

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

Herausgeber:

E. Heilbronner · Zürich

U. Hofmann · Heidelberg

Kl. Schäfer · Heidelberg

G. Wittig · Heidelberg

Schriftleitung:

F. Boschke · Heidelberg

ELEKTROCHEMIE

G. Sandstedt

K. Cammann

H. W. Nürnberg

W. Kwasnik

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Die Fortschritte der chemischen Forschung

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Die „Fortschritte“ wenden sich an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht, doch sind die Herausgeber für Anregungen hinsichtlich geeigneter Themen jederzeit dankbar. Beiträge können in deutscher, englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Heften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

Prof. Dr. E. Heilbronner, CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Organische Chemie)

Prof. Dr. U. Hofmann, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie)

Prof. Dr. Kl. Schäfer, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Physikalische Chemie)

Prof. Dr. G. Wittig, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Organische Chemie)

Dipl.-Chem. F. Boschke, 69 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30 (Springer-Verlag)

Springer-Verlag

69 Heidelberg 1, Postfach 1780

Fernsprecher 49101

Fernschreib-Nr. 04-61-723

1 Berlin 31, Heidelberger Platz 3

Fernsprecher 830301

Fernschreib-Nr. 01-83 319

New York, N. Y. 10010, 175 Fifth Avenue

Fernsprecher 673-2660

Fernschreib-Nr. 0023-222235

Inhaltsverzeichnis

8. Band	2. Heft
	Seite
<i>G. Sandstedt</i> Elektrochemische Brennstoffzellen	171
<i>K. Cammann</i> Wirkungsweise und Anwendungen ionenspezifischer Glaselektroden	222
<i>H. W. Nürnberg</i> Untersuchung von Protonen-Transfervorgängen mit der „High Level Faradaic Rectification“-Technik	241
<i>W. Kwasnik</i> Fortschritte in der Fluor-Herstellung und elektrochemischen Fluorierung anorganischer Verbindungen	309

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Heft berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Elektrochemische Brennstoffzellen

Dr. G. Sandstede

Battelle-Institut e.V., Frankfurt/Main

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	172
1.1 Bedeutung und Entwicklung	172
1.2 Elektrochemische Verbrennung	173
1.3 Anwendung der Brennstoffzellen	175
1.4 Wege der Energieumwandlung	176
2. Elektrochemische Verbrennungsreaktionen	177
2.1 Kenngrößen der Zelle	177
2.2 Bruttoreaktionen und Wirkungsgrad	178
2.3 Elektroden	181
2.4 Elektrodenreaktionen	184
2.5 Elektrodenpolarisation	188
3. Wasserstoff-Zellen	190
3.1 Zellen mit Kohlelektroden	190
3.2 Zellen mit Raney-Katalysatoren	190
3.3 Zellen für 200 bis 250°C Betriebstemperatur	191
3.4 Zellen mit Elektrolytträger	192
3.5 Zellen mit Membranelektrolyten	194
3.6 Zellen mit Membranelektrode	195
3.7 Zellen mit Kunststoffgerüst-Elektroden	195
3.8 Weitere Zellen	196
4. Brennstoffzellen mit im Elektrolyten gelöstem Brennstoff	197
4.1 Immernierte Elektroden	197
4.2 Hydrazin-Zelle	197
4.3 Alkohol-Zelle mit alkalischem Elektrolyten	198
4.4 Methanol-Zelle mit saurem Elektrolyten	200
5. Nutzung von Kohlenwasserstoffen	202
5.1 Kenndaten von Brennstoffen	202
5.2 Mögliche Wege der Anwendung von Kohlenwasserstoffen	204
5.3 Prozeßführung bei Konvertierung	205
5.4 Kohlenwasserstoff-Zellen	206
5.5 Brennstoffzellen mit Membrananode und Konvertierung	209
5.6 Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Carbonatschmelze- Elektrolyten	210
5.7 Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit festem Oxid-Elektrolyten	212
6. Weitere Brennstoffzellentypen	213
7. Aufbau von Brennstoffbatterien	214
7.1 Mechanische Schaltung	214
7.2 Leistungsgewicht von Brennstoffbatterien	217
7.3 Entwicklungsstand	218
Literatur	219

Erst seit relativ kurzer Zeit befaßt man sich eingehender mit der Entwicklung von Brennstoffzellen. Dennoch sind bereits zahlreiche Möglichkeiten für ihre praktische Verwendung zu erkennen.

Die Anwendung der thermodynamischen Grundlagen der elektrochemischen Verbrennung und der physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten auf die Elektrodenkonstruktion ermöglicht eine Klassifizierung der Brennstoffzellen nach Typen. Die Elektrodenreaktionen hängen von der Art des Brennstoffs und des Elektrolyten sowie von der Temperatur und dem Katalysator ab.

Für Wasserstoff-Zellen sind viele Zell- und Batteriekonstruktionen entwickelt worden. Das niedrigste Leistungsgewicht beträgt 17 kg/kW. Bei den Hydrazin- und Methanol-Zellen ist das Stadium des Batteriebaus erreicht. Die anodische Oxydation von Kohlenwasserstoffen ist an Platin als Katalysator gelungen. An dem unmittelbaren Umsatz von Erdölprodukten wird in vielen Laboratorien gearbeitet; ihre Verwendung in Brennstoffbatterie-Aggregaten mit Konvertern wird bereits technisch erprobt.

1. Einleitung

1.1 Bedeutung und Entwicklung

Die Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Stromquelle. Ihre Bedeutung liegt vor allem darin, daß sie – im Gegensatz zu den herkömmlichen galvanischen Stromquellen – kontinuierlich elektrischen Strom liefert, und zwar durch Umsetzen von ihr zugeführtem Brennstoff. Aber auch den Verbrennungskraftmaschinen und Generatoren ist sie grundsätzlich überlegen, da sie die chemische Energie des Brennstoffes mit einem höheren Wirkungsgrad in elektrische oder – in Verbindung mit einem Elektromotor – in mechanische Energie umwandeln kann.

Die Brennstoffzelle wird besonders dann sehr interessant werden, wenn sie mit konventionellen Brennstoffen, insbesondere Kohlenwasserstoffen, betrieben werden kann. Hierfür zeichnen sich bereits mehrere Wege ab. Darüber hinaus ist für spezielle Anwendungszwecke inzwischen eine Reihe von Zellentypen für den Betrieb mit anderen Brennstoffen entwickelt worden.

Die moderne Entwicklung der Brennstoffzellen begann 1933, als *Baur* die bis dahin gewonnenen Erkenntnisse (1–4) zusammenfaßte (5). Er experimentierte mit Niedertemperatur-Wasserstoffzellen, die mit po-

rösen Kohle-Elektroden ausgerüstet waren, und mit Hochtemperatur-Brennstoffzellen, die entweder einen schmelzflüssigen oder einen festen Elektrolyten hatten. Nach 1945 wurden mehrere Brennstoffzellen-Arten entwickelt, Wasserstoff-Zellen insbesondere von *Bacon (19)*, *Davyan (14)*, *Justi (14)* und *Kordesch (19, 33)*, Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Carbonat-Schmelze als Elektrolyten insbesondere von *Davyan (14)*, *Ketelaar* und *Broers (32)* sowie *Gorin* und *Recht (19)*. Vor einigen Jahren sind dann weitere wesentliche Typen von Wasserstoff-Zellen, von Alkohol-Zellen und auch von Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit schmelzflüssigem und festem Elektrolyten bekannt geworden (6–33). Kürzlich ist auch die elektrochemische Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen unterhalb 100°C und zwischen 100 und 200°C in mehreren Laboratorien grundsätzlich gelungen (s. Abschn. 5.4).

1.2 Elektrochemische Verbrennung

Eine elektrochemische Brennstoffzelle kann man wie folgt definieren:

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die aus zwei invarianten Elektroden mit einem zwischen ihnen befindlichen invarianten Elektrolyten besteht und kontinuierlich Strom liefert, indem die zu oxydierende Substanz – der Brennstoff – und das Oxydationsmittel kontinuierlich zugeführt und die Oxydationsprodukte kontinuierlich abgeführt werden. Von elektrochemischer Verbrennung spricht man, wenn als Oxydationsmittel Sauerstoff (Luft) verwendet wird.

Im Gegensatz zur chemischen Verbrennung, bei der die Reaktion der Brennstoff-Moleküle mit den Sauerstoff-Molekülen unmittelbar erfolgt, ist die elektrochemische Verbrennungsreaktion in zwei Teilreaktionen aufgespalten, die an den beiden unangreifbaren porösen Elektroden ablaufen. Dies sei am Beispiel einer Brennstoffzelle mit sauerstoffionenleitendem (festem) Elektrolyten an Hand von Abb. 1 erläutert.

An der Kathode wird der Sauerstoff adsorbiert. Bei Stromfluß nimmt er zwei Elektronen je Atom auf, und das Sauerstoff-Ion tritt dann an der Phasengrenze Kathode/Elektrolyt in den Elektrolyten ein: Der Sauerstoff wird kathodisch reduziert. In demselben Augenblick tritt ein anderes Sauerstoff-Ion an der Phasengrenze des Elektrolyten zur Anode genannten zweiten Elektrode aus dem Elektrolyten heraus und reagiert mit dem an der Anodenoberfläche adsorbierten Brennstoff-Molekül (z. B. Wasserstoff) unter Abgabe der beiden Elektronen an die Anode und Bildung des Verbrennungsproduktes Wasser.

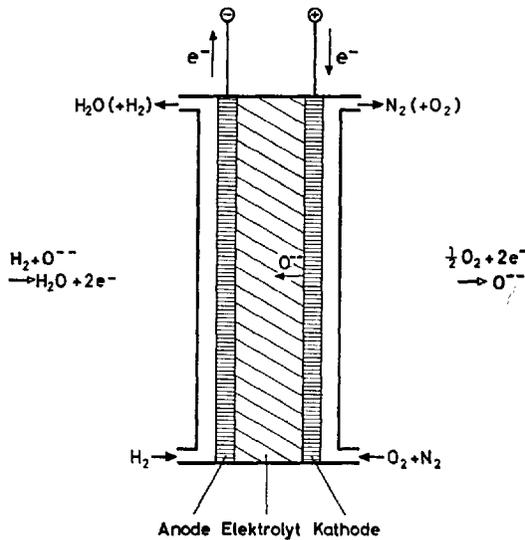


Abb. 1. Brennstoffzelle mit festem Oxid-Elektrolyten

Der Brennstoff wird anodisch oxydiert. Die freigewordenen Elektronen gehen in die äußere Leitung über, die über einen Stromverbraucher zur Kathode führt, aus der gleichzeitig wieder zwei Elektronen auf den Sauerstoff übergehen. Durch den Elektrolyten, durch den die Sauerstoff-Ionen fließen, wird der Stromkreis geschlossen. Addiert man die beiden sich an den Elektroden abspielenden Teilreaktionen, so erhält man die Verbrennungsreaktion des Brennstoffs, z. B. des Wasserstoffs.

Die Teilreaktionen sind abhängig von der Art des Elektrolyten, also von der Art der Ionen, die die Elektrizität transportieren. Dies können außer Sauerstoff-Ionen (Metalloxid bei hoher Temperatur) auch sauerstoff-haltige Ionen sein, wie Carbonat-Ionen (geschmolzenes Carbonat bei hoher Temperatur), Hydroxid-Ionen (Kalilauge) oder Wasserstoff-Ionen (Schwefelsäure, Phosphorsäure).

Eine Brennstoffzelle unterscheidet sich von einer Primärzelle, z. B. der Zink-Braunstein-Zelle, und von einer (wiederaufladbaren) Sekundärzelle, z. B. dem Blei-Akkumulator, grundsätzlich nur dadurch, daß sie *kontinuierlich* arbeitet. In ähnlicher Weise wie mehrere Primär- oder Sekundärzellen zu einer Primär- oder Sekundärbatterie zusammengesetzt werden, kann man mehrere Brennstoffzellen zu einer Brennstoffbatterie aneinanderreihen.

1.3 Anwendung der Brennstoffzellen

Von den Eigenschaften der Brennstoffzellen-Typen und vor allem von der Art des verwendeten Brennstoffes wird es abhängen, auf welchen Gebieten die Brennstoffzellen angewendet werden. Als elektrische Stromquelle kann die Brennstoffzelle grundsätzlich mit allen bekannten Stromerzeugern konkurrieren.

Zur Zeit läßt sich nicht abschätzen, inwieweit die Brennstoffzellen die klassischen Stromerzeuger verdrängen und in welchem Umfange sie neben den bereits bekannten neue Bereiche der Anwendung von elektrischem Strom erschließen werden.

Als Vorteile gegenüber den Primärbatterien sind zu nennen: kontinuierlicher Betrieb oder Wiederfüllbarkeit, längere Lagerfähigkeit, größere Energiedichte.

Vorteile gegenüber den Sekundärbatterien sind: kontinuierlicher Betrieb, keine oder unschädliche Selbstentladung, größere Leistungsdichte.

Gegenüber der Kombination Verbrennungsmotor/Generator hat die Brennstoffzelle den Vorteil der Geräuschlosigkeit und eines höheren Wirkungsgrades.

Außer als Stromquellen im herkömmlichen Sinne können Brennstoffzellen in Verbindung mit einem Elektromotor für den chemoelektrischen Antrieb dienen, der unter Verwendung von Sekundärbatterien seit langem üblich ist. Gegenüber dem Antrieb mit Verbrennungsmotor ergeben sich folgende Vorteile: bessere Drehmomentcharakteristik des Elektromotors, Geräuscharmheit, geringere Abgasprobleme, höherer Wirkungsgrad. Nachteilig ist die geringere Leistungsdichte.

Folgende Anwendungsmöglichkeiten, für die teilweise die Unabhängigkeit vom Stromnetz wichtig ist, seien besonders genannt (10, 25, 31, 34, 35):

- a) Bei einer Leistung unter 1 kW: Bojen; Nachrichtenübermittlung bei Post, Bahn, Schifffahrt, Militär, im Weltraum; Warn-, Überwachungs- und Regelsysteme für Gas, Öl und Wasser sowie allgemein in der Industrie; elektrochemischer Korrosionsschutz.
- b) Bei einer Leistung über 1 kW: Notstromaggregate für Rundfunk, Fernsehen, Krankenhäuser, Post, Bahn, Luftschutz, Häuser (Aufzüge); Stromversorgung für Baugewerbe, Landwirtschaft, Militär sowie Häuser und Pumpstationen in abgelegenen Gegenden; Gleichstrom für die elektrochemische Industrie; Antrieb von Elektromobilen, Gabelstaplern, Traktoren, Lastwagen, Personenwagen (Stadtfahrzeuge), Bussen, Booten, kleinen Schiffen und Lokomotiven.

