

### 3. Internationaler Kongreß für Polarographie

An dem von der Polarographic Society (London) vom 19. bis 25. Juli 1964 in Southampton, England, veranstalteten Kongreß [\*] nahmen über 250 Personen teil. In über 100 Vorträgen wurden die grundsätzlichen Fortschritte und die immer weitere Bereiche der physikalischen, anorganischen, organischen und biologischen Chemie erfassenden polarographischen Methoden für Lösungen behandelt. *I. M. Kolthoff* (Minneapolis, USA) wurde für seine Verdienste um die Grundlagen und Anwendungen der Polarographie die Silbermedaille der Polarographic Society verliehen. Eine wohl organisierte Ausstellung vermittelte einen lückenlosen Überblick über die Instrumentation für die verschiedenen polarographischen Methoden.

Aus den Vorträgen [\*\*]:

#### Neue methodische und apparative Entwicklungen

Auf diesem Sektor werden gegenwärtig zwei Hauptziele verfolgt: Für die Analytik geht es um die weitere Erhöhung der Empfindlichkeit zum quantitativen Spurennachweis und für die physikalisch-chemische Grundlagenforschung um die Erfassung schneller und sehr schneller Teilschritte von Elektrodenprozessen. Beide Aufgaben setzen Verfahren voraus, die das oft kleine Meßsignal von einem hohen Störpegel sauber trennen.

*E. Niki* (Tokio, Japan) konstruierte einen neuen Square-Wave-Brückenpolarographen. Hierbei wird nach Abklingen des Kapazitätsstroms mit einer Wechselstrombrücke die Admittanz der polarographischen Zelle gemessen. Zur Polarisierung dient eine Rechteckspannung (Amplitude 50 mV, Frequenz 50 Hz), die kontinuierlich, während der gesamten Tropfzeit, einer langsam linear veränderlichen Gleichspannung überlagert wird. Als Bestimmungsgrenze wird  $< 10^{-6}$  M angegeben.

Für mäßig schnelle Prozesse bieten, falls der generelle Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve bekannt ist und diese keine Minima aufweist, chronopotentiometrische Verfahren gewisse Vorteile. *E. Laviron* (Dijon) benutzte die Current-Scanning-Polarographie, bei der die Stromdichte  $i_0$  vorgegeben wird und die Spannungs-Zeit-Kurven registriert werden, zur Untersuchung der Hydratationskinetik von Aldehyden. Bei diffusionsbedingter Elektrodenreaktion ist das Produkt  $i_0 \tau^{-1/6}$  ( $\tau$  = Transitionszeit) konstant. Aus der Auftragung von  $i_0 \tau^{-1/6}$  gegen  $\tau$  ergeben sich Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante einer vorgelagerten chemischen Reaktion.

*A. J. Bard* und *H. B. Herman* (Austin, USA) verwendeten die cyclische Chronopotentiometrie zur Klärung des Mechanismus komplexer Elektrodenprozesse. Treten beispielsweise in kathodischer Richtung mehrere Transitionszeiten auf, entsprechend verschiedenen Zwischenprodukten einer Reaktionsfolge, so wird in folgenden Messungen die Stromrichtung sukzessive nach jeder kathodischen Transitionszeit umgekehrt. Aus den für die anodische Richtung erhaltenen korrespondierenden Transitionszeiten kann man auf Natur und Verhalten der Zwischenprodukte (Reversibilitätsgrad, spezifische Adsorption, chemische Folgereaktionen) rückschließen. Ein Gerät zur automatischen Digitalanzeige der

Transitionszeiten wurde beschrieben und neue Ergebnisse für die Reduktion von Nitrobenzol und Riboflavin sowie die Oxydation von p-Aminophenol mitgeteilt.

