

Eingegangen am 31. Juli 1974 [A 26]

- [1] R. E. Ireland: *Organic Synthesis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969, S. 3.
- [2] Übersicht: M. Schlosser, *Angew. Chem.* 76, 124, 287 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 287, 362 (1964); vgl. auch [3].
- [3] M. Schlosser: *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*. Springer-Verlag, Heidelberg 1973, S. 105ff.
- [4] G. Wittig, *Angew. Chem.* 66, 10 (1954).
- [5] V. Boekelheide u. R. A. Hollins, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3512 (1970).
- [6] V. Rautenstrauch, *Chem. Commun.* 1970, 4.
- [7] W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.* 582, 1 (1952); J. Falbe: *Synthesen mit Kohlenmonoxyl*. Springer-Verlag, Heidelberg 1967; G. P. Chiusoli u. L. Cassar, *Angew. Chem.* 79, 177 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 124 (1967); J. Tsuji, *Accounts Chem. Res.* 2, 144 (1969); G. P. Chiusoli, *ibid.* 6, 422 (1973).
- [8] G. Wittig, *Angew. Chem.* 68, 505 (1956); U. Schöllkopf, *ibid.* 71, 260 (1959).
- [9] M. Schlosser, *Top. Stereochem.* 5, 1 (1970).
- [10] H. Pines, *Synthesis* 1974, 309.
- [11] L. Cassar, *J. Organometal. Chem.* 54, C 57 (1973).
- [12] Vgl. Zerfall thermolabiler Polyarylmetallverbindungen: G. Wittig u. H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* 577, 39 (1952); G. Wittig u. G. Lehmann, *Chem. Ber.* 90, 875 (1957); G. Wittig u. G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* 704, 91 (1967); G. Wittig u. K. D. Rümpler, *ibid.* 751, 1 (1971); G. Wittig, S. Fischer u. G. Reiff, *ibid.* 1973, 495.
- [13] G. Parker u. H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 56, 2819 (1973).
- [14] K. Tamai, M. Zembayashi, Y. Kiso u. M. Kumada, *J. Organometal. Chem.* 55, C 91 (1973).
- [15] M. F. Semmelhack u. L. Ryono, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2967.
- [16] J. F. Normant, *Synthesis* 1972, 63.
- [17] P. E. Fanta, *Chem. Rev.* 64, 613 (1964).
- [18] G. M. Whitesides u. C. P. Casey, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4541 (1966); vgl. auch G. M. Whitesides, J. SanFilippo, C. P. Casey u. E. J. Panek, *ibid.* 89, 5302 (1967).
- [19] T. Kauffmann u. W. Salm, *Angew. Chem.* 79, 101 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 85 (1967).
- [20] M. Tamura u. J. Kochi, *Synthesis* 1971, 303.
- [21] M. S. Kharasch u. P. O. Tawney, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 2308 (1941).
- [22] H. O. House, W. L. Respess u. G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 31, 3128 (1966).
- [23] G. H. Posner, *Org. React.* 19, 1 (1972).
- [24] G. H. Posner u. C. E. Whitten, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1815.
- [25] G. Fouquet u. M. Schlosser, *Angew. Chem.* 86, 50 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 82 (1974).
- [26] M. Schlosser, E. Hammer u. G. Fouquet, unveröffentlicht.
- [27] P. Rona, L. Tókes, J. Tremble u. P. Crabbe, *Chem. Commun.* 1969, 43.
- [28] R. J. Anderson, C. A. Henrick u. J. B. Siddall, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 735 (1970).
- [29] M. Schlosser, B. Schaub, B. Spahić u. G. Sleiter, *Helv. Chim. Acta* 56, 2166 (1973).
- [30] A. Fröling u. J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 81, 1009 (1962).
- [31] W. E. Truce u. F. E. Roberts, *J. Org. Chem.* 28, 961 (1963).
- [32] D. Seebach, *Synthesis* 1969, 17.
- [33] M. Schlosser, *J. Organometal. Chem.* 8, 9 (1967).
- [34] M. Schlosser u. J. Hartmann, *Angew. Chem.* 85, 544 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 439 (1973).
- [35] M. Schlosser, P. Schneider u. J. Hartmann, unveröffentlicht.
- [36] J. Hartmann, R. Muthukrishnan u. M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [37] M. Schlosser, J. Hartmann u. V. David, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

## Moderne Methoden zum Studium von Elektrodenvorgängen

Von Joachim Heitbaum und Wolf Vielstich<sup>[\*]</sup>

Die Erforschung von Elektrodenprozessen setzt die Anwendung von Untersuchungsmethoden voraus, die Aussagen über den Reaktionsmechanismus und die Reaktionsgeschwindigkeit, über Art und Stabilität von Zwischenprodukten sowie über Adsorptionsvorgänge an der Elektrode erlauben. Dabei genügt es heute nicht mehr, Strom-Spannungskurven oder Ladekurven zu messen. Zur Untersuchung der Elektrodenkinetik haben sich neben der potentiostatischen Dreiecksspannungsmethode vor allem die rotierende Scheibenelektrode sowie in geringerem Maße die Wechselstrompolarographie bewährt. Eine Identifizierung von Zwischenprodukten gelingt mit rotierenden Doppellektroden sowie mit der ESR-Spektroskopie oder der Massenspektrometrie. Adsorptionsvorgänge an Elektrodenoberflächen lassen sich mit optischen Methoden oder mit Radio-Tracer-Methoden untersuchen.

### 1. Einleitung

Beim Studium von Elektrodenprozessen sind es vor allem drei Phänomene, die den Wissenschaftler interessieren: Die Elektrodenkinetik (Reaktionsmechanismus und Reaktionsgeschwindigkeit eines elektrochemischen Prozesses), das Auftreten von Zwischenprodukten (Radikale, Radikalionen) und die

Adsorption (der Ausgangsstoff sowie von Zwischenprodukten) an der Elektrodenoberfläche.

Je nach Art des zu untersuchenden Effektes bieten sich verschiedene Meßmethoden an. Zum Studium der Elektrodenkinetik haben sich neben potentiostatischen und galvanostatischen Impulsverfahren vor allem die potentiostatische Dreiecksspannungsmethode, die rotierende Scheibenelektrode und moderne polarographische Methoden (Wechselstrompolarographie) bewährt; Zwischenprodukte einer elektrochemischen Reaktion lassen sich mit der rotierenden Doppellektro-

[\*] Dr. J. Heitbaum und Prof. Dr. W. Vielstich  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
53 Bonn, Wegelerstraße 12

de sowie mit optischen Methoden (Reflexionsspektroskopie, Elektrolumineszenz) nachweisen und identifizieren. Radikalische Zwischenprodukte vor allem bei organischen Reaktionen können ESR-spektroskopisch untersucht werden. Das Phänomen der Adsorption an der Elektrodenoberfläche oder in der elektrolytischen Doppelschicht ist neben der konventionellen Wechselstrommessung ebenfalls mit optischen Methoden (Absorptions- und Reflexionsspektroskopie) sowie mit Tracer-Methoden (Verwendung radioaktiv markierter Substanzen) zugänglich.

Die genannten Untersuchungsmethoden und deren eventuelle Kombinationen sollen im folgenden diskutiert werden. Dabei kann auf experimentelle Details und auf Meßergebnisse nur insoweit eingegangen werden, als es zum Verständnis des Meßprinzips und der Möglichkeiten der genannten Methoden notwendig erscheint.

## 2. Die potentiostatische Dreieckspannungsmethode

### 2.1. Meßprinzip

Das wesentliche Merkmal der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode besteht in einer linearen Variation des Potentials der Arbeitselektrode zwischen zwei Umkehrpunkten (Abb. 1). Als Umkehrpunkte werden bei den meisten Untersuchungen zweckmäßigerweise die Potentiale der beginnenden anodischen Sauerstoffentwicklung und der kathodischen Wasserstoffabscheidung gewählt. Dadurch werden Elektrodengifte ständig durch Oxidation bzw. Reduktion entfernt und die Elektrode reproduzierbar aktiviert.

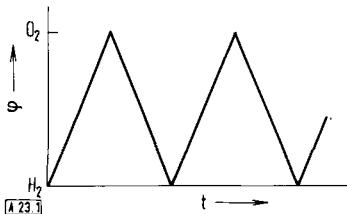


Abb. 1. Potential-Zeit-Verlauf an der Meßelektrode bei der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode; Potentialdurchlaufgeschwindigkeit zwischen einigen mV/s und 1 V/s.  $\phi$  = Potential,  $t$  = Zeit.

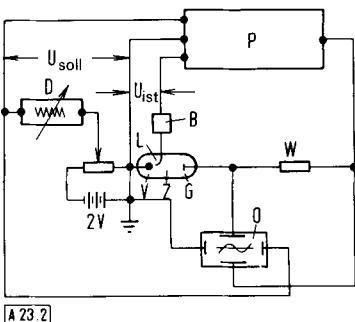


Abb. 2 zeigt das Prinzipschaltbild für die Anwendung der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode. Um eine streng

lineare Änderung des Potentials der Versuchselektrode zu erreichen, muß von einem elektronischen Potentiostaten die Potentialdifferenz zwischen der Arbeitselektrode und einer Bezugselektrode ( $U_{\text{ist}}$ ) ständig mit der von einem Dreieckspannungsgenerator erzeugten Spannung ( $U_{\text{sol}}$ ) verglichen werden. Mit einer Einstellzeit von  $\tau < 10^{-5}$  s gleicht der Potentiostat Istspannung und Sollspannung einander an, indem er durch Arbeitselektrode und Gegenelektrode einen Strom fließen läßt. Dieser Strom wird als Funktion des Elektrodenpotentials gemessen. Die Potentialdurchlaufgeschwindigkeit des Dreieckspannungsgenerators kann zwischen einigen mV/s und 1 V/s variiert werden. Eine derartige Versuchsanordnung haben erstmalig Knorr und Will<sup>[1]</sup> zum Studium von Wasserstoff- und Sauerstoffbelegungen an Edelmetallen benutzt.

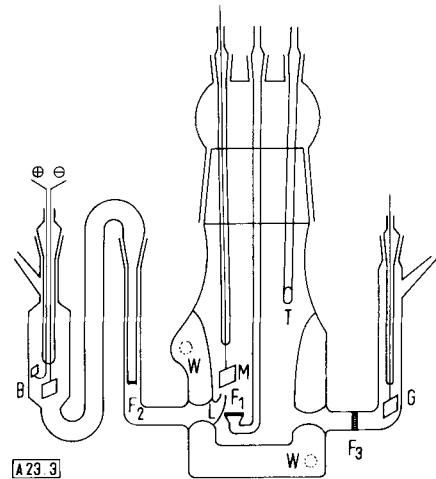


Abb. 3. Elektrochemische Zelle für die Anwendung der Dreieckspannungsmethode. M Meßelektrode, G Gegenelektrode, B Wasserstoff-Bezugselektrode, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> Fritten, L Luggin-Kapillare, T Thermometer, W Wasserzuführungen zum Thermostattmantel.

In Abb. 3 ist als Beispiel eine thermostatierbare Meßzelle wiedergegeben. Die Meßelektrode M kann über eine Fritte F<sub>1</sub> mit Gas bespült werden. Gegenelektrode und Wasserstoff-Bezugselektrode B sind durch Fritten F<sub>3</sub> bzw. F<sub>2</sub> vom Elektrolytraum der Arbeitselektrode getrennt. (Weitere Einzelheiten der Meßzelle siehe <sup>[2]</sup>.)

Läßt man an glattem Platin in reiner Schwefelsäure das Potential der Arbeitselektrode den Bereich zwischen beginnender

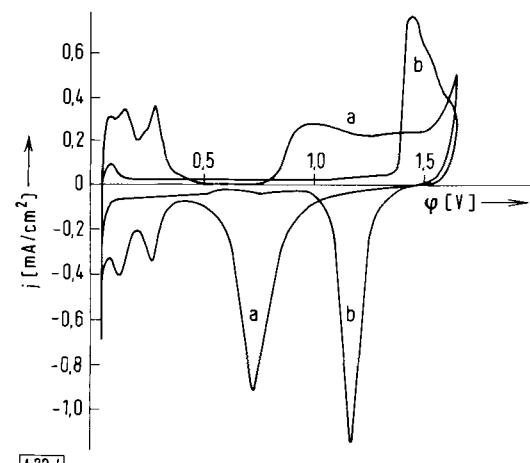


Abb. 4. Deckschichtdiagramme in 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Raumtemperatur, 100 mV/s,  $\text{N}_2$ -Bespülung a) an Platin, b) an Gold.  $\phi$  = Potential,  $j$  = Stromdichte.

Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwicklung überstreichen, so erhält man das in Abb. 4, Kurve a, gezeigte Strom-Potential-Diagramm. Da keine elektrochemisch aktiven Substanzen im Elektrolyten vorliegen, beobachtet man den Auf- bzw. Abbau von Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Chemisorptionschichten, das „Deckschichtdiagramm“. Die Natur der Deckschichtdiagramme ist sehr stark vom verwendeten Elektrodenmaterial, weniger ausgeprägt von der Elektrolytlösung abhängig<sup>[3]</sup>. Das Deckschichtdiagramm an einer glatten Goldelektrode in  $H_2SO_4$  (Abb. 4, Kurve b) zeigt, daß an Gold im Gegensatz zu Platin eine sehr geringe Wasserstoffbedeckung vorliegt und daß die Sauerstoffbelegung erst bei +1250 mV scharf einsetzt. An Gold können demnach in einem weiten Potentialbereich Untersuchungen ohne die störenden Deckschichtströme durchgeführt werden. (Ausführliche Diskussionen von Deckschichtdiagrammen siehe<sup>[1-3]</sup>.)