Einige Beispiele sind schon verwirklicht (in Bojen, in Raumfahrzeugen), an anderen wird gearbeitet (Notstromquellen, Stromversorgung beim Militär, Antrieb von Sonderfahrzeugen). Die breitere Anwendung der Brennstoffzellen setzt jedoch weitere Fortschritte in der Forschung voraus.

1.4 Wege der Energieumwandlung

Für die Umwandlung chemischer in mechanische Energie gibt es grundsätzlich drei Wege: Der unmittelbare Weg wird im Muskel unter elektrochemischer Steuerung angewendet; der kalorische Weg wird im Verbrennungsmotor oder in der Turbine beschritten; der elektrische Weg führt über die galvanische Zelle, also auch über die Brennstoffzelle.

Auf dem kalorischen Weg wird zunächst die chemische Energie durch Verbrennung der Substanz vollständig in Wärme umgewandelt. Von einer gegebenen Wärmemenge kann aus thermodynamischen Gründen prinzipiell nur ein Teil in mechanische Energie umgewandelt werden, weil dabei ein Temperaturgefälle durchlaufen wird.

Der sogenannte Carnot-Wirkungsgrad ist gegeben durch:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{A_{\text{max}}}{-\Delta H} = 1 - \frac{T}{T_{\text{h}}} \quad (1)$$

A_{max} : maximale Arbeit; ΔH : chemische Reaktionsenthalpie = Verbrennungswärme; T_{h} : (höhere) absolute Anfangstemperatur des Arbeitsstoffes; T : Endtemperatur.

Auf dem elektrischen Weg ist die Temperatur konstant, deshalb kann die Umwandlung der chemischen Energie (Enthalpie) in elektrische Energie bis auf den Entropieanteil theoretisch vollständig erfolgen: Der isotherme Wirkungsgrad ist größer als der Carnot-Wirkungsgrad:

$$\eta_{\text{isotherm}} = \frac{A_{\text{max}}}{-\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

ΔS : Reaktionsentropie; ΔG : freie Reaktionsenthalpie. Es ist $\Delta G = H - T\Delta S$. Wegen der Irreversibilität aller Vorgänge tritt jedoch nicht nur der Entropieanteil, sondern noch ein weiterer Teil der chemischen Energie bei der Erzeugung der elektrischen Energie als Wärme auf.

Der Carnot-Wirkungsgrad nimmt mit steigender Anfangstemperatur des Arbeitsstoffes zu; bei 900°C beträgt er ca. 70 %, wenn T gleich ca. 100°C gesetzt wird. Der in der Praxis erreichte Wirkungsgrad liegt beim Otto-Motor bei 20 bis 25 %, beim Diesel-Motor bei 30 bis 45 % und beim Dampfkraftwerk bei 35 bis 40 %. Demgegenüber kann der praktische

Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle zwischen 30 und 80 % liegen. Seine Abhängigkeit von Temperatur, Reaktion und Stromdichte wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

2. Elektrochemische Verbrennungsreaktionen

2.1 Kenngrößen der Zelle

Die Verbindung zwischen den Energiegrößen und den elektrischen Größen ist folgendermaßen gegeben:

$$U^0 = \frac{A_{\max}}{z \cdot F} = - \frac{\Delta G}{z \cdot F} = - \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{z \cdot F} \quad (3)$$

z : Zahl der Elektronen (gleich dem vierfachen der Zahl der Mole O_2 in der auf ein Mol Brennstoff bezogenen Reaktionsgleichung); F : Faraday-Konstante (= 23,06 kcal/Mol · Volt); T : absolute Temperatur; U^0 : Gleichgewichtsspannung einer galvanischen Kette aus Brennstoff, Elektrolyten und Sauerstoff.

Die elektrische Arbeit ergibt sich aus der Spannung U der Zelle unter Belastung:

$$A_z = U \cdot z \cdot F \quad (4)$$

Der elektrische Wirkungsgrad wird erhalten nach:

$$\eta_{el} = \frac{A_z}{-\Delta H} = \frac{A_z}{A_{\max}} \eta_{\text{isotherm}} = \frac{U}{U^0} \eta_{\text{isotherm}} = \frac{U}{U^{100\%}} \quad (5)$$

Die formale Spannung $U^{100\%}$ berechnet sich analog Gl. (3) aus:

$$U^{100\%} = \frac{-\Delta H}{zF} = \frac{U^0}{\eta_{\text{isotherm}}} \quad (6)$$

Schließlich ist die in der Zelle erzeugte Wärme gegeben durch:

$$Q_z = -\Delta H - A_z = (U^0 - U) \cdot z \cdot F - T \cdot \Delta S = -\Delta H (1 - \eta_{el}) \quad (7)$$

Es fehlt jetzt noch die Verbindung der elektrischen Größen mit den chemischen Größen. Die Stromstärke J hängt mit der in der Zeit t umgesetzten Zahl ν der Mole Brennstoff zusammen:

$$J = zF \frac{dv}{dt} \sim e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

R : Gaskonstante; E_a : Aktivierungsenergie der Reaktion. Die Stromstärke von 1 A entspricht dem Umsatz

$$\frac{6,25}{z} 10^{18} \text{ Moleküle/s.}$$

Um reagieren zu können, müssen die Moleküle eine bestimmte Energie erhalten, die ihnen zumeist in Form von thermischer Energie zugeführt wird. Aus der Exponentialfunktion in Gl. (8) ist ersichtlich, daß sich die Reaktion beschleunigen und damit die Stromstärke vergrößern läßt entweder durch Verkleinern der Aktivierungsenergie oder durch Erhöhen der Temperatur. Die Aktivierungsenergie läßt sich verkleinern, indem der Reaktionsweg durch die Gegenwart eines Katalysators geändert wird. Deshalb sind alle Niedertemperaturzellen mit Katalysatoren ausgerüstet.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtsspannung vom Druck des Brennstoffs und Sauerstoffs und der Verbrennungsprodukte ist z.B. bei der galvanischen Kette Wasserstoff/Sauerstoff gegeben durch:

$$U^{o,p} = U^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{O_2}}{p^o} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{H_2}}{p^o} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{H_2O}}{p^o}, \quad p^o = 1 \text{ Atm} \quad (9)$$

U^o ist also die Gleichgewichtsspannung, wenn alle Reaktionsteilnehmer und Reaktionsprodukte den Partialdruck 1 Atm haben. Die Gleichgewichtsspannung nimmt bei Zimmertemperatur um 10 mV und bei 900°C um 40 mV ab, wenn man Luft statt Sauerstoff verwendet, wenn also der Sauerstoff-Partialdruck auf $1/5$ verringert ist.

2.2 Bruttoreaktionen und Wirkungsgrad

In Tab. 1 sind Verbrennungsreaktionen, die für Brennstoffzellen Bedeutung haben, mit den zugehörigen thermodynamischen und elektrochemischen Daten aufgeführt¹. ΔH^0 ist die Standard-Verbrennungs-

¹ Daten für ungesättigte und weitere gesättigte Kohlenwasserstoffe für Metalle und weitere Substanzen siehe (20, 43).

Tabelle 1. Thermodynamische und elektrochemische Daten von Verbrennungsreaktionen*

Verbrennungsreaktion	ΔH^0 [$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$]	ΔS^0 [$\frac{\text{cal}}{\text{Mol Grad}}$]	U^0 bei		$\frac{dU^0}{dT}$ [$\frac{\text{mV}}{\text{Grad}}$]	U^{0H} bei 373°K [mV]	$U^{100\%}$ [mV]	η_{isotherm} bei 298°K [%]
			298°K [mV]	373°K [mV]				
$C + O_2 = CO_2$	-94,05	+0,70	1022	1022	+0,005	+144	1020	100
$C + 0,5 O_2 = CO$	-26,42	+21,44	711	746	+0,465	+420	573	124
$CO + 0,5 O_2 = CO_2$	-67,63	-20,74	1333	1298	-0,455	-132	1467	91
$H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$ (g) (fl)	-57,80 -68,32	-10,60 -38,99	1184 1229	1166	-0,275	0	1253 1482	94 83
$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2 H_2O$ (g) (fl)	-123,8 -144,8	+54,0 -2,8	1517 1561	1560	+0,585	-394	1342 1570	113 99
$CH_3OH + 1,5 O_2 = CO_2 + 2 H_2O$ (g) (fl)	-150,9 -171,9	+36,1 -20,6	1168 1198	1187	+0,260	-21	1090 1242	107 97
$CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O$ (g) (fl)	-191,8 -212,8	-1,22 -58,0	1037 1059	1037	0,000	+129	1039 1153	100 92
$C_3H_8 + 5 O_2 = 3 CO_2 + 4 H_2O$ (g) (fl)	-488,6 -530,7	+24,11 -89,5	1074 1087	1081	+0,050	+85	1059 1151	101 95
$C_4H_{10} + 12,5 O_2 = 8 CO_2 + 9 H_2O$ (g) (fl)	-1216,9 -1311,6	+116,5 -139,1	1086 1101	1093	+0,075	+73	1056 1137	103 97

* Kohlenstoff ist fest, Oktan flüssig, Methanol und Hydrazin sind in wäßriger Lösung befindlich, alle anderen Stoffe gasförmig eingesetzt.

enthalpie bei 298 °K. Diese entspricht dem oberen Heizwert, wenn das als Reaktionsprodukt entstehende Wasser flüssig (fl) ist, oder dem unteren Heizwert, wenn es gasförmig (g) ist. Entsprechend den zwei Werten der Verbrennungsenthalpie und der Verbrennungsentropie erhält man auch zwei Werte der Gleichgewichtsspannung U^0 bei 298 °K; bei 373 °K und höher wird jedoch nur auf gasförmiges Wasser bezogen. Der Temperaturkoeffizient der Gleichgewichtsspannung dU^0/dt ist der Mittelwert aus den beiden Werten, die aus der Reaktionsentropie (gasförmiges Wasser) bei 298 °K und 1100 °K berechnet worden sind.

Die formale Spannung $U^{100\%}$ berechnet sich nach Gl. (6) aus ΔH^0 und der isotherme Wirkungsgrad dann aus:

$$\gamma_{\text{isotherm}} = \frac{U^0}{U^{100\%}} \quad (10)$$

Von den beiden Werten des isothermen Wirkungsgrades wird normalerweise der größere Wert angegeben, der sich auf den unteren (kleineren) Heizwert bezieht. Die Temperaturabhängigkeit des isothermen Wirkungsgrades und der Gleichgewichtsspannung richtet sich nach der Größe und dem Vorzeichen der Reaktionsentropie (vgl. Tab. 1 und Abb. 2). Bei posi-

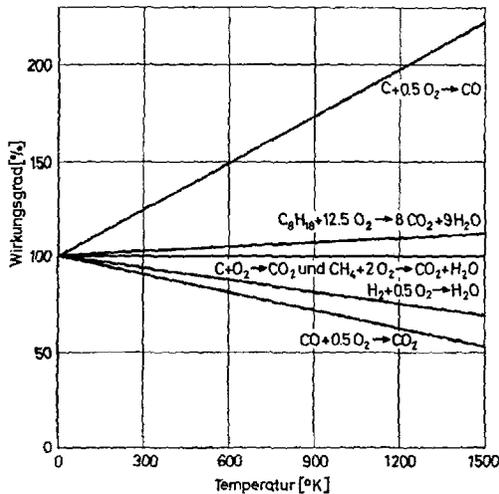


Abb. 2. Isothermer Wirkungsgrad

tiver Reaktionsentropie ist der Wirkungsgrad größer als 100 %. Wärme aus der Umgebung kann in Arbeit umgewandelt werden. Dies ist zwar realisierbar, aber nur im technisch uninteressanten Experiment. Die Entro-

pie ist immer dann positiv, wenn die Zahl der Mole der gasförmigen Reaktionsprodukte größer ist als die Zahl der Mole der gasförmigen Ausgangsstoffe.

Die Gleichgewichtsspannung U^0 beträgt bei allen Ketten etwa 1 V. Sie nimmt bei positiver Entropie mit der Temperatur zu. U^0 ist die Spannung einer Zelle, in der sich der Gleichgewichtszustand der beiden Elektrodenreaktionen, aus denen sich die Bruttoreaktion zusammensetzt, eingestellt hat. Auf die Elektrodenreaktionen und die Anodenbezugs- spannung U^{OH} wird nach der Beschreibung der Elektroden eingegangen.

2.3 Elektroden

Die folgende Betrachtung beschränkt sich auf den Fall der Elektroden in flüssigem Elektrolyten mit gasförmigen Reaktanten (fester Elektrolyt wird in Abschn. 5.7 und im Elektrolyten gelöster Brennstoff in Abschn. 4 behandelt).

Die Reaktionen, die sich an der Elektrode abspielen, finden auf der mit einem Elektrolytfilm bedeckten Katalysatoroberfläche statt (vgl. Abb. 3). Das Katalysatormaterial befindet sich in den Poren. Je größer

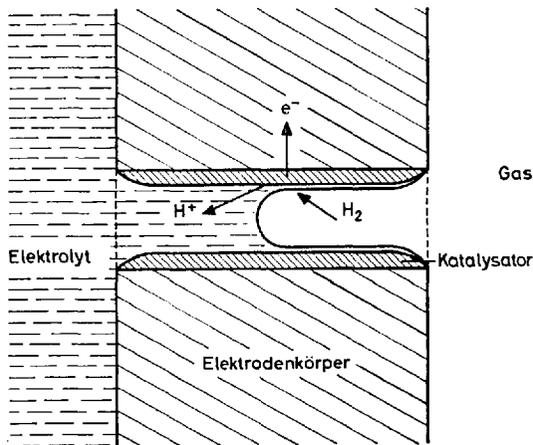


Abb. 3. Pore in einer Gaselektrode

die innere Oberfläche der Elektrode ist (je mehr Poren also vorhanden sind), desto größer ist die Grenzfläche zwischen Gas und Elektrolyten und damit die Reaktionszone auf der Katalysatoroberfläche, und desto

größer ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Elektroden-(Katalysator-)Oberfläche, Elektrolyt und reagierendes Gas bilden eine Dreiphasen-Grenzzone, keine Linie, weil das Gas durch den Elektrolytfilm zur Katalysatoroberfläche diffundiert, an der die elektrochemische Reaktion stattfindet. Deshalb spielt die Löslichkeit des Gases im Elektrolyten eine Rolle.

