

Institut für Physikalische Chemie
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

Arbeitsmethoden und Anwendungen der
Gleichspannungspolarographie IV. Doppelschicht-,
Adsorptions- und Inhibitionseffekte

von

H. W. Nürnberg und M. von Stackelberg

Jül - 62 - PC

Oktober 1962



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr.62

Institut für Physikalische Chemie Jül – 62 – PC

Dok.: DC-POLAROGRAPHY

DK: 543.253

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

ÜBERSICHT

ARBEITSMETHODEN UND ANWENDUNGEN DER GLEICHSPANNUNGSPOLAROGRAPHIE

IV.* DOPPELSCHICHT-, ADSORPTIONS- UND INHIBITIONSEFFEKTE**

H. W. NÜRNBERG*** UND M. VON STACKELBERG

Kernforschungsanlage des Landes Nordrhein-Westfalen, Jülich (Deutschland)

(Eingegangen am 17. Januar 1962)

A. DOPPELSCHICHTEFFEKTE

Unerlässlich für eine verfeinerte Betrachtung polarographischer Vorgänge ist die Berücksichtigung der Doppelschichteinflüsse. Die Struktur der elektrischen Doppelschicht an der Elektrode wirkt unter Umständen merklich auf die Kinetik der Durchtrittsreaktion und eventuell auch auf die vor- bzw. eingelagerter chemischer Reaktionen ein. Es handelt sich dabei um grundsätzliche Probleme der allgemeinen Elektrochemie (siehe z.B. 1,2,3,4,32,126,136), auf die hier nur insoweit eingegangen wird, wie sie spezielle polarographische Probleme aufwerfen bzw. mit polarographischen Methoden untersucht werden. Wieder soll hierbei prinzipiell die Anwendung der Quecksilbertropfelektrode vorausgesetzt werden; jedoch sind die entsprechenden Gleichungen sinngemäss auf andere Elektroden übertragbar.

1. Der statische ψ -Effekt

Bei sehr hoher Leitsalzkonzentration ($> 1 M$) ist die Doppelschicht so stark kontrahiert, dass praktisch nur die starre Helmholtz-Schicht vorliegt. Der gesamte Potentialabfall zwischen der Elektrode und der Lösung erfolgt dann innerhalb dieser Schicht, und die an der Elektrodenoberfläche zur elektrochemischen Reaktion gelangenden Molekeln oder Ionen befinden sich bei einem elektrischen Potential, das dem des Inneren der Lösung praktisch gleich ist und üblicherweise gleich Null gesetzt wird. Dies ist bisher (in den vorangehenden Teilen I, II und III dieser Arbeit) stets vorausgesetzt worden. Bei geringer Leitsalzkonzentration bedingt jedoch der nunmehr vorhandene diffuse (Gouy'sche) Teil der Doppelschicht, dass die Molekeln und Ionen an der Elektrodenoberfläche sich bei einem anderen elektrischen Potential

* Vgl. Teil I und II dieser Arbeit (I. Apparatives, Methoden und Elektroden; II. Theorie der polarographischen Kurve), *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 181–229; Teil III (Reaktionskinetische Messungen), *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 350–387. In der vorliegenden Arbeit als Teil I, II, bzw. III zitiert.

** Die wichtigsten verwendeten Symbole sind S. 42 tabelliert.

*** Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf und Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn, Deutschland.

befinden als im Inneren der Lösung (s. Abb. 1). Von FRUMKIN^{3,4,5,6} ist dieses „Potential im Abstand eines halben Molekeldurchmessers von der Elektrodenoberfläche“ mit ψ_1 bezeichnet worden. Man kann es in etwa mit dem elektrokinetischen ζ -Potential identifizieren, sofern keine spezifische Adsorption* die Struktur der Doppelschicht kompliziert.

Auf die Kinetik der Durchtrittsreaktion übt das ψ_1 -Potential eine zweifache Wirkung aus: a) durch den Einfluss auf die Konzentration der Depolarisatorpartikel an

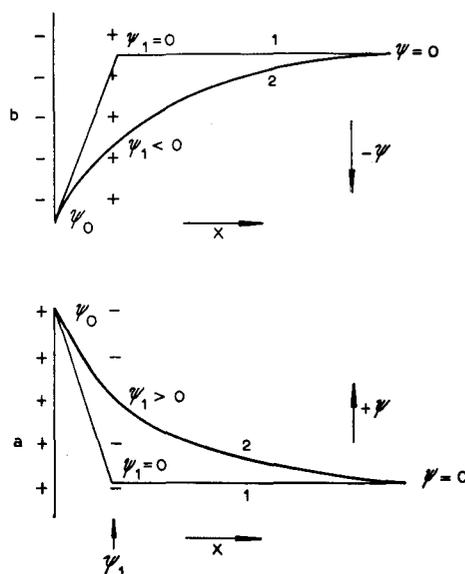


Abb. 1. Schematische Darstellung des Verlaufs des elektrischen Potentials ψ im Elektrolyten in der Nachbarschaft a) einer positiv, b) einer negativ geladenen Elektrodenoberfläche (stromlos). 1) bei konzentrierter Elektrolytlösung ($\psi_1 = 0$); 2) bei verdünnter Elektrolytlösung. (Im allgemeinen wird das Wandpotential ψ_0 in beiden Fällen nicht gleich sein).

der Elektrodenoberfläche – falls die Teilchen geladen sind, b) in jedem Fall durch den Einfluss auf die den Ladungsdurchtritt veranlassende Potentialdifferenz.

a) Die Konzentration $*c$ geladener Depolarisatorpartikel (Ladung z) an der Elektro-

* Leider wird in der Literatur der Ausdruck Adsorption nicht immer in eindeutiger Weise verwendet. Manche Autoren sprechen auch von Adsorption, wenn nur elektrostatische Kräfte zwischen der Elektrode und den Ionen bestehen, die zum Aufbau der normalen elektrischen Doppelschicht führen. Bestehen ausserdem chemische Bindungskräfte, so wird zur Kennzeichnung der Ausdruck spezifische Adsorption eingeführt. Wir haben diesen Ausdruck der Deutlichkeit und Einheitlichkeit halber oft übernommen, möchten aber betonen, dass wir auch die Bezeichnung Adsorption ohne den Zusatz „spezifisch“ nur in Fällen verwenden, wo chemische Bindungskräfte zwischen Elektrode und adsorbierter Partikel bestehen. Dabei ist nicht ausgeschlossen, dass gegebenenfalls noch zusätzlich eine elektrostatische Wechselwirkung vorhanden ist.

Bei spezifischer Adsorption, wie sie vornehmlich bei vielen Anionen beobachtet wird, ist die Solvathülle zwischen dem adsorbierten Ion und der Elektrodenoberfläche verdrängt, so dass die Ionen näher an die Oberfläche herantreten (erhöhte Doppelschichtkapazität). GRAHAME⁷ spricht in diesem Falle von einer Lage der Ionen in einer „inneren Helmholtz-Ebene“. Bleibt die Solvathülle des Ions vollständig erhalten, so kann sich das Ion nur bis zu einer „äusseren Helmholtz-Ebene“ der Elektrodenoberfläche nähern. Hinter der „äusseren Helmholtz-Ebene“ erstreckt sich in die Lösung der diffuse Teil der Doppelschicht, dessen Dicke von der Ionenstärke abhängt.

denoberfläche kann durch ein ψ_1 -Potential erhöht oder erniedrigt werden, je nach den Vorzeichen von ψ_1 und z . Im Gleichgewicht gilt der Boltzmann-Ansatz:

$$*c = {}^{\circ}c \exp\left(-\frac{zF\psi_1}{RT}\right) \quad (1)$$

${}^{\circ}c$ ist die Konzentration des Depolarisators an der Elektrode ohne Berücksichtigung von ψ_1 . Bei $\psi_1 = 0$ (oder $z = 0$) ist $*c = {}^{\circ}c$. Es ist hier nicht von einer Adsorption im eigentlichen Sinne die Rede, da es hier nicht auf die chemischen Eigenschaften der Teilchen ankommt, sondern nur auf ihre Ladung z , auf die das elektrostatische Kraftfeld an der Elektrode wirkt.

Den Einfluss, den die Konzentrationsänderung nach Gl. (1) auf die Durchtrittsreaktion ausübt, bezeichnet man als statischen ψ_1 -Effekt^{8,9}.

b) Wirksam für den Ladungsdurchtritt ist die Differenz zwischen dem „Wandpotential“ (der Elektrodenoberfläche) und dem ψ_1 -Potential, d.h. der Potentialabfall im starren Teil der Helmholtz-Schicht. Das an die Elektrode (im Bezug auf eine Referenzelektrode) gelegte Potential E ist aber ein Mass des gesamten Potentialabfalles einschliesslich des diffusen Teiles der Doppelschicht. In der Gleichung(2) von Butler-Volmer, die keine Doppelschichteffekte berücksichtigt

$$i = nFq {}^{\circ}ck \exp\frac{-\alpha n_a F}{RT} E \quad (2)$$

ist also bei $\psi_1 \neq 0$ an Stelle von E zu setzen $E - \psi_1^*$ und zudem der ψ_1 -Einfluss auf die Konzentration nach Gl. (1) zu berücksichtigen, so dass folgt**

$$i = nFq {}^{\circ}ck \exp\frac{-zF\psi_1}{RT} \exp\frac{-\alpha n_a F(E - \psi_1)}{RT}$$

oder

$$i = nFq {}^{\circ}ck \exp\frac{-(z - \alpha n_a)F\psi_1}{RT} \exp\frac{-\alpha n_a FE}{RT} \quad (3)$$

mit n_a = Zahl der im geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Durchtrittsreaktion umgesetzten Elektronen. Diese ψ_1 -Effekte wurden zunächst vor allem von der russischen Schule bei der Wasserstoffabscheidung an Hg-Elektroden studiert^{5,10,11,12,13,14,***}.

Als Beispiel für die Auswirkung des ψ_1 -Effektes sei näher auf das Verhalten einer Anzahl mehrwertiger Anionen bei der polarographischen Reduktion hingewiesen^{1,4}. An einer negativ geladenen Elektrodenoberfläche ($\psi_1 < 0$, also auf dem negativen

* Bei der Ermittlung des Zahlenwertes des Durchtrittsfaktors α aus der Potentialabhängigkeit der Stromstärke i nach Gl. (2), also ohne Berücksichtigung von ψ_1 , erhält man „effektive“ α -Werte, die sich aber bei kleinen ψ_1 -Potentialen nur um wenige Prozente von den „wahren“ unterscheiden¹.

** In den Gleichungen (2) und (3) ist zur Vereinfachung nur der Strom in der einen (kathodischen) Richtung angegeben.

Das Elektrodenpotential E ist bei der Tropfelektrode direkt (etwa mit der Luggin'schen Sonde) bei Stromfluss nicht gut messbar. Es wird daher aus der an die Elektroden der Zelle gelegten Spannung ermittelt. Eine definierte unpolarisierte Gegenelektrode, die somit fähig ist, zugleich die Funktion einer Bezugslektrode zu übernehmen ist hierbei Voraussetzung. Evtl. muss man zu einer 3-Elektrodenteknik übergehen und Bezugs- und Gegenelektrode trennen (vgl. Teil I, S. 184). Ferner ist die iR -Korrektur für den Spannungsabfall im gesamten Stromkreis der polarographischen Zelle anzubringen; und es sind eventuelle Diffusionspotentiale zu berücksichtigen.

*** Wegen Messungen an anderen Elektroden (Pt, Ni, Ag) vgl. ref.¹, S. 446-455.

Ast der Elektrokapillarkurve) ist die Konzentration von Anionen ($z < 0$) um so mehr herabgesetzt, je geringer die Ionenstärke der Lösung, je ausgedehnter also die diffuse Doppelschicht ist. Dementsprechend beobachtet man nach FRUMKIN^{4,6,9,15} UND KRJUKOWA¹⁶ mit einer leitsalzfreien $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung, dass die Stromstärke der $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Reduktion stark absinkt, sobald beim Polarographieren das elektrokapillare Nullpotential E_0^σ in negativer Richtung überschritten wird (Abb. 2)*. Zusatz von Leitsalz drückt die diffuse Doppelschicht zusammen und hebt somit die Hemmung auf.

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich auf Systeme ohne spezifische Adsorption an der Elektrodenoberfläche. Diese wird im Kapitel „Inhibition“ (S. 36 ff.) näher behandelt. Es sei jedoch schon hier darauf hingewiesen, dass eine *spezifische Adsorption* von Ionen sehr viel stärkere ψ_1 -Effekte hervorrufen kann, und zwar auch bei

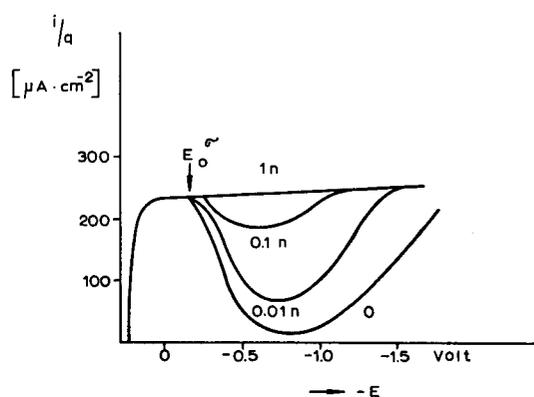


Abb. 2. Polarogramm der Reduktion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$ mit $10^{-3} N \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bei verschiedener Na_2SO_4 -Leitsalzkonzentration. An der rotierenden (3,8 U/sec) amalgamierten Kupfer-Scheibenelektrode aufgenommen. Abszisse: Potential gegen n -H-Elektrode. Nach FRUMKIN UND FLORIANOWITSCH¹⁵.

hoher Ionenstärke der Lösung^{**},^{17,18,19,20}. So wird beispielsweise auch bei Leitsalzzusatz die $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Reduktion gehemmt, wenn dieses spezifisch adsorbierbare Anionen enthält, wobei die Wirksamkeit in der Reihenfolge $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ steigt⁹. Andererseits wird z.B. die in Abb. 2 dargestellte Hemmung der $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Reduktion schon durch geringe Konzentrationen des grenzflächenaktiven $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ -Ions^{22,113,114} infolge Positivierung des ψ_1 -Potentials aufgehoben^{***}. Umgekehrt wirkt die Adsorption von Alkylsulfonatanionen verstärkend auf die Hemmung der

* Wegen Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode aus Pt, Cd, Cu, Pb und amalgamierten Metallen vgl. ref.^{15,125,126}.

** Wegen Versuchen zur quantitativen Behandlung der Doppelschichteffekte bei spezifischer Adsorption vgl. auch ref.²¹. Entscheidend für die Einwirkung von ψ auf die Durchtrittsreaktion (vgl. Gl. (3)) ist sein Betrag am Ort der Reaktion. Dieser kann aber bei spezifischer Adsorption keineswegs mehr mit der äusseren Helmholtz-Ebene gleichgesetzt werden, sondern er liegt in der inneren Helmholtz-Ebene, bzw. zwischen äusserer und innerer. Man muss also das dort herrschende ψ -Potential in Gl. (3) einsetzen. Doch bleibt auch dieses Verfahren²¹ eine grobe Näherung, da das Problem eindimensional behandelt wird, während man tatsächlich mit einer Variation des ψ -Potentials an verschiedenen Punkten jeder Ebene zu rechnen hat, entsprechend den lokalen Einwirkungen der spezifisch adsorbierten Teilchen auf die Depolarisatorpartikel^{7,32,33,34,136,137}.

*** Vgl. aber die S. 36 besprochene eigenartige Umkehrung dieses Effektes.

$S_2O_8^{2-}$ -Reduktion²³. Ferner ist z.B. in der Reihe: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ eine steigende Wirksamkeit in Bezug auf den verursachten ψ -Effekt festzustellen^{4,127,128}, weil mit grösserer Polarisierbarkeit eine steigende Dipolanziehung an die negativ geladene Elektrodenoberfläche wirksam wird. Auch die differentielle Doppelschichtkapazität C_D nimmt mit wachsendem Kationenradius zu¹²⁹. Mehrwertige Ionen wirken besonders stark. So verschwindet das in Abb. 2 dargestellte Minimum schon durch $5 \cdot 10^{-5} M$ La^{3+} . Neben der rein elektrostatischen Wirkung der Ladung ist hier wohl auch eine gewisse spezifische Adsorption anzunehmen. Da aber die spez. Adsorption anorganischer Kationen am Hg nicht sehr stark ist, wird als Parallelweg zur Erleichterung der Anionenentladung auch die Bildung von Ionenpaaren (etwa $MeS_2O_8^-$) erwogen^{127,32a} (PARSONS). (Vgl. auch S. 6). Die ψ_1 -Effekte spezifisch adsorbierter Ionen wurden zuerst bei der Wasserstoffabscheidung studiert^{4,24,*}.

Auch bei der Reduktion von anderen mehrwertigen Anionen** z.B. $Hg(CN)_4^{2-}$ -ref.²⁶; $Fe(CN)_6^{3-}$ ref.^{27,128,136,137,139}; $H_3JO_6^{2-}$ ref.²⁸; CrO_4^{2-} ref.⁸; $PtCl_6^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $Pt(NO_2)_4^{2-}$, $RhCl_6^{3-}$, CdJ_4^{2-} und anderen Anionen**^{4,6,15,20,29} sowie auch bei einigen Neutral-Komplexen^{27,29} sind ähnliche ψ -Effekte beobachtet worden wie beim $S_2O_8^{2-}$ -Ion.***,†.

Wie aus den eingehenden Untersuchungen von GIERST und Mitarbeitern^{136,137} hervorgeht, sind grundsätzlich die gleichen Doppelschichteinflüsse auf kationige Depolarisatoren (Ti^{3+}/Ti^{2+} , Cr^{3+}/Cr^{2+}) zu beobachten. Besonders geeignet für fundamentale Studien erweist sich das Redoxpaar Eu^{3+}/Eu^{2+} , da sein Redoxpotential in der Nähe des elektrokapillaren Nullpotentials E_0^c für Quecksilber liegt (bei Ausschluss von spezifischer Adsorption)^{136,138,†}. Das Beispiel eines Kations (Ni^{2+}), bei dessen Reduktion ein ψ -Effekt in komplizierterer Weise wirksam wird, bringen wir weiter unten ausführlich (S. 7).

Bei „irreversiblen Stufen“ ist der Anstieg auch dann durch die Kinetik der Durchtrittsreaktion bedingt, wenn der Grenzstrom diffusionsbedingt ist. Somit ist die Potentiallage solcher Stufen grundsätzlich von ψ_1 abhängig, woraus sich eine Möglichkeit für Stufen-Verschiebungen und -Trennungen ergibt³⁰. So können Zn-Spuren neben Ni bestimmt werden, wenn man Tetramethylammoniumsalz zusetzt. Das Kation dieses Leitsalzes wird spezifisch adsorbiert, wodurch die irreversible Ni-Stufe zu negativeren Potentialen verschoben wird³⁰, während die reversible Zn-Stufe unbeeinflusst bleibt, da sie auch im Anstieg diffusionsbegrenzt ist (Teil I, S. 218 ff.)††.

Im Vorstehenden ist die Doppelschicht in einer stark vereinfachenden Weise behandelt worden, indem von der diskreten Natur der elektrischen Ladungsträger

* In noch stärkerem Ausmass als in Wasser sind derartige Chemisorptionseffekte anorganischer Ionen, die sich in einer ausgeprägten und für das jeweilige Ion spezifischen Erhöhung der differentiellen Doppelschichtkapazität C_D bemerkbar machen, wahrnehmbar, wenn man in Methanol oder Äthanol arbeitet, obwohl der allgemeine Solventeffekt auf C_D in umgekehrter Richtung wirkt. C_D nimmt nämlich grundsätzlich proportional zur Verringerung der DK ab. Aber der Chemisorptionseffekt überlagert sich; denn die grössere Kompressibilität und Elektrostriktion sowie die schnellere dielektrische Sättigung solcher organischer Solventien erlauben eine stärkere Wechselwirkung zwischen solvatisierten Ionen und Elektrodenmetall als im Wasser²⁵.

** Untersuchungen an anderen Elektroden (Pb, Cd, Cu, Pt) vgl. ref.¹, S. 398 und ref.^{3,125}.

*** Wegen einer aktuellen Übersicht über Probleme der Anionenreduktion vgl. ref.¹³⁵.

† Wegen Studien zur Ermittlung der Doppelschichteffekte auf die Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion vgl. ref.^{144,32a}.

†† Wegen einer Ausnutzung des ψ -Effektes zur analytischen Bestimmung an sich irreversibel abscheidbarer Depolarisatoren mit Wechselspannungspolarographischen Verfahren vgl. ref.¹⁵⁴.

abgesehen wurde. Ladungsdichte und Potential ändern sich dann nur in der Richtung senkrecht zur Elektrodenoberfläche (Behandlung als eindimensionales Problem auf der Basis der Gouy-Chapman Theorie). Ein tieferes Verständnis verlangt jedoch, die sehr viel komplizierteren wirklichen Verhältnisse zu betrachten. Das gilt insbesondere bei Vorliegen von spezifischer Adsorption.

Die vereinfachte Behandlung der Doppelschichteffekte als eindimensionales Problem versagt in quantitativer Hinsicht aber schon, wenn die Ladung z des Depolarisatorions und der gleichsinnig geladenen Leitelektrolytionen Z nicht übereinstimmt, wie DELAHAY und Mitarbeiter³¹ zeigten (vgl. auch S. 7). Lokale Veränderungen des Potentials³² in der Helmholtz-Ebene sind in diesem Fall nicht mehr vernachlässigbar. Während bei der Reduktion von Ga^{3+} -Ionen in $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung die Doppelschichteffekte nach der dargelegten einfachen Theorie (Gl. (3) und (4)) berücksichtigt werden können, versagt dieses Verfahren in $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ und in noch stärkerem Ausmass in NaClO_4 für die Ga^{3+} -Reduktion wegen des „lokalen Feldeffektes“³². Nach FRUMKIN^{4,33,34} kann z.B. bei der Reduktion von Anionen auch die Bildung von „Kationenbrücken“ mit den Kationen der äusseren Helmholtz-Schicht eine Rolle spielen (vgl. Abb. 3). Hieraus ergibt sich eine Erklärung dafür, dass die ψ_1 -Effekte auf dreidimensional gebaute Anionen ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) viel stärker einwirken als auf flache (z.B. PtCl_4^{2-} -Ionen).

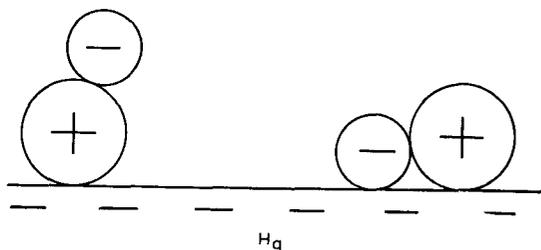


Abb. 3. Modell einer „Kationenbrücke“. Nach FRUMKIN^{4d}.

Ähnliche Ansichten haben schon 1932 HEYROVSKÝ UND TOKUOKA^{35,130} vertreten, indem sie die mit steigender Leitsalzkonzentration zunehmende Positivierung der BrO_3^- - und NO_3^- -Reduktion durch Annahme von „Ad-Ionenpaaren“ an der Elektrodenoberfläche aus Leitsalzkationen und Depolarisatoranionen erklärten, die infolge ihrer Struktur den Elektronenübergang begünstigen sollen (vgl. auch³⁶). Ebenfalls wurde für die Reduktion des Äthylendiamintetraessigsäurekomplexes des Cadmiums (EDTA-Cd^{2-}) eine Parallelität zwischen der Grösse der Ionenpaarbildungskonstante und dem Ausmass der Anhebung des Minimums im Grenzstrom der Cd-Komplex-Reduktion infolge des jeweiligen Kationenzusatzes beobachtet³⁷. Die besonders ausgeprägte Wirkung bereits kleiner La^{3+} -Konzentrationen ist wahrscheinlich auf die Bildung von Polykationen des Lanthans an der Elektrode zurückzuführen, die infolge der hydrolytischen Wirkung der im Verlauf der XO_3^- -Reduktion gebildeten OH^- -Ionen entstehen^{38,*}. Eindeutigere Ergebnisse wurden für die IO_3^- -Reduktion bei konstantem pH und Zusatz von 1,1-wertigem Leitsalz erhalten²¹.

Bei neutralen Depolarisatormolekeln entfällt der Einfluss des ψ_1 -Potentials auf die Konzentration an der Elektrodenoberfläche ($*C = ^\circ c$). Jedoch verbleibt der Einfluss

* Wegen der Untersuchung der Einflüsse von La^{3+} auf die Reduktion der Anionen vom XO_3^- -Typ vgl. auch ref.¹³¹⁻¹³⁴ und wegen des Einflusses von OH^- -Ionen ref.³³.

auf die wirksame Potentialdifferenz $E - \psi_1$. Auf einen solchen Effekt führt man z.B. die Hemmung der O_2 -Reduktion durch adsorbierte Halogenide zurück³⁹ (vgl. ref.¹⁶²).