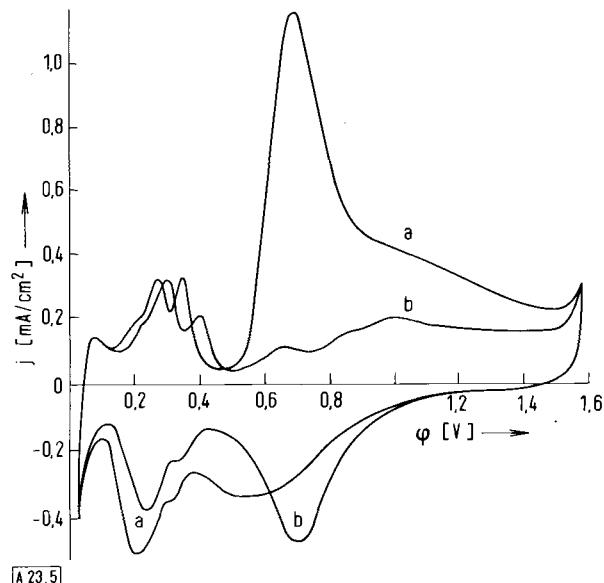


Abb. 5. Strom-Potential-Diagramm a) an glattem Platin in 1 M KOH mit  $10^{-3}$  M  $NH_4OH$ , 20°C, 100 mV/s,  $N_2$ -Bespülung; zum Vergleich b) Deckschichtdiagramm an glattem Platin in 1 M KOH.  $\phi$  = Potential,  $j$  = Stromdichte.

Wird dem Elektrolyten eine elektrochemisch aktive Substanz beigegeben, so überlagern sich die Deckschichtströme und die Strom-Spannungscharakteristik. Dies zeigt Abb. 5 am Beispiel der anodischen Oxidation von  $NH_3$  in 1 M KOH an Platin. Häufig kann man die Deckschichtströme durch geeignete Wahl der Potentialdurchlaufgeschwindigkeit ausschalten. Bei langsamem Potentialdurchlauf und großem Ladungsumsatz der Elektrodenreaktion liefert der Deckschichtstrom nur noch einen vernachlässigbar kleinen Anteil des Gesamtstromes. Abb. 6a zeigt dies am Beispiel der Sauerstoffreduktion an glattem Platin in  $H_2SO_4$ . Es bildet sich ein kathodischer Reaktionsgrenzstrom aus. Bei schnellem Potentialdurchlauf hingegen ist der Deckschichtstrom nicht vernachlässigbar klein (Abb. 6b). Auf- und Abbau der Wasserstoffbelegung und die kathodische Sauerstoffreduktion sind überlagert. Man erkennt aus dem Diagramm, daß beide Prozesse unabhängig voneinander ablaufen<sup>[4, 5]</sup>.

In vielen Fällen erhält man bei Zugabe einer elektrochemisch aktiven Substanz zum Elektrolyten nicht einfach einen Grenzstrom wie in Abb. 6a, sondern eine Reihe von anodischen

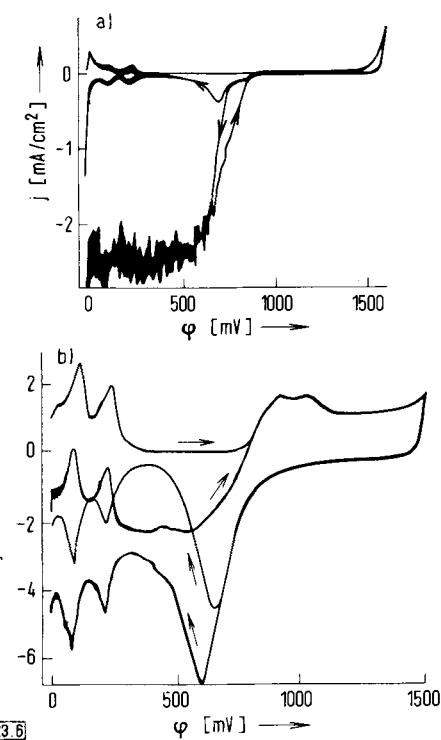


Abb. 6. Strom-Potential-Diagramm an glattem Platin bei  $O_2$ -Bespülung. a) Ausbildung eines  $O_2$ -Diffusionsgrenzstromes bei langsamem Potentialdurchlauf (30 mV/s); oben: Elektrode  $N_2$ -bespült; unten: Elektrode  $O_2$ -bespült. b) Rascher Durchlauf (1 V/s); oben: Elektrode  $N_2$ -bespült; unten: Elektrode  $O_2$ -bespült.  $\phi$  = Potential,  $j$  = Stromdichte.

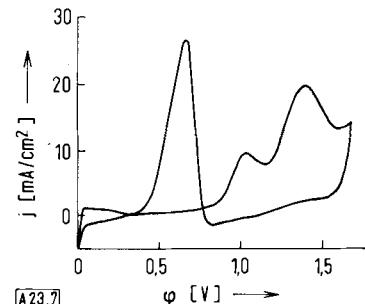


Abb. 7. Strom-Potential-Diagramm von Äthanol an glattem Platin in 1 N  $H_2SO_4$ , 350 mV/s,  $N_2$ -Bespülung.  $\phi$  = Potential,  $j$  = Stromdichte.

oder kathodischen Strommaxima – ein elektrochemisches Spektrum. In Abb. 7 ist als Beispiel das Strom-Potential-Diagramm von Äthanol in  $H_2SO_4$  an glattem Platin wiedergegeben. Man erkennt drei anodische Strommaxima. Da bei Aufnahme des Spektrums die Elektrode mit Stickstoff bespült wurde, beruht die Bildung der Strommaxima nicht auf einer Verarmung der elektrochemisch aktiven Substanz an der Elektrode, sondern auf inhibierender Adsorption von Reaktionspartnern und/oder Zwischenprodukten, oder, wie im vorliegenden Fall, auf der hemmenden Wirkung von zwei Arten chemisorbierten Sauerstoffs.

## 2.2. Nettodiagramme

Eine experimentelle Abtrennung der Deckschichtströme von der Strom-Potential-Charakteristik einer elektrochemisch aktiven Substanz ist nicht möglich, wenn die Stromdichten beim Umsatz des aktiven Stoffes nur klein sind. Wie bereits Abb.

5 zeigt, ist in einem solchen Fall der Interpretation des elektrochemischen Spektrums sehr erschwert, da zwischen dem Einfluß der Deckschichtbildung und der elektrochemischen Reaktion nur schwer unterschieden werden kann. Es liegt nahe, in einem solchen Fall die unter gleichen Versuchsbedingungen, aber in Anwesenheit oder Abwesenheit der elektrochemisch aktiven Substanzen erhaltenen Strom-Potentialkurven voneinander punktweise abzuziehen.

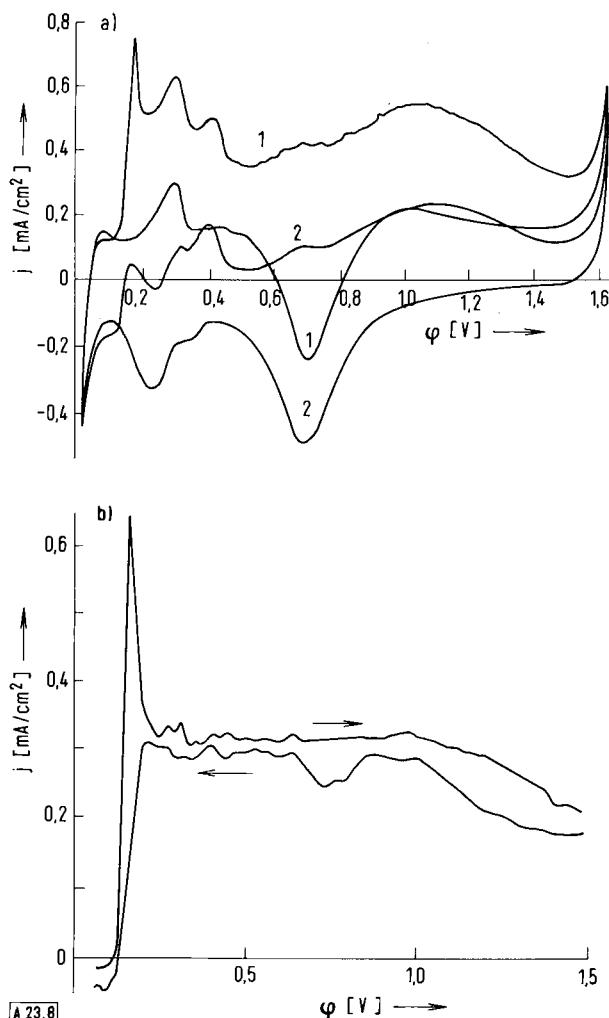


Abb. 8. a) Strom-Potential-Diagramm an glattem Platin in  $1 \text{ M KOH} + 10^{-4} \text{ M N}_2\text{H}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV/s}$ ,  $\text{N}_2$ -Bespl. (Kurve 1); zum Vergleich das Deckschichtdiagramm in  $1 \text{ M KOH}$  (Kurve 2). b) Nettodiagramm an glattem Platin in  $1 \text{ M KOH} + 10^{-4} \text{ M N}_2\text{H}_4$ ; das Diagramm wurde durch punktweise Differenzbildung von Kurve 1 und Kurve 2 in a) erhalten.  $\varphi$  = Potential,  $j$  = Stromdichte.

Um dies zu veranschaulichen, ist in Abb. 8a der Strom-Potential-Verlauf an glattem Platin in reiner KOH (Kurve 2) und in KOH +  $10^{-4} \text{ M}$  Hydrazin gezeigt (Kurve 1). Subtrahiert man beide Kurven voneinander, so erhält man das in Abb. 8b gezeigte Nettodiagramm für die anodische Hydrazinoxidation an Platin<sup>[6]</sup>. Nach einer einleitenden Wasserstoffabspaltung – die scharfe Stromspitze im anodischen Durchlauf ist auf nascierenden Wasserstoff zurückzuführen – stellt sich an der Elektrode ein Diffusionsgrenzstrom ein. Bei Potentialen oberhalb von 1 V beobachtet man eine leichte Abnahme des Stromes, die auf die hemmende Wirkung der Sauerstoffbelegung zurückzuführen ist.

Die beschriebene Technik der Ableitung von Nettodiagrammen ist sehr gut geeignet, die gegenseitige Beeinflussung von

gleichzeitig ablaufenden Elektrodenreaktionen zu untersuchen. Dies soll am Beispiel der Überlagerung von Ammoniak- und Hydrazinoxidation an glattem Platin<sup>[6]</sup> gezeigt werden. Zunächst konstruiert man die Nettodiagramme für Hydrazin und Ammoniak getrennt nach dem oben beschriebenen Verfahren und bildet die rechnerische Summenkurve. Diese rechnerische Summenkurve entspricht dann dem Fall, daß beide elektrochemischen Prozesse ungehemmt nebeneinander ablaufen. Durch Aufnahme des Strom-Potential-Diagramms für die gleichzeitige Oxidation von  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  wird auch die experimentelle Summenkurve abgeleitet. Abb. 9 zeigt so-

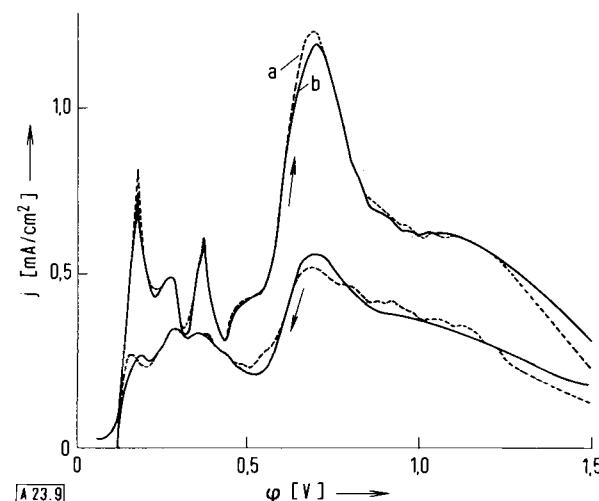


Abb. 9. Nettodiagramm für die Überlagerung von Ammoniak- und Hydrazinoxidation an glattem Platin in  $1 \text{ M KOH} + 10^{-3} \text{ M NH}_4\text{OH} + 10^{-4} \text{ M N}_2\text{H}_4$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ mV/s}$ ,  $\text{N}_2$ -Bespl.; a) rechnerische Summation der Nettokurven für  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; b) experimentelle Summenkurve bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Stoffe im Elektrolyten.  $\varphi$  = Potential,  $j$  = Stromdichte.

wohl die rechnerische als auch die experimentelle Summenkurve. Die fast übereinstimmenden Kurven a und b der Abb. 9 beweisen, daß Hydrazin und Ammoniak unabhängig voneinander im gesamten Potentialbereich oxidiert werden.