Infolge der Benetzbarkeit der Wand würde sich die Pore normalerweise ganz mit Elektrolyt füllen. Um das zu verhindern, muß das Gas unter einem Überdruck p stehen, der gerade so groß ist, daß er der Oberflächenspannung des Elektrolyten die Waage hält:

$$p \cdot d = 4\gamma \quad (11)$$

(Bei nicht vollständiger Benetzbarkeit muß noch mit $\cos \Theta$ multipliziert werden, Θ = Randwinkel.) Einem Porendurchmesser d von $3 \mu\text{m}$ entspricht ein Überdruck p von etwa 1 Atm. Wenn der Gasdruck einem bestimmten Porendurchmesser entsprechend eingestellt wird, treten aus den Poren mit größerem Durchmesser Gasblasen aus (vgl. Abb. 4).

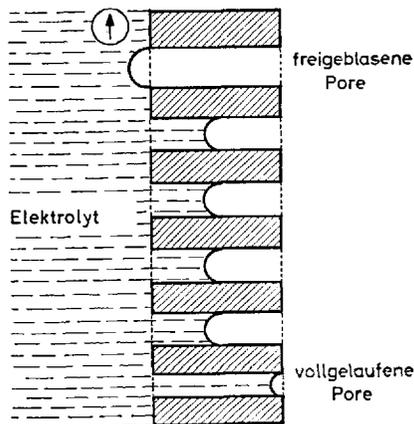


Abb. 4. Vorwiegend isoporöse Elektrode

Um das Hindurchströmen des Gases durch die Elektrode zu verhindern, gibt es fünf Möglichkeiten, die sich in der Art der Elektrode voneinander unterscheiden:

a) Isoporöse Elektrode nach *Justi*:

Alle größeren Poren müssen annähernd gleichen Durchmesser haben, vgl. Abb. 4. Die Anzahl der Poren mit kleinerem Durchmesser muß gering sein, weil sie unwirksam sind. Die Elektroden werden aus Pulver gleicher Korngröße gesintert.

b) Doppelschichtelektrode nach Bacon:

Abgesehen von den Mikroporen muß der größte Durchmesser der Poren der elektrolytseitigen Schicht kleiner sein als der kleinste Durchmesser der Poren der gassseitigen Schicht, vgl. Abb. 5. Dann befindet sich die Grenzzone Gas/Elektrolyt am Übergang der beiden Schichten.

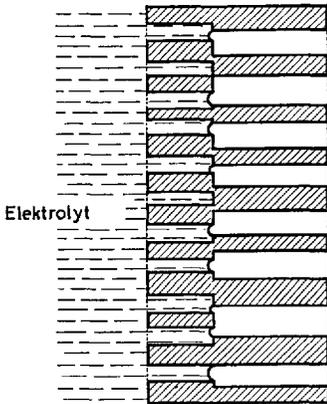


Abb. 5.

Doppelschichtelektrode

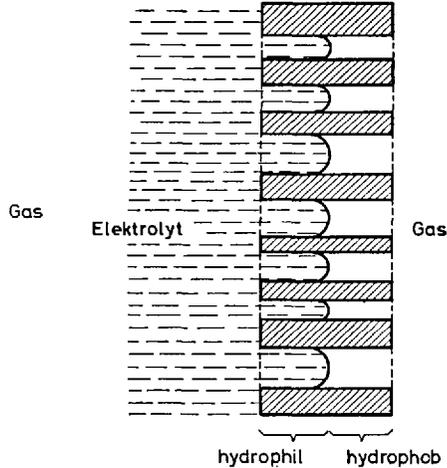


Abb. 6.

Hydrophobierte poröse Elektrode

c) Hydrophobierte Elektrode:

Die gassseitige innere und äußere Elektrodenoberfläche wird mit einer sehr dünnen wasserabweisenden Schicht überzogen, während der elektrolytseitige Teil der Elektrode hydrophil bleibt. Dadurch wird erreicht, daß der gassseitige Teil der Poren nicht vom Elektrolyten benetzt wird; die Poren laufen also auch dann nicht voll, wenn kein Gasüberdruck angewendet wird (vgl. Abb. 6): die Elektroden dürfen somit heteroporös sein. In einem solchen Fall liegt eine Dreiphasengrenze vor, d.h. die drei Phasen berühren sich in einer Linie. Bei der hydrophobierten Elektrode ist der Meniskus in den Poren umgekehrt gekrümmt wie bei einer Elektrode mit benetzbaren Porenwänden.

d) Gasundurchlässiger Elektrolyt:

Die Elektrode hat innigen Kontakt mit einem gasundurchlässigen festen oder quasi festen Elektrolyten (s. Abschn. 3.4, 3.5 und 5.7).

e) Membranelektrode:

Wasserstoff kann sich z.B. in einer Palladium-Membran lösen und dann an der Grenzfläche zum Elektrolyten reagieren (s. Abschn. 3.6 und 5.5).

Bei einer hydrophobierten oder Doppelschicht-Sauerstoffelektrode, die mit Luft statt mit reinem Sauerstoff betrieben werden soll, darf die gaseitige Schicht nicht zu dick sein: In den Poren befindet sich dann nämlich ein Stickstoffpolster, durch das der Sauerstoff zur Reaktionszone diffundieren muß; die Diffusionsstrecke bestimmt folglich die Reaktionsgeschwindigkeit.

2.4 Elektrodenreaktionen

Die Elektrodenreaktionen sind abhängig von der Art des Brennstoffs, des Katalysators und des Elektrolyten. Bei einem festen Metalloxid als Elektrolyten bei hoher Temperatur, vgl. Abb. 1, reagiert der Brennstoff mit Sauerstoff-Ionen. Diese sind in dem wäßrigen – sauren oder alkalischen – Elektrolyten, der in Niedertemperatur-Brennstoffzellen verwendet wird, nicht enthalten.

Im alkalischen Elektrolyten werden an der Kathode aus dem Sauerstoff keine Sauerstoff-Ionen sondern Hydroxid-Ionen gebildet, vgl. Abb. 7. Die Hydroxid-Ionen werden bei Stromfluß zur Anode überführt, an

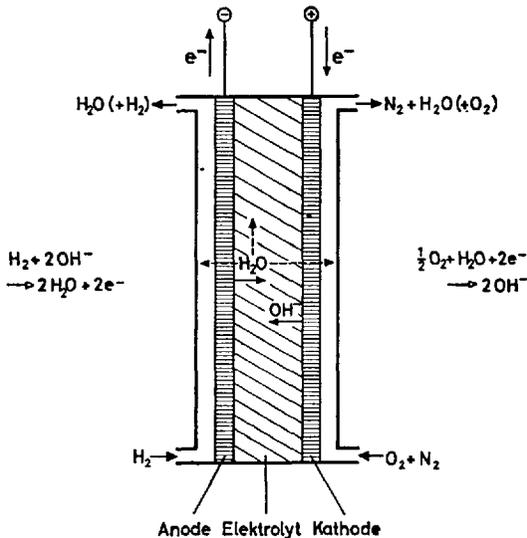


Abb. 7. Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyten

der das Reaktionsprodukt Wasser entsteht. In den Poren der Anode wird der Elektrolyt also verdünnt, in den Poren der Kathode hingegen konzentriert. Damit die Elektrolytkonzentration unverändert bleibt, muß Wasser an irgendeiner Stelle der Zelle verdampfen, wobei Diffusion und Strömung für eine fortwährende Durchmischung sorgen. Das Wasser kann sowohl an der Anode verdampfen – und muß dann beispielsweise aus dem Wasserstoff entfernt werden – als auch an der Kathode, und kann im letztgenannten Fall beim Betrieb der Zelle mit Luft durch die Kathode abtransportiert werden. Man kann den Elektrolyten auch umpumpen und außerhalb der Zelle aufkonzentrieren.

In einem sauren Elektrolyten, z.B. verdünnter Schwefelsäure, wird die Elektrizität durch Wasserstoff-Ionen oder, genauer gesagt, durch Hydronium-Ionen H_3O^+ , also Kationen, transportiert, vgl. Abb. 8. In

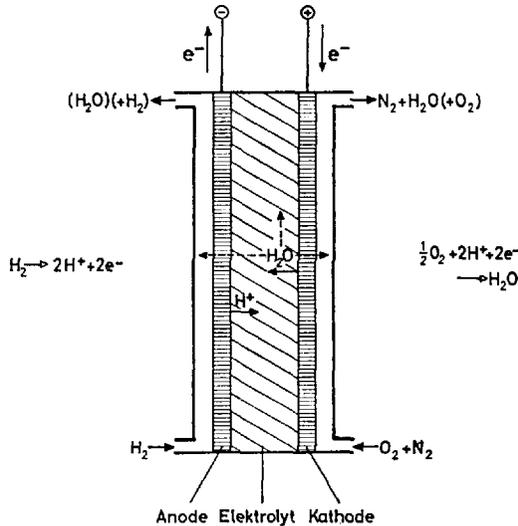


Abb. 8. Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyten

diesem Falle reagiert der Sauerstoff an der Kathode mit Wasserstoff-Ionen. Das Wasser entsteht im sauren Elektrolyten also an der Sauerstoff-Elektrode. Saurer Elektrolyt hat gegenüber alkalischem Elektrolyten den Vorteil, daß an Stelle von Sauerstoff Luft verwendet werden kann, ohne daß eine Reinigung – Entfernen des Kohlendioxids – erforderlich ist.

Die in Abb. 7 und 8 aufgeführten Elektrodenreaktionen geben den Reaktionsablauf nur summarisch wieder. Im Falle des Wasserstoffs findet zunächst Sorption am Katalysator und danach Dissoziation in die

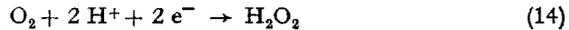
Atome statt. Bei der Durchtrittsreaktion gibt das Atom ein Elektron an die Elektrode ab. An dieser Reaktion ist in saurem Elektrolyten ein Wassermolekül beteiligt, so daß ein Hydronium-Ion entsteht:



In alkalischem Elektrolyten findet die Reaktion mit einem Hydroxid-Ion statt:



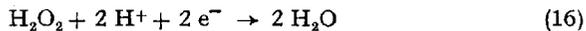
Im Gegensatz zum Wasserstoff kann der Sauerstoff bei Zimmertemperatur oder leicht erhöhter Temperatur nicht oder nur geringfügig auf der Katalysatoroberfläche dissoziieren; er reagiert als Molekül unter Bildung von Wasserstoffperoxid:



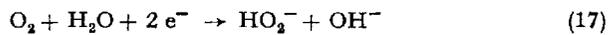
Dieses disproportioniert zu Wasser (Endprodukt) und zu Sauerstoff (Ausgangspunkt):



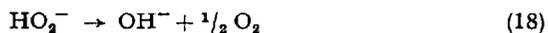
Diese Zersetzung, eine rein chemische Reaktion, findet ebenfalls an der Elektrode statt, weil hier der Katalysator für die Beschleunigung der Reaktion vorhanden ist. Dadurch geht der bei der Disproportionierung entstehende Sauerstoff nicht verloren, sondern steht zur elektrochemischen Reduktion wieder zur Verfügung. Wasserstoffperoxid kann zum Teil auch elektrochemisch weiterreagieren, also kathodisch zu Wasser reduziert werden:



Im alkalischen Elektrolyten spielen sich folgende Reaktionen ab:



Disproportionierung:



oder kathodische Reduktion:



Es entsteht also das Wasserstoffperoxid-Ion HO_2^- . Die Aktivierungsenergie für die unmittelbare Reduktion des Sauerstoffs ist so groß, daß diese erst oberhalb etwa 200°C wesentlich wird:



Da die Bruttoreaktion, die der Zellspannung U zugrunde liegt, auf die beiden Elektroden verteilt werden kann, läßt sich der Anode und Kathode je eine Einzelspannung zuordnen; sie wird Elektroden-Bezugsspannung genannt und mit U_{A} für die Anode und U_{K} für die Kathode bezeichnet. Die Elektroden-Bezugsspannung wird gegen eine im Gleichgewicht befindliche Bezugs elektrode (beispielsweise eine Wasserstoff-Elektrode) gemessen. Es ist:

$$U = U_{\text{K}} - U_{\text{A}} \quad (21)$$

Die Gleichgewichtsspannung der Zelle setzt sich entsprechend zusammen:

$$U^0 = U_{\text{K}}^{\text{oH}} - U_{\text{A}}^{\text{oH}} \quad (22)$$

U^{oH} soll diejenige Gleichgewichts-Bezugsspannung einer Elektrode sein, die sich auf die Wasserstoff-Elektrode in dem Elektrolyten gleicher Konzentration und Temperatur wie die Zelle bezieht. Dieser Wasserstoff-Elektrode wird also der Spannungsnullpunkt zugeordnet. Um die Gleichgewichts-Bezugsspannung U^{oH} der Brennstoffelektrode (der Index A wird weggelassen) aus thermodynamischen Daten zu berechnen, muß man die Gleichgewichtsspannung U^0 für die jeweilige Verbrennungsreaktion von der Gleichgewichtsspannung der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette subtrahieren:

$$U^{\text{oH}} = U_{\text{H}_2/\text{O}_2}^0 - U^0 \quad (23)$$

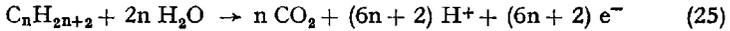
Die auf die Wasserstoff-Elektrode im Elektrolyten gleicher Konzentration und gleicher Temperatur bezogene Bezugsspannung U^{H} läßt sich in die auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode (deren Gleichgewichts-Bezugsspannung gleich Null ist, wenn der pH-Wert gleich Null, also die Wasserstoffionen-Konzentration gleich 1 normal ist) bezogene Bezugsspannung U^{Hn} umrechnen:

$$U^{\text{Hn}} = U^{\text{H}} - \frac{2,3 RT}{F} \text{pH} \quad (= U^{\text{H}} - 59 \text{ mV} \cdot \text{pH} \text{ bei } 25^\circ\text{C}) \quad (24)$$

Aus Gl. (22) ergibt sich, daß die Gleichgewichts-Bezugsspannung der Sauerstoff-Elektrode (Kathode) gleich der Gleichgewichtsspannung der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette ist. Sie beträgt also:

$$U_{O_2}^{OH} = 1229 \text{ mV bei } 25^\circ\text{C und } U_{O_2}^{OH} = 1166 \text{ mV bei } 100^\circ\text{C}$$

Einige der in Tab. 1 angegebenen Werte der Gleichgewichts-Bezugsspannung sind negativ. Die entsprechenden Stoffe erzeugen in Gegenwart von Wasser theoretisch Wasserstoff mit einem Partialdruck, der größer als 1 Atm ist. Sie sind also stärkere Reduktionsmittel als Wasserstoff (z. B. Kohlenoxid, Hydrazin, Methanol bei 100°C). Bei allen Kohlenwasserstoffen ist die Gleichgewichts-Bezugsspannung positiv. Für die Alkane, die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} , lautet die anodische Elektrodenreaktion summarisch:



Mit zunehmender Kettenlänge, also steigender Zahl n der Kohlenstoffatome je Molekül, nimmt die Gleichgewichts-Bezugsspannung in geringem Maße ab.