Besonders bemerkenswert ist ein neuer Auswertungsvorschlag für Impedanzmessungen von *M. Sluyters-Rehbach*, *D. J. Kooijman* und *J. H. Sluyters* (Utrecht, Holland). Man trägt die Impedanzkomponenten gegeneinander in der komplexen Ebene auf, wobei die Frequenz oder die Konzentration Parameter ist. Kinetische Konstanten, Diffusionskoeffizienten, Ohmscher Widerstand und Doppelschichtkapazität folgen aus dieser Auftragung. Besonders wichtig ist, daß man so die Doppelschichtkapazität auch im Potentialbereich einer gleichzeitig ablaufenden Elektrodenreaktion bestimmen kann. Jüngst entwickelte polarographische Relaxationsverfahren (Second Order Techniques) ermöglichen, bisher unmeßbar schnelle Teilschritte von Elektrodenprozessen mit Geschwindigkeitskonstanten weit oberhalb 1 cm/sec zu erfassen und haben eine neue Ära der elektrochemischen Kinetik eingeleitet, wie *G. C. Barker* (Harwell, England) in seinem richtungsweisenden Vortrag darlegte. Bei hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit sind Messungen in weniger als 0,1  $\mu$ sec nach der Polarisierung der Elektrode möglich und somit Geschwindigkeitskonstanten von 100 cm/sec und größer erfaßbar. Die Second-Order-Methoden (Faradaysche Gleichrichtung, Oberwellen- und Intermodulationspolarographie) basieren alle auf der Nichtlinearität der Faradayschen Impedanz, die sich in der zweiten Ableitung der Strom-Spannungs-Kurve ausprägt. Tiefpaß-, Hochpaß- oder Bandpaßfilter gestalten eine saubere Trennung des (oft kleinen) Meßsignals von dem infolge der sehr schnellen Doppelschichtaufladung (Ladungsinjektionstechnik) tausend bis zehntausendfach höheren Störpegel (Kapazitätsstrom), der weitgehend linear ist. Diese außerordentlich gesteigerte Aussagefähigkeit gebietet das Aufgeben der bisher oft simplen theoretischen Vorstellungen über Elektrodenprozesse und erfordert die Berücksichtigung der jetzt meßbaren komplizierenden Effekte (spezifische Adsorption der Reaktanden; sehr schnelle angekoppelte heterogene und homogene chemische Reaktionen; Katalyse durch adsorbierte Leitsalz- und Lösungsbestandteile; Doppelschichteffekte; parallele Reaktionswege für den Durchtrittsschritt). Das Reaktionsgeschehen läßt sich relativ einfach, sicher und sehr durchsichtig an Hand elektrischer Ersatzschaltbilder, die sich außerdem zur elektronischen Datenverarbeitung eignen, auswerten.

Mit der Radiofrequenz-(R.F.)-Polarographie [\*], einer Gleichrichtungsmethode, wurde für Pb die Katalyse der Durchtrittsreaktion in anodischer und kathodischer Richtung durch adsorbierte  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{Br}^-$ -Ionen nachgewiesen; parallel verläuft der normale Durchtrittsschritt an der freien Hg-Oberfläche. Bei höherer Halogenid-Konzentration überlagert sich die spezifische Adsorption von  $\text{PbX}^+$  und  $\text{PbX}_2$ . Für äußerst schnelle Schritte wurde die Frequenz auf 104 MHz gesteigert, ohne daß bis zu dieser Frequenz Relaxationserscheinungen der Doppelschicht beobachtbar waren. Bei In(III) gelang so die Trennung des sehr schnellen Durchtrittsschritts von einem relativ schnellen vorgelagerten chemischen Schritt. Der Temperaturanstieg an der Elektrode betrug trotz der hohen Frequenz nicht mehr als 2 °C.

Eine neue Square-Wave-Intermodulationspolarographie ist selektiv für irreversible Elektrodenreaktionen. Die unge-

[\*] Chairman Prof. G. J. Hills, Southampton.

[\*\*] Sämtliche Arbeiten erscheinen in *G. J. Hills* (Herausgeber): Polarography 1964. Cleaver Hulme Press, London.

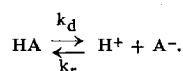
[\*] An die Qualität der Tropfkapillare stellen diese modernen Verfahren höchste Anforderungen. Vor allem müssen durch die Formgebung die Abschirmung der Stromlinien durch die Kapillarenbasis weitgehend vermieden und der verbleibende Abschirmungseffekt quantitativ ermittelt werden, wie *A. W. Gardner* (Harwell, England) darlegte.

raden höheren Harmonischen einer perfekten Rechteckspannung verursachen nur bei Irreversibilität kleine geradzahlige Harmonische des Faradayschen Stroms, die ausgefiltert und gemessen werden.