### 2.3. Spezielle Anwendungen der Dreiecksspannungsmethode

Da sich die Deckschichtdiagramme an verschiedenen Elektrodenmetallen sehr stark voneinander unterscheiden, kann die Dreiecksspannungsmethode zur Identifizierung von Elektrodenmetallen eingesetzt werden. Insbesondere kann man bei Legierungen die Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche bestimmen<sup>[7]</sup>. Dies geht besonders gut, wenn die Sauerstoffreduktionsspitzen für die Legierungskomponenten in ihrem Potential möglichst weit auseinander liegen. In Abb. 10 ist das Deckschichtdiagramm einer Platin-Gold-Legierung wiedergegeben. Der an Gold chemisorbierte Sauerstoff wird deutlich eher reduziert als der an Platin chemisorbierte.

Durch Aufnahme von Strom-Potential-Diagrammen an rotierenden Elektroden kann man sehr leicht nachweisen, ob Zwischenprodukte, die am Ladungsaustausch beteiligt sind, in Lösung gehen. An einer rotierenden Elektrode werden die gebildeten Zwischenprodukte durch die Strömung an der Elektrodenoberfläche schneller ins Lösunginnere abtransportiert; deshalb sollte man in einem solchen Fall mit Rührung einen kleineren Strom erhalten als ohne Rührung. Abb. 11 zeigt

dies am Beispiel der Methanoloxidation in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an glattem Platin. Ohne Rotation der Elektrode (Kurve a) sind die Strom-

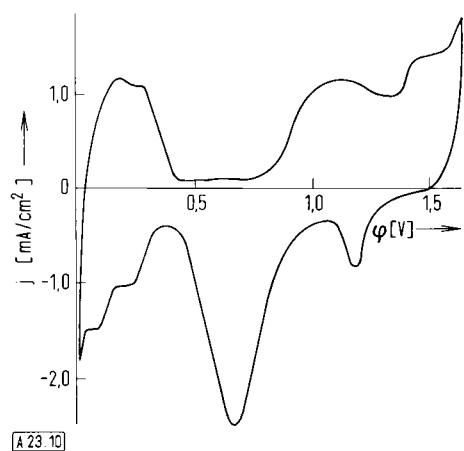


Abb. 10. Deckschichtdiagramm einer Platin-Gold-Legierung ( $\text{Pt} : \text{Au} = 40 : 60$ ) in  $1\text{N} \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $100\text{ mV/s}$ ,  $\text{N}_2$ -Bespülung.  $\varphi$  = Potential,  $j$  = Stromdichte.

maxima deutlich höher als an der rotierenden Elektrode (Kurve b). Bei den löslichen Zwischenprodukten handelt es sich um Formaldehyd und Ameisensäure. Die Größe des Effektes hängt von der Potentialdurchlaufgeschwindigkeit ab. Eine rasche Potentialänderung beschleunigt die Elektrodenreaktion so stark, daß nur noch geringe Mengen der Zwischenprodukte in die Lösung abtransportiert werden. Der Unterschied zwischen den Diagrammen mit und ohne Rührung ist dann nur noch klein.

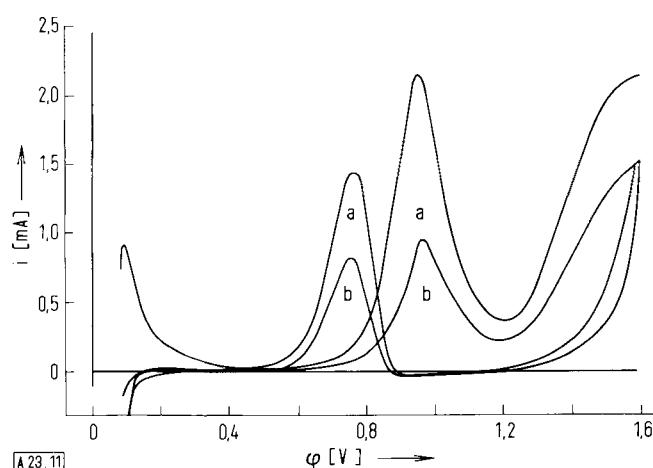


Abb. 11. Strom-Potential-Diagramm an glattem Platin in  $1\text{N} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M} \text{CH}_3\text{OH}$  aufgenommen a) an einer rotierenden Elektrode (75 Hz); b) ohne Rotation;  $100\text{ mV/s}$ .  $\varphi$  = Potential,  $i$  = Stromstärke.

### 3. Rotierende Elektroden

#### 3.1. Meßprinzip

Das Problem bei Untersuchungen der Elektrodenkinetik liegt häufig in der Ausschaltung der Transportphänomene. Levich<sup>[8]</sup> schlug deshalb 1942 eine rotierende Scheibe als Meßelektrode vor. In der Praxis verwendet man einen in der Elektrolytlösung rotierenden Zylinder, an dessen plangeschliffener Stirnfläche eine oder mehrere Elektroden – in Abb. 12 eine zentrisch angeordnete Scheibe – eingelassen sind. Bei der Rotation wird

die Lösung längs der Rotationsachse angesaugt und an der Stirnfläche des Zylinders radial weggeschleudert, wie es Abb. 13 veranschaulicht. Dadurch stellt sich an der rotierenden Elektrode eine über die ganze Zylinderstirnfläche konstante

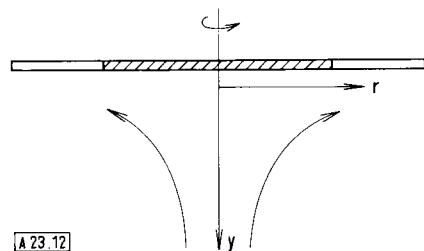


Abb. 12. Strömung an der Stirnfläche eines rotierenden Zylinders mit eingesetzter Scheibenelektrode (schräffiert);  $y$  = Rotationsachse,  $r$  = Radius.

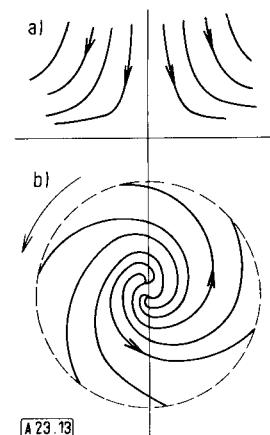


Abb. 13. Stromlinien an der Stirnfläche eines rotierenden Zylinders; a) Schnitt, b) Aufsicht.

Prandtlsche Strömungsgrenzschicht  $\delta_{Pr}$  ein und damit nach der Gleichung

$$\delta_N = \left( \frac{D}{v} \right)^{1/3} \delta_{Pr}$$

auch ein vom Radius der Elektrode unabhängiges Konzentrationsprofil ( $\delta_N$  = Nernstsche Diffusionsschicht,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $v$  = kinematische Zähigkeit). Wegen

$$j = zFD \frac{c^0}{\delta_N}$$

erhält man somit eine über die Scheibenelektrode homogene Stromdichte  $j$  ( $z$  = Ladungszahl,  $F$  = Faraday-Konstante,  $c^0$  = Konzentration).

Bei reinem Stofftransport bildet sich ein Diffusionsgrenzstrom  $j_{gr}$  aus, dessen Größe von der Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$  der Elektrode abhängt. Nach Levich<sup>[9]</sup> sowie Gregory und Riddiford<sup>[10]</sup> gilt in diesem Fall die Gleichung

$$j_{gr} = \frac{zFD^{2/3}v^{-1/6}c^0}{1.6126 + \left( \frac{D}{v} \right)^{0.36} \cdot 0.5704} \omega^{1/2} \quad (1)$$

Abb. 14 zeigt einen Schnitt der verwendeten Apparatur mit Meßzelle<sup>[11]</sup>. Der mit dem Zylinder verbundene Motor erlaubt

Umdrehungsgeschwindigkeiten zwischen einigen Hz und einigen 100 Hz. Die Rotationsgeschwindigkeit wird über einen Lichtstrahl mit Lochscheibe registriert und ist auf 0.1 Hz genau einstellbar.

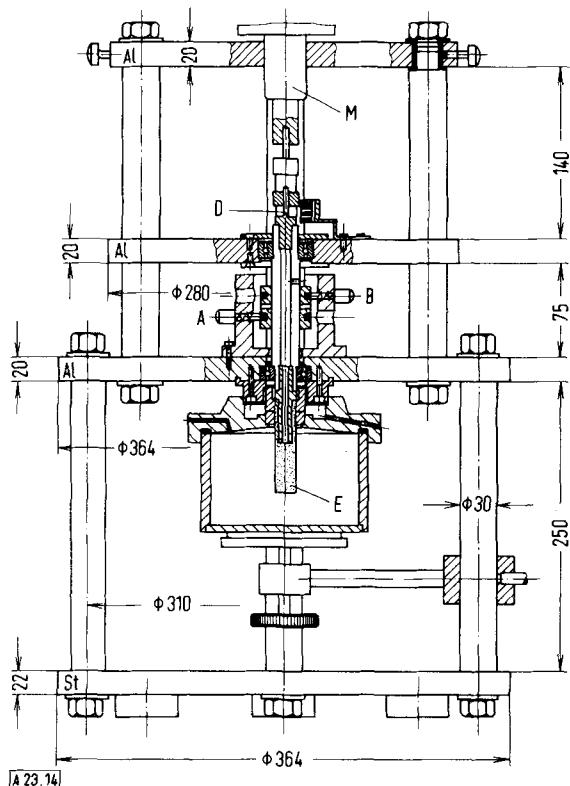


Abb. 14. Meßapparatur mit rotierender Elektrode im Schnitt. A, B Stromkollektoren für Scheiben- oder Ringlektrode, D Drehzahlmesser, E Elektrode, M Motor, AL Aluminiumscheiben, St Stahlplatte.

### 3.2. Anwendungsmöglichkeiten der rotierenden Scheiben-elektrode

#### 3.2.1. Präzisionsbestimmung von Diffusionskoeffizienten

Wird die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion ausschließlich durch den Stofftransport bestimmt – der Entladungsschritt ist beliebig schnell –, dann bildet sich an der Elektrode ein Diffusionsgrenzstrom aus, der nach Gl. (1) proportional zu  $\sqrt{\omega}$  anwächst. Durch die Auftragung von  $j \sim \sqrt{\omega}$  ist somit nach Gl. (1) bei vorgegebener Konzentration  $c^0$  der Diffusionskoeffizient  $D$  oder bei bekanntem Diffusionskoeffizienten der Konzentration  $c^0$  bestimmbar.

*Gostiaš-Mihelčić, Vielstich und Heindrichs<sup>[1,2]</sup>* haben diese Methode zur Präzisionsbestimmung des Spurendiffusionskoeffizienten des Protons in KCl angewandt. Dabei geht nicht die Diffusion des Protons ein, sondern die Geschwindigkeit des Ladungstransports protonenhaltiger Lösungen (Sprungmechanismus über Wasserstoffbrückenbindung). Abb. 15 zeigt die gemessenen Diffusionsgrenzströme für mehrere Umdrehungsgeschwindigkeiten zwischen 31 und 183 Hz an einer glatten Platinplatte als Elektrode. Die Auftragung  $j_{gr} \sim \sqrt{\omega}$  liefert aus der Steigung der Geraden den scheinbaren Diffusionskoeffizienten des Protons mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.3\%$ . Für 25°C ergab sich  $D_{H^+} = 74.6 \cdot 10^{-6} \pm 0.3\%$ . Die Genauigkeit der Meßmethode ist demnach um einen Faktor 5–10 besser als bei den herkömmlichen Verfahren (Polarographie, Diffusion nach Cottrell).

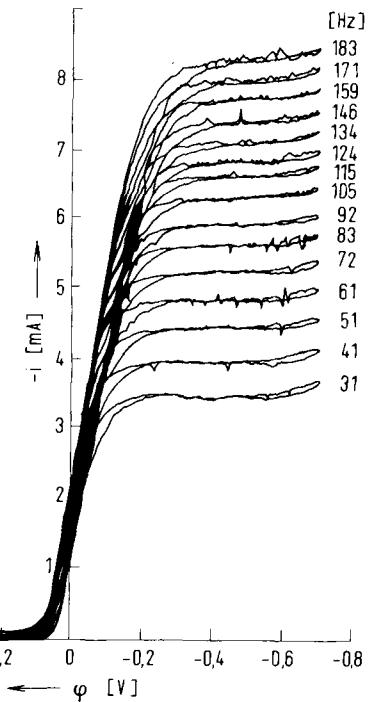


Abb. 15. Strom-Potential-Kurven (Diffusionsgrenzströme) an einer rotierenden Platin-Elektrode als Funktion der Umdrehungsgeschwindigkeit in 1 M KCl +  $3 \cdot 10^{-3}$  M HCl.  $\varphi$  = Potential,  $i$  = Strom.