2.5 Elektrodenpolarisation

Eine Brennstoffzelle hat im unbelasteten Zustand eine Ruhespannung, die im günstigsten Fall gleich der Gleichgewichtsspannung ist. Entnimmt man der Zelle Strom, so sinkt stets die Spannung. Zu jeder Stromstärke gehört im stationären Zustand eine bestimmte Spannung und umgekehrt.

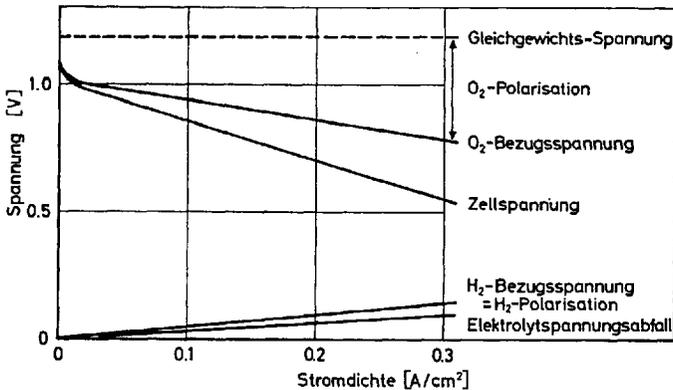


Abb. 9. Charakteristik einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle mit 6 n Kalilauge Elektrolyten bei 90°C

In Abb. 9 ist die Charakteristik einer alkalischen Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle des Battelle-Institutes, Frankfurt/Main dargestellt (20); ähnliche Charakteristiken werden in vielen anderen Laboratorien erhalten. Die Stromstärke bezieht man auf die Elektrodenquerschnittsfläche, die an den Elektrolyten grenzt, und erhält dadurch die Stromdichte j . Auf diese Weise kann man Zellen verschiedener Größe miteinander vergleichen. Von der Ruhespannung ausgehend nimmt die Spannung U der Zelle mit steigender Stromdichte ab, während die Leistung ($j \cdot U$) zunächst zunimmt, bis schließlich ein Maximum erreicht wird. Wegen der Proportionalität von Spannung und Wirkungsgrad – siehe Gl. (5) – nimmt letzterer mit steigender Stromdichte ab. Der Wirkungsgrad sinkt also mit steigender Leistung.

Der Spannungsabfall in der Zelle, d. h. die Differenz zwischen Gleichgewichtsspannung und Zellspannung, setzt sich aus der Polarisation der beiden Elektroden und dem Spannungsabfall im Elektrolyten zusammen. Der Spannungsabfall im Elektrolyten wird durch den Ohmschen Widerstand verursacht. Um diesen möglichst klein zu halten, macht man den Abstand von Anode und Kathode so klein wie möglich (Größenordnung 1 mm). Die Zelle hat dann die Gestalt einer flachen Scheibe. Wenn man möglichst große Elektroden verwendet, erreicht man eine große Leistung je Zelle, da die Stromstärke groß ist: bis zu 100 A bei etwa 0,8 V.

Die Polarisation einer Elektrode U^P ist die Differenz zwischen der Gleichgewichts-Bezugsspannung U^{0H} und der Ruhe-Bezugsspannung $U^{H,R}$ oder der Bezugsspannung U^H unter Belastung:

$$U^P = U^{0H} - U^H \quad (26)$$

Die Wasserstoff-Elektrode zeigt nur eine geringe Polarisation, wenn man für die Wasserstoffoxydation gute Katalysatoren einsetzt. Dagegen weist die Sauerstoff-Elektrode schon im Ruhezustand eine Polarisation von etwa 100 mV auf. Dies kann auf das gebildete Wasserstoffperoxid zurückgeführt werden, dessen Zersetzung zu langsam abläuft, was sich bei Belastung der Elektrode noch stärker auswirkt, vgl. Gl. (17) bis (19). Man spricht im allgemeinen von einer Durchtrittspolarisation, wenn der Elektronendurchtritt durch die Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode für bestimmte Reaktionen gehemmt ist.

Die Polarisation der Elektroden und damit die Spannung der Zelle ist ferner abhängig von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer an den Elektrodenoberflächen. Beispielsweise nimmt die Bezugsspannung einer Elektrode in folgender Weise mit steigender Hydroxidionen-Konzentration ab:

$$U^H = U^H, c^{\circ} - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{\text{OH}^-}}{c^{\circ}}, c^{\circ} = 1 \text{ Mol/l} \quad (27)$$

Im Betrieb wird also die Bezugsspannung der Sauerstoff-Elektrode (OH⁻-Ionen entstehen) geringer und die der Wasserstoff-Elektrode (OH⁻-Ionen werden verbraucht) größer, vgl. Abb. 9. Allgemein nimmt die Zellspannung einerseits mit steigender Konzentration der Reaktionsprodukte und andererseits mit abnehmender Konzentration des Brennstoffs oder des Sauerstoffs oder anderer Ausgangsstoffe (Ionen) ab. Beides tritt mit steigender Stromdichte auf, weil die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionspartner – besonders in den Poren – begrenzt ist. Deshalb stellt sich bei größerer Stromdichte eine kleinere Zellspannung ein. Die Einstellung geht langsam vor sich, so daß beim Einschalten einer Zelle zunächst ein größerer Strom fließt. Weil die Spannung dann sinkt, fällt der Strom wieder ab, bis die stationären Werte erreicht sind. Bei intermittierendem Betrieb einer Zelle ist also der Wirkungsgrad größer als bei stationärem.

3. Wasserstoff-Zellen²

3.1 Zellen mit Kohlelektroden

Die Weiterentwicklung der Zelle mit hydrophobierten Kohlelektroden und Kalilauge-Elektrolyten (wäßrige Kaliumhydroxidlösung) wurde von *Kordesch* (25, 33) betrieben, zunächst an der Universität Wien, dann bei der Union Carbide Co., USA. Im Jahre 1958 wurde bei einer Temperatur von 80°C eine Stromdichte von 100 mA/cm² bei 0,8 V Spannung erreicht. Die Sauerstoff-Elektrode ist mit Silber oder mit Kobaltaluminiumspinell als Katalysator, die Wasserstoff-Elektrode mit einem Platinkatalysator (weniger als 1 mg/cm²) versehen. Die Kohlelektroden sind ca. 6 mm dick. Neuerdings werden Elektroden aus Nickel mit einem Kohlebelag verwendet; sie sind ca. 1 mm dick. Im Jahre 1963 wurde eine 1-kW-Batterie demonstriert und zwei Jahre später eine 30-kW-Batterie gebaut. Die Elektroden haben einen Durchmesser von ca. 30 cm. An Stelle von Sauerstoff kann auch Luft verwendet werden.

3.2 Zellen mit Raney-Katalysatoren

Elektroden mit Raney-Katalysatoren für Zellen mit Kalilauge als Elektrolyten führte *Justi* (9, 14), Braunschweig, ein. Sie haben ein Gerüst aus Nickel und darin eingelagert Raney-Nickel als Katalysator für die

² Vollständigkeit beim Aufzählen der Typen wurde nicht angestrebt.

Wasserstoff-Elektrode oder Raney-Silber als Katalysator für die Sauerstoff-Elektrode. Die Elektroden werden hergestellt, indem zunächst pulverisierte Nickel- (bzw. Silber-)Aluminium-Legierung mit Nickelpulver zusammengepreßt und gesintert und danach das Aluminium mit Natronlauge herausgelöst wird, wodurch das Raney-Nickel bzw. -Silber entsteht. Bei 80°C hat die Zelle eine Spannung von 0,9 V bei einer Stromdichte von 100 mA/cm².

Die Justi-Zelle wurde von der Varta AG., Frankfurt/Main, weiterentwickelt (27). Eine Modellbatterie mit 20 W Leistung ist 1964 vorgeführt worden. In der Sowjetunion und in der Tschechoslowakei wird ebenfalls mit Raney-Nickel-Elektroden gearbeitet (25). *Burshtein*, Moskau, verwendet ein titan-haltiges Raney-Nickel, das nicht pyrophor ist. Das Battelle-Institut (20), Frankfurt/Main, und die Firma Siemens (24), Erlangen, verwenden ebenfalls Raney-Katalysatoren.

Plust (Brown & Boveri, Baden) entwickelte eine Raney-Nickel-Elektrode, die in einem Arbeitsgang aus Nickelpulver und Aluminiumpulver gesintert wird. Eine 400-W-Batterie wurde kürzlich vorgeführt (34). Sie enthält erstmalig ein Zirkulationssystem: Die Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, werden langsam durch die Elektroden gedrückt, getrennt aufgefangen und wieder zurückgepumpt. Dadurch ist die Rückgewinnung der Bremsenergie eines angeschlossenen Elektromotors mittels Wasserelektrolyse möglich.

Alle Anoden, bei denen Nickel als Katalysator wirkt, dürfen nicht stärker als ca. 200 mV polarisiert werden, weil sonst das Nickel oxidiert. Dadurch ist die Dauerstromdichte – je nach Temperatur – auf etwa 50 bis 200 mA/cm² begrenzt. Größere Werte sind nur kurzzeitig zulässig.

3.3 Zellen für 200 bis 250°C Betriebstemperatur

Um auf hochaktive Katalysatoren verzichten zu können, entwickelte *Bacon* (19) eine Zelle für 200°C Betriebstemperatur, die mit Doppelschichtelektroden ausgerüstet ist (vgl. Abb. 5). Bei dieser Temperatur ist eine große Stromdichte erzielbar. Im Jahre 1961 wurde mit Wasserstoff und Sauerstoff bei 0,9 V Spannung eine Stromdichte von 300 mA/cm² erhalten, kurzzeitig sogar 2 A/cm². Allerdings muß entsprechend dem Wasserdampfdruck des Kalilauge-Elektrolyten ein Druck der Gase von etwa 40 atü eingestellt werden. Bei der Wasserstoff-Elektrode wirkt das Nickel als Katalysator; die Sauerstoff-Elektrode, die ebenfalls aus Nickel besteht, ist mit Nickeloxid überzogen, das durch Zusatz von Lithiumoxid elektrisch leitend gemacht ist. In der National Research & Development Corp., England, hat *Bacon* eine Wasserstoff-Batterie aus 40 Zellen

von 25 cm Durchmesser entwickelt. Die Arbeiten werden bei der Fa. Energy Conversion Ltd., London, fortgesetzt.

In den USA wurde die Weiterentwicklung der Bacon-Zelle zunächst von der Leeson Moos Corp. und dann von Pratt & Whitney vorgenommen (32). Die Temperatur wurde auf 250 °C und die Konzentration der Kalilauge auf ca. 90 % erhöht; es handelt sich also nahezu um geschmolzenes Kaliumhydroxid. Die Zelle benötigt auf diese Weise nur noch einen Überdruck von ca. 1 atü. Pratt & Whitney hat im Auftrag der NASA 2-kW-Batterien für das Apollo-Projekt der Mondlandung entwickelt. Zur Entfernung des Verbrennungsproduktes Wasser und der Wärme dient ein Wasserstoff-Kreislauf mit Kondensator.

3.4 Zellen mit Elektrolytträger

Ein Diaphragma kann als Elektrolytträger in einer Brennstoffzelle dienen; für alkalischen Elektrolyten verwendet man beispielsweise poröse Asbestfolie. Zu beiden Seiten werden die Elektroden angepreßt (vgl. Abb. 10). Die Elektroden können ungleichmäßig porös sein. Solange der

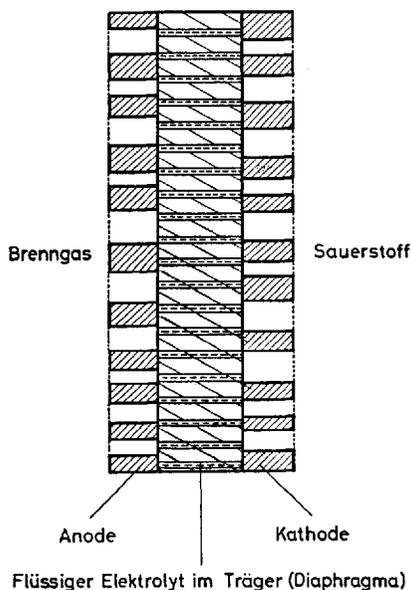


Abb. 10. Zelle mit Elektrolytträger

Gasdruck nicht höher ist, als dem größten Durchmesser der Poren des Diaphragmas entspricht, kann kein Gas durch den Elektrolyten hindurchtreten.

Wynveen und Mitarbeiter entwickelten bei der Allis-Chalmers Co., USA, eine Zelle mit Nickelelektroden von 0,7 mm Dicke für eine Arbeitstemperatur von 80°C (19, 25). Die Kalilauge ist von 0,3 mm dickem Asbest als poröser Matrix aufgesogen. Die Poren sind so klein, daß ein Druck von 7 atü erforderlich wäre, um den Elektrolyten aus ihnen hinauszudrücken. Bei 0,8 V Spannung liefert die Zelle eine Stromdichte von 150 mA/cm². Mit Luft an Stelle von Sauerstoff werden etwa 100 mA/cm² Stromdichte erhalten. Die Elektroden sind mit Palladium und Platin als Katalysator ausgerüstet. Ferner wurde ein neuer Katalysator – Nickelborid – entwickelt.

