

### 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.