2. Stromspannungskurven von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($0,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in Methanol a) ohne Inhibitor, b) 10^{-3} M , c) $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, d) 10^{-2} M TOPO.

Abb. 3. Stromspannungskurven von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} M) in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösungen mit 20% v/v H_2O a) ohne Inhibitor, b) 10^{-3} M , c) $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ TOPO.

graphischen Reduktionskurven von manchen Depolarisatorsystemen, so wie sie in dieser Arbeit untersucht worden sind, wiedergegeben.

In ähnlicher Weise äußerte sich auch die inhibierende Wirkung von TPO, TAsO, TPAs und TPP auf die Reduktion der obengenannten Depolarisatoren in den verschiedenen Lösungssystemen. Die Wirkung dieser Stoffe war jedoch für die selben Inhibitorkonzentrationen immer kleiner als diejenige, die mit TOPO zu beobachten war. Ausführlichere Daten darüber werden an anderer Stelle angegeben [6].

In Abb. 4 werden in einer vergleichbaren Weise die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$, die für jeden Depolarisator gemessen worden sind, in wässrig-methanolischen Lösungen mit 20 Vol.-% H_2O und bei Anwesenheit jedes einzelnen Inhibitors, wiedergegeben. Das Auftreten eines Maximums bei der Reduktion der Co^{2+} -Ionen in Abwesenheit jedes Inhibitors im untersuchten Lösungssystem, erschwerte die Auswertung des Halbstufenpotentials (Abb. 4c). Die Ergebnisse, die in dieser vergleichbaren Abbildung wiedergegeben sind, lassen sich wie folgt interpretieren:

Die Wirkung und die Stärke der Inhibitoren ist verschieden und abhängig vom Potentialbereich, in dem man die Untersuchung durchführt. Praktisch ist dieser Bereich durch das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ des Depolarisators in der $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösung bestimmt.

Bei allen untersuchten Fällen zeigt TOPO die stärkste inhibierende Wirkung. Dieser Inhibitor

Abb. 4. Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ bei Abwesenheit und Anwesenheit der verschiedenen Inhibitoren ($4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) a) bei der Reduktion von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} M), b) von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} M), c) von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösungen mit 20% v/v H_2O .

wird nämlich mit den Octyl-Gruppen auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert und seine Wirkungsfläche auf der Elektrode ist somit größer als diejenige der Phenyl-Gruppen der anderen Inhibitoren. Außerdem ist TOPO im untersuchten Potentialbereich stark auf der Hg-Tropfelektrode adsorbiert [7]. Diese zwei Faktoren sind hauptsächlich für seine starke Wirkung verantwortlich.

In dem Potentialbereich, in dem die Cd^{2+} -Ionen reduziert werden ($E_{1/2} = -595 \text{ mV}$), zeigt TPAs, außer TOPO, eine starke Wirkung (Abb. 4a), da es auch, im Gegensatz zu TPO und TAsO, bei diesem Potentialbereich an der Elektrodenoberfläche stark adsorbiert ist [7].

Im Bereich der polarographischen Reduktion der Zn^{2+} -Ionen ($E_{1/2} = -1030 \text{ mV}$) erwiesen sich TOPO und TPO als die stärksten Inhibitoren (Abb. 4b). Triphenylarsinoxid, Triphenylarsin und Triphenylphosphin zeigen dagegen eine kleinere vergleichbare Wirkung. Hier scheint TAsO noch nicht seine volle Wirkung zu zeigen, obwohl es an der Elektrode recht stark adsorbiert ist. Die Verbindungen TPAs und

TPP zeigen eine immerhin schwache Wirkung, obwohl das Halbstufenpotential des Depolarisators außerhalb des Hauptadsorptionsbereichs dieser Inhibitoren lag [7]. Dieser Bereich entspricht nämlich nur dem Potentialbereich, innerhalb dessen die grenzflächenaktive Substanz auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert wird. Ihre volle Desorption von der Oberfläche findet aber erst bei noch negativeren Potentialwerten statt, und sie kann deswegen auch in diesem Bereich als ein schwacher Inhibitor wirken.

Schließlich zeigen TOPO und TAsO im Bereich der Reduktion der Co^{2+} -Ionen ($E_{1/2} = \text{ca. } -1200 \text{ mV}$) eine starke inhibierende Wirkung (Abb. 4c). Hier scheint TAsO im Vergleich zu TPO stärker an der Hg-Tropfelektrode adsorbiert zu sein.

Absolut gesehen kann man also sagen, daß sich TOPO als der stärkste und TPP als der schwächste Inhibitor erwiesen haben.