Die Allis-Chalmers Co. baute 1959 eine 15-kW-Batterie und betrieb mit ihr einen Traktor. Jetzt werden Batterien mit einer Leistung von 2 kW hergestellt und für Versuchszwecke abgegeben. Das Reaktionswasser wird durch Zirkulation des Wasserstoffs entfernt. Außerdem ist ein statisches Verfahren entwickelt worden. Die Außenwand der Wasserstoff-Kammer wird durch eine mit Kalilauge getränkte Asbestfolie gebildet, die von einer dünnen porösen Nickelplatte gestützt wird. Die Kalilauge in der Asbestfolie hat eine höhere Konzentration als in dem Elektrolytträger. Infolge ihres geringeren Wasserdampf-Partialdrucks nimmt diese Folie Wasserdampf aus der Wasserstoff-Kammer auf und gibt ihn nach außen ab, wenn hier ein trockeneres Gas oder Unterdruck vorhanden ist. Für die amerikanische Weltraumbehörde (NASA) hergestellte 2-kW-Batterien arbeiten schon länger als 2000 Stunden.

Die Firma Siemens, Erlangen, führte 1965 eine 500-W-Batterie als Stromquelle zum Betrieb eines Motorbootes vor (32). Die Elektroden bestehen aus einer Schüttung von Katalysatorkörnern, z. B. Raney-Nickel, die mit einem Sieb an je eine Asbestfolie gepreßt werden. Zwischen den beiden Asbestfolien befindet sich ein Netz als Abstandhalter; dadurch wird die Zirkulation des Elektrolyten, der Kalilauge, ermöglicht. Diese gestützten Elektroden haben den Vorteil, daß sie leicht in großen Dimensionen hergestellt werden können, wie es mit einer Zelle mit 50 cm Durchmesser gezeigt worden ist.

Siemens hat auch Versuche mit dem von *Gerischer* angegebenen suspendierten Katalysator (25) unternommen. Anolyt und Katholyt sind durch ein Diaphragma (hier nicht als Elektrolytträger anzusehen) getrennt. In beide Räume wird Wasserstoff bzw. Luft eingeblasen. Der herumwirbelnde Katalysator sorbiert das Gas; bei Berührung mit der blechförmigen Elektrode entstehen die Ionen, und die Elektronen gehen über.

Bei Zellen mit saurem Elektrolyten verwendet man ein Glasfaser-
gewebe als porösen Elektrolytträger (s. Abschn. 3.7).

3.5 Zellen mit Membranelektrolyten

Mit einer Ionenaustauschermembran hat *Grubb* bei der General Electric Co., USA, einen festen Elektrolyten für eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle eingeführt (19, 25). Man kann Anionen- oder Kationen-Austauschermembranen verwenden. Durch einen wasserfeuchten Kationenaustauscher, z. B. Polystyrolsulfonsäure, vermögen Wasserstoff-Ionen oder andere Kationen sowie Wassermoleküle hindurchzudiffundieren, nicht aber Anionen und größere Moleküle. Die Anionen (z.B. Sulfonat-Ionen) sind in diesem festen sauren Elektrolyten fixiert. Bei einem Anionenaustauscher sind dagegen die Kationen (z.B. Ammonium-Ionen) fixiert und die Hydroxid-Ionen (und andere Anionen) beweglich. Die Anionen-Austauschermembran ist also ein alkalischer fester Elektrolyt.

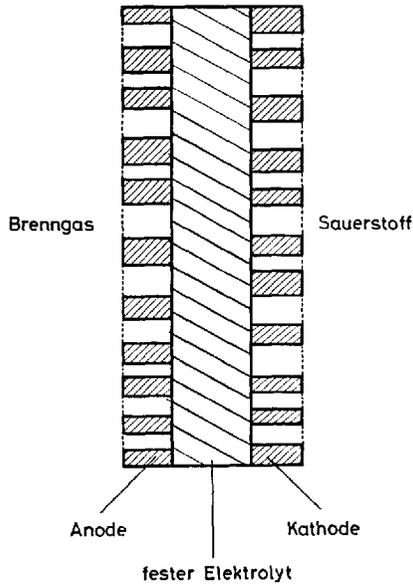


Abb. 11. Zelle mit festem Elektrolyten

Bei einer Zelle mit festem Elektrolyten (vgl. Abb. 11) können die Elektroden dünn und ungleichmäßig porös sein. Die Elektrolytmembran sorgt dafür, daß kein Gas zur anderen Elektrode gelangt. Da die

Membran wassergesättigt ist, sind die Poreninnenflächen der Elektroden mit einem Wasserfilm benetzt. Handelt es sich um eine Kationen-Austauschermembran, so müssen die Elektroden säurefest sein. Als Katalysator wird z.B. Platin (10 mg/cm^2) verwendet. Die Reaktion läuft entsprechend Abb. 8 ab. Das an der Kathode gebildete Wasser wird nicht von der Membran aufgenommen, sondern tropft ab oder verdampft. Werden Anionen-Austauschermembranen verwendet, dann läuft die Reaktion entsprechend Abb. 7 ab, und das Wasser entsteht an der Anode. Weil die Ionenaustauschermembran dünn – unterhalb 1 mm – und flexibel ist, ist eine kompakte Ausführung der Zelle möglich. Die Arbeitstemperatur darf vorläufig 60°C nicht übersteigen. Bei 0,7 V Spannung betrug die Stromdichte im Jahre 1960 30 mA/cm^2 und 1962 100 mA/cm^2 .

Die Batterien, die 1965 beim Gemini-5-Weltraumflug verwendet wurden, hatten eine Leistung von 1 kW und ein Gewicht von 30 kg einschließlich Zubehör. Bei dieser Leistung wird eine Wassermenge von ca. 0,5 l/h erzeugt. Die Batterie besteht aus drei Modulen mit je 32 Zellen, die Elektroden in der Größe $20 \times 17,5 \text{ cm}^2$ enthalten.

3.6 Zellen mit Membranelektrode

Eine porenfreie Folie eines Wasserstoff absorbierenden Metalls kann als Wasserstoff-Elektrode verwendet werden. *Wicke* und *Küssner* sowie *Oswin* und *Chodosh* stellten Untersuchungen mit einer silber-haltigen Palladium-Membran bei Zimmertemperatur bzw. bei 250°C an (32). Die Membran ist etwa 20μ dick; sie trägt auf beiden Seiten einen katalytisch aktiven porösen Überzug. Auf der einen Seite muß der Übertritt des Wasserstoffs von der Gasphase in die Membran katalysiert werden, auf der anderen die elektrochemische Reaktion, Gl. (13). Andere Gase als Wasserstoff läßt die Membran nicht durch. (Zur Anwendung bei Kohlenwasserstoffen s. Abschn. 5.5.)

3.7 Zellen mit Kunststoffgerüst-Elektroden

Elektroden mit Kunststoffgerüst wurden erstmalig von der Shell Ltd. in England hergestellt (28). Sie bestehen aus porösem Polyvinylchlorid, das einseitig metallisiert ist. Als Katalysator dient Palladium. Die Zelle arbeitet mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyten; sie liefert bei 0,8 V Spannung eine Stromdichte von 70 mA/cm^2 bei 25°C und von 140 mA/cm^2 bei 60°C . Eine 5-kW-Batterie wurde nach diesem System schon gebaut und zusammen mit einem Methanol-Konverter verwendet, s. Abschn. 5.3.

Die General Electric Co. und die American Cyanamid Co. entwickelten Elektroden, die aus einem Drahtnetz mit aufgesintertem Teflon® bestehen (33). Für alkalischen Elektrolyten wird Nickelnetz, für sauren Elektrolyten Tantalnetz verwendet. Die Elektroden sind hydrophob und mit Platin als Katalysator ausgerüstet. In Zellen mit saurem Elektrolyten dient Glasfaserfilz als Elektrolytträger.

Die American Cyanamid Co. hat auch Elektroden aus Polyacrylnitril mit Platinschwarz als Katalysator entwickelt, die nach einem Papierherstellungsprozeß bandförmig gefertigt werden können. Andere Elektroden derselben Firma mit 40 mg Platin/cm² Elektrodenfläche ergeben in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle mit einem neuen Elektrolytträger eine Stromdichte von 1 A/cm² bei 70 °C. Die Elektroden werden auf dem Markt angeboten.

3.8 Weitere Zellen

Die Firma Clevite in den USA stellt Sinterelektroden aus Nickel, Titan und Tantal her (31). Die Nickelelektroden haben Doppelschichtstruktur. Auch Kohleelektroden für Brennstoffzellen sind erhältlich, z. B. von den Firmen Stackpole und Speer-Carbon in den USA und Cipel in Frankreich (31). Dies wird erwähnt, um zu zeigen, wie weit die Elektrodenentwicklung in manchen Fällen schon gediehen ist.

Ruetschi hat bei der Electric Storage Battery Co., USA, eine Zelle mit metallischen Elektroden entwickelt (14). In der Wasserstoff-Elektrode dient Palladium, in der Sauerstoff-Elektrode Silber als Katalysator. Bei 50 °C liefert die Zelle eine Stromdichte von 150 mA/cm² bei 0,7 V Spannung.

In Frankreich von der Compagnie Générale d'Electricité entwickelte Sinterelektroden aus einer Nickel-Silber-Mischung werden dort zum Bau von Batterien verwendet (29). Die ASEA in Schweden entwickelte Nickel-Sinterelektroden, die Nickelborid als Katalysator enthalten. Sie hat eine Reihe von 1-kW-Batterien gebaut (27). Zur Zeit werden 50-kW-Einheiten entwickelt, die zum Antrieb eines U-Bootes dienen sollen. Der Wasserstoff wird durch Zersetzen von Ammoniak, der flüssig in Flaschen transportiert wird, bei ca. 500 °C gewonnen. Durch die Zersetzung wird Energie verbraucht; der Gesamtwirkungsgrad beträgt trotzdem 45 %.

Die Firma Bosch, Stuttgart, hat Versuche mit Nickelborid-Sinterelektroden angestellt (32). Im Battelle-Institut, Frankfurt/Main, sind Sauerstoff-Elektroden aus Nickel unter Verwendung von Silbercarbonat entwickelt worden (20).

4. Brennstoffzellen mit im Elektrolyten gelöstem Brennstoff

4.1 Immernierte Elektroden

Wenn für die Brennstoffzelle ein Brennstoff verwendet wird, der sich im Elektrolyten löst, braucht man als Brennstoff-Elektrode keine Gas-elektrode, sondern kann eine immernierte, d. h. eine völlig in den Elektrolyten getauchte Elektrode benutzen. Diese ist ebenfalls porös, wird aber so eingesetzt, daß sich entweder auf beiden Seiten Elektrolyt mit dem gelösten Brennstoff (und gegenüber evtl. je eine Sauerstoff-Elektrode) befindet oder daß der flüssige Brennstoff auf der einen Seite zugeführt wird und durch die Poren der Elektrode zur Reaktionszone auf der anderen Seite der Elektrode diffundiert; oder aber die eine Seite ist mit einer Wand (z. B. der Zellwand) abgeschlossen.

Die elektrochemische Reaktion des Brennstoffs findet an der Zweiphasen-Grenzfläche Katalysator/Elektrolyt statt; der im Elektrolyten gelöste Brennstoff diffundiert durch den Elektrolyten und gelangt auf diese Weise an die Zweiphasen-Grenzfläche. Dieser Elektrodentyp wurde in verschiedener Ausführung von *Baur* und *Taitelbaum* (5), *Hoffmann* (25), *Müller* (25), *Kordes* und *Marko* (25), *Hunger* (33), *Justi* und *Winsel* (14) sowie *Grüneberg* und *Spengler* (12) beschrieben und danach in mehreren Laboratorien weiterentwickelt.

4.2 Hydrazin-Zelle

Hydrazin ist ein sehr reaktionsfähiger, wasserlöslicher Stoff; er reagiert elektrochemisch in der Zelle mit alkalischen Elektrolyten unter Bildung von Stickstoff, der sich an der Anode entwickelt (vgl. Abb. 12). Der Elektrolyt wird umgepumpt; in einem separaten Gefäß können sich die Stickstoff-Gasblasen sammeln und entweichen; hier wird auch laufend das umgesetzte Hydrazin ergänzt.

Hydrazin-Sauerstoff-Zellen wurden von der Electrochimica-Corp., USA, 1963 entwickelt (33). Eine 30-W-Batterie arbeitet bei 25 bis 35 °C mit einer Stromdichte von ca. 100 mA/cm² und einer Spannung von 0,6 bis 0,7 V je Zelle; die Brennstoffausnutzung (= Stromausbeute) beträgt ca. 90 %. Die Firma Shell, England, zeigte 1963 auf dem Welt-Erdölkongreß eine 400-W-Batterie (28). Hydrazin-Batterien sind auch von Cloride Technical Services in England entwickelt worden (28). Bei Zimmertemperatur haben sie eine Leistung von 30 W; bei 60 °C von 60 W. Fer-

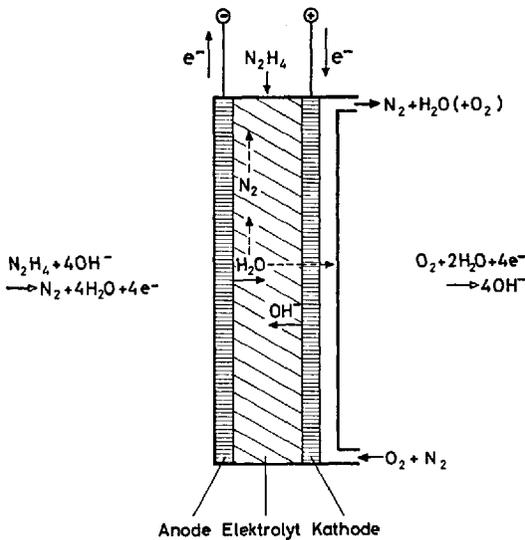


Abb. 12. Hydrazin-Zelle mit alkalischem Elektrolyten

ner hat das Institut Français du Pétrole, Paris, Hydrazin-Batterien entwickelt (29).