Aus Gl. (3) folgt bei konstanter Stromdichte i/q :

$$\Delta E = \frac{(\alpha n_a - z)}{\alpha n_a} \Delta \psi_1 \quad (4)$$

Aus den bei konstanter Stromdichte (bestimmter Punkt der polarographischen Kurve, z.B. Halbstufenpotential) gemessenen Potentialverschiebungen ΔE mit Änderung der Fremdelektrolytkonzentration kann man so experimentell $\Delta \psi_1$ bestimmen²¹.

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass sich mit Änderung der Ionenstärke auch die Aktivitätskoeffizienten des Depolarisators ändern, was ebenfalls zu einer Potentialverschiebung führt (Gl. (24) in Teil II, S. 224). Ausserdem können sich mit Änderung der Ionenstärke Änderungen des Diffusionspotentials in der Elektrolytverbindung zur Bezugs elektrode ergeben⁴⁴.

Macht sich hingegen ein „lokaler Feldeffekt“ bemerkbar, so weicht die Neigung der Gl. (4) entsprechenden Geraden entsprechend stark vom theoretischen Wert ab, weil die Ladung z des Depolarisators und Z der gleichsinnig geladenen Leitsalzionen im Betrag nicht übereinstimmt, wie bei Gl. (1), (3) und (4) vorausgesetzt³¹.

Bedeutsam für weitere Doppelschichtstudien sind auch Amalgamelektroden vom Typ der Tl-Amalgamelektrode. Durch Variation des Tl-Gehaltes kann man die Oberflächenladung der Elektrode variieren und da mit einer Änderung von ψ_1 erreichen, ohne das angelegte Potential E oder die Fremdsalzkonzentration zu ändern. Es wurde die Reduktion von BrO_3^- , IO_3^- , CrO_4^{2-} und $Cr(CN)_6^{3-}$ an solchen Elektroden untersucht⁴⁰.

2. Der dynamische ψ Effekt

Nach LEWITSCH^{41,46} ist unter bestimmten Umständen neben dem statischen auch ein dynamischer ψ -Effekt zu erwarten. Bei Abstossung der Depolarisatorionen durch die Doppelschicht (analog dem Gitter einer Elektronenröhre) sollte die hierdurch gehemmte Transportgeschwindigkeit des Depolarisators durch den diffusen Teil der Doppelschicht geschwindigkeitsbestimmend werden können, falls die Andiffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators bis zum diffusen Teil der Doppelschicht, sowie die Geschwindigkeit des Elektronenüberganges im Verlauf der Durchtrittsreaktion hinreichend schnell sind. Experimentell nachgewiesen ist dieser Effekt bisher noch nicht.

3. Einflüsse auf vorgelagerte chemische Reaktionen

GIERST UND HURWITZ^{42,136} sowie MATSUDA⁴³ haben auch den Einfluss des ψ_1 -Potentials auf die Geschwindigkeit vorgelagerter und eingelagerter chemischer Reaktionen* in Betracht gezogen und die verschiedenen die Elektrodenkinetik beeinflussenden Effekte in einer umfassenden geschlossenen mathematischen Theorie vereinigt.

Als konkretes Beispiel zeigt Abb. 4 Polarogramme von Ni^{2+} in $NaClO_4$ -Leitsalz verschiedener Konzentrationen nach DANDROY UND GIERST⁴⁴. Da die Reduktion des Ni^{2+} (Aquokomplex) an einer negativ geladenen Hg-Elektrode erfolgt (negativer als das elektrokapillare Nullpotential), so ist das ψ_1 -Potential um so negativer, je ausgedehnter der diffuse Anteil der Doppelschicht, d.h. je geringer die Leitsalzkonzentration ist. Umgekehrt wie bei der Reduktion von Anionen (Abb. 2) wird also die Reduktion des Ni^{2+} -Ions durch Verminderung der Ionenstärke begünstigt. In 0.1 M $NaClO_4$ ist keine kinetische Hemmung mehr vorhanden, der volle Diffusionsgrenz-

* Vgl. Teil III, J. *Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 350.

strom wird erreicht*. Eine starke Hemmung ergibt dagegen ein Leitsalz mit höher geladenem Kation, wie z.B. La^{3+} (auch bei hoher Verdünnung), infolge der Positivierung des ψ_1 -Potentials. Ebenfalls steigt bei den Alkalimetall-Kationen die Hemmwirkung in der Reihenfolge: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$, also entsprechend der steigenden Dipolanziehung durch die negativ geladene Elektrode⁴⁴.

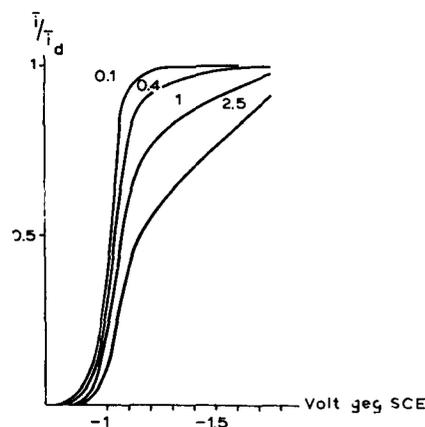


Abb. 4. Ni^{2+} -Stufen ($10^{-2} M \text{Ni}^{2+}$, relative Stromstärken) in NaClO_4 -Leitsalz verschiedener Konzentration, (0.1 bis 2.5 M). Nach DANDROY UND GIERST⁴⁴.

Es erweist sich also, dass die Ni^{2+} (Aquokomplex)-Reduktion so stark gehemmt ist, dass sie geschwindigkeitsbegrenzend wird, falls nicht durch ein negatives ψ_1 -Potential (kleine Ionenstärke) dafür gesorgt wird, dass eine hinreichende Anreicherung der Ni^{2+} -Ionen an der Elektrodenoberfläche stattfindet. Die Hemmung der Ni^{2+} -Reduktion liegt aber nach DANDROY UND GIERST⁴⁴ nicht bei der Durchtrittsreaktion, sondern bei einer dieser vorgelagerten chemischen Reaktion, vermutlich der Dehydratation des Ni^{2+} -Aquokomplexes. Die Theorie von GIERST UND HURWITZ⁴² gibt eine Erklärung für die mit dem Potential ansteigenden „Grenzströme“ der Abb. 4, die ohne die Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden vorgelagerten chem. Reaktion nicht zu erklären sind, wenn man, wie hier, einen dynamischen ψ -Effekt ausschließen kann. Bei vor- bzw. eingelagerter chem. Reaktion können ansteigende oder abfallende kinetische „Grenzströme“ zustande kommen, je nachdem ob das Produkt $z_B\psi_1$ negativ bzw. positiv ist, wobei z_B die Ladung des durch die vorgelagerte Reaktion entstehenden Depolarisatorions B ist.

Es liegt hier das folgende Reaktionsschema vor:



* Um den aus der Viskositätserhöhung bei Steigerung der Ionenstärke resultierenden Anteil der Stufenerniedrigung von der Einwirkung der ψ -Effekte abzutrennen, ist in Abb. 4 auf der Ordinate i/i_d aufgetragen (i = gemessener Strom, i_d = berechneter Diffusionsgrenzstrom unter Berücksichtigung des für die jeweilige Lösung geltenden Diffusionskoeffizienten des Ni^{2+} -Ions). Bis zur Leitsalzkonzentration 2.5 M kann hier der ausserdem prinzipiell vorhandene Einfluss der mit der Ionenstärke erfolgenden Aktivitätskoeffizientenänderung auf die Stufenneigung vernachlässigt werden.

Unter der Voraussetzung, dass $[B] \ll [A]$ (schnelle Durchtrittsreaktion) und dass die Reaktionsschichtdicke μ der vorgelagerten chemischen Reaktion kleiner als die Doppelschichtdicke ϱ^* ist (sowie den vereinfachenden Annahmen $z_A = z_B$, $D_A = D_B$, $Z\psi_1 > 100$ mV ($Z = \text{Ladung des symmetrischen Elektrolyten}$), z/Z ganzzahlig), erhielten GIERST UND HURWITZ⁴² das folgende Ergebnis:

$$\text{Der Ausdruck} \quad \chi_0 = \frac{0.886 M \sqrt{k_1 K t_1}}{1 + 0.886 M \sqrt{k_1 K t_1}}$$

den KOUTECKÝ⁴⁵ abgeleitet hat zur Erfassung des Einflusses einer vorgelagerten Reaktion auf die Stromstärke ($i_k = i_a \cdot F(\chi_0)$, vgl. Teil III), ist bei Wirksamwerden eines statischen ψ_1 -Effekts zu ersetzen durch

$$\chi^* = \chi_0 \exp \frac{-z_B F \psi_1}{RT} \quad (5)$$

Gemäss Gl. (5) wird also bei der Ni^{2+} -Reduktion die vorgelagerte chemische Reaktion bei so kleiner Ionenstärke, dass die Bedingung $\mu < \varrho$ erfüllt ist, derartig beschleunigt, dass der kinetische Einfluss auf den Grenzstrom verschwindet und ein reiner Diffusionsgrenzstrom erreicht wird. Analoge Beziehungen wie Gl. (5) ergeben sich auch für die Beeinflussung des Stromes im Anstieg irreversibler Stufen, also die Beeinflussung der Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion, wenn man die entsprechenden Koutecký-Ansätze** für die ψ -Effekte korrigiert^{136,137}.

Besonders zu beachten ist jedoch bei kinetischen Grenzströmen, dass Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten auf die jeweilige Ionenstärke der Lösung bezogene Grössen darstellen und somit ihren Betrag bei Variation der Ionenstärke ändern***. Bei hohen Ionenstärken wird der ψ_1 -Effekt infolge der starken Kontraktion des diffusen Teils der Doppelschicht von der Ionenstärke unabhängig. Da bei der betrachteten Ni^{2+} Reduktion jedoch $k_1 K$ mit der Leitsalzkonzentration c_{salz} zunimmt, wächst i_k/i_a ($i_k = \text{Grenzstrom}$; $i_a = \text{diffusionsbedingter Grenzstrom}$) mit c_{salz} wieder⁴⁴, so dass man auch dann noch eine gewisse Abhängigkeit des Grenzstromes von der Ionenstärke beobachtet.

Ist das Verhältnis μ/ϱ gross und $z_B \psi_1 < 0$, so geht $\chi^* \rightarrow \chi_0$, da die vorgelagerte Reaktion dann im wesentlichen ausserhalb der Doppelschicht abläuft. Ist jedoch $z_B \psi_1 > 0$, so kann ebenfalls χ^* gegen χ_0 gehen oder ein dynamischer ψ -Effekt auftreten, wenn die Geschwindigkeit der vorgelagerten Reaktion sehr gross ist. Bisher ist letzteres nur eine Vorhersage der Theorie von HURWITZ UND GIERST⁴².

Aus Polarogrammen bei verschiedener Ionenstärke folgen also verschiedene Beträge für χ^* . Die Auftragung von $\ln \chi^*$ gegen $-z_B F \psi_1/RT$ ergibt normalerweise eine Gerade (Gl. (5)). Abweichungen von der Geradlinigkeit können verschiedene Ursachen haben: dynamischer ψ -Effekt, μ/ϱ zu gross, Einwirkung eines Feldeffektes auf k_1 , spezifische Adsorption des Depolarisators, d.h. das Problem kann nicht mehr mit der einfachen Gouy-Chapman Theorie behandelt werden^{42,46,136}.

Unter Anwendung der hier angedeuteten theoretischen Vorstellungen konnten auch die Geschwindigkeitskonstanten der vielfach untersuchten Dissoziation der Cd-Cyanid-Komplexe sowie der Hg-Cyanid-Komplexe^{25,136} korrigiert werden^{42,46}.

Andererseits sollte im Fall der Rekombination eines einwertigen Anions mit einem Proton zu einer reduzierbaren Säuremolekel† (z.B. Brenztraubensäure) gemäss der bisherigen einfachen Theorie die Erniedrigung der Anionenkonzentration in Elektrodennähe ($\psi_1 < 0$ im Bereich um -1 V N.C.E.) durch eine Erhöhung der Konzentration der (positiv geladenen) Protonen kompensiert werden. Dennoch fällt hier der kinetische Grenzstrom mit Negativierung des Potentials, weil wahrscheinlich ein Dissoziationsfeldeffekt (etwa $\sim \psi_1/\varrho$) die Menge rekombinierter Säuremolekeln wieder herabsetzt⁴⁶.

* Bei 25° in wässriger Lösung ($DK = 79$) ergibt sich die Dicke der Gouy'schen Doppelschicht zu:

$$\delta = 3 \cdot 10^{-8} \left(\frac{1}{2} \sum Z_j^2 c_j \right)^{-1/2} \text{ cm}$$

mit $Z_j = \text{Wertigkeit}$ und $c_j = \text{Konzentration (Mol/l)}$ der Ionensorte j .

** Vgl. Teil II, S. 221.

*** Grundsätzlich lassen sich beide Einflüsse auf den Grenzstrom unterscheiden, da sich ψ_1 auch mit Änderung des angelegten Potentials E ändert. Jedoch ist die Änderung von ψ_1 mit E bei grösserer Entfernung vom elektrokapillaren Nullpotential klein (vgl. ref.¹, S. 448).

† Vgl. Teil III, *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 357.

B. ADSORPTIONSEFFEKTE*

Besonders nachhaltig werden die elektrochemischen Vorgänge beeinflusst, wenn an der Elektrodenoberfläche neutrale Molekeln oder Ionen *spezifisch* adsorbiert werden. Die Folge ist meist eine ausgeprägte Inhibition der Entladungsreaktion, zuweilen aber auch eine Acceleration durch Eingriff in den Durchtrittsschritt oder in eine voroder eingelagerte chemische heterogene Reaktion. Die Gesetzmässigkeiten der Adsorption und die Eigenschaften der Adsorptionsschicht an der Phasengrenze Elektrode/Lösung sind daher von grundlegender Wichtigkeit für das Verständnis der (auch anwendungstechnisch sehr wichtigen) Inhibitions- und Accelerationserscheinungen. Die bisher erzielten Ergebnisse und entwickelten Untersuchungsmethoden zur Aufklärung der Eigenschaften der Adsorptionsschicht sind auch für den praktischen Analytiker von Interesse. Einerseits werden die von ihm benutzten Polarogramme im allgemeinen stärker durch Adsorptionsfilme als durch rein elektrostatisch verursachte ψ -Effekte beeinflusst. Erniedrigung des Grenzstromes, bzw. Auftreten von Minima, Abnahme der Stufensteilheit, Aufspaltung in mehrere Teilstufen zählen zu diesen Effekten. Andererseits führte das in den letzten Jahren intensivierte Studium dieses Problemkreises zu einer Ausweitung der analytischen Möglichkeiten, z.B. durch Entwicklung verschiedener Methoden zur polarographischen Bestimmung grenzflächenaktiver Nichtdepolarisatoren.

Eine Adsorption an der Elektrodenoberfläche kann durch verschiedene Ursachen bewirkt werden. Zunächst werden solche Molekeln adsorbiert, die neben hydrophilen Gruppen auch hydrophobe Teile besitzen. Es handelt sich hierbei überwiegend um organische Molekeln. Sie reichern sich sowohl in der Oberfläche der wässrigen Lösung als auch an der Grenzfläche Metall/Lösung an. – Ferner werden Ionen und Molekeln adsorbiert, die die Fähigkeit haben, eine chemische Bindung mit den Hg-Atomen einzugehen, wie z.B. die Halogenionen. FRUMKIN^{47,20} hat nachgewiesen, dass auch manche anorganische Kationen (Tl^+ , Pb^{2+}) an der Quecksilberoberfläche chemisorbiert werden. Dabei wird die Adsorption von Tl^+ durch grenzflächenaktive Anionen ($Cl^- < Br^- < J^-$) begünstigt (vgl. auch S. 36), während stark grenzflächenaktive Neutralstoffe wie Polyäthylenlauryläther (LEO) die Tl^+ -Ionen aus der Grenzfläche verdrängen und ihre Adsorption unterbinden⁴⁸. Bei sehr schwacher Adsorption (z.B. Cs^+)⁴⁹ pflegt man von van der Waals'schen Kräften zu sprechen^{**,***,163}.

Die Adsorption beschränkt sich meist auf die Ausbildung einer monomolekularen Schicht. Dipolmolekeln (höhere Alkohole und Säuren) werden aber bei höherer Konzentration in der Lösung in Mehrfachschichten absorbiert. Adsorptionsgleichgewicht und Struktur des Adsorptionsfilmes sind natürlich potentialabhängig.

Innerhalb einer Gruppe ähnlicher Stoffe ist die Adsorption im allgemeinen um so stärker, je kleiner die Löslichkeit (c_{sat}) des Stoffes ist. So stellten GIERST und Mitarbeiter⁵² für die von ihnen untersuchten Pyridinderivate fest, dass sich bei gleichem Wert c/c_{sat} annähernd gleiche Bedeckungsgrade ergeben. Da die Löslichkeit c_{sat} von der Ionenstärke abhängt, beeinflusst auch letztere die Filmstruktur und Filmeigenschaften⁸⁴.

* Wegen der zusammenfassenden Darstellung dieses Gebietes vgl. auch ref.¹⁴⁰.

** Wegen der Adsorption anorganischer Kationen an Pt-Elektroden, vgl. ref.⁵⁰.

*** Eine merkliche spezifische Adsorption des H_3O^+ -Ions findet an der negativ geladenen Hg-Oberfläche nach FRUMKIN und Mitarbeitern⁵¹ nicht statt. Jedoch können in der Nähe des elektrokapillaren Nullpotentials H_3O^+ -Ionen gemeinsam mit Anionen unter Bildung undissoziierter Säuremolekeln adsorbiert werden.

Bei maximal monomolekularer Adsorption erfolgt diese an einer ungeladenen (elektrokapillares Nullpotential E_1^0) oder einer schwach geladenen Oberfläche im allgemeinen gemäss einer Langmuir-Isotherme. Auf ein abweichendes Verhalten grosser Molekeln bei stark geladener Oberfläche kommen wir später zurück.

Bei Gültigkeit der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme ist die im Gleichgewicht adsorbierte Menge Γ (d.h. der Überschuss in der Adsorptionsschicht in Mol/cm²) in Abhängigkeit von der Konzentration c des grenzflächenaktiven Stoffes in der Lösung gegeben durch

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} c}{a + c} \quad (6)$$

($a = 1/\beta$ mit $\beta =$ Adsorptionskoeffizient).

$$\Theta = \Gamma/\Gamma_{\max} \quad (7)$$

pfllegt man als den Bedeckungsgrad zu bezeichnen. Werden der Lösung mehrere grenzflächenaktive Stoffe zugesetzt, so verdrängt oft der Stoff mit dem grössten Adsorptionskoeffizienten die anderen Partner aus der Grenzfläche (vgl. z.B. ref.^{60,142}). Zuweilen jedoch erfolgt gleichzeitige Adsorption⁹⁷.

Die adsorbierte Menge Γ wird experimentell bestimmt aus der Änderung der Grenzflächenspannung σ mit der Konzentration c

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{RT d \ln c_L} \quad (8)$$

Die Potentialabhängigkeit von Γ werden wir an Hand der Elektrokapillarkurve besprechen.

1. Messungen bei eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht

a) *Die Elektrokapillarkurve.* Um Γ mittels Gl. (8) zu bestimmen, sind Messungen der Grenzflächenspannung Quecksilber/Lösung erforderlich. Diese können mit der polarographischen Tropfkapillare durchgeführt werden, da das Gewicht der abfallenden Tropfen der Grenzflächenspannung σ proportional ist¹⁴¹. Bei konstantem Hg-Zufluss der Kapillare (also bei Eliminierung eines Rückdruckeinflusses) ist auch die Tropfzeit t_1 proportional σ . Eine schrittweise Variation der Konzentration c_L des grenzflächenaktiven Stoffes ergibt somit Γ als Funktion von c_L (bei konstantem Potential) gemäss¹¹

$$\Gamma = \text{const} \frac{\Delta t_1}{\Delta \ln c_L} \quad (8a)$$

Ist der Zustand $\Gamma = \Gamma_{\max}$ erreicht, so ist die Abhängigkeit zwischen Δt_1 und $\Delta \ln c_L$ linear. Unter diesen Umständen wurde Gl. (8a) von GIERST UND CORBUSIER⁵³ zur Konzentrationsbestimmung grenzflächenaktiver Nichtdepolarisatoren mit Hilfe von Präzisionsmessungen der Tropfzeit t_1 benutzt.

Wichtig ist, dass die Tropfzeit t_1 ausreichend lang ist, um eine Gleichgewichtseinstellung der Adsorptionsschicht mit der Lösung zu ermöglichen. Das Gleichgewicht der Adsorptionsschicht mit der Konzentration c in dem unmittelbar benachbarten Lösungsteil stellt sich im allgemeinen sehr schnell ein. Es muss jedoch die durch den

Adsorptionsvorgang verminderte Konzentration $^{\circ}c$ in der Nähe der mit dem Adsorbat bedeckten Elektrodenoberfläche sich durch Diffusion wieder an c_L angleichen. Erst nach dieser Rehomogenisierung ist ein wirklich stationärer Zustand erreicht. Mit niedermolekularen, stark grenzflächenaktiven Stoffen wird eine monomolekulare Bedeckung ($\Gamma = \Gamma_{\max}$) bei $c_L = 10^{-3}$ Mol/l in Tropfzeiten von etwa 5 sec gut erreicht.

Besonderes Interesse bietet die Potentialabhängigkeit von Γ^{52} . Vielfach begnügt man sich allerdings damit, die Potentialabhängigkeit von σ , d.h. die *Elektrokapillarkurve* zu ermitteln (vgl. Abb. 5 und 6). Geräte zur automatischen Tropfzeit-Registrierung können an einen Polarographen angekoppelt werden, wodurch eine simultane Aufnahme der Elektrokapillarkurve mit dem Polarogramm möglich ist⁵⁴.

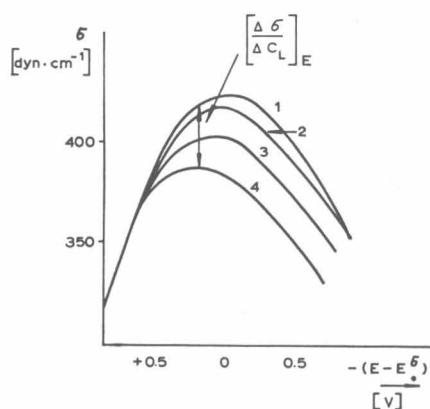


Abb. 5. Mit der Tropfzeitmethode aufgenommene Elektrokapillarkurven für verschiedene Konzentrationen (als Bruchteile der Sättigungskonzentration angegeben) von γ -Methylpyridin in $0.1 M \text{ NaNO}_3$. 1), $c_L = 0$; 2), $c_L = 0.0125 \cdot c_{\text{sat}}$; 3), $c_L = 0.111 \cdot c_{\text{sat}}$; 4), $c_L = c_{\text{sat}}$. Nach GIERST, BERMANE UND CORBUSIER^{52,*}.

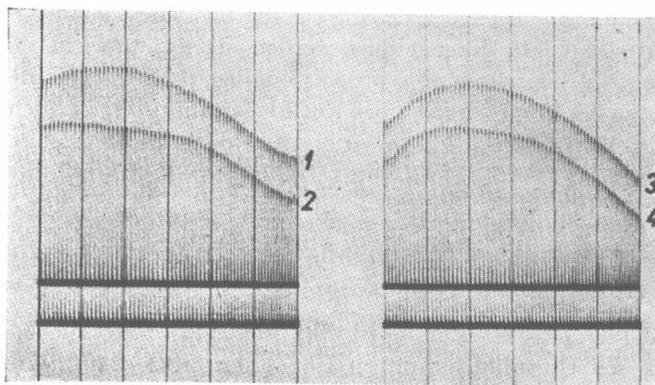


Abb. 6. Nach der Tropfzeitmethode automatisch registrierte Elektrokapillarkurven. Nach RIHÁ⁵⁴. 1), $1 N \text{ KNO}_3$; 3), $1 N \text{ KSCN}$; 2), 4), $+ 0.2 M$ Butanol.

* Bei elektrokapillaren Messungen ist oft die Verwendung der „rationalen“ Potentiale nach GRAHAME⁷, $E_R = E - E_0^{\sigma}$ üblich, weil so die Resultate unabhängig von der Art der Bezugselektrode werden. Für E_0^{σ} wird bei Neutralfilmen der Betrag des elektrokapillaren Nullpotentials der jeweiligen adsorbatfreien Leitsalzlösung eingesetzt.

Die meisten derartigen Geräte arbeiten nach einem photo-elektrischen Prinzip. Der fallende Tropfen unterbricht einen auf eine Photozelle fallenden Lichtstrahl, und die resultierende Schwankung des Photostromes steuert nach Verstärkung ein Relais, welches einen Kondensator kurz schliesst. Dieser lädt sich während der Tropfzeit kontinuierlich auf. Dieser Aufladung entspricht die Auslenkung der Lichtmarke eines hochempfindlichen Spiegelgalvanometers bzw. eines Elektronenstrahls bei Verwendung eines Kathodenstrahloszillographen, bis zur Entladung des kurzgeschlossenen Kondensators. Je grösser die Tropfzeit ist, desto grösser ist die ihr proportionale Auslenkung. Photographiert man nun mit konstanter Photopapiervorschubgeschwindigkeit die jedem Tropfen entsprechenden Auslenkungen in Abhängigkeit vom kontinuierlich gesteigerten Potential E , so erhält man einen aus den für jeden Tropfen registrierten Auslenkungen zusammengesetzten Kurvenzug, dessen Verlauf analog zu dem der entsprechenden Elektrokapillarkurve ist (vgl. Abb. 6)^{54,*}.