#### 3.2.2. Bestimmung der charakteristischen Daten einer Durchtrittsreaktion

Bevor die Strom-Potential-Kurve in den allein vom Stofftransport bestimmten Grenzstrom übergeht, sind sowohl konvektive Diffusion als auch Entladung geschwindigkeitsbestimmend für den Reaktionsablauf. Mißt man in diesem Potentialbereich den Strom als Funktion der Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$ , so erhält man Aussagen über die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion, wenn man den Einfluß des Stofftransports durch Extrapolation auf  $\omega \rightarrow \infty$  eliminiert. *Jahn und Vielstich<sup>[1,3]</sup>* haben für diesen Fall folgende Gleichung abgeleitet:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_D} + \frac{1}{j_D} K \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (2)$$

Hierin ist  $j_D$  der zu einer vorgegebenen Überspannung  $\eta$  gehörige reine Durchtrittsstrom. Aus der Auftragung von  $1/j$  gegen  $1/\sqrt{\omega}$  für ein festes  $\eta$  (Abb. 16) kann man  $j_D$  aus dem Achsenabschnitt bestimmen. Eine Reihe von Wertepaaren ( $j_D, \eta$ ) liefert dann die reine Durchtrittsstrom-Potential-Kurve, aus der der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  und die Austauschstromdichte  $j_0$  abgeleitet werden können.

*Jahn und Vielstich<sup>[1,3]</sup>* haben diese Methode am System  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{HClO}_4$  getestet. Die gute Lage der Meßpunkte auf den verbindenden Geraden in Abb. 16 ist ein Maß für die Genauigkeit der Methode. Als Standard-Austauschstromdichte ermittelten sie für das angegebene System  $0.23 \text{ A/cm}^2$ ; der Durchtrittsfaktor war 0.63.

#### 3.2.3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten einer vorgelegerten chemischen Reaktion

Anhand von Gl. (1) wurde erläutert, daß bei reinem Stofftransport der Diffusionsgrenzstrom an der rotierenden Elektrode proportional zu  $\sqrt{\omega}$  anwächst. Ist jedoch der elektrochemi-

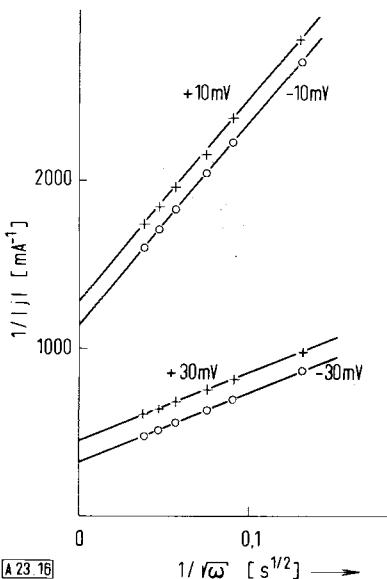


Abb. 16. Auftragung  $1/|j|$  gegen  $1/r\omega$  zur Bestimmung der Durchtrittsstromdichte  $j_0$  (Parameter ist die Überspannung  $\eta$ ) für das System  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}^{2+}$  /  $10^{-2}$  M  $\text{Fe}^{3+}$  in 1 M  $\text{HClO}_4$  an glattem Platin.  $\omega$  = Rotationsgeschwindigkeit,  $j$  = Stromdichte.

schen Reaktion ein gehemmter Reaktionsschritt – Adsorption an der Elektrode, chemische Reaktion – vorgelagert, so erhält man für große Drehzahlen Abweichungen vom linearen Verlauf, wie es Abb. 17a andeutet.

Ein typisches Beispiel ist die Wasserstoffentwicklung aus einer schwachen Säure HA, bei der die in der Durchtrittsreaktion abreagierenden Protonen erst durch eine vorgelagerte Dissoziation an der Elektrodenoberfläche gebildet werden:



Aus der Abweichung des Stromes von der ohne Reaktionshemmung gültigen  $1/\sqrt{\omega}$ -Proportionalität kann die Geschwindigkeit der vorgelagerten Reaktion erfasst werden, in obigem Beispiel also die Dissoziationsgeschwindigkeit der schwachen Säure.

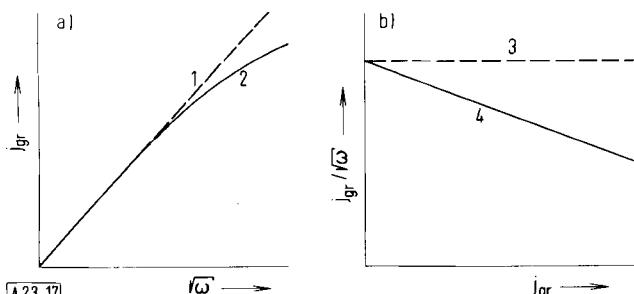


Abb. 17. a) Grenzströme an einer rotierenden Elektrode aufgetragen gegen  $1/\omega$ ; Kurve 1: bei reinem Stofftransport, Kurve 2: Abweichung bei kinetischer Hemmung. b)  $j_{gr}/\sqrt{\omega}$  gegen  $j_{gr}$ ; Kurve 3: bei reinem Stofftransport, Kurve 4: bei kinetischer Hemmung.  $\omega$  = Rotationsgeschwindigkeit,  $j_{gr}$  = Reaktionsgrenzstromdichte.

Nach Koutecki und Levich<sup>[14]</sup> sowie Vielstich und Jahn<sup>[13]</sup> gilt in diesem Fall die Beziehung

$$\frac{j_{gr}}{\sqrt{\omega}} = \frac{j_{gr,diff}}{\sqrt{\omega}} - \frac{D^{1/6} c_{A^-}^{-1/2} j_{gr}}{1.61 \cdot v^{1/6} (k_d/k_r) \sqrt{k_r}} \quad (4)$$

Hierin ist  $j_{gr}$  die gemessene Reaktionsgrenzstromdichte und  $j_{gr,diff}$  die Grenzstromdichte aufgrund des Stofftransports. Trägt man  $j_{gr}/\sqrt{\omega}$  gegen  $j_{gr}$  auf, wie es in Abb. 17b geschehen ist, so erhält man nach Gl. (4) für den reinen Stofftransport eine horizontale Gerade. Im Falle der Reaktionshemmung findet man eine Gerade mit negativer Steigung, aus der nach Gl. (4) die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante  $k_d$  berechnet werden kann. Dabei müssen natürlich  $D$ ,  $v$ ,  $c_{A^-}$  sowie die Gleichgewichtskonstante  $k_d/k_r$  aus thermodynamischen Messungen oder Leitfähigkeitsmessungen bekannt sein.

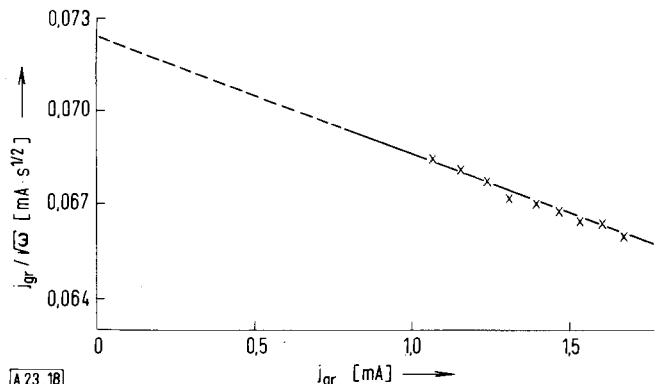


Abb. 18.  $j_{gr}/\sqrt{\omega}$  gegen  $j_{gr}$  aufgetragen für das System Essigsäure/Natriumacetat;  $2.73 \cdot 10^{-3}$  M HAc +  $3 \cdot 10^{-2}$  M NaAc + 1 M KCl, gemessen an einer rotierenden Plattscheiben-Elektrode. pH = 5.66.  $j_{gr}$  = Reaktionsgrenzstromdichte,  $\omega$  = Rotationsgeschwindigkeit.

Gostiša-Mihelčić und Vielstich<sup>[15]</sup> haben diese Meßmethode für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Essigsäure und Ameisensäure benutzt. Abb. 18 zeigt die Abhängigkeit  $j_{gr}/\sqrt{\omega}$  gegen  $j_{gr}$  für das System Essigsäure/Natriumacetat, gemessen an einer glatten Plattscheiben-Elektrode. Aus der Neigung der Geraden folgt als Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante  $k_d = 5.4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate läßt sich darüber hinaus der Diffusionskoeffizient der Essigsäure entnehmen,  $D = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Für Ameisensäure wurde in einem analogen Versuch als Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante  $k_d = 4.9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  gefunden. Wegen der größeren Geschwindigkeit der Ameisensäuredissociation war diese Konstante nur zugänglich durch Anwendung von Umdrehungsgeschwindigkeiten von einigen 100 Hz.

### 3.2.4. Trennung von kinetischen und transportgehemmten Reaktionen

Laufen im untersuchten Potentialbereich zwei elektrochemische Reaktionen gleichzeitig ab, so können die Stromanteile voneinander getrennt werden, wenn eine der Reaktionen transportgehemmt ist, die Geschwindigkeit der anderen jedoch durch die Kinetik bestimmt wird.

Nach Gl. (1) entspricht einer Änderung  $\Delta\omega^{1/2}$  der Umdrehungsgeschwindigkeit einer rotierenden Elektrode ein Stromsignal  $\Delta i$ , das ausschließlich vom transportgehemmten Anteil des Stromes bestimmt wird. Miller<sup>[16]</sup> hat deshalb vorgeschlagen, einem festen Wert  $\omega_0^{1/2}$  eine periodische Änderung  $\Delta\omega^{1/2}$  (z. B. sinusförmig oder rechteckförmig) zu überlagern, die so langsam erfolgt, daß die Voraussetzung für Gl. (1), nämlich die Einstellung des stationären Strömungszustandes, nicht verletzt wird. In diesem Fall gilt

$$\frac{\Delta i}{\Delta\omega^{1/2}} = \frac{i_{\text{transp.}}}{\omega_0^{1/2}}$$

Bei vorgegebenem  $\omega_0^{1/2}$  und  $\Delta\omega^{1/2}$  und gemessenem  $\Delta i$  kann der reine Stofftransportanteil  $i_{\text{transp.}}$  berechnet und mit dem modulationsfrei gemessenen Strom  $i$  verglichen werden.

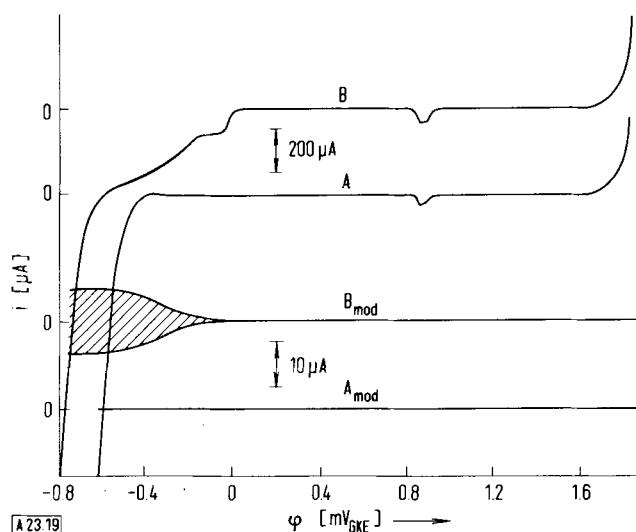


Abb. 19. Kathodische Strom-Potential-Diagramme an Gold bei 26.6 Hz. Potentialdurchlaufgeschwindigkeit 5 mV/s (nach [16]). a) in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $a_{\text{mod}}$ ) wie a mit überlagerter sinusförmiger Frequenzmodulation; b) in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ M CuSO}_4$ ;  $b_{\text{mod}}$ ) wie b mit überlagerter Frequenzmodulation.  $\varphi$  = Potential,  $i$  = Strom.

Abb. 19 zeigt als Beispiel die Überlagerung einer durch konvektive Diffusion gehemmten Kupferabscheidung und der speziell an Goldelektroden kinetisch ghemachten Wasserstoffentwicklung. In Kurve  $b_{\text{mod}}$  erkennt man die Aufspaltung des Stromsignals um  $\Delta i$  im Falle der Kupferabscheidung. Bei der reinen Wasserstoffentwicklung – Kurve  $a_{\text{mod}}$  – beobachtet man kein der Frequenzmodulation entsprechendes  $\Delta i$ .

### 3.3. Die rotierende Doppellektrode und ihre Anwendungsmöglichkeiten

Die Möglichkeiten eines rotierenden Systems lassen sich erheblich erweitern, wenn man statt nur einer Elektrode mehrere konzentrisch angeordnete Elektroden (Scheibe-Ring, Ring-Ring) benutzt. Dann wird eine an der inneren Elektrode gebildete Substanz durch die radiale Strömung zur äußeren Elektrode transportiert und kann dort nochmals elektrochemisch umgesetzt werden. Die Anordnung ist um so empfindlicher, je schmäler die Elektroden und je dünner die Isolierschicht zwischen den Elektroden ist. So lassen sich beispielsweise mit einer Doppelring-Elektrode von 10 mm Durchmesser, 1 mm Elektrodenbreite und 0.1 mm Elektrodenabstand bei 400 Hz noch Zwischenprodukte mit einer Lebensdauer von  $10^{-5} \text{ s}$  erfassen.