Während die bisher angeführten Verfahren mit kleinen Änderungen des Elektrodenpotentials arbeiten ( $\Delta E < H-RT/n\alpha_a F$ ), werden bei der jüngst entwickelten High Level Faradaic Rectification (H.L.F.R.) [1] Potentialauslenkungen bis 1,5 Volt vorgenommen, was das Studium schneller Vorgänge über einen sehr ausgedehnten Potentialbereich gestattet. Bei der Reduktion von  $\text{IO}_3^-$  gelang erstmals ein sicherer experimenteller Nachweis des dynamischen  $\Psi$ -Effekts [\*\*].

Die besondere Eignung der H.L.F.R.-Methode für sehr schnelle homogene chemische Reaktionen erläuterte H. W. Nürnberg (Jülich) an der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation ( $k_d$ ) und die Rekombination ( $k_r$ ) von Carbonsäuren. Der Durchtrittsschritt besteht in der Reduktion der gelieferten  $\text{H}^+$ -Ionen und dient somit gleichzeitig zur Störung des Dissoziationsgleichgewichts und zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit über den resultierenden Gleichrichtungsstrom. Durch Wahl von Meßzeiten im  $\mu\text{sec}$ -Bereich ließen sich relativ große Reaktionsschichtdicken ( $\mu = 30$  bis  $40 \text{ \AA}$ ) einstellen, so daß eine quantitative Korrektur von  $k_d$  für den Feldeffekt und andere Doppelschichteffekte möglich war. Von Ausnahmen abgesehen, z. B. infolge intramolekularer Wasserstoffbrücken (Salicylsäure, Milchsäure), ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $k_d$  und der Gleichgewichtskonstante  $K_c$ , während  $k_r$  diffusionsbedingt ist (Größenordnung  $3,5 \cdot 10^{10} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$  in 1 M LiCl). Bei Zimmertemperatur beruht die Strukturabhängigkeit der  $k_d$ - und  $K_c$ -Werte im wesentlichen auf Änderungen der Aktivierungsentropie bzw. Reaktionsentropie.

M. Fleischmann (Newcastle, England) entwickelte eine neue Technik zur Auslenkung des Dissoziationsgleichgewichtes:



Mit einer Pd-Elektrode wird erst impulsartig die  $\text{H}^+$ -Konzentration erhöht und anschließend bei negativerem Potential die eine reduzierbare Gruppe (z. B. Ketogruppe) enthaltende Säure HA reduziert. Aus der von der Rekombinationsrate abhängigen Stromstärke folgt  $k_r$ . Von größtem Interesse ist, daß möglicherweise (wenn eine einwandfreie Berücksichtigung der Nebeneffekte an der Elektrodenoberfläche und in der Doppelschicht gelingt) die Geschwindigkeitskonstante des inneren Schritts der Rekombination ermittelt werden kann. Gewöhnlich besteht die Rekombination aus der geschwindigkeitsbestimmenden Zueinanderdiffusion von  $\text{H}^+$  und  $\text{A}^-$  auf den kritischen Abstand der Hydrathüllen beider Ionen, gefolgt von einem Protonensprung und der Vereinigung [2]. Die Methode von Fleischmann umgeht den Diffusionsschritt, da sie  $\text{H}^+$ -Ionen direkt in der Hydratationsphäre der in Elektrodennähe befindlichen Anionen  $\text{A}^-$  erzeugt. Im Einklang damit wurden auch  $k_r$ -Werte oberhalb  $10^{10} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$  gefunden.

## Anwendung in der allgemeinen und physikalischen Chemie

### Adsorptions- und Inhibitionsvorgänge

Das äußerst scharf angezeigte negative Desorptionspotential  $E_D$  für Pyridin und seine Derivate ermöglicht für diese Stoffklasse ein Studium der Salzeffekte auf  $E_D$  über die Potentialverschiebung der negativen Kapazitätsstufe, wie C. Pécasse und L. Gierst (Brüssel, Belgien) zeigten. Die bei Ionen-

stärken  $> 0,1$  für viele Leitsalze beobachteten Verschiebungen von  $E_D$  in Abhängigkeit von Natur und Konzentration der Leitsalze stehen in Parallelität zu ihren Aussalzeigenschaften. Diesem Effekt überlagert sich gegebenenfalls die spezifische Adsorption von Kationen (die von  $\text{Li}^+$  zu  $\text{Cs}^+$  zunimmt) und bei positiveren Potentialen auch die zusätzliche Adsorption der Anionen am oder im Adsorptionsfilm der Pyridin-Dipole. Aussalzeffekte dürften bei einer verfeinerten Betrachtung vieler organischer Elektrodenprozesse von entscheidender Bedeutung werden.