Will man bei konstantem angelegtem Potential den Mittelwert der Tropfzeit für eine grössere Tropfenanzahl ermitteln, um so zufällige gelegentliche Tropfstörungen zu eliminieren, so empfiehlt sich statt der photographischen Registrierung der Anschluss eines elektronischen Zählwerkes⁵⁴. Statt der photo-elektrischen Indikation der Tropfzeit wurde früher auch eine mechanisch-elektrische verwendet⁵⁵.

Die somit heute mögliche Automatisierung und gleichzeitige Präzisierung der Aufnahme von Elektrokapillarkurven sollte in Zukunft zu einer wesentlich häufigeren Aufnahme dieses Zusammenhangs bei fundamentalen Untersuchungen führen.

Bei der Bestimmung von Elektrokapillarkurven aus Tropfzeitmessungen ist zu beachten, dass Verzerrungen der registrierten Elektrokapillarkurve eintreten, sobald ein Depolarisationsvorgang (Stromfluss) einsetzt. Dieser Stromfluss bedingt einen Ohm'schen Spannungsabfall iR . Im Potentialbereich der Depolarisation steigt daher das Potential E der Elektrode nicht mehr im gleichen Masse an wie die anliegende Spannung. Ausserdem können Strömungen der Tropfenoberfläche eine Anreicherung oder Verarmung an grenzflächenaktiver Substanz am Tropfenhals bewirken, was eine Beeinflussung der Grenzflächenspannung und somit der Tropfzeit zur Folge hat. Andererseits können starke Strömungen positiver Maxima das Tropfengewicht durch den Rückstoss erhöhen⁵⁶.

GIERST, BERMANE UND CORBUSIER⁵² entwickelten mittels einer photoelektrisch arbeitenden Apparatur eine Präzisionsmethode zur Tropfzeitmessung mit einem Maximalfehler von nur $\pm 0.05\%$, woraus sich I' nach Gl. (8) mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 3\%$ ermitteln lässt.

Streng genommen müsste statt c_L die Aktivität des Adsorbates in der Lösung eingesetzt werden, was aber eine Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten f_a voraussetzt. Stärkere Abweichungen von der Gl. (8) zu Grunde liegenden Annahme $f_a = \text{const.}$ machen sich durch das Auftreten eines Maximums in den $I'-c_L$ -Kurven (Langmuir-Isothermen) bemerkbar⁵⁷. Fehlerhafte Isothermen mit Maximum ergeben sich bei Bestimmungen mit der Tropfelektrode auch dann, wenn bei kleinem c_L die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts nicht abgewartet wird.

b) *Messergebnisse.* Im Adsorptionsbereich grenzflächenaktiver Stoffe weisen die Elektrokapillarkurven charakteristische Depressionen auf. Grenzflächenaktive Anionen und Kationen werden auf dem positiven bzw. negativen Ast adsorbiert, wobei sich die Lage des elektrokapillaren Maximums gegenüber der adsorbatfreien Lösung entsprechend verschiebt. Hingegen erfolgt die Adsorption von Neutralkörpern vorwiegend im Bereich des elektrokapillaren Nullpotentials E_0^0 . Bei höherer Ladung der Elektrode (positiv oder negativ) werden die adsorbierten Molekeln aus der Oberfläche verdrängt, weil die Dipole der Wassermolekeln stärker angezogen werden. Die Desorption kann dabei mit zunehmender Aufladung der Elektrodenoberfläche entweder allmählich („asymptotisch“) erfolgen, wie dies Abb. 5 auf der

* Wegen des Ersatzes der oszillographischen Einrichtung durch einen Schreiber vgl.¹⁵⁵.

positiven Seite zeigt, oder aber plötzlich bei einem mehr oder weniger scharfen Desorptionspunkt. GIERST und Mitarbeiter⁵² haben für Pyridin und viele seiner Derivate (in NaOH) festgestellt, dass bei einer Negativierung der Hg-Elektrode die monomolekulare Adsorptionsschicht voll erhalten bleibt, bis sie bei einem scharf definierten Potential plötzlich abgelöst wird. Das Desorptionspotential liegt um so negativer, je höher die Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes ist*.

Bei einem derartigen Verhalten kann das Langmuir'sche Adsorptionsgesetz nicht gültig sein. Vielmehr muss bei steigender Konzentration c_L (bei konstantem Potential) die Adsorption erst beim Erreichen einer gewissen Konzentration einsetzen, dann aber schnell bis zur Sättigung (Γ_{\max}) ansteigen, wie dies Abb. 7 zeigt. Diese „zweidimensionale Kondensation“ ist von FRUMKIN^{20,58} theoretisch bearbeitet und von

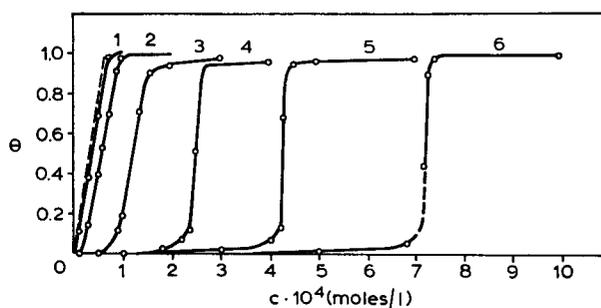


Abb. 7. Abhängigkeit des Bedeckungsgrades Θ der Tropfelektrode von der Konzentration an $N(C_4H_9)_4I$ in 1 N KI bei verschiedenen angelegten Potentialen E (bezogen auf N.C.E.): 1), -1.0 V; 2), -1.3 V; 3), -1.4 V; 4), -1.47 V; 5), -1.5 V; 6), -1.53 V. Die gestrichelte Kurve entspricht der Bedeckung bei Gültigkeit der Ilkovič-Gleichung, also bei rein diffusionsbedingter Adsorption. Nach FRUMKIN²⁰.

ihm und Mitarbeitern^{58,20} experimentell untersucht worden. Derartige abnorme Adsorptionsisothermen treten nur bei grossen Molekeln auf, die sich durch starke van der Waals'sche Kräfte gegenseitig in der Adsorptionsschicht binden und sich evtl. in einer der (immer monomeren) Adsorption nachgelagerten Reaktion regelrecht assoziieren** (z.B. höhere Fettsäuren). Ferner muss das Potential der Elektrode nahe dem Desorptionspotential sein. Die Desorption erfolgt dadurch, dass die Wasserdipole um so stärker angezogen werden, je negativer die Ladung der Elektrode ist, d.h. je weiter man vom elektrokapillaren Nullpotential entfernt ist. Es wird also bei hoher Aufladung des Elektrodenmetalles analog wie bei den Aussalzeffekten der eine kleine DK besitzende Adsorptionsfilm organischer Partikeln durch den H_2O -Dipolfilm mit seiner grösseren DK ersetzt. Je ausgeprägter der Dipolcharakter des organischen Films ist, desto stärkere Aufladung der Elektrode und

* Aus Messungen der Doppelschichtkapazität und Verfolgung der Inhibition der Wasserstoffabscheidung wurde ebenfalls für die in saurer Lösung adsorbierten ammoniumanalogen Kationen RNH^+ ein scharfes Desorptionspotential beobachtet²⁴. Gleichartige Beobachtungen wurden bei langkettigen Fettsäuren gemacht, während solche mit kurzer Kette allmählich desorbieren, also weniger kompakte Filme bilden¹⁰¹.

** Intensive Studien über derartige Wechselwirkungen der Teilchen in Adsorptionsschichten hat in letzter Zeit vor allem der Arbeitskreis um LORENZ⁶⁰ durchgeführt.

somit negativeres Potential erfordert seine Desorption. In der Nähe des Desorptionspotentials können sich adsorbierte Molekeln nur dann halten, wenn die van der Waals'sche Energie der gegenseitigen Bindung in einem zusammenhängenden Film mithilft. Hierdurch ergibt sich für die Adsorption das „Alles-oder-Nichts“-Prinzip*. Dies entfällt in der Nachbarschaft des elektrokapillaren Nullpotentials, weshalb hier mit der Langmuir-Isotherme gerechnet werden kann.

Erwähnt sei, dass nicht nur Molekeln, sondern auch Kationen (z.B. Tetraalkylammoniumionen) bei hinreichend negativen Potentialen schliesslich desorbiert werden. Das Gebiet der positiven Ladung der Quecksilberelektrode bietet weniger Untersuchungsmöglichkeiten, weil es durch das Inlösengehen des Quecksilbers begrenzt ist.

Aus Elektrokapillarmessungen folgt auch der Betrag der Oberflächenladungsdichte Q für das jeweilige c bzw. c_L beim jeweiligen Potential mit:

$$Q = - \frac{\partial \sigma}{\partial E} \quad (9)$$

Die Auftragung von Q gegen E liefert gemäss:

$$C_D = \frac{\partial Q}{\partial E} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \quad (10)$$

auch die differentielle Doppelschichtkapazität pro cm^2 **. Zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse sind aber sehr exakte Messungen der Elektrokapillarkurve Voraussetzung. Wird diese Bedingung erfüllt, etwa mittels der Präzisionsmethode zur Tropfzeitbestimmung von GIERST, BERMANE UND CORBUSIER⁵², so sind die ermittelten Q - und C_D -Werte genauer als bei direkter Messung dieser Grössen (s. Abschnitt 3), bei der die Verunreinigung mit Depolarisatorspuren in Konzentrationen von nur $10^{-6} M$ bereits erhebliche Fehler verursacht. Wegen eines Vergleiches der Methoden zur Ermittlung der Q - E -Kurve (aus Elektrokapillarkurve oder aus C_D - E -Kurve) vgl. ref.⁷².

Ein schönes Beispiel für die Fülle von Informationen, die man durch geschickte Auswertung von elektrokapillaren Präzisionsmessungen über die Eigenschaften von Adsorptionsfilmen gewinnen kann, stellt die eingehende Studie der Pyridinderivate durch GIERST⁵² und Mitarbeiter dar. Sie erfolgte im stark alkalischen Milieu ($1 N$ NaOH), damit keine Ionen des Pyridins gebildet werden. Aus den Tropfzeitänderungen bei konstantem c_L mit dem Potential E bzw. aus dem Gang von t_1 mit c_L bei konstantem E folgt die Potential- bzw. c_L -Abhängigkeit der Grössen σ , Γ , Q , K_D und C_D . Hieraus ergeben sich detaillierte Aussagen über die Filmstruktur, die mittlere Porengrösse des Filmes, Orientierung der adsorbierten Molekeln und deren Dipoleigenschaften. Im Kapitel „Inhibition“ (S. 38) werden wir hierauf näher eingehen.

* Das gleiche Prinzip gilt für die Bildung oxydischer Deckschichten auf festen Elektroden, aus Eisen, Chrom u. dgl., die für die Passivitätserscheinungen verantwortlich sind⁵⁹.

** Man unterscheidet hiervon die integrale Doppelschichtkapazität pro cm^2 $Q/E_R = K_D$. Zwischen beiden Kapazitäten besteht der Zusammenhang:

$$C_D = E_R \frac{\partial K_D}{\partial E} + K_D.$$

Sie stimmen also bei E_0^σ überein, bzw. wenn die Doppelschichtkapazität potentialunabhängig ist, was näherungsweise im engeren Potentialbereich der Adsorption oft angenommen werden kann.

Untersuchungen über das Adsorptionsverhalten von aromatischen Aminen und Pyridin in stark saurer Lösung mit der Tropfzeitmethode führten BLOMGREN und BOCKRIS¹⁴³ durch. Die Verbindungen werden als ammoniumanaloge Kationen adsorbiert. Trotz der positiven Ladung werden sie wegen der starken Wechselwirkungskräfte ihrer π -Elektronen mit dem Elektrodenmetall aber auch im Anfangsteil des positiven Astes der Elektrokapillarkurve noch adsorbiert.

2. Die Adsorptionskinetik

Der Adsorptionsvorgang setzt sich zusammen aus dem Antransport des Adsorbates und dem eigentlichen Adsorptionsakt, d.h. der Herstellung der Bindung zwischen der Adsorbatmolekel und den Atomen der Oberfläche. Unter polarographischen Bedingungen ist sehr oft der Antransport, und zwar durch Diffusion, geschwindigkeitsbestimmend. Unter diesen Voraussetzungen ist also die Adsorptionsschicht (der Belegungsdichte Γ) in ständigem Gleichgewicht mit der Konzentration $^{\circ}c$ des Adsorbates in der benachbarten Lösung. Das volle Gleichgewicht des Systems ist aber erst erreicht, wenn durch Diffusion $^{\circ}c = c_L$ hergestellt ist.

Experimentell lässt sich der Adsorptionsvorgang am einfachsten dann verfolgen, wenn mit der allmählichen Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit dem grenzflächenaktiven Stoff eine zunehmende Hemmung (Inhibition) der Reduktion eines gleichzeitig anwesenden Depolarisators verknüpft ist. Beispiele hierfür, vor allem $i - t$ -Kurven, bringen wir im Kapitel Inhibition.

Die Adsorptionskinetik lässt sich ferner durch eine zeitliche Verfolgung der differentiellen Doppelschichtkapazität (C_D - t -Kurven) untersuchen sowie durch das Studium der Frequenzabhängigkeit von C_D ; worauf im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Zunächst seien einige theoretische Ansätze dargelegt.

a) Am einfachsten ist der Adsorptionsvorgang zu übersehen, wenn eine *starke Adsorption* vorliegt (a in Gl. (6) sehr klein), so dass auch für $^{\circ}c \rightarrow 0$, $\Gamma = \Gamma_{\max}$ werden kann. Dann wird praktisch jede andiffundierende Molekel adsorbiert (wodurch ständig $^{\circ}c \ll c_L$), bis $\Gamma = \Gamma_{\max}$ erreicht ist. Man kann dann näherungsweise mit der Ilkovič-Gleichung rechnen^{61,62,63} und erhält für die Tropfkapillare mit c_L in Mol/l

$$\Gamma = 7.36 \cdot 10^{-4} c_L \cdot D^{1/2} t^{1/2} \quad (11)$$

Bei Annäherung an die volle Bedeckung Γ_{\max} muss sich der Adsorptionsvorgang verlangsamen, da dann nicht mehr jede andiffundierende Molekel adsorbiert werden wird. Man kann jedoch diesen Umstand bei einer Näherungsrechnung vernachlässigen und erhält dann für den Bedeckungsgrad als Zeitfunktion

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \Theta_t = \left(\frac{t}{t'}\right)^{1/2} \quad (12)$$

wobei t' die Zeit ist, die zum Erreichen von $\Theta = 1$ erforderlich ist. Für t' gilt⁶¹

$$t' = \frac{1.85 \cdot 10^6 \Gamma_{\max}^2}{D \cdot c_L^2} \quad (13)$$

Mit $c_L = 10^{-3}$ Mol/l, $D = 4 \cdot 10^{-6}$ cm² sec⁻¹, $\Gamma_{\max} = 5 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm² erhält man für die Tropfelektrode $t' = 0.1$ sec. Wenn c_L 10 mal kleiner ist, wird t' 100 mal grösser.

b) Schwieriger ist die Behandlung des Adsorptionsvorganges bei *schwächerer Adsorption*. Es wird hierbei die meist zutreffende Voraussetzung gemacht, dass das

Adsorptionsgleichgewicht nach Gl. (6) in Bezug auf die jeweilige Adsorbatkonzentration $^{\circ}c$ an der Elektrode in jedem Moment eingestellt ist. Eine einfache Berechnung des zeitlichen Verlaufes von Γ bis zur Erreichung des Gleichgewichtes mit c_L ist nur für den Beginn der Adsorptionsisotherme, sofern man diese noch linear ansetzen kann, möglich⁶⁴.

Es wird also, entsprechend $a > ^{\circ}c$, näherungsweise angesetzt

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} \cdot ^{\circ}c}{a} = K \cdot ^{\circ}c \quad (14)$$

Ein analoger Ansatz gilt für stark grenzflächenaktive Substanzen, wenn deren Konzentration so klein ist, dass man im linearen Bereich der Adsorptionsisotherme bleibt.

DELAHAY UND TRACHTENBERG⁶⁴ haben derartige Rechnungen für die Tropfelektrode, die Strahlelektrode und die Elektrode mit konstanter Oberfläche durchgeführt. Innerhalb normaler Tropfzeiten erreicht danach Γ oft keineswegs den auf c_L bezogenen Gleichgewichtswert Γ_e . Denn mit zunehmender Belegung werden immer grössere $^{\circ}c$ -Beträge gefordert, und damit wird der Konzentrationsgradient $(c_L - ^{\circ}c)/\delta$ immer kleiner, so dass $^{\circ}c$ nur langsam gegen c_L geht. Abb. 8 bringt hierfür ein Beispiel (δ = Diffusionsschichtdicke).

DELAHAY UND FIKE⁶⁵ führten später mit Hilfe des Recheninstrumentes „ORACLE“ in Oak Ridge Berechnungen für die gesamte Langmuir-Isotherme bei diffusionsbedingter Adsorption an der Elektrode mit konstanter Oberfläche in ruhender Lösung und an der Tropfelektrode durch. Aus

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{^{\circ}c}{a + ^{\circ}c} = \frac{D}{\Gamma_{\max}} \frac{1}{t^{2/3}} \int_0^{\tau} t^{2/3} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad (15)$$

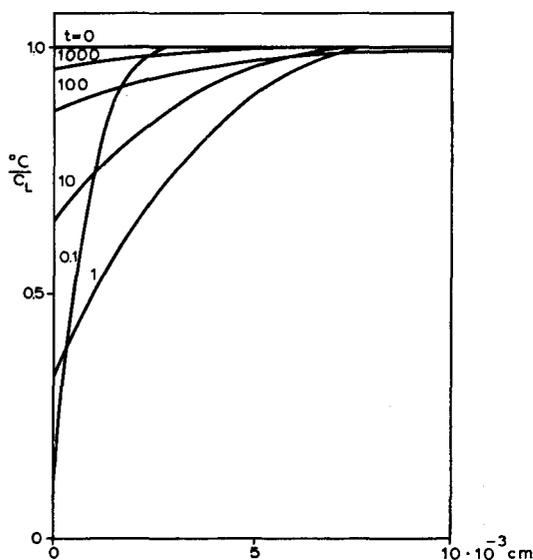


Abb. 8. Berechnete Werte von $^{\circ}c/c_L$ für den (linearen) Anfangsteil der Langmuirisotherme als Funktion des Abstandes von der Elektrodenoberfläche für verschiedene Zeiten (sec) nach Adsorptionsbeginn* bei linearer Diffusion an eine Elektrode mit konstanter Oberfläche. $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$; $K = \Gamma_{\max}/a = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Nach DELAHAY UND TRACHTENBERG⁶⁴.

* Praktisch beschleunigt jedoch die mit der Zeit anlaufende natürliche Konvektion die Rehomogenisierung der Lösung in Elektrodennähe.

folgt für die repräsentativen Werte: $\Gamma_{\max} = 5 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm⁻² (also 30 Å² pro Molekel) und $D = 5 \cdot 10^{-6}$ cm² · sec⁻¹, dass für $c_L > 10 a$ innerhalb 1 sec Adsorptionsgleichgewicht (bezogen auf c_L) an der Tropfelektrode erreicht wird (vgl. Abb. 9).

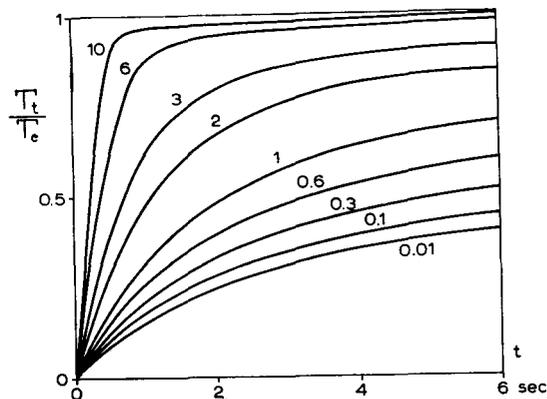


Abb. 9. Berechnete zeitliche Änderung des Verhältnisses Γ_t/Γ_e bei einer Elektrode mit wachsender Oberfläche und bei linearer Diffusion*. Kurven für verschiedene Beträge von c_L/a . $D/\Gamma_{\max} = 10^4$ cm⁴ sec⁻¹ Mol⁻¹ Nach DELAHAY UND FIKE⁶⁵.

TABELLE I

φ_0	$F(\varphi_0)$
0.1	0.058
0.2	0.111
0.3	0.161
0.5	0.250
0.7	0.328
1.0	0.425
1.3	0.504
2.0	0.637
2.5	0.70
3.0	0.75
4.0	0.81
5.0	0.85
10.0	0.93

Verschiedene Autoren^{63,66,67,68} haben auch Fälle untersucht, in denen nicht der diffusionsbedingte Antransport, sondern der Adsorptionsakt selbst den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. HOLLECK UND KASTENING⁶³ leiteten für den Bedeckungsgrad Θ unter Berücksichtigung der sich mit der Zeit ausdehnenden Oberfläche der Tropfelektrode folgende Beziehung ab¹⁶⁴:

$$\Theta = \frac{1}{1 + \frac{k_a}{k_a} \cdot \frac{1}{c_L}} \cdot F(\varphi_0) \quad (16)$$

mit $\varphi_0 = (k_a + k_a c_L)t$. k_a, k_a sind Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption bzw. Desorption**.

Die Funktion $F(\varphi_0)$ wurde für verschiedene Werte des Argumentes φ_0 tabelliert (vgl. Tab. 1).

* Bei Berücksichtigung der tatsächlich bei der Tropfelektrode vorliegenden sphärischen Diffusion würden sich die zur Gleichgewichtserreichung erforderlichen Zeiten noch um 5% bis 10% verkürzen.

** Nach BUTLER¹⁰⁷ besteht näherungsweise eine exponentielle Abhängigkeit der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeitskonstante vom angelegten Potential E : $k_a = k_a^0 \exp aE$ bzw. $k_a = k_a^0 \exp bE$. Die Konstanten a und b haben verschiedene Vorzeichen.

Die entwickelten Ansätze führen auch zu Abschätzungen über den Zeitverlauf der Verunreinigung von Elektroden durch grenzflächenaktive Stoffe und erlauben so die Festlegung der günstigsten Arbeitsbedingungen für Präzisionsmessungen der kinetischen Parameter von Durchtrittsreaktionen ($k, \alpha n_a$). Am günstigsten erscheint demnach die Durchführung derartiger Messungen mittels schneller instationärer Verfahren (z.B. Impulspolarographie) am hängenden Tropfen zu verschiedenen Zeiten nach der Bildung der Elektrode und Extrapolation der Messwerte auf $t = 0$.

3. Messungen der Doppelschichtkapazität

Neben den auf den thermodynamischen Ansätzen von Gibbs beruhenden Elektrokapillarmessungen sind als zweite bewährte experimentelle Möglichkeit zur Untersuchung von Adsorptionsfilmen die Verfahren zur direkten Messung der differentiellen Doppelschichtkapazität C_D (in F/cm²) zu nennen*. Da hierbei der Wechselspannungsmethoden eine besondere Bedeutung zukommt wird es in diesem Kapitel notwendig sein, diese mit in die Erörterung einzubeziehen.

Die Abb. 10 zeigt schematisch den charakteristischen Verlauf der C_D - E -Kurve

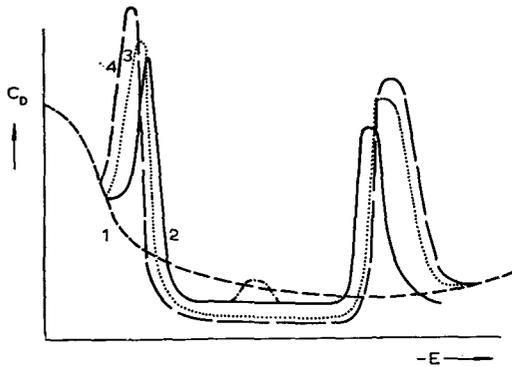


Abb. 10. Schematische C_D - E -Kurve für adsorbatfreie Lösung (1) und nach Zusatz steigender Konzentrationen an grenzflächenaktiver Substanz (2), (3), (4). Strichpunktiert: Umlagerungsspitze. (Nur bei 2 eingezeichnet.)

für die adsorbatfreie Leitsalzlösung und für verschiedene Konzentrationen c_L an grenzflächenaktiver Substanz**. Solche Kurven sind erstmalig 1935 von PROSKURNIN UND FRUMKIN⁷⁰ beobachtet worden. Der Adsorptionsbereich ist durch zwei Spitzen begrenzt, die eine sprunghafte Änderung von C_D anzeigen. Die Spitzen sind umso ausgeprägter, je sprunghafter die Adsorption bzw. Desorption und somit die C_D -Änderung erfolgt und je grösser die Adsorbatkonzentration ist. (Bei Umlagerung der Adsorptionsschicht, die mit starken Kapazitätsänderungen verbunden sind, können beim entsprechenden Potential weitere Spitzen auftreten und das Bild komplizieren)***. Potentiallage und Halbwertsbreite der Spitzen sind von der Adsorbatkonzentration abhängig^{7,80,66,67,72,73,77}. Zwischen den Spitzen erstreckt sich der Adsorptionsbereich mit der gegenüber der Leerlösung verminderten Doppelschichtkapazität. In diesem Bereich liegt das elektrokapillare Nullpotential E_0^0 der betreffen-

* Wegen eines Vergleiches verschiedener Methoden s. auch ref. ^{69,72}.