Mit dieser Methode konnten Hamann und Vielstich<sup>[17]</sup> zeigen, daß bei der anodischen Oxidation von Kohlenoxid zu Carbonat im alkalischen Elektrolyten als Zwischenprodukt Formiat entsteht. Der Nachweis mit einer Doppellektrode war insofern nicht ohne weiteres möglich, da CO und Formiat an den meisten Elektroden im gleichen Potentialbereich umgesetzt werden und die Formiatoxidation durch Kohlenoxid blockiert wird. Erst durch die Verwendung von einem äußeren Elektrodenring aus Palladium, einem für Formiat weitgehend selektiven Elektrokatalysator, war Formiat als Zwischenprodukt bei der CO-Oxidation nachweisbar.

Aus dem vorher Gesagten ist ersichtlich, daß sich die Doppellektrode vor allem zum Studium von kurzlebigen Zwischenprodukten eignet. Ferner kann man aber mit einer derartigen Meßanordnung auch homogene chemische Reaktionen erfassen, die zwischen zwei elektrochemischen Schritten eingelagert sind. Reduziert man beispielsweise an der inneren Elektrode  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$ , so kann an der äußeren Elektrode das  $\text{Fe}^{2+}$  bei entsprechend positiv gewähltem Potential wieder oxidiert werden. Das Verhältnis von Reduktionsstrom zu Oxidationsstrom wird als Übertragungsverhältnis  $N$  bezeichnet. Es gibt an, wieviel Prozent des an der inneren Elektrode gebildeten Stoffes zur äußeren Elektrode gelangen.  $N$  ist nur abhängig von der gewählten Elektrodengeometrie<sup>[18]</sup>.

Gibt man dem Elektrolyten ein Oxidationsmittel zu, z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , so wird ein Teil des an der inneren Elektrode gebildeten  $\text{Fe}^{2+}$  in einer homogenen chemischen Reaktion durch das  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert und geht für den Nachweis an der äußeren Elektrode verloren. Das Übertragungsverhältnis wird folglich kleiner, und zwar um so mehr, je länger die Verweilzeit des  $\text{Fe}^{2+}$  zwischen den beiden Elektroden ist. Man erhält somit ein von der Rotationsgeschwindigkeit abhängiges Übertragungsverhältnis. Aus dem Verlauf von  $N$  mit  $\omega$  bei vorgegebener  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ist die Geschwindigkeitskonstante der homogenen chemischen Reaktion berechenbar<sup>[19]</sup>.

## 4. Wechselstrompolarographie

In der bereits vor 30 Jahren entwickelten gewöhnlichen Wechselstrompolarographie wird die Impedanz einer elektrochemischen Zelle unter polarographischen Bedingungen gemessen, indem der linear mit der Zeit ansteigenden Gleichspannung (Sägezahn) eine sinusförmige Wechselspannung kleiner Amplitude (< 10 mV) überlagert wird. Man erhält ein Wechselstromsignal als Funktion des linear anwachsenden Elektrodenpotentials, das in erster Näherung der ersten Ableitung der normalen polarographischen Welle entspricht (Abb. 20), d. h. das Potential des Strommaximums stimmt mit dem Halbstufenpotential des Gleichstrompolarogramms überein. Tatsächlich handelt es sich jedoch nicht um eine einfache Ableitung der Gleichstromkurve, was sich unter anderem daran zeigt, daß die Unregelmäßigkeiten des Polarogramms (Tropfenzacken, Maxima) nicht mit differenziert werden.

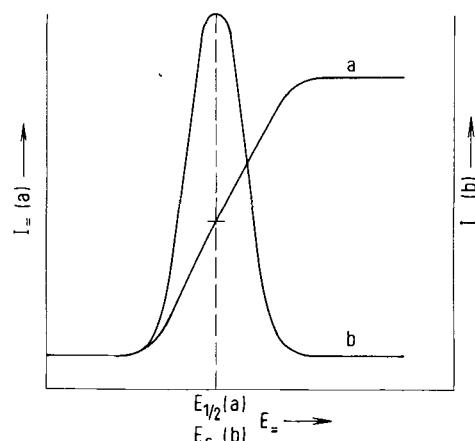


Abb. 20. Schematische Darstellung a) einer polarographischen Gleichstromstufe und b) der entsprechenden Wechselstromspitze.  $E$  = Gleichstrompotential,  $I_0$  bzw.  $I_\sim$  = Gleich- bzw. Wechselstrom;  $E_{1/2}$  = Halbstufenpotential,  $E_s$  = Potential beim Strommaximum.

Theoretische Überlegungen von Bauer et al.<sup>[20]</sup> sowie von Breyer und Bauer<sup>[21]</sup> zeigten, daß die beobachtete Wechselstromamplitude und die entsprechenden reellen und imaginären Impedanzkomponenten von den Geschwindigkeitskonstanten und Durchtrittsfaktoren der Reaktionsschritte abhängen. Eine Analyse des Wechselstrompolarogramms sollte also Aussagen über die Kinetik der Elektrodenreaktion liefern.

Die Genauigkeit der Meßmethode ist jedoch durch den ohmschen Widerstand der Zelle sowie durch den kapazitiven Widerstand der Doppelschicht begrenzt. Den ohmschen Spannungsabfall kann man durch Einführen einer in der konventionellen Polarographie sonst unüblichen Bezugselektrode (vgl. die Dreieckspannungsmethode) weitgehend eliminieren. Der kapazitive Impedanzanteil kann aber nur durch Wahl einer kleinen Wechselspannungsfrequenz herabgedrückt werden. In jedem Fall ist die kapazitive Impedanz bei der Wechselstrompolarographie größer als bei der Gleichstrompolarographie, so daß die Empfindlichkeit bei der Wechselstrommethode schlechter ist. Deshalb hat sich die gewöhnliche Wechselstrompolarographie für kinetische Untersuchungen nie richtig durchsetzen können.

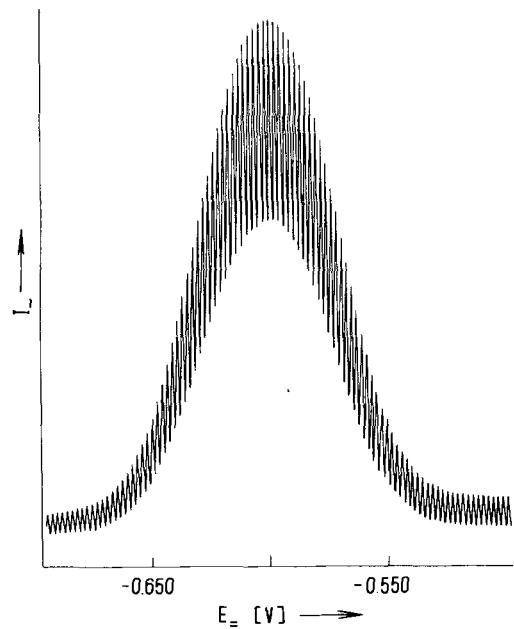


Abb. 21. Wechselstrompolarogramm in  $1 \text{ M} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{Cd}^{2+}$  (nach [24]). Wechselspannungsamplitude 5 mV, Frequenz 320 Hz, Potentialdurchlaufgeschwindigkeit 25 mV/min.  $E_0$  = Gleichstrompotential,  $I_~$  = Wechselstrom.

Seit Beginn der sechziger Jahre wurde eine neue wechselstrompolarographische Meßmethode entwickelt, bei welcher statt der Grundkurve (Abb. 21) mit Hilfe eines Frequenzfilters die erste (oder eine höhere) Oberwelle gemessen wird<sup>[22]</sup>. Der kapazitive Strom der Doppelschichtumladung ist weitgehend oberwellenfrei, so daß bei dieser Art der Messung die kapazitive Impedanz bedeutend kleiner als bei der gewöhnlichen Wechselstrompolarographie ist.

Als erste Oberwelle eines Wechselstrompolarogramms erhält man im allgemeinen zwei Strommaxima (Abb. 22a), die bei phasenselektiver Messung qualitativ das Aussehen der 2. Ableitung des Gleichstrompolarogramms besitzen (Abb. 22b). Das Prinzip des phasenselektiven Detektors beruht in einem vektoriellen Vergleich der Meßspannung mit einer Steuerspannung

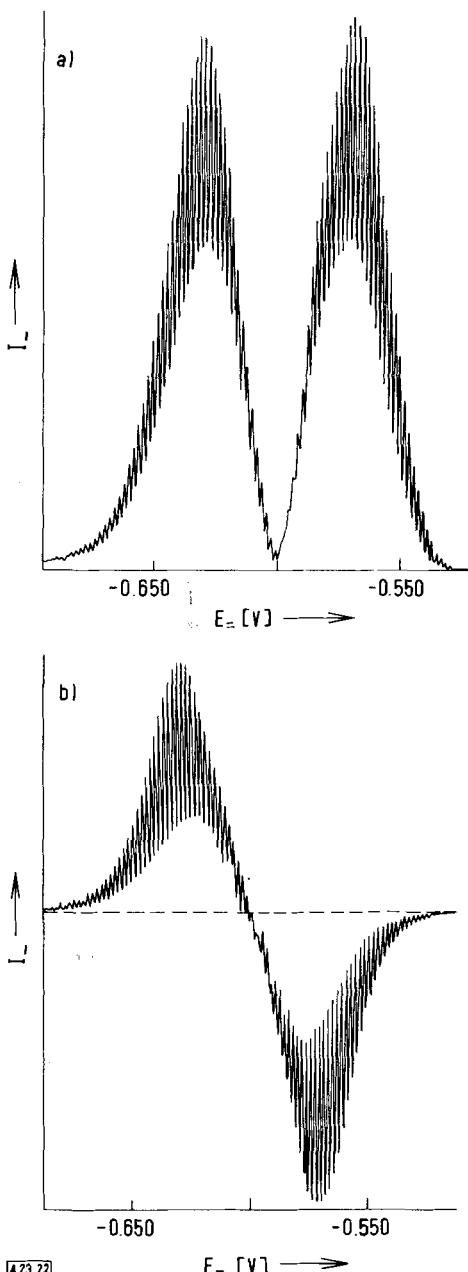
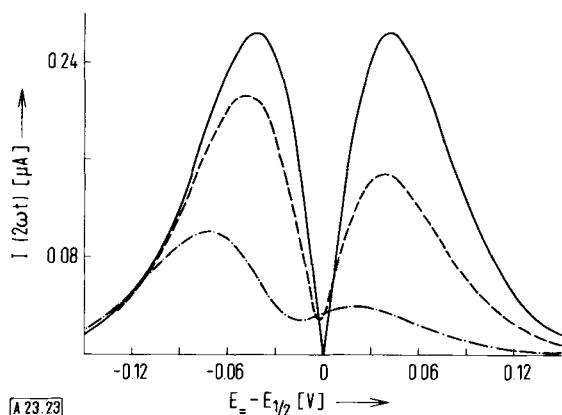


Abb. 22. Erste Oberwelle eines Wechselstrompolarogramms in  $1 \text{ M} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{Cd}^{2+}$  (nach [24]). Amplitude 5 mV, Frequenz 80 Hz, Potentialdurchlaufgeschwindigkeit 25 mV/min; a) „Konventionelle“ Oberwelle eines Wechselstrompolarogramms, b) phasenselektiv aufgenommene Oberwelle.  $E_0$  = Gleichstrompotential,  $I_~$  = Wechselstrom.

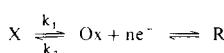
von gleicher Frequenz. Als Detektor kann z. B. ein phasenabhängiger Gleichrichter<sup>[23]</sup> benutzt werden, der nur diejenige Komponente der Meßspannung durchläßt, die mit der Steuerspannung in Phase ist. Mit einer solchen Anordnung kann man also unmittelbar die Real- und Imaginärkomponente einer Wechselspannung messen und daraus die Impedanzkomponenten bestimmen. Die phasenselektive Messung liefert somit zusätzliche Aussagen über die Art der gemessenen (ohmschen oder frequenzabhängigen) Widerstandskomponenten, so daß auch in der ersten Oberwelle noch vorhandener Doppelschichtkapazitätsanteil eliminiert werden kann.

Die Form der ersten Oberwelle eines Wechselstrompolarogramms ist sehr empfindlich von der Kinetik des Ladungsdurchtritts und der chemischen Teilreaktionen abhängig. Abb.



A23.23

Abb. 23. Berechnete erste Oberwelle eines Wechselstrompolarogramms (nach [24]) für das System



(—):  $K = k_1/k_2 = \infty$ , (---):  $K = 1, k_1 = 1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ , (....):  $K = 0.1, k_1 = 1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ .  $E_± - E_{1/2}$  = Differenz zwischen Gleichstrompotential und Halbstufenpotential,  $I(2\omega t)$  = Wechselstrom.

23 zeigt dies für den Fall, daß eine vorgelagerte chemische Reaktion die Gestalt der ersten Oberwelle beeinflußt<sup>[24]</sup>.