Die Inhibition grenzflächenaktiver Stoffe auf organische Depolarisatoren besteht nach B. Kastening (Bamberg) vorwiegend in einer Adsorptionsverdrängung aus der Grenzfläche Elektrode/Lösung. Zwischen der Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und der Inhibitorkonzentration  $c_i$  ergibt sich der Zusammenhang  $k \sim 1/c_i^x$ . Der Exponent  $x = \Gamma_{m,i}/\Gamma_{m,D}$  entspricht dem Verhältnis der Sättigungs-Grenzflächenkonzentrationen von Inhibitor ( $\Gamma_{m,i}$ ) und Depolarisator ( $\Gamma_{m,D}$ ).

### Kinetik homogener chemischer Reaktionen in Lösung

Um den Ablauf chemischer Reaktionen zu verfolgen, wird die zeitliche Änderung des diffusionsbedingten Grenzstroms eines oder mehrerer Reaktanden beobachtet, woraus direkt das Zeitgesetz der Reaktion und die Geschwindigkeitskonstante folgen [\*]. Messungen bei verschiedenen Temperaturen liefern Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie. Voraussetzung ist, daß sich während der Meßzeit eines Stromwerts (Tropfzeit bei der klassischen Gleichspannungspolarographie) die momentane Konzentration der Reaktionspartner nicht wesentlich ändert. Besonders vorteilhaft ist, daß Trübung, Färbung usw., die z. B. die Spektrophotometrie beeinträchtigen, nicht stören.

So ermittelten J. Ibarz, A. M. Calvo und J. M. Costa (Barcelona, Spanien) aus der zeitlichen Abnahme der positivsten Stufe ( $E_{1/2} = -0,52 \text{ V (SCE)}$ ) [\*\*] frischer Cr(III)-bromid-Lösungen die Hydrolysekinetik des Hydroxodibromotetraquo-Cr(III)-Komplexes. Er hydrolysiert mit pH-abhängiger Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung. Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergab sich auch die Aktivierungsenergie.

Z. P. Zagorski (Warschau, Polen) unterstrich die spezielle Bedeutung polarographischer Methoden zur direkten Beobachtung strahlenchemischer Prozesse in starken  $\gamma$ -Feldern. Die Spektrophotometrie wird durch den Čerenkov-Effekt und Fluoreszenzerscheinungen hingegen stark gestört. Kinetik und Mechanismus der Oxydation von Fe(II) zu Fe(III) durch radiolytisch gebildetes  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden in sauren und neutralen Lösungen über die zeitliche Änderung der diffusionsbedingten Grenzströme der Reaktionspartner studiert. Die Grenzströme der verschiedenen Reaktionspartner wurden durch regelmäßige Potentialumschaltung abgetastet. Bei  $\text{pH} > 4$  ausfallendes  $\text{Fe(OH)}_3$  störte nicht und erwies sich als polarographisch inaktiv. Es konnte nachgewiesen werden, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  als einziges oxydierendes Agens auftritt.

Die bei  $E_{1/2} = -0,62 \text{ V}$  erhaltene Stufe der Oxydation von U(V) zu U(VI) in 0,1 bis 1 M Natriumcarbonat-Lösungen diente zum Studium der Kinetik der Disproportionierung:  $2 \text{ U(V)} \rightarrow \text{U(VI)} + \text{U(IV)}$  im pH-Bereich 9 bis 12 bei 15 bis  $35^\circ \text{C}$  (M. Branica und V. Praydić, Zagreb, Jugoslawien). Die Disproportionierung verläuft bei gegebener Carbonatkonzentration bezüglich U(V) nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, und die Geschwindigkeit hängt außerdem von der Carbonatkonzentration ab. Es wird gefolgert, daß der Disproportionierung von U(V) eine Dissoziation des U(V)-Carbonat-Komplexes vorausgeht.

[\*] Dieses Meßprinzip eignet sich nur für klassische Reaktionen. Die Kinetik schneller Reaktionen (Halbwertszeit  $< 10^{-3} \text{ sec}$ ) ergibt sich aus kinetisch kontrollierten Strömen.

[\*\*] SCE bedeutet gesättigte Kalomel-Elektrode.

[1] G. C. Barker u. H. W. Nürnberg, *Naturwissenschaften* 51, 191 (1964).

[\*\*] Zusammen mit J. A. Bolzan.

[2] M. Eigen, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 64, 115 (1960).