** Mehrschichtenadsorption in einem bestimmten Potentialgebiet kann sich nach Konvergieren der C_D -Werte mit steigender Adsorbatkonzentration c_L durch ein Minimum in C_D andeuten, welches bei weiterer Steigerung von c_L auftritt, wie MELIK-GAIKAZYAN⁷¹ zeigte.

*** Da Umorientierungsvorgänge wesentlich schneller als die Diffusion sind, zeigen die entsprechenden Spitzen eine wesentlich geringere Frequenzabhängigkeit.

den Lösung. In seiner Nähe sind bei *Neutralfilmen* C_D und Γ nahezu potentialunabhängig. Dann gilt nach FRUMKIN⁷⁴ für die Abhängigkeit von C_D vom Bedeckungsgrad Θ näherungsweise:

$$C_D = \Theta C_{D(\Theta=1)} + (1 - \Theta) C_{D(\Theta=0)} \quad (16)$$

Es wird also vorausgesetzt, dass sich C_D linear mit Θ ändert und beide Grössen potentialunabhängig sind und dass sich die Parameter $C_{D(\Theta=1)}$ und $C_{D(\Theta=0)}$ an der bedeckten bzw. freien Oberfläche bestimmen lassen. Die unter der Annahme der Potentialabhängigkeit von C_D und Θ mit Gl. (16) ermittelten Θ -Werte stimmen natürlich streng genommen nur im Bereich des jeweiligen elektrokapillaren Nullpotentials E_0^θ mit dem realen Bedeckungsgrad überein^{72,75,76}. HANSEN und Mitarbeiter⁷⁵ haben in einer erweiterten Formel die Potentialabhängigkeit von C_D und Θ berücksichtigt.

So kann Θ aus C_D -Messungen bei *konstantem* Potential E ermittelt werden.

Aus den C_D - t -Kurven bei konstantem E folgt der Zeitverlauf von Θ bis zur Erreichung der jeweiligen (auf c_L bezogenen) Gleichgewichtswerte^{62,75}. Eine grosse Anzahl verschiedenster Vertreter organischer Stoffklassen untersuchten in dieser Richtung LAITINEN UND MOSIER⁷⁶.

Die Integration von Gl. (16) führt zu:

$$Q = \Theta Q_{\Theta=1} + (1 - \Theta) \cdot Q_{\Theta=0} \quad (17)$$

und erlaubt so die Konstruktion der Q - E -Kurve. In von E_0^θ entfernten Bereichen muss wegen der dann nur für kleine Potentialintervalle vernachlässigbaren Potentialabhängigkeit von C_D dessen Integration innerhalb enger Grenzen (< 50 mV) durchgeführt werden⁷².

Zur Messung von C_D können eine Reihe von Wechsellspannungs- und Gleichspannungsverfahren stationärer und instationärer Natur dienen. Sehr exakt, aber langwierig ist die schon klassische Methode^{7,60,66,67,72,73} der punktförmigen Konstruktion der C_D - E -Kurve durch Messung der jeweiligen Doppelschichtimpedanz mit einer Wechselstrommessbrücke*. Man kann so die Zeitabhängigkeit des Adsorptionsvorganges und die Gleichgewichtsbeträge von C_D und daraus Θ und Q ermitteln. Wegen der Frequenzabhängigkeit der Spitzenhöhen sind vor allem bei Präzisionsbestimmungen auf die Frequenz Null extrapolierte C_D -Werte zu verwenden**. Doch*** ist die Frequenzabhängigkeit für $\omega < 1$ kHz gering^{60,72}.

* Wenn nicht eine spezielle Brücke benutzt wird die den separaten Abgleich der Kapazität und des Widerstandes erlaubt¹⁵⁷, muss immer die Bedingung $R_L^2 C_D^2 \omega^2 \ll 1$ eingehalten werden, d.h. man muss den Ohm'schen Widerstand R_L der Lösung möglichst klein halten und bei niedrigen Frequenzen ω arbeiten. Nur Messungen bei gleichem $R_L^2 \omega^2$ sind vergleichbar.

** Natürlich werden die C_D - E -Kurven durch faradaysche Ströme infolge einer Reduktion oder Oxydation eines Depolarisators im betreffenden Potentialbereich stark gestört, da sich diese faradayschen Vorgänge in Form einer Pseudokapazität bemerkbar machen. Zur Ausschaltung dieses Effektes muss in diesen Fällen die C_D - E -Kurve unter Verwendung hochfrequenter Wechselspannung (10–100 kHz) erfolgen, wobei jedoch zu bedenken ist, dass auch C_D eine gewisse Frequenzabhängigkeit besitzt.

*** FRUMKIN UND MELIK-GAIKAZYAN⁷⁷ haben die Frequenzabhängigkeit der Kapazitätsspitzen auch zum Studium der Adsorptions- und Desorptionskinetik benutzt. BERZINS UND DELAHAY⁶⁶ zeigten, dass mit genügend hohen Frequenzen der Auf- und Abbau von Monoschichten selbst innerhalb von 10^{-5} sec durch Messung der Änderungen der Doppelschichtimpedanz noch erfassbar ist. Ausserdem leiteten sie Beziehungen für den allgemeinen Fall ab, dass die Doppelschichtimpedanz sowohl von der Diffusionsgeschwindigkeit als auch der des Adsorptionsaktes selbst abhängt. LORENZ und Mitarbeiter⁶⁷ benutzten die Frequenzabhängigkeit des Phasenwinkels zur Untersuchung der Adsorptionsgeschwindigkeit einer Reihe von Alkoholen, Ketonen und Fettsäuren am Hg.

Schneller wenn auch oft weniger exakt als diese stationäre Nullmethode ist die direkte Registrierung der gesamten C_D - E -Kurve mittels quasi- oder instationärer Wechsellspannungs- oder Gleichspannungsverfahren*.

Auch hier spielen die polarographischen *Wechsellspannungsverfahren* (bei denen man eine Wechsellspannung kleiner Amplitude ΔE und bestimmter Frequenz ω einer langsam und stetig wachsenden Gleichspannung überlagert) eine bedeutende Rolle, wie z.B. die Tensammetrie mittels der Wechsellspannungspolarographie nach BREYER**^{73,80} und die sehr exakte „Square-wave“-Polarographie nach BARKER⁸³ sowie der oszillographischen Polarographie mit konstanter Wechselstromamplitude nach HEYROVSKÝ⁸². Die beiden letzteren Verfahren besitzen für die Tropfelektrode den Vorteil, dass man Polarisier- und Messzeit auf bestimmte Intervalle (gegen Ende des Tropfenlebens) festsetzen kann und somit bei quasi-konstanter Oberfläche misst.

Besonders die Wechsellspannungsverfahren haben nicht nur zur Untersuchung der Adsorption an sich, sondern auch zur qualitativen und quantitativen Analyse vieler grenzflächenaktiver Nichtdepolarisatoren gedient^{80,82}.

Jüngst haben DAMASKIN UND FRUMKIN¹⁴⁵ gezeigt, dass die quasi-stationären tensammetrischen Kurven und die stationären, mit einer Impedanzmessbrücke punktweise ermittelten C_D - E -Kurven prinzipiell zu übereinstimmenden Ergebnissen führen müssen***. Natürlich sind auf diese Weise nur dann einem (in Bezug auf c_L) eingestellten Adsorptionsgleichgewicht entsprechende Kurven erhältlich, wenn stark grenzflächenaktive Substanzen (a in Gl. (6) sehr klein, $\Gamma_t = \Gamma_{\max}$ auch für $^\circ c \ll c_L$) in hinreichend grosser Konzentration vorliegen.

Etwas ausführlicher seien die bislang ziemlich vernachlässigten *Gleichspannungsverfahren* erörtert. Sowohl bei den quasi-stationären Wechsel- als auch den Gleichspannungsverfahren misst man eigentlich nicht direkt die Doppelschichtkapazität, sondern den hierzu proportionalen Kapazitätsstrom i_C †.

Grundsätzlich gilt für den zeitlichen Momentanwert des Kapazitätsstromes der Tropfelektrode⁸⁴:

$$i_C = \frac{d[q(t) \cdot Q(t, E)]}{dt}$$

mit $q = 0.85 m^{2/3} t^{2/3}$; $Q = K_D E_R$ und

$$dK_D = \frac{\partial K_D}{\partial t} dt + \frac{\partial K_D}{\partial E} dE$$

folgt†† grundsätzlich:

$$i_C = 0.567 K_D E_R m^{2/3} t^{-1/3} + 0.85 \frac{dE}{dt} \left(K_D + E_R \frac{\partial K_D}{\partial E} \right) m^{2/3} t^{2/3} + 0.85 E_R \frac{\partial K_D}{\partial t} m^{2/3} t^{2/3} \quad (18)$$

* Eine qualitative vergleichende Betrachtung dieser Methoden stellt jüngst KALVODA⁷⁸ an.

** Wegen einer Untersuchung vieler Stoffe mit dieser Methode vgl. ref.⁸¹. Eine Zusammenstellung der Literatur über Anwendungen der „Tensammetrie“ gibt ref.⁸⁰.

*** Exakte Ergebnisse erfordern auch bei den nicht stationären Wechsellspannungsverfahren die Einhaltung der Bedingung $R_L^2 C_D^2 \omega^2 \ll 1$ also Messung bei kleinem Ohm'schen Widerstand R_L und niedriger Frequenz ω . Da generell der gemessene Kapazitätswechselstrom Δi_C durch:

$$\Delta i_C = \frac{\Delta E \omega C_D q}{\sqrt{R_L^2 C_D^2 \omega^2 + 1}}$$

gegeben ist, sind exakt nur bei gleichem $R_L^2 \omega^2$ ermittelte Kurven vergleichbar. ($\Delta E \equiv$ Wechsellspannungsamplitude).

† Abgesehen von der oszillographischen Polarographie mit konstanten Wechselstromamplitude nach HEYROVSKÝ.

†† Wegen einer ausführlicheren Behandlung und einer Diskussion gewisser Vorzüge der Gleichspannungsverfahren vgl. ref.⁸⁴.

Im 2. Term steht immer die differentielle Doppelschichtkapazität gemäss:

$$C_D = K_D + E_R \frac{\partial K_D}{\partial E}$$

Kann näherungsweise Potentialunabhängigkeit der Doppelschichtkapazität vorausgesetzt werden, also im Adsorptionsbereich — der in der C_D - E -Kurve dem Gebiet zwischen den Spitzen entspricht — so vereinfacht sich der 2. Term zu $0.85 m^{2/3} t^{2/3} K_D \cdot (dE/dt)$ und es gilt $K_D = C_D$. Der 3. Term entfällt, wenn der Bedeckungsgrad Θ während der Messzeit konstant bleibt. Bei der klassischen Gleichspannungspolarographie spielt vor allem der 1. und evtl. der 3. Term eine Rolle, während der 2. Term wegen der quasi-stationären Spannungsanlegung normalerweise klein ist und nur im Bereich des Adsorptions/Desorptionspotentials merklich zu i_c beiträgt, weil hier $\partial K_D/\partial E$ gross ist.

Hingegen gilt für die mit sehr kurzer Messzeit und daher bei quasi-konstanter Oberfläche arbeitenden Impulsverfahren* in guter Näherung im Adsorptionsbereich:

$$i_c = 0.85 m^{2/3} t^{2/3} C_D \cdot \frac{dE}{dt} = 0.85 m^{2/3} t^{2/3} K_D \frac{dE}{dt} \quad (19)$$

bzw. beim Adsorptions/Desorptionspotential wo die Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität keinesfalls mehr vernachlässigbar ist:

$$i_c = 0.85 m^{2/3} t^{2/3} \frac{dE}{dt} \left(K_D + E_R \frac{\partial K_D}{\partial E} \right) = 0.85 m^{2/3} t^{2/3} C_D \frac{dE}{dt} \quad (19a)$$

Erfolgt die Adsorption bzw. Desorption in einem hinreichend engen Potentialintervall und sind Grenzflächenaktivität und Konzentration des Adsorbates genügend gross,

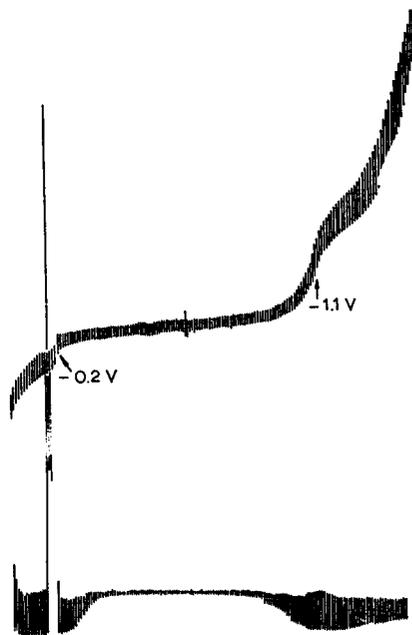


Abb. 11. Kapazitätsstufen (\uparrow) bei -0.18 und -1.07 V (N.C.E.) von ges. Amylalkohollösung in 1 M KCl. $2.5 \cdot 10^{-7}$ A = 0.5 cm. (Darunter ist das Wechselstrompolarogramm mit den entsprechenden tensammetrischen Wellen sichtbar. (In Höhe und Breite sehr verschieden für die Potentiale der beiden Kapazitätsstufen). Nach VAN RIESENBECK UND NÜRNBERG⁸⁴.

* Mit den Impulsverfahren misst man immer Momentanströme.

so entstehen im klassischen Gleichspannungspolarogramm kleine „Kapazitätsstufen“ ($0.05-0.5 \mu A$) beim Adsorptions/Desorptionspotential infolge der sprunghaften Änderung von i_c (vgl. Abb. 11)^{78,84,85,86,87}. Ausgeprägter sind sie wegen der grösseren Kapazitätsströme bei der rotierenden Tropfelektrode¹⁴⁷ und vor allem bei der Strahlelektrode, die jedoch sehr hohe Grenzflächenaktivität und Adsorbatkonzentration wegen der kurzen Lebensdauer der Strahloberfläche (einige 10^{-2} sec) erfordert. Aus Gl. (18) sieht man, dass auch eine Steigerung von dE/dt begünstigend auf ihre absolute Grösse wirkt.

Eingehende Studien über die noch wenig untersuchten Eigenschaften der „Kapazitätsstufen“ haben VAN RIESENBECK UND NÜRNBERG⁸⁴ begonnen (Abhängigkeit der Stufenhöhen und Potentiallage von Art und Konzentration des Adsorbates und Leitsalzes, von Tropfzeit und Temperatur). Sie entsprechen den Spitzen der mit stationären oder quasi-stationären Wechselspannungsverfahren an der Tropfelektrode erhaltenen C_D-E -Kurve der auf das Tropfenwachstum entfallende i_c -Anteil (1. Term in Gl. (18)) liesse sich bei Einsatz der Tastpolarographie¹⁵⁹ eliminieren, sodass auf diese Weise allein die zeitliche Änderung von C_D (vgl. 3. Term), die der Änderung von Θ entspricht, mit Hilfe von i_c-t -Kurven bei konstantem E verfolgt werden kann. Besonders gut erkennbar werden die „Kapazitätsstufen“ unter gleichzeitiger Überführung in das gewohnte Bild der C_D-E -Kurven, wenn man mittels eines $R-C$ -Gliedes die abgeleitete Kurve aufnimmt, worauf KALVODA⁷⁸ hinwies. (Man erhält die Kurve di_c/dE gegen E . Vgl. Abb. 12.)

Die durch die elektrische Differentiation erhaltenen Kurven entsprechen qualitativ (Potentiallage) den wechselfspannungspolarographisch erhaltenen tensammetrischen Wellen^{79,80,81,83}. Jedoch kommen letztere durch einen unterschiedlichen Vorgang an der Elektrode zustande,

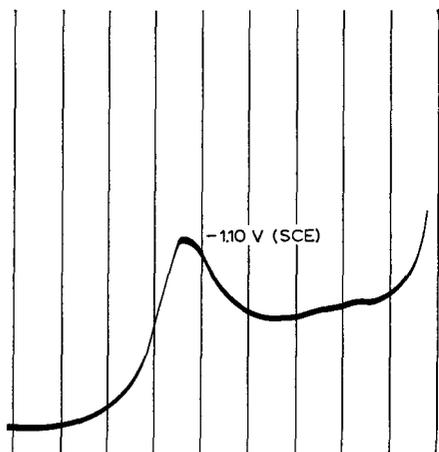


Abb. 12. Mit RC-Glied abgeleitete Kapazitätsstufe; $200 \text{ mV/Abszisseneinh.}$; Empf. $1/20$; $5 \cdot 10^{-2} M$ Amylalkohol; $0.1 M$ KOH. Nach KALVODA⁷⁸.

woraus sich quantitative Unterschiede zwischen den nach verschiedenen Verfahren registrierten Kapazitätsströmen ergeben. Bei der Tensammetrie wird infolge der überlagerten Wechselspannung der Doppelschichtkondensator ständig mit der entsprechenden Frequenz f umgeladen und der entsprechende (beim Adsorptions- bzw. Desorptionspotential besonders grosse) eine Spitze liefernde Umladungsstrom Δi_c registriert.

Gleichfalls zu bestimmten Ausschnitten des Tropfenlebens, also bei praktisch konstanter Oberfläche kann man mit der bereits durch LOVELAND UND ELVING⁸⁸ sowie KALVODA⁷⁸ und HEYROVSKÝ⁸⁹ in etwas breiterem Ausmass für analytische Zwecke benutzten Impulspolarographie arbeiten (mit $dE/dt = 200 \text{ V sec}^{-1}$ beim „single-sweep“ bzw. einer Impulsfolge von $f = 50 \text{ Hz}$ beim „multi-sweep“) (vgl. Abb. 13). Zur Analyse dient wieder die Verschiebung der Spitzenpotentiale mit dem Logarithmus der Konzentration c_L . Bei gleichzeitiger elektronischer Integration der i_c-E -Kurve erhält man zugleich den $Q-E$ -Verlauf.

Wie alle Wechsellspannungsverfahren stellt die „multi-sweep“-Technik wegen der relativ grossen Kapazitätsstrombeträge eine besonders empfindliche Methode für Adsorptionsuntersuchungen dar^{88,89}. Statt Gl. (19) gilt hier Gl. (19b):

$$i_c = 0.85 m^{2/3} t^{2/3} C_D \frac{dE}{dt} f_\alpha \quad (19b)$$

Für den gleichen Betrag von i_c , der mit $(dE/dt = 2 \text{ V sec}^{-1})$ und $f_\alpha = 50$ erhalten wird, muss beim „single-sweep“-Verfahren eine Spannungssteigerungsrate $(dE/dt = 100 \text{ V sec}^{-1})$ aufgewandt werden. M. HEYROVSKÝ¹⁴⁶ hat jüngst gezeigt, dass der Kapazitätsstrom bei Registrierung mit dem Kalousekumschalter* — was der Anwendung einer „square-wave“-artigen Polarisation der Elektrode entspricht — durch eine Gl. (19b) entsprechende Beziehung gegeben ist. Die „Kapazitätsstufen“ beim Adsorptions/Desorptionspotential grenzflächenaktiver Stoffe, sind natürlich wegen der Multiplikation mit der Frequenz (vgl. Gl (19b)) wesentlich grösser als in der konventionellen Gleichspannungspolarographie.

Während man im allgemeinen in der Polarographie bestrebt ist, Methoden mit geringer Kapazitätsstrombelastung** anzuwenden, sind für die Untersuchung grenzflächenaktiver Nichtdepolarisatoren gerade die Methoden, die hohe Kapazitätsströme liefern (wie z.B. die „multi-sweep“-Technik*** und andere Wechsellspannungsverfahren) sehr geeignet.

Natürlich entsprechen bei der kurzen Polarisier- und Messzeit gewöhnlich die mit der „single-sweep“-Technik bzw. mit höher frequenten „multi-sweep“-Verfahren registrierten i_c-E -Kurven nicht dem eingestellten Adsorptionsgleichgewicht, bezogen auf c_L . Vielmehr wird in geeigneten Fällen (a nicht zu klein und c_L nicht zu gross) wegen der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit bei den grossen Beträgen von $f_\alpha \cdot (dE/dt)$ die Diffusionsnachlieferung des Adsorbats keine Rolle spielen, so dass sich nur die direkt an der Elektrode vorhandene Adsorbatmenge am Filmaufbau beteiligt. Dass lässt einen Einsatz geeignet dimensionierter Impulsverfahren zum Studium der Kinetik des Adsorptionsschrittes selbst erwägen. Die andere Möglichkeit hierzu bietet das Studium der Frequenz- oder Zeitabhängigkeit der Doppelschichtkapazität C_D beim jeweiligen Potential E . (vgl. S. 19).

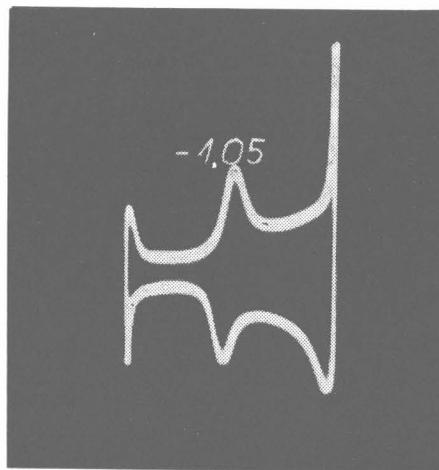


Abb. 13. Impulspolarographische i_c-E -Kurve. Die mittlere Spitze (-1.05 V ; S.C.E.) entspricht der Adsorption/Desorption, während die linke äussere Spitze der anodischen Quecksilberauflösung und die rechte äussere der Kaliumabscheidung zukommt. $i_c \sim C_D$; multi-sweep, 50 Hz; Dreiecksimpulse; $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Amylalkohol, 0.1 M KOH. Nach KALVODA⁷⁸.

4. Polarogramme mit grenzflächenaktiven Depolarisatoren

Die bisher erörterten Verfahren dienen zur Erfassung der Adsorption grenzflächen-

* Vgl. Teil I, S. 196, 197.

** Methoden und Einrichtungen für diesen Zweck werden ausführlich in Teil I und ref.⁹⁰ erörtert.

*** Man verwendet entweder Sägezahn- oder Dreiecksimpulse.

aktiver Nichtdepolarisatoren. Sie werden in ihrer Anwendung erschwert und in ihrer quantitativen Aussagekraft mehr oder weniger stark herabgesetzt, wenn gleichzeitig im Adsorptionsbereich Depolarisationsvorgänge ablaufen. Wenn jedoch der Depolarisator oder sein Reduktionsprodukt selbst grenzflächenaktiv ist, so kann sich die Adsorption im Gleichspannungspolarogramm durch kleine Vor- oder Nachstufen bemerkbar machen (vgl. Abb. 14a). Hierfür hat schon vor fast 20 Jahren BRDICKA⁹¹ eine quantitative Theorie entwickelt. Wird z.B. das Reduktionsprodukt eines Depolarisators adsorbiert, so erhält man eine *Adsorptionsvorstufe*^{91,92,93,120}, weil für den

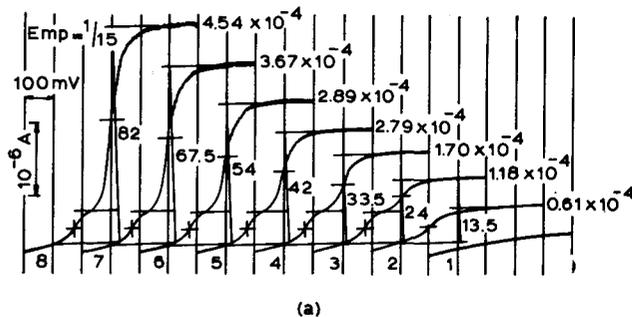


Abb. 14a. Polarogramme des Methylenblaus (Adsorptionsvorstufe und Hauptstufe) Konzentrationen: $6.1 \cdot 10^{-5} M$ bis $4.54 \cdot 10^{-4} M$; pH = 7.96; Britton-Robinsonpuffer; T = 20°. Die Halbstufenpotentiale (bezogen auf N.C.E.) sind in mV angegeben. Nach BRDICKA⁹¹.

an der Oberfläche adsorbierbaren Anteil des Reduktionsproduktes die Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion gemäss dem Gewinn an frei werdender Adsorptionsenergie herabgesetzt wird. Entsprechend ist unter günstigen Umständen bei Adsorption der oxydierten Form eine analog zu behandelnde *Adsorptionsnachstufe* zu beobachten^{92,94,149}.