Eine Untersuchung derselben Systeme in reinem Methanol lieferte ähnliche Ergebnisse, was die Stärke dieser Inhibitoren betrifft. In den folgenden Tabellen sind in einer vergleichbaren Weise die

Tab. I. Werte für $E_{1/2}$ und $\Delta E_{1/2}$ bei der Reduktion von Cd^{2+} -Ionen in Methanol bei Abwesenheit und Anwesenheit der verschiedenen Inhibitoren ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Inhibitor	$-E_{1/2} [\text{mV}]$	$\Delta E_{1/2} [\text{mV}]$
TOPO	720	110
TPAs	650	40
TPP	630	20
TAsO	615	5
TPO	610	0
ohne Inhibitor	610	

Tab. II. Werte für $E_{1/2}$ und $\Delta E_{1/2}$ bei der Reduktion von Zn^{2+} -Ionen in Methanol bei Abwesenheit und Anwesenheit der verschiedenen Inhibitoren ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Inhibitor	$-E_{1/2} [\text{mV}]$	$\Delta E_{1/2} [\text{mV}]$
TOPO	1190	70
TPO	1170	50
TPAs	1140	20
TPP	1140	20
TAsO	1130	10
ohne Inhibitor	1120	

Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ und die Halbstufenpotentialverschiebungen $\Delta E_{1/2}$ für die untersuchten Systeme angegeben.

Wie auch aus diesen Tabellen zu ersehen ist, erscheinen die Inhibitoren in einer ähnlichen Reihen-

folge, was ihre Stärke anbetrifft, wie sie für die Untersuchung dieser Systeme in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösungen gegeben wurde (vgl. Abb. 4). Die Verschiebungen der polarographischen Kurven in reinem Methanol waren jedoch immer kleiner, als diejenigen, die für dieselben Systeme in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösungen und bei Anwesenheit der verschiedenen Inhibitoren beobachtet wurden. Die Adsorptionsfähigkeit dieser Stoffe, auf der Elektrodenoberfläche, steigt nämlich mit steigender H_2O -Konzentration in der Lösung [8], und demzufolge zeigen diese Inhibitoren in wässrig-methanolischen Lösungen eine größere inhibierende Wirkung als in reinem Methanol.

Die Halbstufenpotentiale für die Reduktion der Co^{2+} -Ionen in methanolischen Lösungen ließen sich hinsichtlich der Maxima nicht auswerten. Trotzdem konnte man auch in diesem Fall, aus den entsprechenden polarographischen Kurven ein ähnliches Verhalten dieser Inhibitoren, im Vergleich zu den entsprechenden $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ -Lösungen, feststellen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß keiner der Inhibitoren im untersuchten Potentialbereich, von -595 bis -1300 mV, eine eigene Reduktionswelle lieferte. An dieser Stelle wird noch einmal auf das eigenartige und sehr interessante Verhalten des TAsO hingewiesen. In früheren Arbeiten [4, 9] wurde nämlich festgestellt, daß sich TAsO im untersuchten Potentialbereich und bei Anwesenheit von Protonendonatoren in der Lösung auch als ein reiner Depolarisator verhält. Es konnte polarographisch bewiesen werden, daß diese Substanz, besonders im Gegensatz zu TPO und TOPO , an der Hg -Oberfläche durch die Aufnahme von zwei Elektronen und zwei Protonen zu dem entsprechenden Triphenylarsin reduziert wird [9]. Dieses verschiedenartige Verhalten des TAsO – immer im Vergleich zu TPO und TOPO – wurde vorwiegend, wegen der geringeren $p\pi$ - $d\pi$ -Überlappung des Sauerstoffs und des Arsens, auf die größere Polarität der As-O -Bindung, im Gegensatz zur P-O -Bindung, zurückgeführt.

-
- [1] L. Holleck und D. Jannakoudakis, *Z. Naturforsch.* **18b**, 439 (1963).
 - [2] D. Jannakoudakis, A. Wildenau und L. Holleck, *J. Electroanal. Chem.* **15**, 83 (1967).
 - [3] D. Jannakoudakis, G. Stalidis und E. C. Papa-georgiou, *Sci. Annals, Fac. Phys. Mathem., Univ. Thessaloniki* **12**, 61 (1972).
 - [4] D. Jannakoudakis, P. G. Mavridis und N. Misaelidis, *Sci. Annals, Fac. Phys. Mathem., Univ. Thessaloniki* **13**, 97 (1973).
 - [5] D. Jannakoudakis, P. G. Mavridis und G. Stalidis, *Chimika Chronika, New Series* **3**, 1 (1974).
 - [6] J. Markopoulos, Dissertation, Polytechnische Fakultät der Univ. Thessaloniki 1981.
 - [7] A. G. Anastopoulos, Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät der Univ. Thessaloniki 1979.
 - [8] S. L. Gupta und L. Holleck, *Z. Naturforsch.* **27b**, 634 (1972).
 - [9] D. Jannakoudakis, P. G. Mavridis und J. Markopoulos, *Chimika Chronika, New Series* **5**, 249 (1976).