## 5. Optische Methoden

### 5.1. Absorptionsspektroskopie

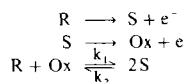
Optische Methoden gehören zu den vielversprechendsten in-situ-Techniken (Messung an der Elektrodenoberfläche während der elektrochemischen Reaktion) für das Studium der elektrochemischen Doppelschicht sowie der Bildung und des Verbrauchs von Reaktanten, Zwischenprodukten und Produkten an oder in der Nähe der Elektrodenoberfläche. Bei der Absorptionsspektroskopie lässt man sichtbares Licht oder UV-Licht durch eine transparente Elektrode in den Elektrolytraum fallen und stellt fest, wieviel Licht absorbiert wird. Die Lichtabsorption ist proportional zur Konzentration des absorbierenden Stoffes im Elektrolyten. Deshalb ist es möglich, durch Variation der Elektrolytschichtdicke die Konzentrationsänderung des absorbierenden Stoffes als Funktion des Abstandes von der Elektrode zu ermitteln. Somit sind auch homogene chemische Reaktionen, die der Elektrodenreaktion vor- oder nachgelagert sind und in einem Abstand von der Elektrode ablaufen, der direkten Beobachtung zugänglich.

Aus der zeitlichen Änderung der Absorption während einer Elektrodenreaktion sind Rückschlüsse auf die Elektrodenkinetik möglich. Im einfachen Fall einer elektrochemischen Reaktion  $R \rightarrow \text{Ox} + ne^-$ , in der die zunächst nicht im Elektrolyten vorhandene lichtabsorbierende Spezies Ox gebildet wird, kann die Absorption M für den Fall, daß die Reaktion diffusionsgehemmt ist, berechnet werden<sup>[25]</sup>:

$$M = \mu_0 \int_{x=0}^{x=x} [c_{0x}(x)] dx = 2\mu_0 c_R^0 \left( \frac{D_R t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Hierin ist  $\mu_0$  die molare Absorption durch den Stoff Ox,  $x$  der Abstand von der Elektrode,  $c_R^0$  die vorgegebene Konzentration des Stoffes R und  $D_R$  die Diffusionskonstante von

R. Gl. (5) sagt aus, daß bei einer diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion die Absorption proportional zu  $\sqrt{t}$  anwächst. Sind jedoch chemische Reaktionen mit dem Entladungsschritt gekoppelt, so erhält man Abweichungen von der  $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit der Gl. (5). Aus dieser Abweichung kann die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion bestimmt werden. Strojek und Kuwana<sup>[25]</sup> haben diese Meßmethode bei ihren Untersuchungen der Oxidation des o-Tolidins in wässrigen Lösungen angewendet. Sie konnten zeigen, daß die Oxidation nach dem Schema



über ein Zwischenprodukt S und eine nachgelagerte Synproportionierung abläuft. Für diese nachgelagerte chemische Reaktion konnten Strojek und Kuwana mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie die Geschwindigkeitskonstanten mit einer Genauigkeit von ca. 10 % bestimmen.

### 5.2. Reflexionsspektroskopie

Bei der Reflexionsspektroskopie kennt man zwei prinzipiell verschiedene Methoden. Im ersten Fall lässt man den Lichtstrahl im Innern einer planparallel geschliffenen transparenten Elektrode mehrmals (um die Empfindlichkeit zu erhöhen) reflektieren, wie es Abb. 24 andeutet. Ist der Einfallswinkel des Lichtes größer als der kritische Winkel, so wird das Licht total reflektiert, vorausgesetzt, daß keine Stoffe an der Elektrodenoberfläche adsorbiert sind, die den Strahlengang beeinflussen. Theoretische Überlegungen und praktische Versuche haben gezeigt, daß auch bei Totalreflexion der reflektierte Strahl den Bruchteil einer Wellenlänge in die Lösung eindringt. Folglich ist der Reflexionskoeffizient abhängig von der Art der an der Elektrode adsorbierten Stoffe.

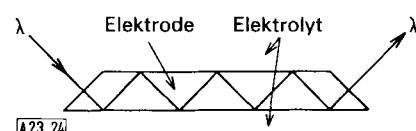


Abb. 24. Strahlengang bei der Reflexionsspektroskopie im Innern einer Elektrode.

Die Meßmethode wurde bereits mehrfach angewendet, sowohl mit sichtbarem Licht<sup>[26, 27]</sup> als auch mit IR-Licht<sup>[28]</sup>. IR-Licht scheint sich vor allem für Untersuchungen des Oberflächenzustandes von Halbleiterelektroden zu eignen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode bei elektrochemischen Untersuchungen ist einerseits, daß außer dem zu untersuchenden Stoff keine anderen Spezies (Lösungsmittel, Leitelektrolyt) in der Lösung vorhanden sind, die den Strahlengang beeinflussen, und andererseits, daß die Absorption durch die adsorbierten Moleküle genügend groß ist. Die letzte Bedingung beschränkt die Methode auf Untersuchungen größerer organischer Moleküle; bei kleineren Molekülen reicht die Empfindlichkeit für quantitative Messungen nicht aus<sup>[29]</sup>.

Die zweite Methode der Reflexionsspektroskopie wird häufiger angewendet. Hierbei lässt man den Lichtstrahl zwischen zwei oder mehreren planparallel angeordneten Elektroden im In-

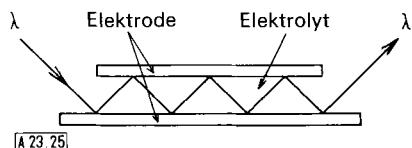


Abb. 25. Strahlengang bei der Reflexionsspektroskopie zwischen zwei Elektroden.

nern der Lösung mehrfach reflektieren, wie es Abb. 25 andeutet. Plieth<sup>[30]</sup> hat die Theorie und die Möglichkeiten dieser Methode kürzlich beschrieben.

Takamura et al.<sup>[31]</sup> untersuchten mit einer solchen Reflexionszelle die Oxidbildung und die Adsorption von Fremdmetall-Ionen an Goldelektroden. Sie benutzten sichtbares Licht und eine Elektrodenanordnung, die 10–15 Reflexionen erlaubte. Aus der Abhängigkeit der Reflexion von der Wellenlänge und vom Elektrodenpotential konnten sie schließen, daß die Änderung der Reflektivität von Effekten des elektrischen Feldes in der Doppelschicht, von der Konzentration und der Photoaktivität der adsorbierten Stoffe und von der Struktur der Metalloberfläche abhängt.

Die Methode erscheint damit sehr gut geeignet für in-situ-Untersuchungen von an Elektroden adsorbierten Stoffen mit sichtbarem Licht und UV-Licht (IR-Licht wird von Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln stark absorbiert und scheidet damit aus). Wenn die Wellenlängenabhängigkeit des adsorbierten Stoffes gemessen werden kann, sind oft Auskünfte über die Art der spezifischen Adsorption zu erhalten (z. B. d-Orbital-Wechselwirkungen).

### 5.3. Ellipsometrie

Für die Ellipsometrie verwendet man nur eine Elektrode, die mit polarisiertem Licht bestrahlt wird. Aus der Änderung von Phase und Amplitude des polarisierten Lichtes kann neben allgemeinen Aussagen über die Adsorption an der Elektrodenoberfläche insbesondere die Dicke einer Oberflächenschicht bestimmt werden.

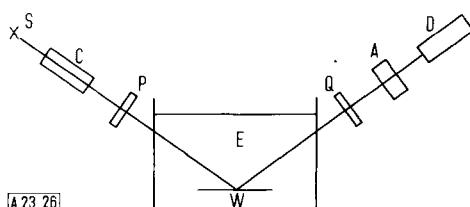


Abb. 26. Prinzipieller Aufbau einer Apparatur für die Ellipsometrie. S Lichtquelle, C Kollimator, P Polarisator, Q  $\lambda/4$ -Plättchen, A Analysator, D Detektor, W Elektrode, E Elektrolyt.

Abb. 26 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Meßapparatur für die Ellipsometrie. Geht man z. B. von einer ebenen homogenen Metalloberfläche aus und erzeugt auf dieser Elektrode durch ein geeignetes Potential elektrochemisch eine Oxidbelegung, so beeinflußt der dadurch veränderte Brechungsindex der Oberflächenschicht die Polarisation der einfallenden Lichtwelle sehr empfindlich. Diese Polarisationsänderung kann nachgewiesen werden, indem man das Analytorsystem ( $\lambda/4$ -Plättchen und Analysator) für die reine Metallelektrode auf vollständige Extinktion (oder minimalen Lichtdurchgang) ein-

stellt und bei der oxidbedeckten Elektrode die Menge des durchgehenden Lichtes mit einem Photomultiplier mißt. (Genauere Angaben siehe z. B. <sup>[32]</sup>.)

Die ellipsometrische Methode wurde z. B. für Untersuchungen der Oxidbildung an Platin<sup>[33]</sup> und der Passivierung von Nickel<sup>[34]</sup> und Eisen<sup>[35]</sup> angewendet. Im Beispiel der Oxidbildung an Platin beginnt die Sauerstoffbelegung der Elektrode mit einer mittleren Dicke von 0.2 Å bei 0.98 V gegen die Normalwasserstoffelektrode. Die Dicke der Oxidschicht nimmt linear mit dem Potential zu und hat bei ca. 1.6 V, dem Potential der beginnenden Sauerstoffentwicklung, 6 Å erreicht. Die mittlere Schichtdicke von 0.2 Å wird als teilweise ausgebildete Monoschicht interpretiert.

Die bisherigen Studien der Doppelschicht mit der ellipsometrischen Methode wurden nur bei einer Wellenlänge durchgeführt und liefern folglich nur wenig spezifische Information über die Natur der Adsorbatschicht. Messungen über einen weiten Wellenlängenbereich sollten Aussagen über die bei der Bildung von Monoschichten an Elektrodenflächen wirksamen Wechselwirkungen (Art der Bindung) liefern.

Allen bisher beschriebenen optischen Methoden ist gemeinsam, daß mit ihrer Hilfe nur die Existenz eines Adsorbats nachgewiesen werden kann und daß seine Schichtdicke und die Kinetik der Adsorption meßbar sind. Die Identifizierung eines unbekannten Adsorbats ist mit diesen Methoden nicht möglich.

### 5.4. Photoelektrochemie und Elektrolumineszenz

Die Photoelektrochemie geht auf den 1839 gefundenen Becquerel-Effekt zurück. *Becquerel* bemerkte einen Stromfluß zwischen zwei ungleich belichteten Platinelektroden im sauren Elektrolyten. Offensichtlich bildet sich durch die verschieden starke Belichtung der Elektroden eine Potentialdifferenz aus, die den Stromfluß hervorruft. Es ist deshalb naheliegend, einer Elektrode ein „Photopotential“ zuzuschreiben, das einfach definiert ist als das Potential der belichteten Elektrode bezogen auf das Potential der unbelichteten Elektrode:

$$\varphi^* = \varphi_L - \varphi_D$$

$\varphi^*$  ist das Photopotential,  $\varphi_L$  das Potential der belichteten und  $\varphi_D$  das Potential der unbelichteten Elektrode. Die Potentialänderung der Elektrode kann auf einer Reihe von primären und sekundären Effekten beruhen:

Primäre Effekte: 1. Erzeugung von angeregten Molekülen durch Lichtabsorption, 2. Photodissoziation als Folge von Lichtabsorption, 3. Lichtabsorption des Metalls, Nichtmetalls oder Halbleiters; dadurch hervorgerufen Photoionisation, Photoemission oder Änderung der Besetzungszahlen von Valenz- und Leitungsband.

Sekundäre Effekte: 1. Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, 2. Photochemische Reaktionen, 3. Energie-Übertragungsreaktionen, 4. andere nichtstrahlende Energieabgabe (inelastische Stöße), 5. thermische Effekte (Temperaturerhöhung der belichteten Elektrode).

Diese Aufstellung zeigt, daß es die Photoelektrochemie erlaubt, eine Vielzahl von Effekten durch Messung des Photopotentials oder des Photostromes als Funktion der Lichteinstrahlung zu untersuchen. Insbesondere scheint die Methode vielverspre-

chend zu sein für das Studium angeregter Moleküle und Radikale bei organischen Elektrodenreaktionen sowie für Untersuchungen der Oxidbelegung fester Elektroden (Diskussion siehe [36]).

Wird bei einem elektrochemischen Prozeß ein Molekül oder Radikal in einem angeregten Zustand gebildet, so kann es unter Lichtemission in den Grundzustand übergehen. Dieser Elektrolumineszenz genannte Effekt tritt besonders bei aromatischen Kohlenwasserstoffen auf<sup>[36]</sup>. Er erlaubt unter Umständen die Identifizierung eines Zwischenprodukts und ist damit eine wesentliche Bereicherung der Untersuchungsmethoden zur Aufschlüsselung von Reaktionsmechanismen.

## 6. ESR-Spektroskopie

Das Meßprinzip der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie beruht auf der Tatsache, daß Radikale nicht abgesättigte Elektronenspins besitzen und demzufolge paramagnetisch sind. In einem homogenen Magnetfeld hat der Elektronenspin zwei Einstellungsmöglichkeiten (parallel oder antiparallel zum Magnetfeld), deren Energien sich geringfügig unterscheiden. Die Zahl der Radikale im unteren Energiezustand ist etwas größer als im oberen (Boltzmann-Verteilung). Wird dem System Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung (Mikrowellen) gerade der Energiedifferenz der beiden Zustände zugeführt, so gehen Radikale aus dem unteren in das obere Energieniveau über. Dem wirkt jedoch entgegen, daß Radikale aus dem oberen Energieniveau durch Wechselwirkung mit der Umgebung (Spin-Gitter-Wechselwirkung) wieder in den unteren Energiezustand zurückfallen. Demnach kommt es im Resonanzfall (eingestrahlte Energie = Energiedifferenz der Zustände) zu einer fortlaufenden meßbaren Absorption der Mikrowellenstrahlung.