Bei reversibler Elektrodenreaktion gilt für den Strom im Anstieg der Vorstufe⁹¹:

$$\bar{i}_{\text{ads}} = \kappa [\text{Red}]_0 + \frac{nF\Gamma_{\text{max}} \Delta q \beta [\text{Red}]_0}{1 + \beta [\text{Red}]_0} \quad (20)$$

$$\Delta q = \frac{q}{t_1} = 0.85 m^{2/3} t_1^{-1/3} = \text{mittlerer Oberflächenzuwachs.}$$

β = Adsorptionskoeffizient ($\text{Mol}^{-1} \text{cm}^3$).

$[\text{Red}]_0$ = Konzentration der reduzierten Form in der Oberfläche der benachbarten Lösung in Mol cm^{-3} .

Der 1. Summand berücksichtigt die Abdiffusion von desorbiertem Red. $\kappa = 60.7 nm^{2/3} t_1^{1/6} D^{1/2}$.

Für den Grenzstrom der Adsorptionsvorstufe, der bei Vollbelegung der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht erreicht wird, ergibt sich (auch im irreversiblen Fall), wenn das Glied $\kappa [\text{Red}]_0$ klein ist und vernachlässigt werden kann:

$$\bar{i}_{\text{ads(lim)}} = nF\Gamma_{\text{max}} \Delta q = 0.85 nF m^{2/3} t_1^{-1/3} \Gamma_{\text{max}} \quad (21)$$

$\bar{i}_{\text{ads(lim)}}$ wächst also proportional mit der Höhe H des Hg-Behälters* und ist so leicht zu identifizieren.

* Mit $m = \text{const} \cdot t_1^{-1}$ und $\Delta q = 0.85 m^{2/3} \cdot t_1^{-1/3}$ folgt $\Delta q \sim t_1^{-1}$ und so mit $\bar{i}_{\text{ads(lim)}} \sim t_1^{-1}$ bzw. $\bar{i}_{\text{ads(lim)}} \sim H$.

Die $i-t$ -Kurven am Einzeltropfen zeigen im Potentialbereich der Adsorptionsvorstufe ein Maximum (Abb. 14b)⁹¹. Der Anstieg zu diesem ist durch die zeitliche Zunahme der Belegungsdichte Γ gegeben und endet beim Erreichen von Γ_* . Die zeitliche Zunahme von Γ hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators und der Verweilzeit des adsorbierten Reduktionsproduktes an der Elektrodenoberfläche (Kinetik der Adsorptions-Desorptions-Akte) ab. (Vgl. auch. ref.⁹³). Im Anfang der Vorstufe kann aber auch die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion massgebend sein. Nach Erreichen von Γ_* kann weiteres Reduktionsprodukt nur noch durch das Oberflächenwachstum untergebracht werden. Daher nimmt i nach dem Maximum proportional mit diesem Wachstum, d.h. mit $t^{-1/3}$ ab. Die Höhe und die Zeitlage des Maximums stehen in Beziehung zur Adsorptionskinetik und zum Adsorptionskoeffizienten β . Wie sich aus Abb. 14b ergibt, zeigen die $i-t$ -Kurven im Potentialbereich der Adsorptionsvorstufe hinter dem Maximum eine

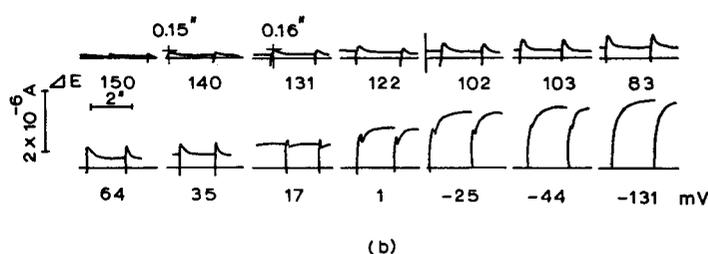


Abb. 14b. $i-t$ -Kurven im Adsorptionsbereich des Reduktionsproduktes von Methylenblau. $2.8 \cdot 10^{-4} M$ Methylenblau, Britton-Robinson-Puffer (pH = 7.96). Die Potentiale, bei denen die $i-t$ -Kurven registriert wurden, sind als positive bzw. negative Abweichung ΔE (in mV) vom Halbstufenpotential der Hauptstufe angegeben. $E_{\frac{1}{2}} = -0.296 V$ (N.C.E.); $T = 20^\circ$. Nach BRDIČKA⁹¹.

Proportionalität des Stromes zu etwa $t^{-1/3}$. Kommt man in den Bereich der Hauptstufe, so wird auch hier zunächst die Oberfläche durch das Reduktionsprodukt belegt, jedoch kann die Durchtrittsreaktion auch an der belegten Oberfläche bei den nunmehr hinreichend negativen Potentialen weitergehen, und der Strom geht in den normalen Zeitverlauf mit $t^{2/3}$ über, der für eine geschwindigkeitsbestimmende Durchtrittsreaktion gilt (vgl. Teil II S. 222). Da die Durchtrittsreaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Potentialnegativierung immer mehr wächst und eine Adsorption des Reduktionsproduktes nun nicht mehr erforderlich für ihren Ablauf ist, macht sich schliesslich die Adsorption in den $i-t$ -Kurven nicht mehr bemerkbar, und man erhält normale mit $t^{2/3}$ ansteigende Ströme, wobei b je nach dem Reversibilitätsgrad der Durchtrittsreaktion und dem angelegten Potential E Werte zwischen $2/3$ und $1/6$ annimmt. (Vgl. Teil II, S. 222.)

Der Adsorptionsbereich erstreckt sich aber im allgemeinen über ein ausgedehntes Potentialgebiet, das die Hauptstufe mit einschliesst, wie z.B. im Falle des Methylenblaus durch Messung der differentiellen Doppelschichtkapazität bewiesen wurde⁷⁶. (Vgl. auch ref.¹⁴⁸).

Auch hier zeigt sich wieder die besondere Eignung der $i-t$ -Kurven zum Studium der Adsorptionsphänomene.

C. DIE INHIBITION VON ELEKTRODENREAKTIONEN DURCH GRENZFLÄCHENAKTIVE STOFFE

1. Allgemeines

Es kann nicht Aufgabe der nachstehenden Ausführungen sein, das gesamte Gebiet der Inhibition zu behandeln. Wir beschränken uns nach einigen kurzen allgemeinen Angaben auf die Quecksilbertropfelektrode. Hierdurch entfallen einige Komplikationen, die an starren Elektroden eintreten wie z.B. die von H. FISCHER⁹⁵ untersuchte Kristallisationshemmung durch adsorbierte Stoffe. Andererseits bedingt das Vorliegen einer wachsenden Oberfläche, dass die Kinetik der Adsorption stets mitberücksichtigt werden muss. Wegen der grossen technischen Bedeutung der Inhibitoren beim Korrosionsschutz⁹⁵ und in der Galvanotechnik⁹⁵ sind die mit der für

grundlegende Untersuchungen aus vielen Gründen besonders geeigneten Quecksilber-elektrode erhaltenen prinzipiellen Erkenntnisse von grosser praktischer Bedeutung, zumal vor allem zwischen der Korrosionsinhibition und dem Inhibitorverhalten an der Quecksilberelektrode bisher oft weitgehende Parallelität beobachtet wurde.

Unsere Ausführungen beziehen sich vorwiegend auf die Inhibition durch monomolekulare Adsorptionsschichten. Jedoch bilden z.B. Alkohole und Fettsäureester bei hoher Konzentration auch mehrmolekulare Schichten oder auch mehrschichtige Inseln (FRUMKIN^{4a,77,96}; MELIK-GAIKAZYAN⁷¹, LOVELAND UND ELVING⁸⁸).

Es werden oft zwei Arten der Beeinflussung der Kinetik von Elektrodenreaktionen durch eine Adsorptionsschicht unterschieden:

a) Die mechanische *Beeinflussung des Zutritts* des Depolarisators an die Elektrodenoberfläche durch den Adsorptionsfilm^{62,97,105}.

b) Die *Beeinflussung der Kinetik* der Durchtrittsreaktion oder auch einer vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktion durch den adsorbierten Inhibitor*.

Eine derartige Aufteilung des Inhibitoreinflusses ist aber nur sinnvoll, wenn es sich bei der unter (a) genannten Zutritts-hemmung um die Auswirkung einer Bedeckung handelt, bei der relativ grosse „Inseln“ oder „Schollen“ adsorbierter Molekeln neben freier Oberfläche vorhanden sind. Wenn an der bedeckten Oberfläche die Elektrodenreaktion verhindert (oder verlangsamt) ist, so muss die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion bei gegebenem Potential normalerweise (vor allem bei Neutralfilmen) linear mit dem Bedeckungsgrad absinken. Dieser Vorstellung entspricht die nachstehende Gl. (22). Sie bewährt sich, wenn es sich um die Inhibition durch neutrale Molekeln handelt, da in diesem Fall eine Inselbildung in der Adsorptionsschicht anzunehmen ist, so dass es sinnvoll ist, von bedeckten und freien Oberflächenanteilen zu sprechen. Adsorbierte Ionen werden sich hingegen statistisch auf die ganze Oberfläche verteilen. Wenn die Ionen mit hydrophoben organischen Resten verbunden sind, so kann es aber zur Bildung von Micellen an der Oberfläche kommen. Ausgeprägte Inselbildung kann auch bei der Adsorption neutraler organischer Molekeln mit hydrophoben Bestandteilen angenommen werden.

Wenn die Grösse der bedeckten oder der freien Oberflächengebiete von molekularer Dimension ist, so ist es nicht möglich, die mechanische Zutritts-hemmung getrennt von der Beeinflussung der Elektrodenkinetik zu diskutieren. Hat ein Adsorptionsfilm Poren molekularer Dimension, so ist die Kinetik an der „freien Oberfläche“ dieser Poren sicher anders als an einer grossen Oberfläche (s. hierzu S. 38). Neben anderen Effekten spielt hierbei auch die „Siebwirkung“ der porösen Schicht eine Rolle, die grösseren Molekeln den Zutritt zur Elektrodenoberfläche verwehren kann^{62,97,105}.

Der Bedeckungsgrad hängt nicht nur von der Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes ab, sondern auch vom Potential der Elektrode. Auch die Struktur und damit das Inhibitionsvermögen eines gebildeten Filmes sind potentialabhängig. Wird das Desorptionspotential des Inhibitors überschritten, so steigt die Stromstärke (beim Fehlen kinetischer Hemmungen durch vorgelagerte Reaktionen) zur vollen diffusionsbegrenzten Höhe an (Abb. 16).

Sind sowohl der grenzflächenaktive Stoff als auch der Depolarisator Ionen, so können ausgeprägte ψ -Effekte auf die Elektrodenkinetik einwirken. Diese Effekte sind bereits im Kapitel Doppelschichteffekte behandelt worden, müssen jedoch auch

* Neben den hierzu im folgenden erörterten Arbeiten vgl. auch ref.^{98,99,100}.

hier im Auge behalten werden (vgl. S. 35). Grundsätzlich muss auch beachtet werden, dass sich auch an den neutralen Adsorptionsfilm immer noch eine diffuse Doppelschicht anschliesst, deren Einfluss vor allem bei kleiner Ionenstärke merklich werden kann (vgl. Abschnitt A).

Die Kinetik der Elektrodenreaktion kann durch einen Adsorptionsfilm nicht nur gehemmt, sondern auch beschleunigt werden. Neben der weit häufigeren Inhibition gibt es auch Fälle einer Acceleration, auf die am Schluss dieses Kapitels (S. 39) kurz eingegangen wird.

2. Der Inhibitionseinfluss auf die Gestalt des Polarogramms

Die Verzerrung von Polarogrammen durch ungeeignete Maximadämpfer (oder zu hohe Konzentration derselben) ist allbekannt^{87,105,108,112}. Abb. 15 zeigt ein Beispiel. Im allgemeinen handelt es sich um eine Verschiebung der Rektionsstufen zu negativeren Potentialen und eine Verminderung der Stufensteilheit. Es kann jedoch auch

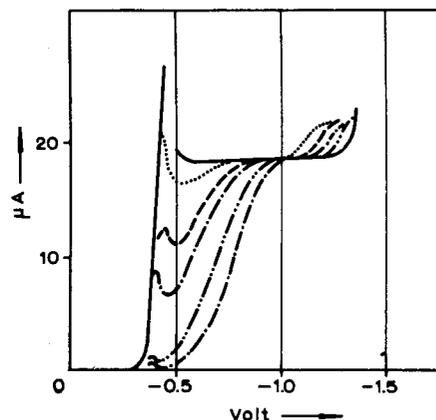


Abb. 15. Inhibition der *p*-Nitranilinreduktion durch zu hohe Dämpferkonzentration. pH = 2.8; Teorell-Stenhagenpuffer, $1 \cdot 10^{-3}$ M *p*-Nitranilin; 1% Methanol. — ohne Zusatz; . . . 0.01%; --- 0.02%; - - - - 0.03%; - · - · - 0.05%; — — — 0.1% Campher. (Tylose und Gelatine liefern bei pH = 2.8 analoge Ergebnisse). Nach HOLLECK UND EXNER⁸⁷.

eine Aufspaltung einer Stufe in zwei oder mehr Teilstufen auftreten oder ein Absinken der polarographischen Kurve zu einem Minimum, denn sowohl die Adsorption (Γ) eines Inhibitors als auch seine inhibierende Wirksamkeit hängen vom Potential ab. Dieser Umstand erschwert eine quantitative theoretische Behandlung der polarographischen Kurven. Theoretische Ansätze werden daher bei der Besprechung der zur Untersuchung derartiger Problemstellungen weitaus besser geeigneten *i-t*-Kurven am Einzeltropfen (bei konstantem Potential) erörtert.

Charakteristisch ist das Auftreten grosser Zacken im Polarogramm bei den durch Inhibition herabgesetzten Stromstärken¹¹⁰. Dies tritt dann ein, wenn die Stromstärke während jeder Tropfdauer für längere Zeit auf stark verminderte Beträge absinkt, worauf wir bei der Besprechung der *i-t*-Kurven näher eingehen (S. 31).

Inhibitionseffekte sind besonders ausgeprägt bei Elektrodenreaktionen, die mehrere Elektronen in einem Schritt umsetzen, also z.B. bei der Reduktion mehrwertiger Katio-

nen wie Zn^{2+} , Pb^{2+} . Ein-Elektronen-Vorgänge (z.B. die Reduktion von Tl^+ , Na^+ , $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$) werden oft nicht inhibiert (HEYROVSKÝ^{86,98,99}). Sie können jedoch durch ψ_1 -Effekte beeinflusst werden (vgl. Kap. Doppelschichteffekte, $Fe(CN)_6^{3-}$ -Reduktion)*. Wegen einer zusammenfassenden Diskussion inhibierender und accelierender Effekte auf die Wasserstoffabscheidung vgl. ref.^{32b}.

Auch die Inhibition anodischer Vorgänge, z.B. das Inlösengehen von Metallen aus einer Amalgamelektrode ist untersucht worden¹⁰³. Beim Gleichgewichtspotential müssen natürlich der anodische und der kathodische Vorgang in gleicher Masse gehemmt sein. Die durch verschiedene Inhibitoren verursachte Erniedrigung der Austauschstromdichte des Vorganges $Cd(\text{Amalgam}) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^-$ ist von W. MÜLLER¹⁰³ untersucht worden.

Bereits erwähnt** wurde die interessante Inhibition der anodischen Quecksilberauflösung durch einen $HgCl$ -Film, der aber elektronenleitend ist, so dass Polarogramme von Redoxvorgängen organischer Stoffe an einer (ruhenden) Quecksilberchloridfilm-Elektrode bis + 1 V (S.C.E.) aufgenommen werden können (KUWANA UND ADAMS¹⁰⁴).

Einen sehr interessanten Inhibitionseinfluss haben HOLLECK UND KASTENING¹⁰⁵ (vgl. auch ref.^{83,87,99}) bei Derivaten des Nitrobenzols aufgeklärt. In alkalischer Lösung wird die Höhe der Stufe, die meist dem Übergang von 4 Elektronen entspricht (beim Nitranilin 6 Elektronen) durch Zusatz von Campher, Tylose, Pyridin oder höheren Alkoholen bei unveränderter Stufenlage auf die einer 1-elektronigen Stufe entsprechende Höhe erniedrigt, worauf bei negativerem Potential in einer verflachten zweiten Stufe der restliche Anstieg erfolgt***. Das wird folgendermassen gedeutet: der Primärschritt der Reduktion, die Aufnahme des ersten Elektrons durch die Molekel (M) wird nicht inhibiert, wohl aber mehr oder weniger stark je nach Inhibitor die weiteren mit

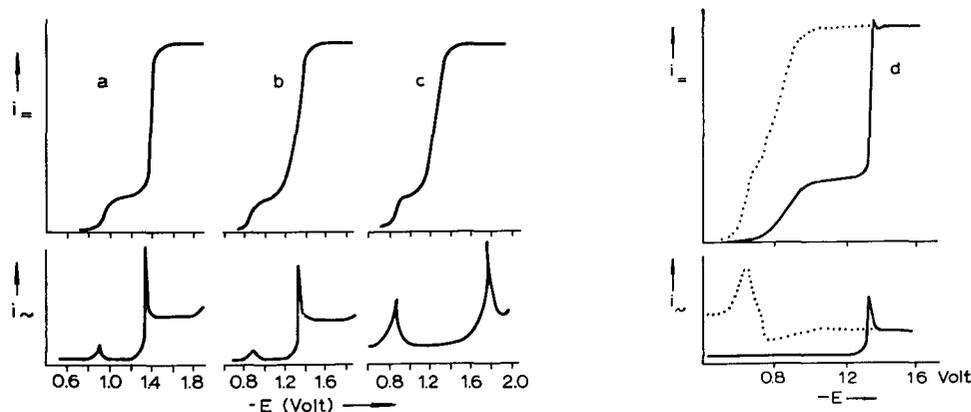


Abb. 16. Gleichspannungs- und Wechselspannungspolarogramme bei Inhibition der *p*-Nitranilin- und *p*-Nitrobenzoatreduktion in $2 \cdot 10^{-2} N$ NaOH a) 0.2% Campher, $1 \cdot 10^{-1} M$ KCl; b) 0.2% Campher, $1 M$ KCl; c) 0.2% Tylose, $1 \cdot 10^{-1} M$ KCl; d) *p*-Nitrobenzoat, 0.2% Campher, punktiert bei Abwesenheit von Inhibitor. a) bis c) mit *p*-Nitranilin. Potentiale gegen S.C.E. Nach KASTENING UND HOLLECK¹⁰⁵.

* Dipolfilme höherer Fettalkohole und Fettsäuren inhibieren die Wasserstoffabscheidung¹⁰¹ sowie die Anionenreduktion^{101a,114}.

** Teil I, *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 210.

*** Bei Campher wird die zweite Stufe bei der Ionenstärke $I = 0.1$ bis zur Desorption des Inhibitors völlig unterdrückt und steigt erst hinter dem Desorptionspotential ungehemmt und daher steil auf den vollen Diffusionsgrenzstrom an.

$M^- + H_2O = MH + OH^-$ beginnenden Schritte*. In saurer Lösung verursachen dagegen die genannten grenzflächenaktiven Stoffe eine allgemeine Verschiebung und Verflachung der ganzen Stufe, also eine Inhibition auch des Primärschrittes (vgl. Abb. 15). KASTENING UND HOLLECK¹⁰⁵ stützen diese Auffassung durch Wechselstrompolarogramme nach der Methode von BREYER^{79,80}. Die Kurven *c* in Abb. 16 zeigen oben das Gleichstrompolarogramm, unten das Wechselstrompolarogramm von *p*-Nitranilin mit Tylose in alkalischer Lösung ($I = 0.1$). Dessen erste Spitze entspricht der reversiblen 1. Stufe, während die irreversible 2. Stufe keine Spitze hervorruft. Die 2. Spitze entsteht durch den grossen Kapazitätsstrom bei der Desorption des Inhibitors und stellt eine tensammetrische Spitze dar (vgl. Kap. Adsorption). Die Kurven *a* beziehen sich auf *p*-Nitranilin mit Campher, bei $I = 0.1$. Hier erfolgt die Desorption früher als bei Tylose und in einem engen Potentialintervall, wodurch auch die 2. Stufe, die zum vollen Wert des Diffusionsstromes führt, steil ist. (Wegen der Untersuchung weiterer Nitrokörper vgl. ref.¹⁰⁵).

Offenbar werden nur Nitrokörper, die eine Ladung tragen, durch die untersuchten Inhibitoren inhibiert. In saurer Lösung wird die Gesamtstufe des *p*-Nitranilins einschliesslich des Primärschrittes mässig inhibiert (Verflachung des Stufenanstieges, vgl. Abb. 15), weil der Depolarisator protonisiert ist ($NO_2RNH_3^+$). In alkalischer Lösung wird im Primärschritt die Aufnahme eines Elektrons durch die Neutralmolekel NO_2RNH_2 nicht inhibiert und die Weiterreduktion des Radikalanions $(NO_2RNH_2)^-$ stark inhibiert. Bietet man hingegen bereits im Primärschritt ein Anion an, z.B. Nitrobenzoat, (vgl. Kurve *d* in Abb. 16), so wird auch dieser schon inhibiert.

Die genannten Autoren¹⁰⁵ zeigen auch, dass die Gestalt der *i-t*-Kurven in einfachen Fällen aus den angeführten Vorstellungen quantitativ ableitbar ist**.

Dabei wurde durch hinreichend grosse Inhibitorkonzentration für eine Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes der Inhibitoren in Bezug auf die Konzentration im Inneren der Lösung innerhalb der ersten 0.2 sec gesorgt, so dass die *i-t*-Kurven praktisch bei jeweils konstantem Bedeckungsgrad aufgenommen wurden***. Erhöht man die Ionenstärke *I* der Lösung von 0.1 auf 1.0, so wird die Geschwindigkeitskonstante des Sekundärschrittes der Durchtrittsreaktion soweit erhöht, dass diese bereits vor dem Desorptionspotential des Camphers in merklichem Umfang abläuft (vgl. Abb. 16, flacher Teil der 2. Stufe von Kurve *b*), während bei $I = 0.1$ noch eine

* Auf Grund dieses Inhibitoreinflusses auf die Nitrokörperreduktion konnten die Autoren auch eine geschlossene Theorie des Reduktionsmechanismus dieser Körperklasse an der Hg-Elektrode entwickeln¹⁰⁶.

** Es werden die Beziehungen für folgende Fälle abgeleitet und die berechneten *i-t*-Kurven mit den experimentellen verglichen:

- 1) zweiseitig rasche Reaktion des Produktes des Primärschrittes der Durchtrittsreaktion (Primärprodukt) mit Lösungsmittelmolekeln;
- 2) desgl. einseitig langsam;
- 3) Dimerisierung zweier Radikale (M^-);
- 4) heterogene Reaktion des Primärproduktes mit adsorbiertem Inhibitor;
- 5) langsame Durchtrittsreaktion mit zeitlich abnehmender Geschwindigkeitskonstante infolge Mitwirkung der Adsorptionskinetik des Inhibitors. Im Fall der Tylose ist entweder Möglichkeit 4) oder 5) sehr wahrscheinlich¹⁰⁵.

Diese Ableitungen stellen ausserdem eine wichtige Erweiterung und Verfeinerung der quantitativen Möglichkeiten der polarographischen Reaktionskinetik dar, die hierdurch um eine Reihe weiterer exakt erfassbarer Reaktionstypen bereichert wurde.

*** Bei sehr kleiner Inhibitorkonzentration erfolgt lediglich eine Maximadämpfung (vgl. Abb. 15). Erst bei mittleren Inhibitorkonzentrationen kommt es zur Inhibition, jedoch sind die *i-t*-Kurven dann durch die Kinetik der Inhibitoradsorption bedingt, und zwar wird der Schritt der Adsorption und nicht der Antransport hier als geschwindigkeitsbestimmend nachgewiesen^{63,105} (vgl. auch S. 18).

völlige Inhibition des Sekundärschrittes im Polarogramm beobachtet wird. Die entsprechenden $i-t$ -Kurven zeigen den für irreversible Durchtrittsreaktion charakteristischen Verlauf ($i \sim t^{2/3}$ im ersten flachen Teil der 2. Stufe; $i \sim t^{1/6}$ im zweiten steilen Teil der 2. Stufe und im Grenzstrom von Abb. 16b). Mit Tylose jedoch werden im Potentialbereich der 2. Stufe kompliziertere $i-t$ -Kurven erhalten (vgl. ref.¹⁶⁵).

Im folgenden wenden wir uns jedoch der Diskussion von $i-t$ -Kurven zu, bei denen die Komplikation einer inhibitionsresistenten Primärreaktion nicht vorliegt.