Zahlreiche Hydrazin-Batterien wurden von der Allis-Chalmers Co., USA, hergestellt (25). Wie bei den Wasserstoff-Zellen dieser Firma befindet sich zwischen den Elektroden ein Elektrolytträger aus Asbest. In dieser Zelle wird das Hydrazin, gelöst in Kalilauge, von der Rückseite der porösen Elektrode zugeführt; das Gemisch strömt im Kreislauf. Hierdurch wird weitgehend vermieden, daß Hydrazin an die Sauerstoff-Elektrode gelangt, da diese sonst stärker polarisieren würde. Außerdem wird erreicht, daß sich im Ruhezustand nur wenig Hydrazin zersetzt und dadurch verloren geht, weil der Anodenraum klein ist. Bei 70°C und einer Spannung von 0,6 V steigt die Stromdichte von 50 auf 200 mA/cm², wenn die Hydrazin-Konzentration von 0,2 auf 6% erhöht wird. Allis-Chalmers hat Batterien bis zu einer Leistung von 3 kW hergestellt und damit Golfwagen, Gabelstapler und Kleinst-U-Boote angetrieben.

4.3 Alkohol-Zelle mit alkalischem Elektrolyten

Ersetzt man das Hydrazin durch den billigen Brennstoff Methanol, so hat man zwei Nachteile in Kauf zu nehmen: Die Leistung der Zelle ist geringer, und der Elektrolyt wird verbraucht, ist also nicht invariant

(vgl. Abb. 13). Methanol ergibt bei der Oxydation nicht Kohlendioxid, sondern Carbonat. Zusammen mit dem Brennstoff muß also Elektrolyt, z. B. Kalilauge, kontinuierlich zugeführt und die entstehende Kaliumcarbonat-Lösung ständig abgeführt werden. Man kann den Elektrolyten regenerieren; dafür sind mehrere Verfahren denkbar; ein praktisch anwendbares Verfahren ist noch nicht bekannt geworden.

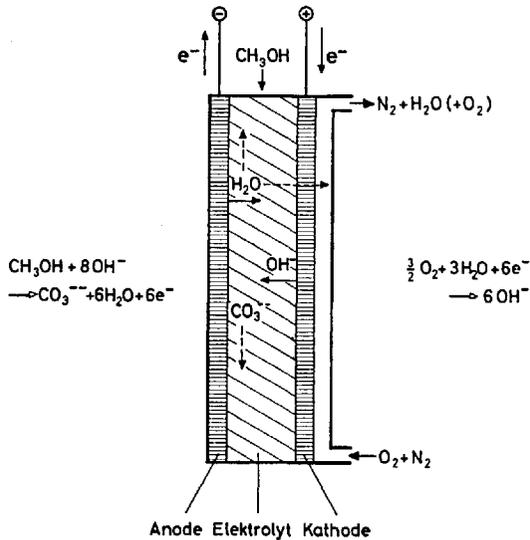


Abb. 13. Methanol-Zelle mit alkalischem Elektrolyten

Auch andere Alkohole können als Brennstoff verwendet werden; die Oxydation verläuft jedoch nur bei Methanol vollständig bis zum Carbonat. Aus Äthanol entsteht Acetat, und aus Glycol entsteht Oxalat. Oxalsäure und die anderen Carbonsäuren können also im alkalischen Elektrolyten nicht oxydiert werden.

Allis-Chalmers hat eine 40zellige Methanol-Sauerstoff-Batterie mit 500 W Leistung gebaut (19). Bei der Arbeitstemperatur von 50°C beträgt die Stromdichte 60 mA/cm² bei 0,4 V Spannung. Die Anoden bestehen aus Nickel und haben einen Platin-Palladium-Katalysator.

Eine Reihe von Methanol-Batterien ist vom Institut Français du Pétrole, Paris, entwickelt worden. Sie haben Kohleelektroden; die Anode ist mit Platin ausgerüstet. Die Firma Varta, Frankfurt/Main, verwendet ebenfalls Platinschwarz als Katalysator für die Methanol-Elektrode. Sie führte 1965 eine Batterie mit 50 W Leistung vor (27). Bei einer Temperatur von 60°C beträgt die Stromdichte 10 mA/cm² und die Zellspannung 0,5 V.

In Deutschland arbeiten an Methanol-Batterien ferner die Firma Bosch (23) und das Battelle-Institut (20, 36–38). Das Battelle-Institut zeigte auf der ACHEMA 1961 eine Methanol-Zelle mit 13 cm^2 Elektrodenfläche und auf der ACHEMA 1964 eine Methanol-Batterie mit 60 cm^2 Elektrodenfläche. Die Elektroden sind aus Nickel und haben auf der Sauerstoff-Seite einen Silberkatalysator und auf der Methanol-Seite einen Raney-Palladium-Mischkatalysator. Die Betriebstemperatur beträgt ca. 70°C ; der Elektrolyt wird umgepumpt. Die Leistung ist stark temperaturabhängig (vgl. Abb. 14). Bei Verwendung von Luft an Stelle von reinem Sauerstoff fällt die Spannung um 50 bis 100 mV je Zelle.

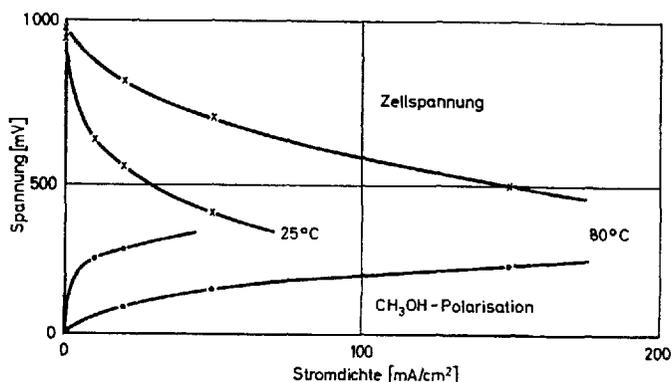


Abb. 14. Charakteristik einer Methanol-Sauerstoff-Zelle mit 6 n Kalilauge-Elektrolyten

Methanol-Zellen als wiederfüllbare Primärzellen mit relativ geringem Energiegewicht wurden von *Vielstich*, Bonn, in Zusammenarbeit mit der Firma Brown und Boveri & Cie. entwickelt (25). Im Vergleich zu herkömmlichen Batterien sind sie um den Faktor 10 leichter. Die Zellen sind mit Luftdiffusionselektroden aus Kohle ausgerüstet. Sie arbeiten auch noch bei -10°C . Es werden bereits 30-W-Batterien in Bojen und für Fernsehumschalter verwendet (34).

4.4 Methanol-Zellen mit saurem Elektrolyten

Das an der Anode entstehende Kohlendioxid kann in Zellen mit saurem Elektrolyten gasförmig entweichen (vgl. Abb. 15). Durch die Gegenwart von Methanol wird jedoch die Sauerstoff-Elektrode im sauren Elektrolyten polarisiert; es gibt noch keinen säurebeständigen, methanol-unempfindlichen Katalysator. Deshalb müssen bei diesen Methanol-

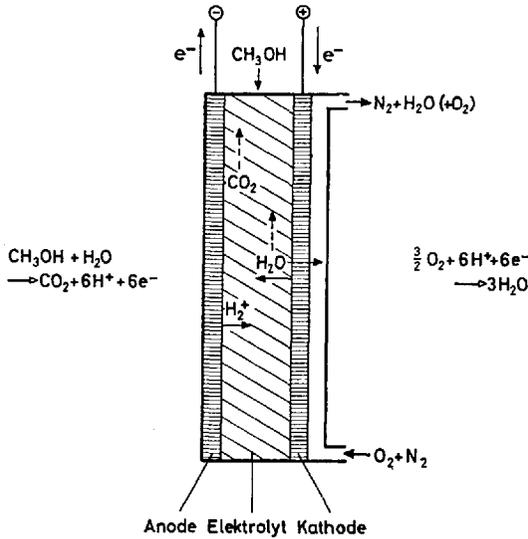


Abb. 15. Methanol-Zelle mit saurem Elektrolyten

Zellen Anolyt und Katholyt mit einem methanol-undurchlässigen Separator getrennt werden, z. B. mit einer Ionenaustauschermembran.

An Platin als Katalysator kann man nicht nur Methanol, sondern auch viele andere organische Substanzen, Alkohole, Carbonsäuren usw. durch anodische Oxydation quantitativ zu Kohlendioxid umsetzen. Wie die Stromspannungskurven in Abb. 16 zeigen, läßt sich von den Alko-

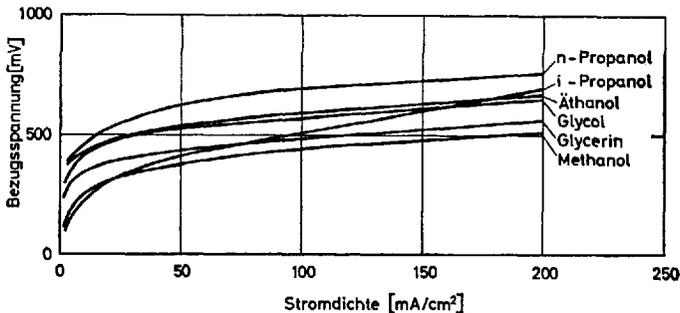


Abb. 16. Charakteristiken einer Alkoholelektrode mit Raney-Platin-Katalysator in 5 n Schwefelsäure-Elektrolyten bei 80°C

holen Methanol am leichtesten umsetzen. Das Battelle-Institut, Frankfurt/Main, verwendet seit 1961 Raney-Platin-Metalle als Katalysatoren für alkalischen und sauren Elektrolyten (36-40). Im sauren Elektroly-

ten ist die Polarisierung größer als im alkalischen, vgl. in Abb. 14 und 16 die Methanol-Charakteristiken. Vor einigen Jahren konnten jedoch die Katalysatoren verbessert werden; die Firma Esso (32), Frumkin, Moskau (25), und das Battelle-Institut, Frankfurt/Main (41), entwickelten unabhängig voneinander Mischkatalysatoren aus Platin und Ruthenium oder Rhenium. Eine Raney-Platin-Ruthenium-Elektrode läßt sich mit einer Stromdichte von mindestens 5 A/cm^2 belasten, s. Abb. 17. Nachdem

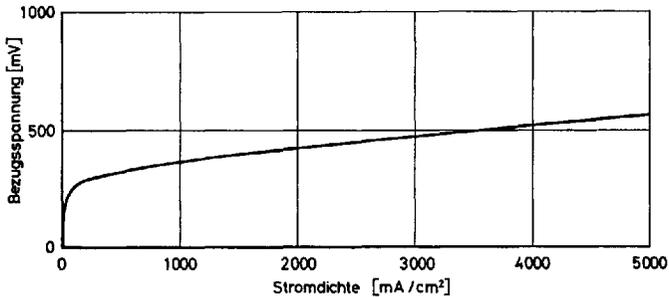


Abb. 17. Charakteristik einer Methanol-Elektrode mit Raney-Platin-Ruthenium-Katalysator in 5 n Schwefelsäure-Elektrolyten bei 80°C

nach einem Monat keine Alterung zu erkennen war, wurde der Versuch abgebrochen. Diese große Stromdichte kann allerdings in einer Brennstoffzelle nicht erreicht werden, weil die Leitfähigkeit des Elektrolyten nicht ausreicht und die entsprechende Sauerstoff-Elektrode fehlt.

Im Jahre 1965 führte die Firma Esso eine Methanol-Batterie mit einer Leistung von 100 W vor. Diese Batterie arbeitet mit Luft bei ca. 60°C und hat bei 0,5 V Spannung eine Stromdichte von 40 mA/cm^2 . Auch die Firma Shell in England hat eine Methanol-Batterie (mit Schwefelsäure-Elektrolyten) gebaut.

5. Nutzung von Kohlenwasserstoffen

5.1 Kenndaten von Brennstoffen

Die Vorteile der Verwendung von Kohlenwasserstoffen kann man aus den Kenndaten von Brennstoffen und Sauerstoff ersehen, die in Tab. 2 zusammengestellt sind. Wasserstoff hat zwar das geringste Energiegewicht, aber ein relativ großes Energievolumen, auch noch in flüssigem Zustand. Das Energievolumen entspricht dem sonst üblichen Maß des Brennstoffverbrauchs. In dieser Hinsicht und im Hinblick auf den Preis

Tabelle 2. *Kenndaten für Brennstoffe und Sauerstoff*

	Verbrennungs- wärme ¹ [kcal/g]	Dichte [g/cm ³]	Preis [DM/kg]	Bei 50 % Wirkungsgrad		Energiepreis [DM/kWh]
				Energieweight ² [kg/kWh]	Energievolumen ³ [l/kWh]	
H ₂ 250 atü	28,65	0,0210	15,00	0,06	2,85	0,90
H ₂ fl.	28,65	0,071	170,00	0,06	0,85	10,00
N ₂ H ₄ 65 %	2,51	1,03	12,00	0,69	0,67	8,00
NH ₃ fl.	4,45	0,68	1,20	0,39	0,57	0,45
CH ₃ OH fl.	4,71	0,79	0,70	0,37	0,47	0,25
CH ₄ 1 Atm	11,96	0,00066	0,50	0,14	220	0,07
C ₃ H ₈ fl.	11,07	0,50	1,00	0,16	0,31	0,16
C ₃ H ₁₈ fl.	10,66	0,70	0,80	0,16	0,23	0,13
O ₂ 1 Atm	(3,0-3,6) ⁴	0,00133	0,80	0,49-0,57	370-430	0,40-0,45
O ₂ 250 atü	(3,0-3,6) ⁴	0,333	0,80	0,49-0,57	1,45-1,70	0,40-0,45
O ₂ fl.	(3,0-3,6) ⁴	1,14	2,20	0,49-0,57	0,42-0,50	1,10-1,25
Luft bei 50 % Verbrauch		0,00120		4,4-5,2	3700-4300	

¹ Entspricht dem unteren Heizwert, wurde aus ΔH^0 , Tab. 1, berechnet.

² Ohne Behälter oder Druckflasche.

³ Entspricht dem Brennstoffverbrauch in l/h bei 1 kW Leistung.

⁴ Angegeben ist die sich auf den Sauerstoff beziehende Verbrennungswärme des Wasserstoffs und eines höheren Kohlenwasserstoffs.

sind die Kohlenwasserstoffe am günstigsten. Der Benzinverbrauch (Wert für C_8H_{18}) ist beim Verbrennungsmotor etwa doppelt so groß wie in der Tabelle angegeben, weil der Wirkungsgrad nur ca. 25 % beträgt.