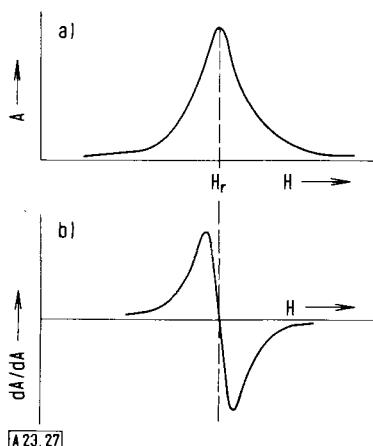


Abb. 27. a) Absorption  $A$  als Funktion der Feldstärke  $H$ ; b) die in der Praxis registrierte erste Ableitung der Absorptionskurve  $dA/dH$  ( $H$ , Resonanzfeldstärke).

Bei den Messungen wird die Stärke des homogenen Magnetfeldes linear variiert und die absorbierte Energie gemessen. Das ergibt eine Absorptionskurve, wie sie Abb. 27a zeigt, mit einem Maximum an der Resonanzstelle. Meist wird jedoch die erste Ableitung registriert (Abb. 27b). Durch Wechselwirkung der Elektronenspins mit den magnetischen Momenten der Atomkerne der Moleküle (Protonen und Stickstoff bei organischen Substanzen;  $^{12}\text{C}$  und  $^{16}\text{O}$  besitzen kein magneti-

sches Moment) kommt es zu Aufspaltungen der Resonanzlinie (Hyperfeinstruktur). Die Zahl der Hyperfeinstrukturlinien kann bei organischen Molekülen beträchtlich sein. Abb. 28 zeigt als Beispiele das ESR-Spektrum des Nitrobenzol-Radikalanions mit 54 Hyperfeinstrukturlinien.

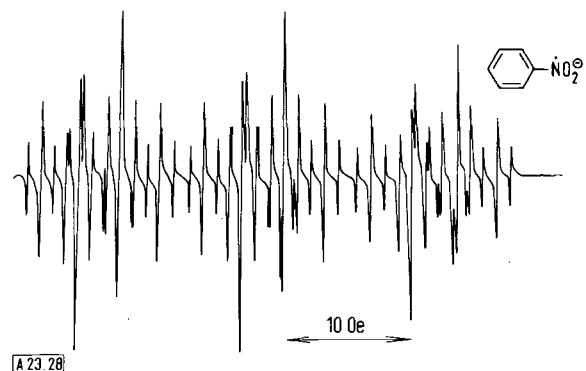


Abb. 28. ESR-Spektrum des Nitrobenzol-Radikalanions in wäßrig-alkalischer Lösung (nach [37]). Die beobachteten 54 Linien entsprechen der Aufspaltung durch den  $^{14}\text{N}$ -Kern, ein Proton (*para*) und zwei Gruppen von je zwei gleichwertigen Protonen (*ortho* und *meta*).

Durch Analyse der Hyperfeinstrukturaufspaltung des ESR-Spektrums hinsichtlich Anzahl, Intensität und Abstand der Linien erhält man Aussagen über Zahl und Art (H oder N) der Atomkerne, die den Elektronenspin beeinflussen. In vielen Fällen kann man hieraus die Molekülstruktur des vorliegenden Radikals ableiten, d.h. das Radikal identifizieren.

Die Mikrowellen werden mit einem Hohlraumresonator eingestrahlt, in dessen Innerem die Radikale entweder eine dünne Kapillare durchströmen (externe Radikalerzeugung, Abb. 29a) oder in einer flachen Küvette direkt erzeugt werden (interne Radikalerzeugung, Abb. 29b). Im ersten Fall ist neben der Identifizierung des Radikalions auch dessen Lebensdauer zugänglich, indem man die Länge der Anströmstrecke verändert. Außerdem kann über eine Verzweigung der Strömungskapillaren eine Reagenslösung zugemischt werden, so daß auch Radikalsequationen untersucht werden können (Abb. 30). Die Methode der internen Radikalerzeugung bietet sich für das Studium kurzlebiger Zwischenprodukte an.

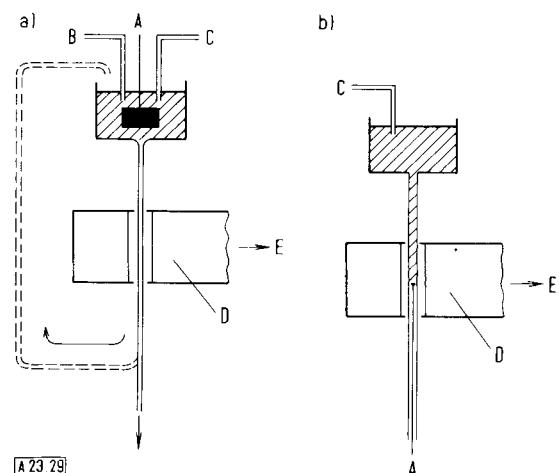
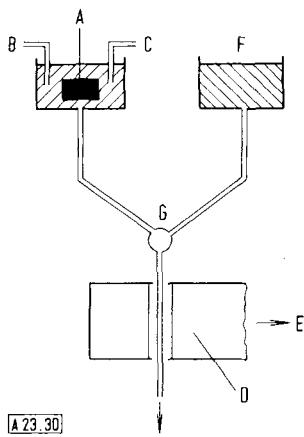


Abb. 29. Schema einer Apparatur für ESR-Messungen (nach [37]) bei a) externer Radikalerzeugung, b) interner Radikalerzeugung. A Arbeitselektrode, B, C Verbindungen zur Bezugs- und Gegenelektrode, D Mikrowellenresonator, E Hohlleiterverbindung: Magnetfeld senkrecht zur Zeichenebene.



A 23.30

Abb. 30. Schema einer Apparatur mit externer Radikalerzeugung und Zumischung einer Reagenslösung vor der ESR-Messung (nach [37]). A bis E wie Abb. 29. F Vorratsgefäß der Reagenslösung, G Mischkammer.

Das für elektrochemische Untersuchungen wichtigste Ergebnis von ESR-Messungen ist der Beweis für das Vorliegen von Radikalen und die Ermittlung ihrer Molekülstruktur. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, absolute oder relative Konzentrationen zu bestimmen, was für die Kinetik von Bedeutung ist. Weitere Aussagen können aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung (Molekülorbital-Energien) und aus der Linienbreite, (Solvatationsprozesse, Ionenpaarbildung) gewonnen werden. Die Methode der ESR-Spektroskopie liefert damit eine Vielzahl von Informationen für elektrochemische Untersuchungen (Beispiele siehe<sup>[37]</sup>).

## 7. Radio-Tracer-Methoden

Neben den bereits beschriebenen Methoden zur Untersuchung der elektrolytischen Doppelschicht und der spezifischen Adsorption von Ionen, Zwischenprodukten usw. auf der Elektrodenoberfläche sind hierfür in den letzten Jahren auch vielfach radioaktiv markierte Substanzen verwendet worden. Die Radio-Tracer-Methode erlangte jedoch erst Bedeutung, seitdem von praktisch allen Elementen radioaktive Isotope, z. B. als Abfallprodukte von Kernreaktoren, zur Verfügung stehen.

Zum Studium der Adsorption organischer Moleküle an Metallelektronen kann man z. B. folgendermaßen vorgehen. Man taucht die Elektrode in einen Elektrolyten, der die zu untersuchenden Moleküle in radioaktiv markierter Form enthält. Sofort nach dem Eintauchen beginnt die Adsorption, und nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichts notwendig ist, hängt z. B. von der Natur des Adsorbats und des Adsorbents, von der Temperatur, von der Elektrolytkonzentration, vom Oberflächenzustand der Metallelektronen und von deren Potential ab. Durch Variation eines Parameters und Konstanthalten der übrigen sind Aussagen über die Art und die Kinetik der Adsorption möglich<sup>[38]</sup>.

Die Radio-Tracer-Methode ist in der organischen Elektrochemie ein wertvolles Hilfsmittel zum Studium von Adsorptionsvorgängen geworden. So untersuchten Hackermann et al.<sup>[39]</sup> die Adsorption von <sup>14</sup>C-markierten organischen Inhibitoren bei der Eisenkorrosion unter stationären Bedingungen. Bockris et al. haben Untersuchungen über die Adsorption von organischen Substanzen (Aldehyden, Benzol, Naphthalin, n-Decyl-

amin) an Platin und teilweise auch an Gold und Nickel veröffentlicht<sup>[40]</sup>. Sie deuteten ihre Meßergebnisse durch ein Modell konkurrierender Adsorption von organischen Substanzen und von Wasser.

## 8. Identifizierung von elektrochemischen Reaktionsprodukten durch Massenspektrometrie

Eine Untersuchung der Kinetik einer Elektrodenreaktion muß notgedrungen solange unvollständig bleiben, bis eine eindeutige Identifizierung von Zwischenprodukten und Produkten gelingt. Die in den vorhergehenden Abschnitten geschilderten Meßmethoden erlauben eine solche Identifizierung nur in Einzelfällen, wenn die gesuchten Stoffe in gelöster Form vorliegen (Doppelringeletroden, Elektrolumineszenz, ESR-Spektroskopie). Vielfach sind die Reaktionsprodukte jedoch an der Elektrode adsorbiert. Ihre Existenz kann mit optischen Methoden nachgewiesen werden, eine Identifizierung gelang bisher noch nicht.

In letzter Zeit wurde daher versucht, adsorbierte Produkte einer Elektrodenreaktion im Massenspektrometer zu analysieren. Bruckenstein<sup>[41]</sup> verwendet dazu eine mikroporöse, mit Teflon hydrophobierte Elektrode. Diese Elektrode ist als Zellwand mit ihrer hydrophoben Seite direkt an den Einlaßteil eines Massenspektrometers angelanscht (Abb. 31). Niedermolekulare, leicht flüchtige Reaktionsprodukte werden durch das Vakuum auf der Massenspektrometerseite aus der Elektrode extrahiert und nach Elektronenstoßionisation der Massenanalyse unterworfen. Wegen der direkten Verbindung von elektrochemischer Zelle und Massenspektrometer können die Produktverteilung als Funktion des Elektrodenpotentials sowie bei konstantem Potential das m/e-Signal als Funktion der Zeit gemessen werden. Dadurch sind detaillierte Aussagen über die Potentialabhängigkeit des Reaktionsmechanismus sowie über die Stärke der Adsorptionsbindung möglich.

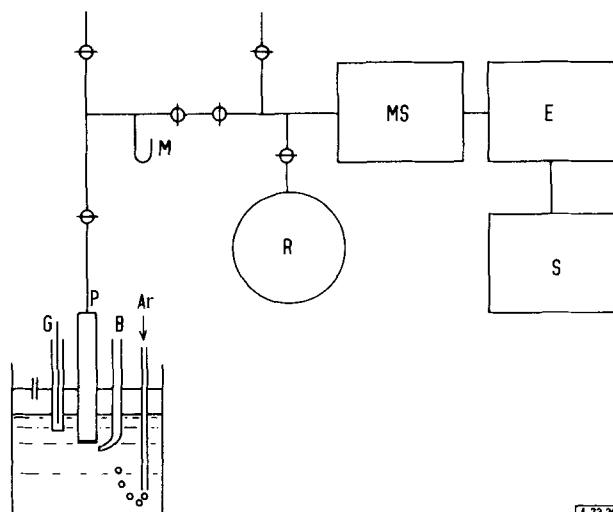


Abb. 31. Schematische Darstellung einer Apparatur zur direkten Analyse von elektrochemischen Reaktionsprodukten mit dem Massenspektrometer (nach [41]). B = Bezugselektrode, E = Elektronik, G = Gegenelektrode, M = Manometer, MS = Massenspektrometer, P = poröse Elektrode, R = Reservoir, S = Schreiber.

Eine andere massenspektrometrische Methode zur Identifizierung adsorbiertener Reaktionsprodukte wurde von uns vorgeschlagen<sup>[42]</sup>. Dabei dient als Elektrode eine nur 7 µm dicke

Metallfolie, die an ihrer Unterkante angeätzt ist. Nach der elektrochemischen Reaktion wird diese Klinge in ein Massenspektrometer eingesetzt; das Adsorbat wird durch Anlegen einer sehr hohen elektrischen Feldstärke ionisiert und im Massenanalysator nachgewiesen. Die von Beckey et al.<sup>[43]</sup> entwickelte Felddesorptionsmethode besitzt den besonderen Vorteil, daß die Molekülmassenlinie normalerweise die Basismassenlinie ist. Da an der Elektrode Ausgangssubstanz und Reaktionsprodukt nebeneinander vorliegen, kommt es folglich nur zu einer geringfügigen Überlagerung der Massenspektren, so daß im allgemeinen eine eindeutige Identifizierung des gesuchten Stoffes möglich ist.