3. $i-t$ -Kurven

An der wachsenden Tropfelektrode ist, wie erwähnt, stets die Kinetik des Adsorptionsvorganges des Inhibitors mit zu berücksichtigen. Von SCHMID UND REILLEY¹⁰⁸ ist daher vorgeschlagen worden, eine Einteilung der verschiedenartigen Effekte auf Grund dieser Adsorptionskinetik vorzunehmen. Besonders aufschlussreich für diese Untersuchungen sind $i-t$ -Kurven.

a) Im Fall einer *sehr starken Adsorption*, die nur diffusionsbegrenzt ist, gelten für den Adsorptionsvorgang die Gleichungen (12), (13). Die Adsorptionsdichte Γ und damit auch der Bedeckungsgrad Θ der Tropfenoberfläche steigen also proportional $t^{1/2}$ bis zur Zeit t' die volle Bedeckung $\Theta = 1$ erreicht ist. Nimmt man an, dass die effektive Geschwindigkeitskonstante der Elektrodenreaktion sich linear mit dem Bedeckungsgrad ändert, so gilt

$$k_{\text{eff}} = k_0(1 - \Theta) + k_1 \Theta = k_0 + (k_1 - k_0) \Theta \quad (22)$$

k_0 ist also die Geschwindigkeitskonstante an der freien, k_1 an der voll bedeckten Oberfläche. Bei $k_1 < k_0$ liegt Inhibition, bei $k_1 > k_0$ liegt Acceleration vor (vgl. S. 39). Gleichung (22) bewährt sich, wie erwähnt, im Falle einer Inhibition durch neutrale Molekeln. Auf dieser Grundlage haben KOUTECKÝ, KORYTA, WEBER UND KÚTA^{109,110} Berechnungen über die Gestalt von $i-t$ -Kurven bei Anwesenheit eines Inhibitors angestellt, wobei die zeitliche Zunahme des Bedeckungsgrades Θ gemäss den Diffusionsgesetzen berücksichtigt wurde*. Dabei werden in bezug auf die Elektrodenreaktion (Mechanismus, Art der Hemmung) keine speziellen Annahmen gemacht, sondern nur vorausgesetzt, dass sie erster Ordnung ist, dass also ihre Geschwindigkeit proportional der Depolarisatorkonzentration an der Elektroden-

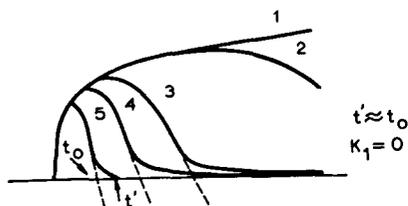


Abb. 17. $i-t$ -Kurven beim Potential des Grenzstromes in Anwesenheit von Eosin. $6 \cdot 10^{-3} N$ CuSO_4 , $4 \cdot 10^{-2} M$ Komplexon III, $1 \cdot 10^{-1} M$ saures Na-Tartrat; $E = -0.5$ V (S.C.E.). $t_1 = 5.5$ sec; Eosinkonzentration: 1), 0; 2), $5 \cdot 10^{-5} M$; 3), $1 \cdot 10^{-4} M$; 4), $1.25 \cdot 10^{-4} M$; 5), $1.85 \cdot 10^{-4} M$. Nach KÚTA, WEBER UND KOUTECKÝ¹¹⁰.

* Im Prinzip ähnliche Rechnungen haben unter stärker vereinfachten Vorstellungen früher schon DELAHAY UND TRACHTENBERG⁶² durchgeführt.

oberfläche ist*. Ferner wird vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_0 und k_1 eine normale Abhängigkeit vom Potential aufweisen, also proportional $\exp(-\alpha n_a FE/RT)$ sind.

Die unter diesen Voraussetzungen berechnete Gestalt von $i-t$ -Kurven ist experimentell bei starker Inhibitoradsorption oft gefunden worden¹¹¹. Ein Beispiel** zeigt Abb. 17. Die Kurven steigen zunächst normal an, weil die Tropfenoberfläche anfangs so schnell wächst, dass die Adsorption nicht mitkommt. Beim Erreichen voller Bedeckung (bei $t = t'$) sinkt die Stromstärke auf Null. Es ist also in diesem Fall $k_1 = 0$.

Das Absinken auf $i = 0$ geht zuletzt in eine Abbiegung über, weil die Voraussetzung, dass jede Inhibitor-molekel, die durch Diffusion an die Elektrodenoberfläche gelangt, adsorbiert wird, bei schon fast vollständiger Bedeckung nicht mehr zutrifft. Extrapoliert man den Abfall linear bis $i = 0$, so erhält man einen Wert t_0 der näherungsweise t' entspricht. Entsprechend Gl. (13) gilt t' (bzw. t_0) $\sim 1/c_L^2$, wobei c_L die Inhibitor-konzentration im Inneren der Lösung ist^{61,108}. Man kann z.B. für Eosin aus den anderweitig bekannten Werten für I_{\max} und D nach Gl. (13) die Werte für t' berechnen in Übereinstimmung mit den Aussagen der $i-t$ -Kurven.

Schreibt man Gl. (22) in der Form

$$i_{\text{eff}} = i_0(1 - \Theta) + i_1 \Theta \quad (23a)$$

wobei i_0 hier die nicht inhibierte Stromdichte, $i_1 = i_0(k_1/k_0)$ die Stromdichte an der bedeckten Oberfläche ist, so ergibt sich für den tatsächlichen Momentanstrom i_{eff} :

$$\frac{i_{\text{eff}}}{i_0} = 1 - \frac{k_0 - k_1}{k_0} \Theta = 1 - \frac{k_0 - k_1}{k_0} \left(\frac{t}{t'}\right)^{1/2} \quad (23b)$$

Letzteres folgt aus Gl. (12). Bei $k_1 = 0$ erhält man also für das Verhältnis der inhibierten Momentanstromstärke i_{eff} zu der bei Abwesenheit des Inhibitors i_0 (Kurve 1 in Abb. 17) die für $t < t'$ geltende Beziehung

$$i_{\text{eff}}/i_0 = 1 - (t/t')^{1/2} \quad (24)$$

und kann hiermit einfach den Bedeckungsgrad $\Theta = (t/t')^{1/2}$ ermitteln. Bei der Ableitung von Gl. (24) ist vorausgesetzt, dass keine Konzentrationspolarisation des Depolarisators auftritt. Gl. (24) gilt also nur für $i-t$ -Kurven im Gebiet des Stufenfusses ($i_{\text{eff}}/i_0 \leq 1/10$).

Auf eine ausführlichere Wiedergabe der Berechnungen der genannten Autoren^{109,110} müssen wir hier verzichten. Auch Gleichungen für den über die Tropfzeit gemittelten Strom wurden abgeleitet. Die gemittelte polarographische Stromstärke wird durch die Inhibition um so weniger erniedrigt, je kürzer die Tropfzeit ist, weil sich hierbei der Anteil der $i-t$ -Kurve, der eine herabgesetzte Stromstärke aufweist, vermindert⁶⁴.

Für irreversible polarographische Stufen ergibt sich aus den Berechnungen¹¹⁰ der gemittelten Stromstärken die Verschiebung des Halbstufenpotentials zu:

$$\Delta E_{1/2} = 2.3 \frac{RT}{\alpha n F} \lg(0.155 \sqrt{t'/t_1}) \quad (\text{vgl. Abb. 22}) \quad (25)^{***}$$

* Die Theorie kann aber auf Durchtrittsreaktionen höherer Ordnung ausgehend von ihren Grundgleichungen ausgedehnt werden.

** Weitere Beispiele finden sich bei SCHMID UND REILLEY¹⁰⁸ und bei KÜTA UND SMOLER¹¹⁰,¹¹¹, deren experimentelle Kurven besonders einwandfrei sind, da sie zur Ausschaltung des Verarmungseffektes am „1. Tropfen“ gemessen haben. Ist hingegen der Adsorptionsakt des Inhibitors der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so folgt Θ aus Gl. (16) nach HOLLECK UND KASTENING⁶³ (vgl. S. 18 und ref.¹⁶⁴).

*** Für die Potentialverschiebung ΔE anderer Punkte der Stufe ist statt 0.155 ein anderer Zahlenfaktor in Gl. (25) einzusetzen (vgl. ref.¹¹⁰).

Voraussetzung ist, dass $t' < t_1$ und dass die „starke Adsorption“ über den ganzen Potentialbereich der Stufe erhalten bleibt. Hingegen kommt es bei der Inhibition reversibler Stufen zu keiner $E_{1/2}$ -Verschiebung, sondern nur zu einer Erniedrigung des Grenzstromes¹¹⁰.

Es sei noch kurz auf den Fall $k_1 > 0$ eingegangen*. Die Stromstärke sinkt dann bei t' nicht auf Null, sondern auf den durch k_1 bedingten Betrag, wofür Abb. 18 ein

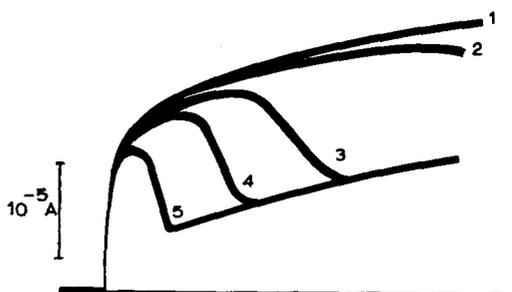


Abb. 18. $i-t$ -Kurven von VO^{2+} im Grenzstrom bei Anwesenheit von Polyvinylalkohol. $6 \cdot 10^{-3} M$ VOSO_4 , $1 \cdot 10^{-1} M$ H_2SO_4 ; Konzentration des Polyvinylalkohols: 1), 0% 2), 0.005% ; 3), 0.0075% ; 4), 0.01% ; 5), 0.015%. $E = -1.2 \text{ V (S.C.E.)}$; $t_1 = 5.7 \text{ sec}$. Nach KŮTA, WEBER UND KOUTECKÝ¹¹⁰.

Beispiel zeigt. Wenn, wie in diesem Fall, die Durchtrittsreaktion auch an der bedeckten Oberfläche mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, so kann man aus der Potentialabhängigkeit dieser Geschwindigkeit den Durchtrittsfaktor α' an der bedeckten Oberfläche ermitteln. Es hat sich ergeben^{110,111}, dass α' meist kleiner ist als α an der freien Oberfläche. So ist z.B. für die Reduktion von Ti^{4+} in $0.1 M$ H_2SO_4 $\alpha = 0.5$; mit Polyvinylalkohol erhält man $\alpha' = 0.28$, mit Tribenzylamin $\alpha' = 0.11$ ¹¹⁰. Nach GIERST und Mitarbeitern⁵² handelt es sich bei α' jedoch um einen „scheinbaren“ Durchtrittsfaktor (s. hierzu S. 39).

b) Ein anderer Extremfall liegt vor bei sehr schwacher Adsorption und daher notwendigerweise sehr hoher Konzentration des Inhibitors. Dessen Konzentration in der Lösung im Elektrodenraum c bleibt dann praktisch während der Tropfzeit konstant und I ist dauernd mit dieser Konzentration im Gleichgewicht. I und Θ bleiben daher über die ganze Tropfzeit praktisch konstant und ändern sich nur bei Änderung von c_L .

Man erhält in diesem Fall $i-t$ -Kurven ohne Maximum. Je höher die Inhibitorkonzentration (und damit auch Θ) ist, um so niedriger sind die Ströme und um so mehr gehen die $i-t$ -Kurven von $t^{1/6}$ -Parabeln in $t^{2/3}$ -Parabeln über¹⁰⁸. Abb. 19 zeigt als Beispiel die Wirkung des schwach adsorbierbaren Inhibitors Thymol.

Abb. 20 zeigt einen Fall, der zwischen den Extremfällen *a* und *b* liegt. Die Darstellung links zeigt $i-t$ -Kurven (a bis g) mit zunehmender Konzentration des Inhibitors Campher. Die Kurven haben zwar Maxima (wie im Fall a), aber die Beziehung $t' \sim 1/c_L^2$ ist nicht erfüllt. Auf der rechten Seite der Abb. 20 wiederholt Kurve h noch einmal

* Gilt sogar $k_1 > k_0$, so findet eine Beschleunigung der Elektrodenreaktion durch den adsorbierten Stoff statt (s. den Abschnitt Acceleration S. 39).

die Bedingungen der Kurve g. Die weiteren Kurven sind bei konstant gehaltener Campherkonzentration aber steigendem negativen Elektrodenpotential aufgenommen, bis bei Kurve o eine vollständige Desorption erreicht ist. Aus der Nichteerfüllung der Beziehung $t' \sim 1/c_L^2$ im Verein mit der starken Potentialabhängigkeit des Verlaufes der $i-t$ -Kurven folgt, dass in diesem Fall die Bedeckungsgeschwindigkeit der

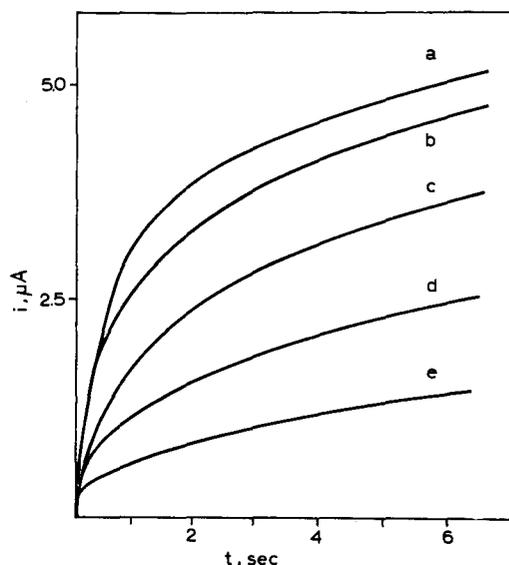


Abb. 19. $i-t$ -Kurven im Grenzstrombereich ($E = -0.6$ V (S.C.E.)) der Reduktion des Kupfer-Äthylendiamintetraacetato-Komplexes (Cu-EDTA) in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad Θ des Inhibitors, wobei Θ von der Lage des Adsorptionsgleichgewichtes abhängt. $1 \cdot 10^{-3}$ M Cu-EDTA, $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA; $1 \cdot 10^{-1}$ M Acetatpuffer (pH = 4.6); a), o; b), $0.5 \cdot 10^{-3}$ M; c), $1.0 \cdot 10^{-3}$ M; d), $1.7 \cdot 10^{-3}$ M; e), $2.6 \cdot 10^{-3}$ M Thymol. Nach SCHMID UND REILLEY¹⁰⁸.

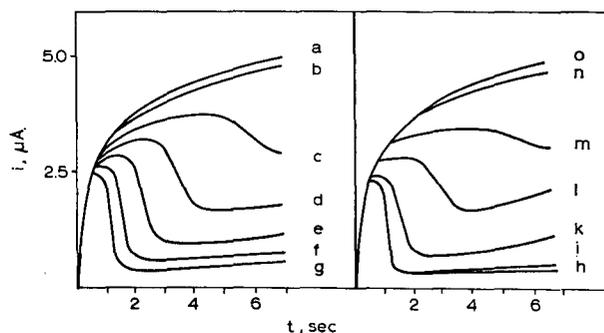


Abb. 20. $i-t$ -Kurven im Grenzstrombereich der Reduktion des Kupfer-Äthylendiamintetraacetato-Komplexes (Cu-EDTA) in Abhängigkeit vom durch die Adsorptionsgeschwindigkeit gegebenen Bedeckungsgrad mit dem Inhibitor Campher. $1 \cdot 10^{-3}$ M Cu-EDTA, $9 \cdot 10^{-3}$ M EDTA, $1 \cdot 10^{-1}$ M Acetatpuffer (pH = 4.6).

Links: Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration bei $E = -0.6$ V (S.C.E.). a), o; b), $1.3 \cdot 10^{-4}$ M; c), $1.9 \cdot 10^{-4}$ M; d), $2.2 \cdot 10^{-4}$ M; e), $2.5 \cdot 10^{-4}$ M; f), $2.8 \cdot 10^{-4}$ M; g), $3.1 \cdot 10^{-4}$ M Campher. Rechts: Abhängigkeit vom Potential bei einer Campherkonzentration von $3.1 \cdot 10^{-4}$ M; h), -0.6 ; i), -0.7 ; k), -0.8 ; l), -0.9 ; m), -0.95 ; n), -1.0 ; o), -1.1 V (S.C.E.). Nach SCHMID UND REILLEY¹⁰⁸.

Elektrode mit Inhibitor sowohl von der Diffusionsgeschwindigkeit als auch der Geschwindigkeit des Adsorptionsaktes selbst abhängt¹⁰⁸.

Die Extremfälle a und b (Abb. 17 und 19) geben zwar sehr *verschiedene* $i-t$ -Kurven. Die *polarographische Kurve* kann aber in beiden Fällen ein etwa *gleichartiges* Aussehen zeigen. Auch hieraus ergibt sich wieder die besondere Eignung der $i-t$ -Kurven für das nähere Studium von Inhibitionsproblemen.

4. ψ -Effekte

Vorstehend wurde die Inhibition auf die Herabsetzung der Geschwindigkeitskonstanten der Elektrodenreaktion durch die Adsorptionsschicht zurückgeführt, wobei (im Fall einer „starken Adsorption“) eine Gl. (22) entsprechende Beziehung für k_{eff} vorausgesetzt wurde. Experimentelle Bestätigungen dieser Annahmen haben sich nur mit neutralen Inhibitormolekeln ergeben. Sind z.B. sowohl der Inhibitor als auch der Depolarisator Ionen mit gleichsinniger Ladung, so sind die Stromstärken kleiner als sich auf der Grundlage der linearen Beziehung (23) ergibt (vgl. Abb. 21). Dies wird auf einen zusätzlich wirkenden ψ_1 -Effekt zurückgeführt^{110,111}. Auf die von KŮTA, WEBER UND KOUTECKÝ¹¹⁰ durchgeführten Berechnungen kann hier nur kurz eingegangen werden.

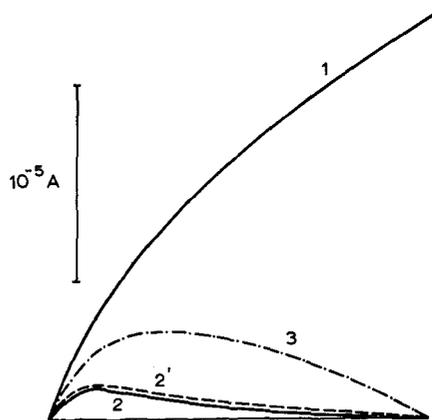


Abb. 21. $i-t$ -Kurven im Anfang der VO^{2+} -Reduktionsstufe (also keine Konzentrationspolarisation) in Anwesenheit von Tribenzylamin. $E = -0.775$ V (S.C.E.); $6 \cdot 10^{-2}$ M VOSO_4 ; $1 \cdot 10^{-1}$ M H_2SO_4 ; 1), ohne; 2), mit $6.8 \cdot 10^{-5}$ M Tribenzylamin. 2'), theoretische Kurve unter Berücksichtigung des ψ_1 -Effektes; 3), theoretische Kurve nach Gl. (23). Nach KŮTA, WEBER UND KOUTECKÝ¹¹⁰.

Die Berechnungen sind zunächst nur für vernachlässigbare Konzentrationspolarisation, d.h. für den Stufenanfang durchgeführt. Es wird an Stelle der konstanten Grösse k_0 in Gl. (23) eine von Θ abhängige (also zeitabhängige) Grösse $k_0^* = k_0 \exp(-A\Theta)$ eingeführt, wobei der Faktor A proportional der Änderung des ψ_1 -Potentials ($\Delta\psi_1$) durch den voll belegten Inhibitorfilm ist:

$$A = \left(\frac{n}{\alpha n_a} - 1 \right) \frac{\alpha n_a F}{RT} \Delta\psi_1$$

Experimentell kann $\Delta\psi_1$ ermittelt werden (in guter Übereinstimmung mit der Theorie)¹¹⁰ einerseits aus der Gestalt der $i-t$ -Kurven am Stufenanfang, andererseits aus der Potentialverschiebung des Stufenanfangs. Diese Verschiebung ΔE^* ist grösser als die durch Gl. (25) gegebene Verschiebung ΔE . Für kleine Werte des Faktors A (< 5) gilt¹¹⁰

$$\Delta E^* = \Delta E + 0.6 (1 - n/\alpha n_a) \Delta\psi_1 \quad (\text{Vgl. Abb. 22}).$$

Es ist also zu berücksichtigen, dass die Inhibitionswirkung adsorbierter Ionen (Tribenzylammonium-, Tetraalkylammoniumionen) zwar zu einem beträchtlichen Anteil, jedoch nicht ausschliesslich auf ψ_1 -Effekten beruht. Ein gewisser Anteil der Inhibition entfällt einfach auf die Blockierung der bedeckten Oberflächenteile, wie bei neutralen Inhibitoren.

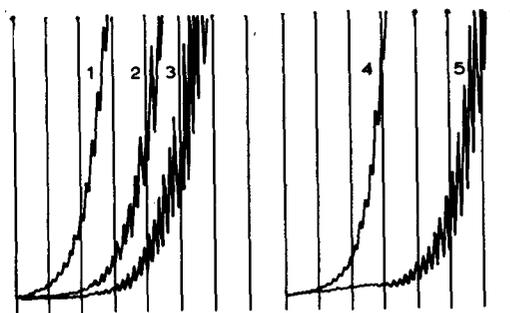


Abb. 22. Verschiebung der Potentiallage des Anfangsteiles (keine Konzentrationspolarisation) irreversibler polarographischer Stufen durch Inhibition ohne (2,3) und mit zusätzlichem ψ -Effekt. (5). 1), $8 \cdot 10^{-2} M$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_3$, $1 \cdot 10^{-1} M$ H_2SO_4 , $5 \cdot 10^{-1} M$ K_2SO_4 ; 2), + 0.0075% Polyvinylalkohol; 3), + 0.013% Polyvinylalkohol; 4), gleiche Lösung wie 1); 5) + $5 \cdot 10^{-5} M$ Tribenzylamin. Nach KŮTA, WEBER UND KOUTECKÝ¹¹⁰.

Wenn der adsorbierte Stoff und der Depolarisator Ionen mit ungleichsinniger Ladung sind, so wirkt der ψ_1 -Effekt beschleunigend auf die Elektrodenreaktion.

Experimentelle Befunde über den ψ_1 -Effekt bei spezifischer Adsorption von Ionen sind bereits gelegentlich erwähnt worden (S. 4). Hier sei noch auf Untersuchungen von KOLTHOFF UND OKINAKA¹¹² bei der Reduktion des Cu^{2+} -Aquoions hingewiesen. Dieses Ion wird in nicht komplexbildenden Säuren (z.B. 0.1 N HClO_4 oder HNO_3) nicht ganz reversibel reduziert: die Steilheit der polarographischen Stufe ist etwas zu gering. (In neutraler Lösung z.B. von NaClO_4 ist die Reduktion reversibel, da sie über den Hydroxokomplex $\text{Cu}(\text{OH})^+$ erfolgt). Zusatz von Na-Dodecylsulfat erhöht die Steilheit der Cu-Stufe, positiviert also das Halbstufenpotential. Diese Beschleunigung der Cu^{2+} -Reduktion ist auf die Adsorption der Dodecylsulfat-Anionen zurückzuführen. Als starker Inhibitor dagegen wirken die positiven grenzflächenaktiven Dodecylammoniumionen: die Cu-Stufe wird um etwa 1 V zu negativeren Potentialen verschoben.

Auch die spezifische Adsorption von Jodionen (Bildung einer Oberflächenschicht von HgI), die sich in der anodischen Adsorptionsvorstufe einer I^- -Ionen enthaltenden Lösung bemerkbar macht, ergibt ψ_1 -Effekte, da sich diese Adsorptionsvorstufe genügend weit in negativer Richtung erstreckt. Die erwähnte Cu^{2+} -Stufe wird steiler, die erste O_2 -Stufe und besonders die $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Stufe zeigen dagegen Inhibitionseffekte¹¹².

Nach FRUMKIN²⁰ und Mitarbeitern¹¹³ können jedoch bei spezifischer Adsorption von Ionen (oder starken Dipolen) die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter liegen. Beispielsweise werden gewöhnlich adsorbierte Kationen durch ihren ψ_1 -Effekt die Anionenreduktion begünstigen (etwa adsorbierte Tetraalkylammoniumionen die Reduktion von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Ionen (s. S. 4) und die Kationenreduktion hemmen. Enthält die Lösung aber gleichzeitig eine grössere Menge grenzflächenaktiver Anionen, wie Halogenidionen, so können sich diese trotz der negativen Oberflächenladung der Elektrode (falls diese nicht zu gross ist) an den spezifisch adsorbierten Kationenfilm anlagern ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) (vgl. auch ref.¹⁴³). Dadurch kehrt der ψ_1 -Effekt (bei nicht zu negativen angelegten Potentialen) sein Vorzeichen um, und es kommt nun zu einer Hemmung der Anionenreduktion durch Zusatz von grenzflächenaktiven

Kationen in Gegenwart von z.B. J^- -Ionen. In Anwesenheit von Tribenzylammoniumionen können so sogar SO_4^{2-} -Ionen zusätzlich adsorbiert werden¹¹⁴. Die gegenseitige Begünstigung der gleichzeitigen spezifischen Adsorption von Kationen und Anionen wurde durch Aufnahme von Elektrokapillarkurven und Messung der Potentialabhängigkeit der differentiellen Doppelschichtkapazität C_D (vgl. Kap. Adsorption) bewiesen¹¹³.