5.2 Mögliche Wege der Anwendung von Kohlenwasserstoffen

In der Übersicht Abb. 18 über die Anwendungsmöglichkeiten der Kohlenwasserstoffe sind die Brennstoffzellentypen und Konverter entsprechend ihrer Betriebstemperatur geordnet. Abgesehen von der direkten anodischen Oxydation müssen die Kohlenwasserstoffe in allen Fällen mit Wasserdampf konvertiert werden, so daß für die Brennstoffzellen dann ein Gasgemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zur Verfügung steht.

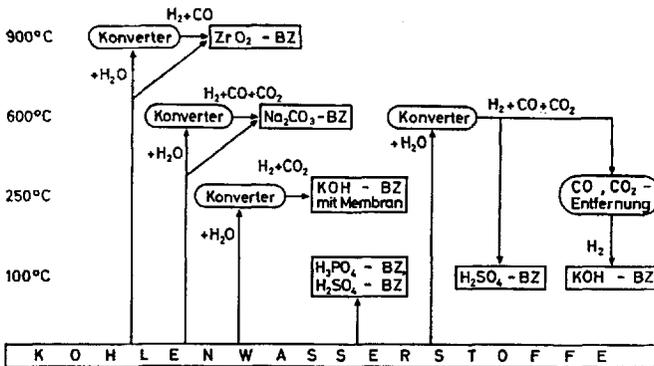


Abb. 18. Brennstoffzellen (BZ) für Kohlenwasserstoffe

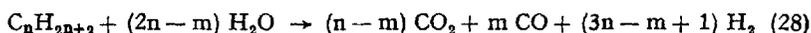
Bei den Hochtemperatur-Brennstoffzellen ist die Konvertierung erforderlich, weil sich in Abwesenheit von Wasserdampf die Kohlenwasserstoffe in den heißen Zuleitungen unter Kohlenstoff-Abscheidung zersetzen würden. Wenn Brennstoffbatterie und Konverter thermisch eine Einheit bilden, ist der Wirkungsgrad nur wenig niedriger, obwohl die Konvertierung eine endotherme Reaktion ist; die zunächst aufgewendete Energie wird in der Brennstoffzelle zurückgewonnen.

Bei Verwendung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen ergibt sich durch die Konvertierung der Wirkungsgrad wie folgt: Die Reaktionswärme muß bei der zur Konvertierung angewendeten Temperatur von 600 bis 700 °C dem Konverter zugeführt und deshalb durch Verbrennung eines Teiles des Brennstoffs erzeugt werden. Dadurch wird zunächst ein

Energieanteil (Kohlenwasserstoffanteil) von theoretisch 18 % (bei den Alkanen) verbraucht, bzw. von 26 %, wenn die Verdampfungswärme des zur Konvertierung verwendeten Wassers nicht von der Brennstoffzelle geliefert werden kann, diese also unterhalb 100 °C arbeitet. Dieser Energieanteil geht nur zum Teil in die Verminderung des Wirkungsgrades ein, weil der verbleibende Brennstoffanteil in Form von Wasserstoff vorliegt und der Wasserstoff eine größere Gleichgewichtsspannung hat als der Kohlenwasserstoff. Der Wirkungsgrad beträgt theoretisch 92 % (bzw. 82 %, wenn man von flüssigem Wasser ausgeht).

5.3 Prozeßführung bei Konvertierung

Die Reaktionsgleichung für die Konvertierung (reforming) lautet bei den Alkanen:



Die Reaktion kann ab ca. 500 °C vollständig ablaufen. Mit steigender Temperatur nimmt die benötigte Wassermenge ab; m und damit der Kohlenmonoxid-Anteil nimmt zu. Die Zusammensetzung des Gases im Gleichgewicht nach der Konvertierung von Propan mit Wasserdampf im Molverhältnis 1:6 (H_2O im Überschuß) bei Normaldruck beträgt bei 530 °C:

$$[CO] : [CO_2] : [H_2O] : [H_2] = -1 : 1 : 1 : 6$$

Bei dieser Temperatur ist die Konvertierung vollständig. Je größer die Zahl n der Kohlenstoffatome je Molekül des Kohlenwasserstoffs ist, desto niedriger liegt die Konvertierungstemperatur.

Am einfachsten wäre die Prozeßführung, wenn das Gasgemisch ohne Reinigung in eine Brennstoffzelle geleitet würde. Dies ist bei Verwendung eines sauren Elektrolyten grundsätzlich möglich. Beispielsweise kann man die im Battelle-Institut (42–44) oder bei der General Electric Co. (45) entwickelten Katalysatoren für die anodische Kohlenmonoxid-Oxydation verwenden; allerdings handelt es sich um teure Platinkatalysatoren.

Um das bei der Konvertierung entstandene Gasgemisch in einer Wasserstoff-Zelle mit alkalischem Elektrolyten verwenden zu können, muß man das Kohlendioxid aus dem Gasgemisch abtrennen. Dies ist möglich durch Absorption in Äthanolamin, das thermisch regenerierbar ist; außerdem muß das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid gemäß der Wassergasreaktion konvertiert werden, wozu man aber nur eine Temperatur von ca. 200 °C benötigt.

Eine andere Möglichkeit ist durch die Verwendung einer Palladium-Silber-Membran gegeben. Mit ihr kann man den Wasserstoff bei ca. 500°C durch Diffusion abtrennen. Das übrige, noch Kohlenmonoxid und etwas Wasserstoff enthaltende Gasgemisch wird zur Wärmeerzeugung für die Konvertierung verbrannt. Solche Wasserstoffgeneratoren sind u. a. von der Firma Engelhard Industries, USA, entwickelt worden. Sie sind mit Wärmetauschern zum Aufheizen der Luft und des Wasserdampfes ausgerüstet. Zusammen mit Wasserstoffbatterien der Allis-Chalmers Co. werden sie von der US Army (33) zu Aggregaten zusammengesetzt, die mit schwefelfreiem Benzin betrieben werden. Ein 6-kW-Modell ist schon erprobt worden. Der Konverter wiegt 210 kg, die Wasserstoff-Luft-Batterie 140 kg und das Hilfssystem 150 kg. Die Leistung beträgt 7,3 kW; hiervon werden 1,7 kW für die Hilfssysteme verwendet. Der Gesamtwirkungsgrad beträgt 25%. An der katalytischen Entschwefelung von normalem Benzin wird gearbeitet. Ein anderes Aggregat ist von der United Aircraft Corp. entwickelt worden (33). Es liefert 500 W und besteht aus zwei Geräten, der Brennstoffbatterie mit Hilfssystem und dem Wasserstoff-Generator mit Hilfssystem. Jedes Gerät wiegt 17 kg; der Gesamtwirkungsgrad beträgt 30%.

Von der Firma Shell in England wurde eine 5-kW-Wasserstoff-Batterie mit Methanol betrieben, indem das Methanol bei einer Temperatur von ca. 300°C mit Wasserdampf konvertiert wurde (28).

5.4 Kohlenwasserstoff-Zellen

Brennstoffzellen für die unmittelbare Umsetzung von Kohlenwasserstoffen benötigen einen sauren Elektrolyten, weil sich in diesem das Kohlendioxid nicht löst (vgl. Abb. 19). Ein Teil des an der Kathode entstehenden Wassers ist Verbrennungsprodukt, der andere Teil muß zur Anode diffundieren und wird hier bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs verbraucht.

Erst im Jahre 1962 gelang es, gesättigte Kohlenwasserstoffe anodisch zu oxydieren, und zwar in mehreren Laboratorien etwa zur gleichen Zeit (s. Schlatter (13), California Research Corp.; Balaceanu (46), Institut Français du Pétrole; Heath (13), Esso; Grubb (33), General Electric; Young (13), Surface Processes Research Corp.). In schwefelsaurem Elektrolyten unterhalb 100°C wurde an Platinschwarz als Katalysator eine Stromdichte von wenigen mA/cm² beobachtet. Deshalb ging man zu Temperaturen von 150 bis 200°C über. Da die dem Wasserdampfdruck von 1 Atm entsprechende konzentrierte Schwefelsäure bei einer Temperatur von über 100°C von Kohlenwasserstoff reduziert wird, hat

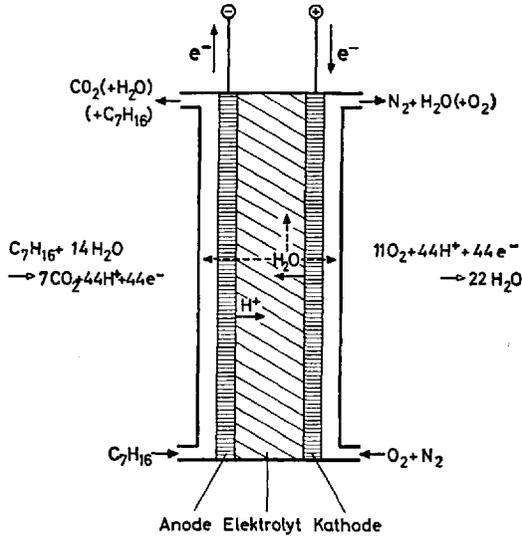


Abb. 19. Kohlenwasserstoff-Zelle mit saurem Elektrolyten

man Zellen mit konzentrierter Phosphorsäure als Elektrolyten und Platin-Teflon®-Elektroden entwickelt. Hier sind in erster Linie *Grubb* und *Niedrach* (33, 47) von General Electric zu nennen, ferner *Leesona Moos Corp.* (48), *Allis-Chalmers* (49) u. a.

Im Jahre 1964 sind Arbeiten des Battelle-Instituts (42, 43) veröffentlicht worden, in denen gezeigt wird, daß an Raney-Platin als Katalysator mit gesättigten Kohlenwasserstoffen auch unterhalb 100°C, und zwar in 3 n Schwefelsäure hohe Stromdichte erhalten werden kann. Auf der *ACHEMA* 1964 wurde eine Propan-Zelle mit Elektroden von 5 cm Durchmesser ausgestellt, die im Dauerbetrieb bei 90°C eine Stromdichte von 50 mA/cm² bei 0,5 V Spannung und bei 50°C noch eine Stromdichte von 10 mA/cm² lieferte. Propan läßt sich am leichtesten umsetzen; bei Methan ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwas kleiner, und auch mit steigender Kettenlänge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder ab, vgl. Abb. 20.

In weiteren Arbeiten des Battelle-Instituts (37, 38, 40, 50) wurde der Reaktionsmechanismus untersucht. Alle Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffe mit bis zu vier Kohlenstoffatomen je Molekül (höhere wurden nicht untersucht) können unter bestimmten Bedingungen quantitativ zu Kohlendioxid umgesetzt werden. Von der Kohlenwasserstoff-Anode werden keine Zwischenprodukte desorbiert, so daß der Elektrolyt unverändert und die Sauerstoff-Elektrode unbeeinflusst bleiben. Über die Sorption und die Oxydation erhält man Aufschluß aus periodischen Stromspannungskurven nach der Dreieckspan-

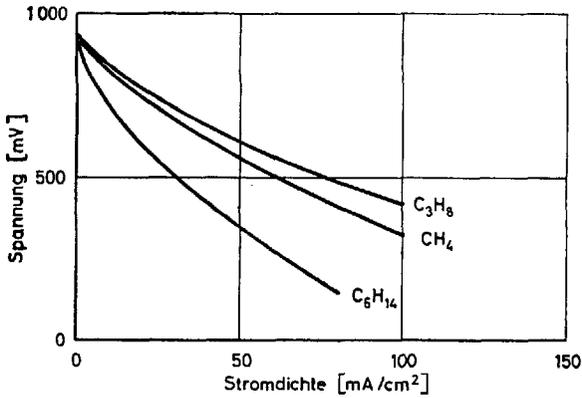


Abb. 20. Charakteristiken von Kohlenwasserstoff-Sauerstoff-Zellen mit 3 n Schwefelsäure-Elektrolyten bei 100°C

nungsmethode. Es gelang, diese Methode auch auf poröse Gaselektroden anzuwenden (vgl. den in Abb. 21 dargestellten, besonders einfachen Fall). In Abwesenheit von Brennstoff erhält man bei kontinuierlich stei-

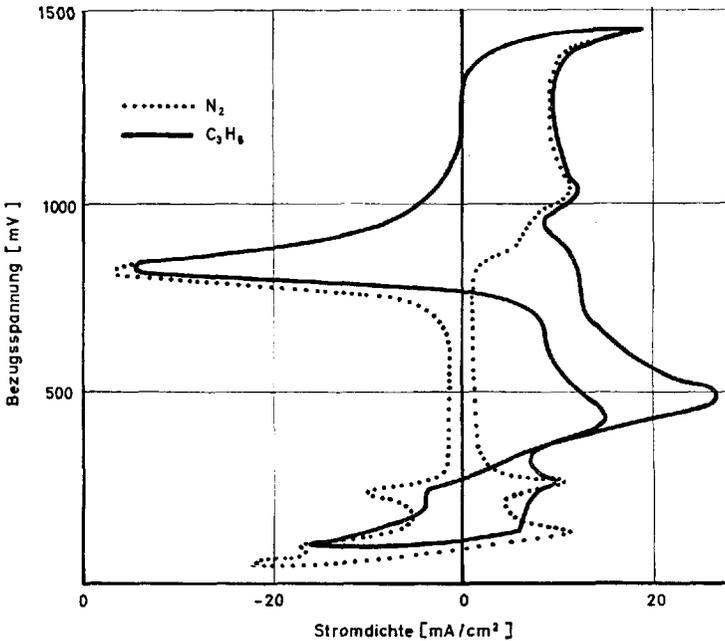


Abb. 21. Periodische Stromspannungskurve einer Raney-Platin-Elektrode in 3 n Schwefelsäure-Elektrolyten bei 90°C; Spannungsgeschwindigkeit: 40 mV/min

gender Spannung zunächst zwei anodische Stromspitzen, die von der Oxydation des sorbierten Wasserstoffs herrühren. Der danach noch fließende Strom dient nur zum Aufladen der Doppelschichtkapazität. Schließlich steigt die Stromstärke wieder an; es bildet sich durch Elektronenübertritt von den sorbierten Wassermolekülen zur Elektrode eine Sauerstoff-(Hydroxo- und Oxo-)chemisorptionsschicht auf der Platinoberfläche. Nach dem Umkehrpunkt wird bei fallender Spannung zunächst der chemisorbierte Sauerstoff reduziert, was an der großen kathodischen Stromspitze zu erkennen ist. Die weiteren beiden kathodischen Stromspitzen gehören zur Abscheidung von Wasserstoff, der an der Platinoberfläche sorbiert wird. Aus der in Gegenwart von Propan aufgenommenen Kurve erkennt man den Oxydationsstrom des Propan; außerdem sieht man beispielsweise, daß sorbierter Wasserstoff und Sauerstoff die Propan-Oxydation behindern. Die Reaktion verläuft nach einem Konvertierungsmechanismus.