Zum Nachweis der Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Meßmethode wurde das bei der anodischen Oxidation von 1-Butanol im alkalischen Elektrolyten bei 700 mV<sub>RHE</sub> entstehende Reaktionsprodukt untersucht.

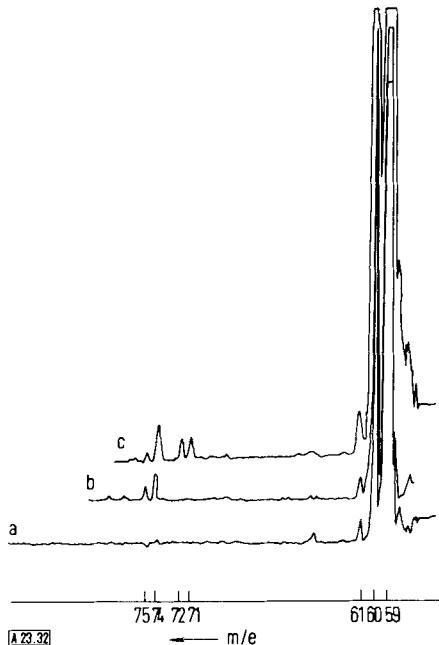


Abb. 32. Massenspektrometrischer Nachweis des an der Elektrode adsorbierter Oxidationsproduktes von 1-Butanol. a) Untergrundspektrum und Eichspektrum des benutzten Platinemitters (geeicht mit Aceton, Massenzahlen 59, 60 und 61); b) Massenspektrum einer Lösung von 0.473 M 1-Butanol in 1 M KOH. Die Massenzahl 74 entspricht der Molekülmassenlinie des Butanols (Molekulargewicht 74.12); c) Massenspektrum der gleichen Lösung wie bei b nach elektrochemischer Oxidation des Butanols bei +700 mV<sub>RHE</sub>. Die Massenzahlen 71 und 72 entsprechen dem gesuchten Oxidationsprodukt.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 32 zusammengestellt. Kurve a zeigt das Untergrundspektrum des Massenspektrometers mit der beschriebenen Platinklinge als Emittier. Am rechten Bildrand ist das Spektrum von Aceton zu sehen, das sich zur Justierung des Emitters im Massenspektrometer befindet. Kurve b zeigt den gleichen Massenbereich wie Kurve a. In diesem Fall wurde die Platinklinge vor Einsetzen in das Massenspektrometer in eine Lösung aus 1 M KOH + 0.473 M 1-Butanol ohne Anlegen eines Potentials eingetaucht. Im Massenspektrum erscheinen die Massenzahlen 74 und 75, wobei 74 die Molekülmassenlinie des Butanols ist (Molekulargewicht 74.12).

Vor Aufnahme der Kurve c schließlich wurde das Butanol ca. 30 s bei einem Potential von 700 mV<sub>RHE</sub> elektrochemisch oxidiert. Im Massenspektrum erscheinen diesmal zusätzlich

die Massenzahlen 71 und 72, die dem durch Wasserstoffabspaltung entstandenen adsorbierten Oxidationsprodukt des Butanols entsprechen.

## 9. Ausblick

Moderne elektrochemische Meßmethoden erlauben heute genaue Aussagen über die Kinetik eines Elektrodenprozesses. Oft kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Reaktionsfolge angegeben werden; die Geschwindigkeitskonstanten vor- oder nachgelagerter chemischer Reaktionen lassen sich mit guter Genauigkeit messen. Bei der Aufstellung eines Reaktionsmechanismus jedoch ist der Forscher meist auf Plausibilitätsüberlegungen angewiesen, da eine Identifizierung der Zwischenprodukte und oft auch der Endprodukte einer Reaktion nur in Ausnahmefällen möglich ist.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich die Anstrengungen vieler Elektrochemiker heute auf die Erfassung von Zwischenprodukten konzentrieren. In diesem Fortschrittsbericht wurde dargelegt, welche Erfolge durch Anwendung der ESR-Spektroskopie und der Massenspektroskopie bisher erzielt werden konnten. Es sei jedoch daran erinnert, daß die ESR-Spektroskopie auf die Erfassung relativ langlebiger gelöster Radikale vornehmlich in organischen Lösungsmitteln beschränkt ist und daß die Massenspektroskopie nur die Analyse praktisch stabiler Produkte erlaubt. Für die Bestimmung kurzlebiger Zwischenprodukte an oder in der Nähe der Elektrodenoberfläche fehlt bisher eine empfindliche *in-situ*-Methode, die eine schnelle Identifizierung erlaubt, ohne den Reaktionsablauf zu beeinflussen.

Es liegt auf der Hand, daß hier vermutlich nur optische Verfahren weiter helfen können; erste Schritte in dieser Richtung sind getan. Bei der Behandlung der Reflexionsspektroskopie und der Ellipsometrie wurde darauf hingewiesen, daß eine Variation der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes Aufschlüsse über die Natur des Adsorbats liefern könnte. Fleischmann et al.<sup>[44]</sup> gelang kürzlich die Identifizierung von Oberflächenschichten durch Raman-Spektroskopie mit Laser-Lichtquellen. Siegbahn et al.<sup>[45]</sup> schlagen die Verwendung von Röntgen-Strahlen und Elektronenbeugung vor.

Diese Beispiele zeigen, daß die Entwicklung der optischen Meßmethoden zu Analysenverfahren für elektrochemisch erzeugte Zwischenprodukte zur Zeit vorangetrieben wird. Von dieser Seite sollten in naher Zukunft neue Impulse für das Studium der Elektrodenkinetik erwartet werden.

Eingegangen am 17. Januar 1974 [A 23]

- [1] F. G. Will u. C. A. Knorr, Z. Elektrochem. 64, 258, 270 (1960).
- [2] W. Vielstich, Z. Instrumentenkunde 71, 29 (1963).
- [3] W. Vielstich: Brennstoffelemente – Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energiegewinnung. Verlag Chemie, Weinheim 1965.
- [4] Siehe [3], S. 121.
- [5] B. D. Struck u. W. Vielstich, Electrochim. Acta 17, 1829 (1972).
- [6] W. Vielstich, U. Vogel, M. Kamat u. J. Mrha, Entropie 32, 31 (1970).
- [7] M. W. Breiter: Electrochemical Processes in Fuel Cells. Springer, Berlin 1969.
- [8] V. G. Leric, Acta Physicochim. URSS 17, 257 (1942).
- [9] V. G. Levich: Physicochemical Hydrodynamics. Prentice Hall, London 1962.
- [10] D. P. Gregory u. A. C. Riddiford, J. Chem. Soc. 1956, 3756.
- [11] G. Trimborn, A. Heinrichs u. W. Vielstich, Meßtechnik 9, 224 (1968).
- [12] B. Gostista-Mihelčić, W. Vielstich u. A. Heinrichs, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 19 (1972).

- [13] D. Jahn u. W. Vielstich, J. Electrochem. Soc. 109, 849 (1962).
- [14] J. Koutecky u. V. G. Levich, Zh. Fiz. Khim. 32, 1556 (1958).
- [15] B. Gostisa-Mihelčić u. W. Vielstich, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 476 (1973).
- [16] B. Miller, M. I. Bellavance u. S. Bruckenstein, Anal. Chem. 44, 1983 (1972).
- [17] C. H. Hamann u. W. Vielstich, J. Electroanal. Chem. 32, 459 (1971).
- [18] W. J. Albery u. S. Bruckenstein, Trans. Faraday Soc. 62, 1915, 1920 (1966).
- [19] G. Trimborn, Dissertation, Universität Bonn 1969.
- [20] H. H. Bauer, D. L. Smith u. P. J. Elting, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2094 (1960).
- [21] B. Breyer u. H. H. Bauer: Alternating Current Polarography and Tensammetry. Wiley, New York 1963.
- [22] R. Neeh, Z. Anal. Chem. 188, 401 (1962).
- [23] H. Gerischer, Z. Elektrochem. 58, 9 (1954).
- [24] D. E. Smith, Electroanal. Chem. 1, 1 (1966).
- [25] J. W. Strojek u. T. Kuwana, J. Electroanal. Chem. 16, 471 (1968).
- [26] W. N. Hansen, T. Kuwana u. R. A. Osteryoung, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1062 (1966).
- [27] B. S. Pons, J. S. Mattson, L. O. Winstrom u. H. B. Mark, Jr., Anal. Chem. 39, 685 (1967).
- [28] A. H. Reed u. E. Yeager, 19. CITCE-Tagung, Detroit 1968, paper 308 (Extended Abstracts S. 195).
- [29] A. H. Reed u. E. Yeager, Appl. Opt. 7, 451 (1968).
- [30] W. J. Plieth, Chem. Ing. Tech. 44, 221 (1972).
- [31] T. Takamura, K. Takamura, W. Nippe u. E. Yeager, 135th National Meeting, The Electrochem. Soc., New York 1969 (Extended Abstracts S. 388).
- [32] F. Gorn u. K. J. Vetter, Z. Phys. Chem. NF 77, 317 (1972).
- [33] A. K. N. Reddy, M. Genshaw u. J. O'M. Bockris, J. Electroanal. Chem. 8, 406 (1964).
- [34] A. K. N. Reddy, M. G. B. Rao u. J. O'M. Bockris, J. Chem. Phys. 42, 2246 (1965).
- [35] J. L. Ord u. D. J. deSmet, J. Electrochem. Soc. 113, 1258 (1966).
- [36] T. Kuwana, Electroanal. Chem. 1, 157 (1966).
- [37] B. Kastening, Chem. Ing. Tech. 42, 190 (1970).
- [38] N. A. Balashova u. V. E. Kazaninov, Electroanal. Chem. 3, 135 (1969).
- [39] I. Bordeaux u. N. Hackermann, J. Phys. Chem. 61, 1323 (1957).
- [40] Siehe z. B. J. O'M. Bockris u. D. A. Swinkles, J. Electrochem. Soc. 111, 736 (1964).
- [41] S. Bruckenstein u. J. Comeau, Diss. Faraday Soc., im Druck.
- [42] J. Heitbaum u. W. Vielstich, noch unveröffentlicht.
- [43] H. D. Beckey: Field Ionisations Mass Spectrometry. Pergamon, Oxford 1971; Angew. Chem. 81, 662 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 623 (1969).
- [44] M. Fleischmann, P. J. Hendra u. A. J. McQuillan, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 80.
- [45] U. Gelins, E. Basilier, S. Svenson, T. Bergmark u. K. Siegbahn, Comm. of the Uppsala University UUIP-817, April 1973.

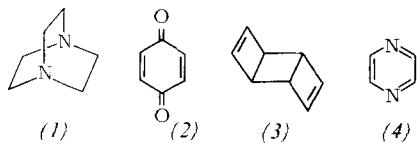
## „Through-bond“-Wechselwirkungseffekte

Von Rolf Gleiter<sup>[\*]</sup>

Der Effekt der sogenannten „through-bond“-Wechselwirkung wird exemplarisch an 1,4-Butandiyl abgeleitet, und daraus resultierende Änderungen für den Grundzustand des Systems werden aufgezeigt. Spektroskopische Nachweise dieses Effekts sollen diskutiert, seine chemischen Konsequenzen an verschiedenen Beispielen ausgelotet werden.

### 1. Einleitung

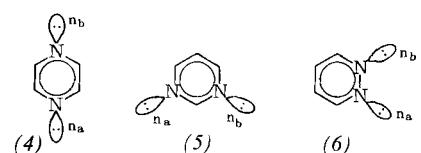
Die Wechselwirkung von einsamen Elektronenpaaren sowie von  $\pi$ -Orbitalen, die mehr als 3 Å voneinander entfernt sind, wurde bis vor wenigen Jahren als sehr klein angenommen. Beispiele hierfür sind 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (1), *p*-Benzochinon (2), *anti*-Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-dien (3) und Pyrazin (4). Den Anstoß, diese Annahme nur sehr geringer



Wechselwirkungen kritisch zu prüfen, gaben Berechnungen von Hoffmann et al. an den drei isomeren Diazabenzolen<sup>[1]</sup> und Didehydrobenzolen<sup>[2]</sup>. Die Rechnungen wurden durch Experimente von Rees und Storr<sup>[3]</sup> zu Cycloadditionen an

1,8-Didehydronaphthalin (1,8-NaphthalindiyI) und durch Untersuchungen von McKinney und Geske<sup>[4]</sup> am Radikalkation (1)<sup>+</sup> stimuliert.

Am Beispiel der drei Diazabenzole (Diazine) – Pyrazin (4), Pyrimidin (5) und Pyridazin (6) – seien die Ergebnisse dieser Rechnungen verdeutlicht. Bezeichnen wir die beiden an den Stickstoffatomen eingezeichneten Orbitale in (4), (5) und



(6) mit n<sub>a</sub> und n<sub>b</sub>, so können wir die nicht normierten, aber symmetriegerechten Linearkombinationen

$$n_+ = (n_a + n_b)$$

$$n_- = (n_a - n_b)$$

anschreiben, die in Abbildung 1 schematisch dargestellt sind. Die n<sub>+</sub>-Linearkombination ist symmetrisch (S), die n<sub>-</sub>-Linearkombination antisymmetrisch (A) bezüglich der Spiegelebene m.

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Petersenstraße 15