Bei primärer spezifischer Adsorption von grenzflächenaktiven Anionen gilt für die infolge zusätzlicher Kationenadsorption hervorgerufene Änderung des ψ_1 -Effektes auf die Kationenreduktion das Entsprechende¹¹⁵.

Von einer Anzahl weiterer Inhibitionsstudien an der Tropfelektrode seien noch folgende erwähnt. (Diese Untersuchungen wurden teilweise nicht mit $i-t$ -Kurven am Einzeltropfen, sondern mit klassischen Gleichspannungspolarogrammen durchgeführt.)

Auch bei anodischen Stufen wurden Inhibitionen beobachtet (z.B. Inhibition der Oxydation von Hydrochinon und Phenolen durch Phosphat- und Veronalfilme)¹¹⁶. Dabei muss der Inhibitor nicht unbedingt eine Fremdschicht sein, vielmehr kann auch, wie etwa bei den Thiobarbituraten¹¹⁷ das adsorbierte Produkt der Durchtrittsreaktion deren weiteren Verlauf hemmen. Hierbei spielen pH und Konstitution eine entscheidende Rolle, womit grundsätzlich die Anwendung solcher Studien zur Konstitutionsaufklärung und Isomerenunterscheidung möglich wird, wie ZUMAN¹¹⁷ zeigte.

Auch mit anorganischen Inhibitoren wurden vielfach Inhibitionsphänomene wahrgenommen, so bei der Chromatreduktion im alkalischen Milieu^{8, 161}. Die O_2 -Reduktion wird gehemmt, wenn Metallhydroxyde an der Elektrodenoberfläche ausfallen¹¹⁸. Diese Hemmung lässt sich durch Gelatinezusatz aufheben (Verdrängung des Hydroxyds aus der Elektrodenoberfläche). Sie verschwindet auch, wenn der Grenzstrom der Metallabscheidung erreicht wird, da nunmehr direkt an der Elektrodenoberfläche wegen der verschwindenden Konzentration der Metallionen das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds nicht mehr erreicht wird. Es kann sich nur noch ein nicht mehr störender Hydroxydschleier in einer gewissen Entfernung von der Elektrode bilden. Während man hier als Ursache der Inhibition eine Vergrößerung von ψ_1 und damit eine Verringerung der Differenz $E - \psi_1$ annimmt¹¹⁸, führen andere Autoren das z.B. bei der BrO_3^- , IO_3^- - und Nitro-Körperreduktion in $MgCl_2$ -Leitsalzlösungen beobachtete Minimum auf eine durch einen $Mg(OH)_2$ -Film hervorgerufene Diffusionshemmung zurück¹¹⁹. Ebenfalls wird vielfach Selbstinhibition bei Verbindungen von Typ $Me_2O_y^{n-}$, wie Vanadaten beobachtet (an der Aufspaltung in Teilstufen erkennbar), weil sich das Reduktionsprodukt als passivierende Deckschicht auf der Elektrode absetzt¹⁰⁸. Auch in Lösungen, die Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} und bestimmte organische Salze enthalten, wird bei hinreichend positiven Potentialen, infolge Bildung schwerlöslicher Salze vom Typ Hg_2X_2 , Passivierung wahrgenommen^{104, 140, 150}. Ein seltener Inhibitionsfall schliesslich ist die durch adsorbierte Proteine in einer Oberflächenreaktion erfolgende Bindung antransportierter Metallionen zu schwerer abscheidbaren Komplexen¹⁵¹. Wegen weiterer Inhibitionsstudien sei auch noch auf ref.¹⁵² verwiesen.

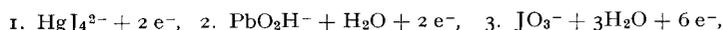
4. Die Struktur des Adsorptionsfilmes

Es ist öfters gefunden worden, dass grosse Depolarisatormolekeln oder -ionen eine stärkere Inhibition erleiden als kleine¹⁰⁸. So wird nach DELAHAY UND TRACHTENBERG⁶² durch Thymol die Abscheidung von Tl^+ und Cd^{2+} nicht gehemmt, wohl aber die des grösseren Cd-Citratkomplexions, obgleich auch dieses an einer freien Hg-Oberfläche reversibel reduziert wird*. In solchen Fällen wird von einem „Siebeffekt“ des Adsorptionsfilmes gesprochen. Es wird aber im allgemeinen nicht möglich sein, den „Siebeffekt“⁹⁷ und den Einfluss auf die Kinetik der Elektrodenreaktion getrennt zu betrachten. Beides hängt von der Struktur und den Ladungsverhältnissen des Adsorptionsfilmes ab.

Bei den bisherigen Überlegungen war der Frage nicht nachgegangen worden, warum (z.B. in Gl. (22)) die Geschwindigkeitskonstante k_1 an der bedeckten Oberfläche gegenüber k_0 an der freien Oberfläche herabgesetzt ist. Sofern die Elektroden-

* Zuweilen lässt sich dieser Effekt der völligen Inhibition grösserer Komplexionen in der Analyse zur Maskierung störender Überschusskomponenten ausnutzen¹⁵⁶.

reaktion auch noch an der bedeckten Oberfläche abläuft ($k_1 > 0$), kann man es mit der Annahme versuchen, dass der Film Poren hat. (Diese Annahme wird sich im nachstehend behandelten Fall als gerechtfertigt erweisen.) GIERST, BERMANE UND CORBUSIER⁵² machen darauf aufmerksam, dass die „Siebwirkung“ der Poren zwangsläufig mit einer Beeinflussung der Kinetik der Elektrodenreaktion gekoppelt ist. Je grösser die Zahl der Reaktionsteilnehmer dabei ist, um so stärker wird ihr Zusammenwirken in der Pore behindert. Daher wächst die Inhibitionsempfindlichkeit in der Reihe der folgenden Reaktionen:



also mit der Zahl der beteiligten Reaktanten. Die Kinetik an der „freien Oberfläche einer Pore“ muss sich von der einer grossen freien Oberfläche um so mehr unterscheiden, je kleiner die Pore ist.

Mit Pyridin und seinen Derivaten in 1 N NaOH (also keine Pyridiniumionen und daher keine η_1 -Effekte) fanden GIERST und Mitarbeiter⁵² überschaubare Adsorptionsverhältnisse, die eine Aussage über die Porosität des Adsorptionsfilmes ermöglichten. In einem negativer als das elektrokapillare Nullpotential liegenden Potentialgebiet, das beim Desorptionspotential endet, erwiesen sich I und C_D (differenzielle Kapazität) als potentialunabhängig. Diese Grössen waren aus Elektrokapillarkurven nach Gl. (8), (8a) und (10) bestimmt worden, wobei durch ausreichende Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes für praktisch volle Bedeckung der Hg-Oberfläche gesorgt war. Aus $I = I_{\max} \approx 5 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm² ergibt sich eine recht dichte Packung des Filmes mit etwa 35 Å² pro Molekel*. Der Adsorptionsfilm befindet sich im Zustand der dielektrischen Sättigung: die Molekeldipole sind alle ausgerichtet, wobei die hydratisierten N-Atome (freies Elektronenpaar) nach Gierst zur Lösung hingerrichtet sind. In dem zweidimensionalen Gitter eines solchen Filmes gibt es aber auch unbesetzte Stellen. Die Dichte ϱ dieser Poren muss umgekehrt proportional der Inhibitor-Konzentration c_L in der Lösung sein: $\varrho \sim 1/c_L$ **. Wenn die Anzahl der Lücken sehr klein ist, z.B. kleiner als 1% der auf der Oberfläche vorhandenen Plätze, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehr unbesetzte Plätze nebeneinander liegen, so gering, dass nur mit „monomolekularen Poren“, also nur mit Poren einer einheitlichen Grösse (35 Å²) zu rechnen ist („quasi-kompakter“ Film). Dann muss die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion, die nur an der freien Oberfläche der Poren vor sich gehen kann, proportional ϱ und damit proportional $1/c_L$ sein. Diese Gesetzmässigkeit konnte von Gierst und Mitarbeitern bei der Reduktion von Plumbat (PbO_2H^-) tatsächlich festgestellt werden, womit die entwickelte Auffassung des Reaktionsablaufes an der bedeckten Elektrode eine Bestätigung erfährt. Es erweist sich, dass die auf die Flächeneinheit bezogene Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion an der freien Fläche der kleinen Poren viel kleiner ist als an einer grossen freien Oberfläche. Dies ist auf das veränderte elektrische Kraftfeld in der Pore und gegebenenfalls auch auf sterische Behinderungen zurückzuführen***.

Da die Porendichte und damit der kleine Anteil ϱ des noch freien Teiles der filmbedeckten Oberfläche sich mit dem Potential ändert, so ergibt sich die Notwendigkeit, diesen Umstand bei der Bestimmung des Durchtrittsfaktors der Elektrodenreaktion zu berücksichtigen. Der übliche Weg, α aus der Stromspannungskurve nach

$$\alpha = \frac{RT}{n_a F} \frac{d \ln i}{dE}$$

* Bei Potentialen, die wesentlich positiver als das negative Desorptionspotential sind – auch schon beim elektrokapillaren Nullpotential der Grundlösung (1 N NaOH) – beginnt die starre Orientierung zu schwinden, die differenzielle Kapazität C_D steigt mit dem Einbau von H₂O-Molekeln in den Film an, I nimmt ab, und mithin verringert sich bei derartigen Dipolfilmen auch die Inhibitionswirkung mit Positivierung des Potentials.

** Die Langmuir'sche Gl. (6) ergibt $\varrho = 1 - \Theta = a/(a + c_L)$. Im vorliegenden Fall einer weitgehenden Sättigung der Oberfläche ($\varrho \ll \Theta$) ist $c_L \gg a$, also $\varrho = a/c_L$. Trotz der praktischen Konstanz von $\Theta (\approx 1)$ und $I (\approx I_{\max})$ ist ϱ stark variabel mit c_L und mit E .

*** In dieser Grundauffassung steckt der entscheidende gedankliche Unterschied und Fortschritt im Vergleich zur „Siebtheorie“⁹⁷, die allein zur Erklärung der Inhibition durch adsorbierte Filme nicht ausreicht.

(bei konstanter Depolarisatorkonzentration an der Elektrodenoberfläche) zu bestimmen, führt wegen der Änderung von q mit E an der bedeckten Oberfläche zu einem scheinbaren Durchtrittsfaktor

$$\gamma = \frac{RT}{nF} \frac{d \ln i}{dE}$$

Für den wahren Durchtrittsfaktor α gilt nunmehr

$$\alpha n_a = \gamma n + \frac{RT}{F} \frac{d \ln i}{dE}$$

Wenn bei einer Negativierung des Potentials q abnimmt, so ist $\alpha n_a > \gamma n$. Die mitunter sehr kleinen Werte, die für γn gefunden werden*, besagen somit nicht, dass α für die Durchtrittsreaktion (also den Elektronenübergang) in den Poren stark von $\alpha = 0.5$ abweicht.

5. Acceleration der Elektrodenreaktion

Irreversible Elektrodenreaktionen lassen sich mitunter durch adsorbierte Stoffe beschleunigen. Bekannt ist die Katalyse der Wasserstoffabscheidung durch zahlreiche organische N-Verbindungen. Diese werden adsorbiert und bewirken die Katalyse** über die Bildung einer Verbindung mit den H⁺-Ionen, die leichter reduziert wird und deren Reduktionsprodukt in H₂ und den Katalysator zerfällt¹²⁰ (vgl. auch ref.^{32b}).

Die Katalyse der Reduktion der Anionen reduzierbarer organischer Säuren** (z.B. Phenylglyoxylsäure) durch Pyridin und verschiedene Alkaloide wird von VOLKOVA¹²¹ beschrieben. Wirksam sind die adsorbierten Kationen (RNH⁺) der organischen Basen. Hierbei spielen aber wieder ψ -Effekte eine entscheidende Rolle, denn die Acceleration wirkt sich vor allem auf Anionen (und Zwitterionen) aus. Im Polarogramm äussert sich der Effekt durch eine Positivierung der Reduktionsstufe der Säureanionen.

Solange die Adsorption des Accelerators den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und somit die Stromstärke vom Bedeckungsgrad der Elektrode abhängt, wird die Gestalt der $i-t$ -Kurven durch Beziehungen beschrieben, die sich analog wie bei der Inhibition (falls die diffusionsbedingte Adsorption des Accelerators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist) aus der Theorie von WEBER, KOUTECKÝ UND KORYTA¹⁰⁹ (vgl. S. 31ff) ergeben, und zwar unabhängig vom speziellen Mechanismus der Acceleration. Im Grenzfall einer starken Adsorption (S. 32) und bei Gültigkeit der Gl. (23), jedoch mit $k_0=0$ (d.h. Durchtrittsreaktion, und zwar 1. Ordnung, nur am bedeckten Teil der Oberfläche) ergibt die Theorie bei diffusionsbedingter Acceleratoradsorption $i \sim t^{7/6}$, also schwach nach oben gekrümmte Kurven, solange $t < t'$. Wenn k_{eff} nicht linear von Θ abhängt, kann der Exponent auch grösser als $7/6$ sein. Ausserdem wird vorausgesetzt, dass die Konzentration des Depolarisators, dessen Durchtrittsreaktion durch den Accelerator beschleunigt wird, sich auch an der Elektrode nicht wesentlich ändert. Man wird also derartige $i-t$ -Kurven nur im Potentialgebiet des Anfanges der entsprechenden polarographischen Stufe erhalten (etwa bis zu Potentialen, die 10% der vollen Stufenhöhe entsprechen).

Tritt infolge der Acceleration der Durchtrittsreaktion eine merkliche Herabsetzung der Depolarisatorkonzentration an der Elektrode ein, so fällt die Stromstärke nach Überschreiten eines Maximums wieder ab, da jetzt nicht mehr nur die (diffusionsbedingte) Bedeckungsgeschwindigkeit des Accelerators die Stromstärke bestimmt. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 23 (nach FRUMKIN¹²² und Mitarbeitern). Wie auf S. 4 erwähnt wurde, ist die S₂O₈²⁻-Reduktion bei geringer Ionenstärke bei Potentialen, die negativer als E_0^σ sind, gehemmt: Minimum des Grenzstromes (in Abb. 2).

* Für die mit α -Methylpyridin inhibierte Reduktion von HPbO₂²⁻ fanden GIERST und Mitarbeiter $\gamma n = 0$. Die übliche Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit mit steigendem negativen Potential wird also hier gerade durch die Abnahme der Porenzahl kompensiert.

** Vgl. Teil III; J. Electroanal. Chem., 2 (1961) S. 356, 357 und S. 361ff.

Der Zusatz von $(C_4H_9)_4N^+$ -Ionen beseitigt die Hemmung durch Umkehrung des Vorzeichens des ψ_1 -Potentials. Die $(C_4H_9)_4N^+$ -Adsorptionsschicht muss jedoch durch Diffusion aufgebaut werden. Daher beginnen die $i-t$ -Kurven wie bei Abwesenheit von $(C_4H_9)_4N^+$ -Ionen. Später steigt die Stromstärke steil mit t^b ($b > 7/6$) an, erreicht ein Maximum, bei dem der $S_2O_8^{2-}$ -Vorrat in Elektrodennähe aufgebraucht wird und fällt dann auf die normale diffusionsbegrenzte $i-t$ -Kurve ab*.

Im Grenzfall sehr schwacher Adsorption (Fall b, S. 33), wenn der Bedeckungsgrad über die Tropfzeit praktisch konstant ist, ist i proportional der Tropfenoberfläche, also $i \sim t^{2/3}$, falls ausschliesslich die Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbegrenzend ist.

Es sei noch angemerkt, dass eine Reihe grenzflächenaktiver Stoffe je nach Art des Depolarisators und Elektrodenmaterials als Inhibitor oder Accelerator wirken. So wirken viele Stickstoffbasen am Quecksilber als Katalysatoren der Wasserstoffabscheidung, während sie an Eisen-, Kupfer-, Wolfram- oder Platinelektroden, wo die Wasserstoffüberspannung wesentlich geringer als am Quecksilber ist und somit k_0 gross ist, ausgesprochene Inhibitorwirkung zeigen^{57,124,32b}.

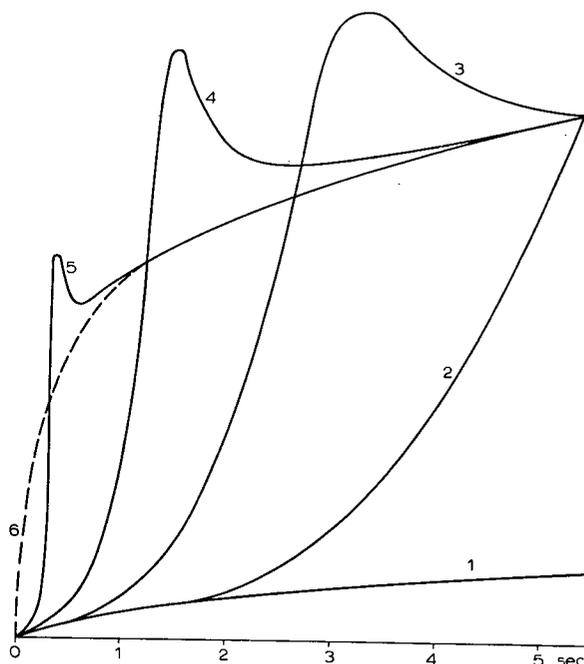


Abb. 23. $i-t$ -Kurven von $1 \cdot 10^{-3} N K_2S_2O_8 + 5 \cdot 10^{-2} N Na_2SO_4^{**}$ beim Potential des Minimums. $E = -1.1 V$ (N.C.E.). 1), ohne Zusatz; 2), bis 6), mit 2, 3, 5, 10, $100 \cdot 10^{-5} N N(C_4H_9)^+$. Nach FRUMKIN, PETRII UND NIKOLAWEA-FEDOROWITSCH¹²².

Neben der Inhibition oder Acceleration der Durchtrittsreaktion greifen adsorbierte grenzflächenaktive Stoffe auch in den Transportmechanismus des Depolarisators bei Verwendung flüssiger Elektroden ein, indem sie Strömungen in Elektrodennähe unterbinden und dadurch das Auftreten polarographischer Maxima verhindern. Besonders günstig ist, dass manche Stoffe in so geringer Konzentration verwendet werden können, dass sie zwar die Elektrodenreaktion nur vernach-

* Auch bei der Katalyse der Wasserstoffabscheidung konnten unter geeigneten Bedingungen derartige $i-t$ -Kurven erhalten werden, obwohl der Mechanismus der Acceleration hier ein anderer ist^{56,168}.

** Ohne diesen kleinen Leitsalzzusatz führt – solange der Tropfen noch klein ist – der sehr hohe Widerstand der Lösung infolge der fallenden Charakteristik der Stromspannungskurve zu Schwingungen des Stromes (vgl. hierzu GOCHSTEIN UND FRUMKIN¹²³). Analoge Beobachtungen wurden unter gleichartigen Bedingungen auch bei der Passivierung fester Metallelektroden vielfach gemacht (vgl. z.B. ref.^{59,153}).

lässigbar inhibieren, die Maxima jedoch noch völlig wegdämpfen. Auf diese besonders für die Elektroanalyse wichtige Anwendung grenzflächenaktiver Stoffe werden wir in einem späteren Teil dieser Übersicht eingehen*.

BERICHTIGUNGEN UND ERGÄNZUNGEN ZUM TEIL I UND II DIESER ARBEIT

(*J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 181-229)

Seite 186. In Fussnote*. Ergänze

Seine Grössenordnung beträgt 10^{-7} A pro Volt Entfernung vom elektrokapillaren Nullpotential in negativer Richtung.

Seite 188. Tastpolarographie. Ergänze

Beim neuesten Modell¹⁵⁹ des Tastpolarographen wird die Spannung sprunghaft um $\Delta E = 2.5, 10$ oder 50 mV bei Abfall des Tropfens gesteigert. Die angelegte Spannung E bleibt also über die gesamte Tropfzeit konstant. (Methode mit echt stationärer Spannungsanlegung). Somit wird die Reproduzierbarkeitsqualität der an der Zelle liegenden Spannungsbeträge E wesentlich erhöht. Ausserdem wird durch diese teilweise der „pulse“-Technik ähnliche Methode die Kapazitätsstrombelastung herabgesetzt; denn wenn man das zur Messung dienende Tastintervall kurz vor den Tropfenabfall legt, so ist die mit der zu Tropfenbeginn erfolgenden Spannungsänderung ΔE verknüpfte Kapazitätsstromkomponente abgeklungen, und die auf die Oberflächenänderung entfallende Komponente ist bei Lage des Tastintervalles gegen Ende der Tropfzeit klein und weitgehend nach dem ILKOVIČ-SEMERANO-Prinzip kompensierbar. Infolge der gesteigerten Empfindlichkeit können 10^{-6} Mol/l noch mit $\pm 3\%$ bestimmt werden. Da jedoch bei der Tastpolarographie E während der gesamten Tropfzeit anliegt, liegt bei Erreichen des Tastintervalles bereits eine entsprechende Depolarisatorverarmung an der Elektrode vor, während bei der „pulse“-Technik dieser Effekt wegen des wesentlich geringeren Unterschiedes zwischen Polarisations- und Messzeit beträchtlich geringer ist, woraus im wesentlichen die noch grössere Empfindlichkeit der „pulse“-Polarographie resultiert.

Ausserdem lässt sich mit dem Gerät der Gedanke von BECKER¹⁶⁸ zur apparativen Ausschaltung des Verarmungseffektes verwirklichen, indem nur an jedem 2. Tropfen gemessen wird (Intermittenzpolarographie).

Seite 188. Pulse-Polarographie

Statt: „Wie bei der Tastpolarographie wird nur gegen Ende der Tropfzeit registriert“.

Setze: wird nur in einem kleinem Ausschnitt der Tropfzeit registriert.

Ergänze: Ein Pulse-Polarograph wird jetzt hergestellt von Southern Instruments Ltd., Camberley, Surrey, England.

Seite 191. Derivatpolarographie (vgl. auch ref.¹⁶⁰)

Statt: „Die Empfindlichkeit der Derivatpolarographie ist um 1 bis 2 Zehnerpotenzen niedriger als die der normalen Polarographie“.

* Vgl. Teil V, *J. Electroanal. Chem.*, i. Vorbereitung.

Ergänze: Die apparative Empfindlichkeit der gewöhnlich bisher angewandten Derivatpolarographie ist geringer als die der normalen Polarographie. Durch geeignete Vorkehrungen (Verstärkung des Zellstromes vor der Differentiation und Dämpfung der durch die Tropffrequenz verursachten Stromschwankungen durch nicht verzerrende frequenzselektive R - C -Filter bzw. ein Diodenfilter nach KELLEY UND FISHER¹⁶⁷) lässt sich jedoch die Derivatmethode zu einem empfindlicheren Verfahren als die klassische Methode ausbauen¹⁶⁷. Besonders günstig für das die Empfindlichkeit kennzeichnende Verhältnis $i_F : i_C$ ist nämlich der Umstand, dass bei Aufzeichnung der Derivatkurve automatisch der Kapazitätsstrom i_C eliminiert wird, solange eine lineare Abhängigkeit für i_C von der angelegten Spannung E angenommen werden darf. Eine Abweichung von dieser Näherungsannahme macht sich aber erst bei apparativen Empfindlichkeiten bemerkbar, die zur Erfassung von Spurenkonzentrationen (etwa $\leq 10^{-6} M$) erforderlich sind.

Seite 191. Im Abschnitt Inkrementpolarograph muss es heißen

$$\Delta E_{1/2} \simeq 100 \text{ mV statt } 10 \text{ mV}$$

Seite 193. Impulsmethode

Statt: Doch kann die Empfindlichkeit gegenüber dem klassischen Verfahren um den Faktor 10^3 erhöht werden.

Ergänze: Doch kann die Empfindlichkeit gegenüber dem klassischen Verfahren bei kleinen Spannungssteigerungsraten v (0.1–1 V pro sec) und Kompensation der auf das Oberflächenwachstum während des Messintervalles entfallenden Kapazitätsstromkomponente etwa bis um den Faktor 10 gesteigert werden.

Seite 197. Umschaltverfahren nach Kalousek

Statt: Spannung 1

Setze: Spannung 1–2

Statt: Spannung 2

Setze: Spannung 1–3

Seite 220

Statt: „... so erhält man die Durchtrittsüberspannung $(E - E'_0) = \eta_D$...“

Setze: „... so erhält man die Überspannung $(E - E'_0) = \eta$, wobei η der Summe aus Durchtritts- und Konzentrationsüberspannung entspricht.

$$\eta = \eta_D + \eta_C$$

Seite 221. Gleichung (21)

Ergänze: Das Problem wurde früher bereits durch MEJMAN¹⁶⁹ gelöst.

