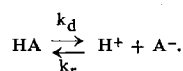


raden höheren Harmonischen einer perfekten Rechteckspannung verursachen nur bei Irreversibilität kleine geradzahlige Harmonische des Faradayschen Stroms, die ausgefiltert und gemessen werden.

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).