ZUSAMMENSTELLUNG DER HÄUFIGSTEN SYMBOLE

E an die Elektrode gelegte Spannung
 E_0^s elektrokapillares Nullpotential

$E_R = E - E_0^\sigma$	„rationales“ Potential nach GRAHAME
ψ_x	Potentialunterschied zwischen einer bestimmten Ebene x der Doppelschicht und dem Inneren der Lösung
c_L	Konzentration im Inneren der Lösung
$^{\circ}c$ bzw. $*c$	Konzentration an der Elektrode ohne bzw. mit Berücksichtigung von Doppelschichteinflüssen (ψ -Effekten)
Γ	Oberflächenkonzentration adsorbierter Stoffe in Mol cm^{-2}
Γ_t bzw. Γ_e	Oberflächenkonzentration adsorbierter Stoffe zur Zeit t bzw. bei im Bezug auf c_L eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht
q	Elektrodenoberfläche (cm^2)
t_1	Tropfzeit (sec)
t'	Zeit, die zur vollen Bedeckung der Elektrodenoberfläche ($\Gamma = \Gamma_{\max}$; Bedeckungsgrad $\Theta = 1$) erforderlich ist
Q	Oberflächenladungsdichte (Coulomb cm^{-2})
$C_D = \frac{\partial Q}{\partial E}$	differentielle Doppelschichtkapazität (Farad cm^{-2})
$K_D = \frac{Q}{E_R}$	integrale Doppelschichtkapazität (Farad cm^{-2})
f	Frequenz (Hz); f_a dimensionsloser Frequenzfaktor
$\omega = 2\pi f$	Kreisfrequenz (Hz)
n_a	Zahl der im geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Durchtrittsreaktion umgesetzten Elektronen
z	Ladung des Depolarisators (mit Vorzeichen)
Z	Ladung der Ionen des Leitelektrolyten (mit Vorzeichen)
α	Durchtrittsfaktor
$\beta = \frac{1}{a}$	Adsorptionskoeffizient ($\text{Mol}^{-1} \text{cm}^3$)

LITERATUR

- ¹ K. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- ² G. KORTÜM, *Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1957;
R. PARSONS, *Modern Aspects of Electrochemistry. I.*, Butterworth & Co. Ltd., London, 1954, Chapter 3.
- ³ A. N. FRUMKIN, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 461 (Sammelreferat).
- ⁴ A. N. FRUMKIN, *Nova Acta Leopoldina*, 19 (1957) 5; *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 1552; *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 807; *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959) 156 (Sammelreferate).
- ⁵ A. N. FRUMKIN, *Z. physik. Chem.*, 164 A (1933) 121;
S. LEWINA UND W. SARINSKY, *Acta Physicochim. U.S.S.R.*, 6 (1937) 491; 7 (1937) 485.
- ⁶ G. M. FLORIANOWITSCH UND A. N. FRUMKIN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 29 (1955) 1827.
- ⁷ D. C. GRAHAME, *Chem. Revs.*, 41 (1947) 441; *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2975; *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 903.
- ⁸ A. BIGWOOD UND L. GIERST, *Ricerca sci.*, 27, Suppl. Contributi di Polarografia, (1957) 62.
- ⁹ T. V. KALISH UND A. N. FRUMKIN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 473.
- ¹⁰ S. JOFA, *Acta Physicochim. U.S.S.R.*, 10 (1939) 903; *Zhur. Fiz. Khim.*, 19 (1945) 117.
- ¹¹ J. O'M. BOCKRIS UND R. PARSONS, *Trans. Faraday Soc.*, 45 (1949) 916.
- ¹² W. S. BAGOTZKI, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 58 (1947) 1387;
W. S. BAGOTZKI UND I. E. JABLOKOWA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 23 (1949) 413.
- ¹³ A. N. FRUMKIN, *Discussions Faraday Soc.*, 1 (1947) 57.
- ¹⁴ P. HERASYMENKO UND I. SLENDYK, *Z. phys. Chem.*, 149 A (1930) 123.
- ¹⁵ A. N. FRUMKIN UND G. FLORIANOWITSCH, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 80 (1951) 907.
- ¹⁶ T. A. KRJUKOWA, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 65 (1949) 517.

- ¹⁷ O. A. ESIN UND B. F. MARKOV, *Acta Physicochim. U.S.S.R.*, 10 (1939) 333;
O. A. ESIN UND V. SHIKOV, *Zhur. Fiz. Khim.*, 17 (1943) 236.
- ¹⁸ B. V. ERSHLER, *Zhur. Fiz. Khim.*, 20 (1946) 679.
- ¹⁹ D. C. GRAHAME, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 264; *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4201.
- ²⁰ A. N. FRUMKIN, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia 1959*, edited by E. Yeager, J. Wiley, New York, 1961, Chapter 1.
- ²¹ M. BREITER, P. DELAHAY UND M. KLEINERMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5111.
- ²² A. N. FRUMKIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 115 (1957) 751; 121 (1958) 129.
- ²³ B. B. DAMASKIN, N. W. NIKOLAËWA – FEDOROWITSCH UND P. W. IWANOWA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 34 (1960) 894.
- ²⁴ S. JOFA, B. KABANOW, E. KUCHINSKY UND F. CHISTYAKOW, *Acta Physicochim. U.S.S.R.*, 10 (1939) 317; *Zhur. Fiz. Khim.*, 13 (1939) 1105;
E. ANDREWA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 29 (1955) 699.
- ²⁵ S. MINC UND J. JASTRZEBSKA, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 135.
- ²⁶ H. SIKIERSKI, *Roczniki Chem.*, 30 (1956) 1083.
- ²⁷ A. N. FRUMKIN UND N. NIKOLAËWA, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 1552;
N. NIKOLAËWA – FEDOROWITSCH, L. FOKINA UND O. PETRIJ, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 122 (1958) 639.
- ²⁸ L. HOLLECK UND H. TUPHORN, *Naturwissenschaften*, 48 (1961) 71.
- ²⁹ H. A. LAITINEN UND E. ONSTOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4565;
P. KIVALO UND H. A. LAITINEN, *ibid.*, 77 (1955) 5205;
N. KONOPIK, *Monatsh. Chem.*, 83 (1952) 255.
- ³⁰ L. GIERST, Internat. Polarograph. Koll., Bonn, 1958, *Z. anal. Chem.*, 173 (1960) 93.
- ³¹ K. ASADA, P. DELAHAY UND A. K. SUNDARAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3396.
- ^{32a} R. PARSONS, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. I, Interscience Publishers Inc., New York, 1961, Chapter 1, p. 1;
- ^{32b} A. N. FRUMKIN, *ibid.*, Chapter 2.
- ³³ A. N. FRUMKIN UND S. SHDANOW, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 92 (1953) 629, 789; 96 (1954) 793; 97 (1954) 867.
- ³⁴ A. N. FRUMKIN, N. NIKOLAËWA – FEDOROWITSCH UND R. IVANOW, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 253.
- ³⁵ J. HEYROVSKÝ, *Actualités sci. et ind.*, (Paris), 90 (1934);
M. TOKUAKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, (1932) 444;
M. TOKUAKA UND J. RUCIEKA, *ibid.*, 6 (1934) 339;
E. VOPICKA, *ibid.*, 8 (1936) 349.
A. RYLICH, *ibid.*, 7 (1935) 288.
- ³⁶ V. J. ZYKOV, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 129 (1959) 376;
V. J. ZYKOV UND S. J. SHDANOV, *Zhur. Fiz. Khim.*, 32 (1958) 644, 791; 33 (1959) 2156.
- ³⁷ R. W. SCHMID UND C. N. REILLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2101.
- ³⁸ Z. GRABOWSKY, *Proc. 4th Electrochem. Meet.*, Academic Press, Moscow, 1959, p. 233.
- ³⁹ W. S. BAGOTZKI UND I. E. JABLOKOWA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 27 (1953) 1663.
- ⁴⁰ P. DELAHAY, *Advances in Polarography (Proc. II. Internat. Congress Polarography, Cambridge 1959)*, Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 26;
P. DELAHAY UND M. KLEINERMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4509.
- ⁴¹ B. LEWITSCH, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 67 (1949) 309; 124 (1959) 869.
- ⁴² L. GIERST UND H. HURWITZ, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 36;
H. HURWITZ, *ibid.*, 65 (1961) 178.
- ⁴³ H. MATSUDA, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 332.
- ⁴⁴ J. DANDOY UND L. GIERST, *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 116.
- ⁴⁵ J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 597; 19 (1954) 857;
N. MEJMAN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 22 (1948) 1454.
- ⁴⁶ J. KORYTA, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 23.
- ⁴⁷ A. N. FRUMKIN UND A. TITIEWSKAJA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 31 (1957) 485;
A. N. FRUMKIN UND N. PODJANOWSKAJA, *ibid.*, 32 (1958) 157.
- ⁴⁸ R. TAMAMUSHI UND N. TANAKA, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 28 (1961) 158.
- ⁴⁹ B. DAMASKIN, N. W. NIKOLAËWA – FEDOROWITSCH UND A. N. FRUMKIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 121 (1958) 129.
- ⁵⁰ A. OBRUCHEWA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 120 (1958) 1072.
- ⁵¹ A. N. FRUMKIN, O. H. PETRIJ UND N. W. NIKOLAËWA – FEDOROWITSCH, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 137 (1961) 896.
- ⁵² L. GIERST, D. BERMANE UND P. CORBUSIER, *Ricerca sci.*, 29, Suppl. Contributi di Polarografia, (1959) 75;
L. GIERST, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia 1959*, edited by E. Yeager, I. Wiley, New York, 1961, p. 294.

- ⁵³ P. CORBUSIER UND L. GIERST, *Anal. Chim. Acta*, 15 (1956) 254.
- ⁵⁴ J. RÍHÁ, *Advances in Polarography (Proc. II. Internat. Congress Polarography, Cambridge 1959)*, Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 210.
- ⁵⁵ G. HAUCK, *Dissertation*, Bonn, 1955.
- ⁵⁶ H. FASSBENDER UND M. V. STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 834.
- ⁵⁷ B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS UND B. LOVREČEK, *Proc. 6th C.I.T.C.E. Meeting, Poitiers 1954*, Butterworth & Co., Ltd., London, 1955, p. 207.
- ⁵⁸ A. N. FRUMKIN, *Z. Physik*, 35 (1926) 792; *Ergeb. exakt. Naturw.*, 7 (1928) 235.
- ⁵⁹ U. F. FRANCK, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 649; *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 25 (1960) 145.
- ⁶⁰ W. LORENZ, F. MÖCKEL UND W. MÜLLER, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 25 (1960) 145; W. LORENZ UND W. MÜLLER, *ibid.*, 18 (1958) 141; 25 (1960) 161; W. LORENZ, *ibid.*, 18 (1958) 1; 26 (1960) 424.
- ⁶¹ J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 206.
- ⁶² P. DELAHAY UND I. TRACHTENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2094; P. DELAHAY, *Ricerca sci.*, 29, Suppl. Contributi di Polarografia, (1959) 109.
- ⁶³ L. HOLLECK UND B. KASTENING, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 177.
- ⁶⁴ P. DELAHAY UND I. TRACHTENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2355.
- ⁶⁵ P. DELAHAY UND C. T. FIKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2628.
- ⁶⁶ T. BERZINS UND P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 906.
- ⁶⁷ W. LORENZ UND F. MÖCKEL, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 507, 939; W. LORENZ, *ibid.*, 62 (1958) 192, 301.
- ⁶⁸ R. BRDIČKA, *Z. Elektrochem.*, 48 (1942) 278.
- ⁶⁹ H. A. LAITINEN, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1458.
- ⁷⁰ M. A. PROSKURNIN UND A. N. FRUMKIN, *Trans. Faraday Soc.*, 31 (1935) 110.
- ⁷¹ W. I. MELIK - GAIKAZYAN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 26 (1952) 1184.
- ⁷² M. BREITER UND P. DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2938.
- ⁷³ W. LORENZ UND F. MÖCKEL, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 507, 139; W. LORENZ, F. MÖCKEL UND W. MÜLLER, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 25 (1960) 145, 161; W. LORENZ, *ibid.*, 26 (1960) 424.
- ⁷⁴ A. N. FRUMKIN, V. S. BAGOTZKI UND Z. A. JOFA, *Kinetics of Electrode Processes*, Moscow University Press, Moscow, 1952; A. N. FRUMKIN, *Z. Physik*, 35 (1926) 792.
- ⁷⁵ R. S. HANSEN, R. E. MINTURN UND D. A. HICKSON, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 1185.
- ⁷⁶ H. A. LAITINEN UND B. MOSIER, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2363.
- ⁷⁷ A. N. FRUMKIN UND W. I. MELIK - GAIKAZYAN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 77 (1951) 855; W. I. MELIK - GAIKAZYAN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 26 (1952) 560.
- ⁷⁸ R. KALVODA, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/1960) 314.
- ⁷⁹ B. BREYER UND S. HACOBIAN, *Australian J. Sci. Research, Ser. A* 4, (1952) 500; B. BREYER, H. H. BAUER UND S. HACOBIAN, *Australian J. Chem.*, 7 (1954) 395; 8 (1955) 472; B. BREYER, *Internat. Polarograph. Koll.*, Dresden, 1957, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft, 1958.
- ⁸⁰ H. H. BAUER, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/1960) 363 (Sammelreferat).
- ⁸¹ K. SCHWABE UND H. JEHRING, *Fortschr. Internat. Polarograph. Koll.*, Bonn, 1958, *Z. anal. Chem.*, 173 (1960) 36.
- ⁸² J. HEYROVSKÝ UND R. KALVODA, *Oscillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Verlag Technik, Berlin, 1959.
- ⁸³ G. C. BARKER UND A. W. GARDNER, A. E. R. E. Report, Nr. C/R (1957) 1606; G. C. BARKER UND R. L. FAIRCLOTH, *Advances in Polarography (Proc. II. Internat. Congress Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 313.
- ⁸⁴ G. VAN RIESENBECK UND H. W. NÜRNBERG, *J. Electroanal. Chem.*, i. Vorbereitung, 1962.
- ⁸⁵ I. M. KOLTHOFF UND C. BARNUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 3061; 63 (1941) 520.
- ⁸⁶ J. HEYROVSKÝ, F. SORM UND J. FOREJT, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 11.
- ⁸⁷ L. HOLLECK UND H. J. EXNER, *Z. Elektrochem.*, 56 (1952) 46.
- ⁸⁸ J. W. LOVELAND UND P. J. ELVING, *J. Phys. Chem.*, 56 (1952) 255; 56 (1952) 935, 941, 945; *Chem. Revs.*, 51 (1952) 67.
- ⁸⁹ J. HEYROVSKÝ, *Advances in Polarography, (Proc. II. Internat. Congress Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 1.
- ⁹⁰ H. W. NÜRNBERG, *Fortschr. Sympos., Elektrochem. Verfahren d. Analyse*, Aachen 1961, *Z. anal. Chem.*, 186 (1962) 1.
- ⁹¹ R. BRDIČKA, *Z. Elektrochem.*, 48 (1942) 278, 686.
- ⁹² O. H. MÜLLER, *Trans. Electrochem. Soc.*, 87 (1945) 441; O. H. MÜLLER, *J. Biol. Chem.*, 145 (1942) 425.
- ⁹³ G. VAN RIESENBECK, H. W. NÜRNBERG UND M. V. STACKELBERG, *J. Electroanal. Chem.*, i. Vorbereitung, 1962.

- ⁹⁴ R. BRDIČKA, *Časopis českého lékařnictva*, 58 (1945) 37;
R. BIEBER, G. TRÜMLER, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 971.
- ⁹⁵ H. FISCHER, *Elektrolyt. Abscheidung u. Elektrokristallisation v. Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, 1954.
- ⁹⁶ A. N. FRUMKIN, A. GORODETSKAJA UND P. CHUGUNOW, *Acta Physicochim. U.S.S.R.*, 1 (1934) 12.
- ⁹⁷ M. A. LOSHKAREW UND A. A. KRJUKOWA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 62 (1948) 97;
A. A. KRJUKOWA UND M. A. LOSHKAREW, *Zhur. Fiz. Khim.*, 26 (1952) 731; 31 (1957) 452.
- ⁹⁸ J. HEYROVSKÝ UND M. MATÝAŠ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 16 (1951) 455.
- ⁹⁹ J. HEYROVSKÝ, *ibid.*, 19 (1958) Suppl. II, 58; *Discussions Faraday Soc.*, 1 (1947) 212.
- ¹⁰⁰ A. N. FRUMKIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 85 (1952) 373;
M. A. LOSHKAREW UND A. A. KRJUKOWA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 26 (1952) 731.
- ¹⁰¹ N. W. NIKOLAewa, A. N. FRUMKIN UND S. A. JOFA, *Zhur. Fiz. Khim.*, 26 (1952) 1326.
- ^{101a} T. V. KALISH UND A. N. FRUMKIN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 28 (1954) 801;
A. MARTIOSJAN UND T. KRJUKOWA, *ibid.*, 27 (1953) 851.
- ¹⁰² J. KŮTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, i. Vorbereitung (Privatmitteil.).
- ¹⁰³ W. MÜLLER, *Z. Elektrochem.*, 64 (1961) 1113;
W. MÜLLER UND W. LORENZ, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 27 (1961) 23.
- ¹⁰⁴ T. KUWANA UND R. N. ADAMS, *Anal. Chim. Acta*, 20 (1959) 51, 60.
- ¹⁰⁵ B. KASTENING UND L. HOLLECK, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 823.
- ¹⁰⁶ B. KASTENING UND L. HOLLECK, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 166.
- ¹⁰⁷ J. V. A. BUTLER, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 122 A (1929) 399.
- ¹⁰⁸ R. W. SCHMID UND C. N. REILLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2087.
- ¹⁰⁹ J. WEBER, J. KOUTECKÝ UND J. KORYTA, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 583;
J. KOUTECKÝ UND J. WEBER, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1423.
- ¹¹⁰ J. KŮTA, J. WEBER UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2376;
J. KŮTA UND I. SMOLER, *ibid.*, i. Druck, 1962.
- ¹¹¹ J. KŮTA UND I. SMOLER, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 285.
- ¹¹² J. M. KOLTHOFF UND Y. OKINAKA, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2296; 83 (1961) 47.
- ¹¹³ N. W. NIKOLAewa – FEDOROWITSCH, B. B. DAMASKIN UND O. A. PETRII, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2982.
- ¹¹⁴ N. NIKOLAewa – FEDOROWITSCH UND L. FOKINA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 118 (1958) 987.
- ¹¹⁵ TSA CHUAN – SIN UND S. JOFA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 125 (1959) 1065.
- ¹¹⁶ P. ZUMAN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 876.
- ¹¹⁷ P. ZUMAN, *ibid.*, 20 (1955) 646.
- ¹¹⁸ B. BEHR UND J. CHODKOWSKÝ, *Internat. Polarograph. Koll.*, Dresden, 1957, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft, 1958.
- ¹¹⁹ W. KEMULA UND E. RAKOWSKA, *ibid.*
- ¹²⁰ H. W. NÜRNBERG, *Advances in Polarography, (Proc. II. Internat. Congress Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. II, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 694.
- ¹²¹ V. VOLKOVA, *Advances in Polarography (Proc. II. Internat. Congress Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 840.
- ¹²² A. N. FRUMKIN, O. A. PETRII UND N. W. NIKOLAewa – FEDOROWITSCH, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 136 (1961) 1158.
- ¹²³ A. J. GOCHSTEIN UND A. N. FRUMKIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 132 (1960) 338.
- ¹²⁴ H. FISCHER, M. KNAK UND O. VOLK, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 123;
H. FISCHER UND G. THORESEN, *ibid.*, 62 (1958) 235.
- ¹²⁵ N. V. NIKOLAewa, N. S. SHAPIRO UND A. N. FRUMKIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 86 (1952) 581;
N. V. NIKOLAewa, A. A. GROSSMAN, *ibid.*, 95 (1954) 1013.
- ¹²⁶ P. DELAHAY, *Progress in Polarography*, Vol. I, Interscience Publishers Inc., New York, 1962, p. 65, (Sammelreferat).
- ¹²⁷ B. B. DAMASKIN, N. V. NIKOLAewa-FEDOROWITSCH UND A. N. FRUMKIN, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 115 (1957) 751; 121 (1958) 119.
- ¹²⁸ A. N. FRUMKIN, O. A. PETRII UND N. V. NIKOLAewa-FEDOROWITSCH, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 128 (1958) 1006; 137 (1961) 897.
- ¹²⁹ D. C. GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.*, 98 (1951) 343.
- ¹³⁰ P. DELAHAY UND C. C. MATTAX, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 5314.
- ¹³¹ G. FARAONE UND G. D'AMORE, *Ann. Chim. (Rome)*, 46 (1956) 508.
- ¹³² J. MAŠEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 583.
- ¹³³ E. ORLEMANN UND I. M. KOLTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 1970;
I. M. KOLTHOFF, W. HARRIS UND G. MATSUYAMA, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1782.
- ¹³⁴ LU CHOU-ZHUNG UND S. J. SHDANOW, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 127 (1959) 1051.

- 135 A. N. FRUMKIN UND N. NIKOLAIEWA-FEODOROWITSCH, *Progress in Polarography*, Vol. I, Interscience Publishers Inc., New York, 1962, p. 223, (Sammelreferat).
- 136 L. GIERST, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia 1959*, edited by E. Yeager, J. Wiley, New York, 1961, Chapter 5, p. 109.
- 137 L. GIERST, *Thesis*, Université Libre de Bruxelles, 1958.
- 138 L. GIERST UND P. CORNELISSEN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 3004.
- 139 J. E. B. RANGLES UND K. W. SOMERTON, *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1953) 937.
- 140 C. N. REILLEY UND W. STUMM, *Progress in Polarography*, Vol. I, Interscience Publishers Inc., New York, 1962, p. 81.
- 141 G. KUČERA, *Ann. Phys.*, 11 (1903) 529, 698.
- 142 L. S. ZAGAINOWA UND A. G. STROMBERG, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 105 (1955) 747.
- 143 E. BLOMGREN UND J. O'M. BOCKRIS, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1475;
E. BLOMGREN, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia 1959*, edited by E. Yeager, J. Wiley, New York, 1961, p. 298.
- 144 K. H. JOSHI, W. MEHL UND R. PARSONS, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia 1959*, edited by E. Yeager, J. Wiley, New York, 1961, p. 249.
- 145 B. B. DAMASKIN UND A. N. FRUMKIN, *J. Electroanal. Chem.*, 3 (1962) 36.
- 146 M. HEYROVSKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 26 (1961) 3164.
- 147 I. M. KOLTHOFF UND Y. OKINAKA, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 83.
- 148 J. M. LOS UND C. K. TOMPKINS, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 630; *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 315.
- 149 S. L. GUPTA, *Kolloid-Z.*, 141 (1955) 100; 160 (1958) 30;
I. M. KOLTHOFF, W. STRICKS UND N. TANAKA, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4739, 5210;
L. MEITES, *ibid.*, 76 (1954) 5927;
P. ZUMAN UND M. KABAT, *ibid.*, 19 (1954) 873.
P. ZUMAN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 883.
- 150 M. VON STACKELBERG, W. HANS UND G. HAUCK, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 473.
- 151 R. ZUMANOVA, J. TEISINGER UND P. ZUMAN, *Chem. Zvesti*, 11 (1954) 517.
- 152 S. L. BONTING UND B. S. AUSSEN, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 73 (1954) 455;
B. E. CONWAY, E. BARRADAS UND T. ZAWIDZKI, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 676;
H. A. LAITINEN UND W. SUBCASKY, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2655;
L. MEITES UND T. MEITES, *ibid.*, 73 (1953) 177.
- 153 H. SCHWENK, *Elektrochim. Acta*, 5 (1961) 301.
- 154 F. VON STURM UND M. RESSEL, *Microchem. J.*, 5 (1961) 53.
- 155 R. VON SCHORLEMER, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1962.
- 156 C. N. REILLEY, W. G. SCRIBNER UND C. TEMPLE, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 450.
- 157 P. DOLIN UND B. V. ERSHLER, *Zhur. Fiz. Khim.*, 14 (1940) 886;
D. C. GRAHAME, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1207.
- 158 H. SCHMIDT UND M. V. STACKELBERG, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/60) 133.
- 159 K. KRONENBERGER UND W. NICKELS, *Z. anal. Chem.*, 186 (1962) 79.
- 160 H. W. NÜRNBERG, Fortschritt Symposium Moderne elektrochemisches Verfahren der Analyse, Aachen, 1961, *Z. anal. Chem.*, i. Druck, 1961. (Sammelreferat über Methoden der Gleichspannungspolarographie).
- 161 J. J. TONDEUR, A. DOMBRET UND L. GIERST, *J. Electroanal. Chem.*, 3 (1962) 225.
- 162 R. CORNELISSEN UND L. GIERST, *J. Electroanal. Chem.*, 3 (1962) 219.
- 163 G. C. BARKER, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes, Philadelphia 1959*, edited by E. Yeager, J. Wiley, New York, 1961, p. 325.
- 164 J. WEBER UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2993.
- 165 B. KASTENING, *Naturwissenschaften*, 49 (1962) 130.
- 166 H. W. NÜRNBERG, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1956.
- 167 M. T. KELLEY UND D. J. FISHER, *Anal. Chem.*, 30 (1959) 929.
- 168 M. BECKER, Vortragsreferate 60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Karlsruhe, 1961, *Z. Elektrochem.*, i. Druck, 1961.
- 169 N. MEJMAN, *Zhur. Fiz. Khim.*, 22 (1948) 1454.