Die Kohlenwasserstoff-Zellen mit Phosphorsäure-Elektrolyten wurden insbesondere von General Electric und von Esso (33) weiterentwickelt. Es können jetzt auch flüssige Kohlenwasserstoffe, deren Dampfdruck bei 150°C unterhalb 1 Atm liegt, in der Zelle umgesetzt werden. An Teflon®-Elektroden mit 50 mg Platin/cm² Elektrodenfläche wird mit Dekan eine Stromdichte von 40 mA/cm² erhalten. Es sind jedoch noch Schwierigkeiten zu überwinden, da die höheren Kohlenwasserstoffe das Platin leichter benetzen als der Elektrolyt.

Eine Kohlenwasserstoff-Batterie wurde noch nicht gebaut. Bei den Zellen von General Electric beträgt die Platinbelegung der Elektroden 45 mg/cm²; sie liefern bei 0,5 V Spannung mit Propan eine Stromdichte von 20 mA/cm². Kürzlich wurde bei Verwendung von Borcarbid als Trägermaterial und einer Platinbelegung von 2,2 mg/cm² Elektrodenfläche eine Stromdichte von 10 mA/cm² erhalten (33).

Die Arbeiten gehen weiter im Hinblick auf die Verringerung der Platinmenge oder den Ersatz des Platins durch einen billigen und in ausreichender Menge verfügbaren Katalysator.

5.5 Brennstoffzellen mit Membrananode und Konvertierung

Verwendet man die in Abschn. 3.6 beschriebene Membrananode, so kann man aus einem Gasgemisch, das aus Wasserstoff und Kohlendioxid besteht, den Wasserstoff in einer Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyten umsetzen, ohne daß Kohlendioxid in den Elektrolyten eindringen kann. Betreibt man die Zelle bei 250°C, so können im Anodenraum an einem Katalysator Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf kon-

vertiert werden (vgl. Abb. 22). Auch wenn im Gleichgewicht der Partialdruck des Wasserstoffs gering ist, so wird doch laufend Wasserstoff gebildet, weil dieser dauernd umgesetzt wird.

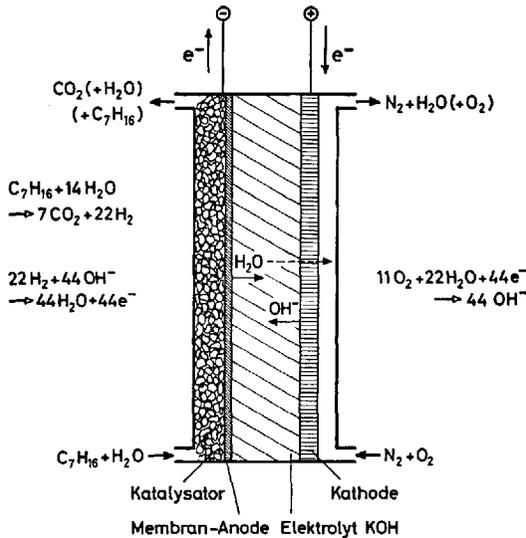


Abb. 22. Brennstoffzelle mit Membrananode und Konvertierung

Auf diese Weise kann auch Oktan fast quantitativ umgesetzt werden, wie von der Leesona Moos Corp. und von Pratt & Whitney (32) gezeigt wurde. Sie erhielten eine Stromdichte von 80 mA/cm². Mit Methanol-dampf-Wasserdampf-Gemisch, bei dem der Wasserstoffpartialdruck nach der Konvertierung weit über 1 Atm liegt, wurde sogar eine Stromdichte von 200 mA/cm² erhalten. Von Nachteil ist, daß das teure Palladium für die Membrananode verwendet werden muß.

5.6 Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Carbonatschmelze-Elektrolyten

Der Vorteil der Hochtemperatur-Brennstoffzellen liegt darin, daß keine große katalytische Aktivität der Elektroden erforderlich ist, denn die Reaktionsgeschwindigkeit ist wegen der hohen Temperatur ohnehin hoch. Von den Elektrolyten mit sauerstoff-haltigen Ionen haben die geschmolzenen Alkalicarbonate die höchste Leitfähigkeit. Der Kathode muß außer Sauerstoff auch Kohlendioxid zugeführt werden, weil bei der

Reduktion des Sauerstoffs sonst nicht das Carbonat-Ion gebildet werden kann, vgl. Abb. 23. An der Anode wird das Kohlendioxid wieder abgegeben. Die Zellen arbeiten bei 600 bis 700 °C.

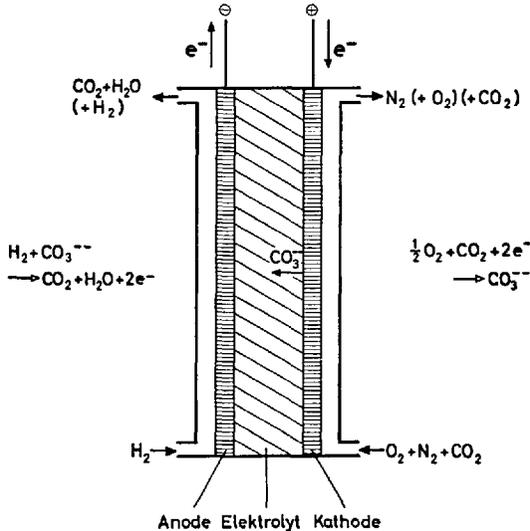


Abb. 23. Brennstoffzelle mit Carbonatschmelze-Elektrolyten

Mit Versuchen zur Realisierung einer Hochtemperaturzelle mit Carbonatschmelze befaßte man sich schon sehr früh (siehe die in der Einleitung erwähnten Autoren). Die weitere Entwicklung wurde von *Broers* (13) in Holland, *Chambers* (13) in England, *Buwet* (29) in Frankreich und in den USA vom Institute of Gas Technology (13) und von der Texas Instruments Corp. (33) betrieben. Die Hauptschwierigkeiten liegen in der Korrosion der Materialien und in den Konzentrations- und Benetzungsänderungen an den Elektroden. Den besonderen Vorteil stellen die billigen Elektrodenmaterialien dar. Für die Anode kann man beispielsweise Nickel, für die Kathode Silber auf Stahl benutzen. Die Texas Instruments Corp. hat bei Versuchen an Zellen mit Elektroden von 100 cm² Fläche festgestellt, daß die Spannung nach 1000 Stunden abfällt, wenn mit einer Stromdichte von 40 mA/cm² bei ca. 0,4 V belastet wird. Die Batterie, die zur Zeit entwickelt wird, soll ein Leistungsgewicht von 35 kg/kW haben. Sie hat eine besondere Brennstoffvorbereitung: Benzin wird bei 600 °C mit Luft partiell oxydiert; dadurch wird die Giftwirkung des Schwefels beseitigt. Dieser Prozeß hat 30 % Verlust an Wirkungsgrad zur Folge.

5.7 Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit festem Oxid-Elektrolyten

Der in Abb. 1 dargestellte Fall der Elektrizitätsleitung durch Sauerstoff-Ionen ist in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einem festen Mischoxid als Elektrolyten verwirklicht. Die Arbeiten an diesem Brennstoffzellentyp wurden in den Jahren 1960 bis 1963 wieder aufgenommen vom Institute of Gas Technology (13), von der Firma Westinghouse (13), an der Universität Greifswald (32), in den Battelle-Instituten in Genf (32) und Frankfurt/Main (51), von General Electric (28) und an der Universität Grenoble (29).

Im Jahre 1962 wurde vom Battelle-Institut, Frankfurt/Main, gezeigt, daß Kohlenwasserstoffe auf dem Wege über die Konvertierung mit Wasserdampf oder Kohlendioxid quantitativ umgesetzt werden können und daß sich die der Konvertierung entsprechende Gleichgewichtsspannung auch an den Elektroden einstellt (vgl. Abb. 24).

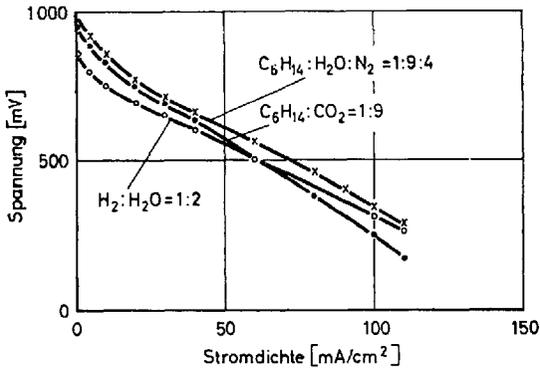


Abb. 24. Charakteristiken von Hexan, konvertiert mit Wasserdampf oder Kohlendioxid, und Wasserstoff in einer Zelle mit Zirkoncalciumoxid-Elektrolyten bei 1000°C

Die Entwicklungsarbeiten in den verschiedenen Laboratorien sind ausgerichtet auf die Verbesserung der Leitfähigkeit der Elektrolyten (der spezifische Widerstand von Zirkon-Yttriumoxid beträgt 25 Ohm · cm bei 900°C) und auf die Verbesserung der Elektroden; Nickel als Anoden- und Silber als Kathodenmaterial sind bis jetzt bekannt geworden. Silber löst den Sauerstoff, so daß die elektrochemische Reaktion an der Zweiphasengrenze Elektrode/Elektrolyt ablaufen kann. Die Anode muß dagegen porös sein (heteroporös, vgl. Abb. 11); die Reaktion findet an einer Dreiphasengrenze statt, die von dem Elektrodenmaterial, dem Elektro-

lyten und dem Gasraum gebildet wird; in dem Gasraum befinden sich die Brennstoffe Wasserstoff und Kohlenmonoxid und die Verbrennungsprodukte Wasserdampf und Kohlendioxid.

Von der Firma Westinghouse (33) wurde eine 100-W-Batterie mit röhrenförmigen Zellen gebaut. Die Zellen haben Platinelektroden mit einer Fläche von 2 cm^2 und sind zu einem langen Rohr ineinandergesteckt. Bei 1000°C wird eine Stromdichte von 500 mA/cm^2 bei einer Spannung von $0,5 \text{ V}$ erhalten. In diesen Zellen kann auch Kohlenstaub unmittelbar umgesetzt werden; allerdings bleibt hierbei die Oxydation auf der Stufe des Kohlenmonoxids stehen. Will man vollständige Oxydation erreichen, muß man die Kohle mit Wasserdampf oder Kohlendioxid konvertieren. Die Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Oxid-Elektrolyten bestehen nur aus festen Stoffen und können deshalb sehr kompakt gebaut werden (niedriges Leistungsgewicht). Die durch die hohe Temperatur (mindestens 800°C) verursachten Probleme sind jedoch noch nicht gelöst.

6. Weitere Brennstoffzellentypen

Die schon lange bekannten chemisch regenerierbaren Brennstoffzellen sind in Einzelfällen weiter entwickelt worden, neuerdings besonders in Frankreich (29). Anolyt und Katholyt sind getrennt und stellen je ein Redoxsystem dar, das durch die Luft oder den Brennstoff regeneriert wird.

In den bio-elektrochemischen Brennstoffzellen werden organische Stoffe von Bakterien in anodisch oxydierbare Brennstoffe, z. B. Alkohole, Wasserstoff, Ameisensäure, umgewandelt (27). Die Stromdichte liegt jedoch nur in der Größenordnung von 1 mA/cm^2 .

Statt Luft oder Sauerstoff kann man in Brennstoffzellen auch andere Oxydationsmittel verwenden, wenn beispielsweise nur Flüssigkeiten transportiert werden sollen und Luft nicht vorhanden ist. Zellen mit Wasserstoffperoxid oder Salpetersäure wurden bekannt (25).

Ferner sind Zellen mit Chlor als Oxydationsmittel entwickelt worden, bei denen der Elektrolyt Salzsäure zugleich das Reaktionsprodukt ist (25). Diese und die Zellen mit Metall als Brennstoff sind im eigentlichen Sinne keine Brennstoffzellen, weil der Elektrolyt nicht invariant ist. Zellen mit Natrium, Zink oder Aluminium als Brennstoff sind erprobt worden (25); sie haben eine Sauerstoff-Kathode.

Ferner gibt es die elektrisch, thermisch oder photolytisch regenerierbaren Zellen. Auch sie werden Brennstoffzellen genannt. Bei Ihnen bildet eine galvanische Zelle mit einer bestimmten Menge eines Brennstoffs und Oxydationsmittels ein abgeschlossenes System. Wasserstoff-Sauerstoff-Zellen können zum Beispiel an Stelle der bekannten Akkumulatoren als Elektrizitätsspeicher mittels Elektrolyse des Wassers Bedeutung erlangen (25). Eine Zelle, bei der das Reaktionsprodukt, z. B. Lithiumhydrid, thermisch wieder zersetzt wird, kann möglicherweise für die Stromerzeugung aus Reaktorwärme von Interesse sein (52).

7. Aufbau von Brennstoffbatterien

7.1 Mechanische Schaltung

Das Zusammenfügen von vielen Zellen zu einer Batterie wird zumeist nach dem Filterpressenprinzip ausgeführt. Die Einzelzelle ist nicht mechanisch stabil; die Stabilität wird erst durch das Zusammenpressen vieler flächenförmiger Zellenteile erzielt. Es gibt im wesentlichen vier Arten der Zellenanordnung (vgl. Abb. 25). Sie unterscheiden sich in der Reihenfolge der Bauteile.

Die erste Anordnung besteht in folgendem Aneinanderreihen von Zellen: Auf die Abschlußwand folgt die Wasserstoff-Kammer mit der Wasserstoff-Elektrode, danach der Elektrolytraum, daran anschließend die Sauerstoff-Elektrode und die Sauerstoff-Kammer und schließlich eine isolierende Abschlußwand, die zugleich die Abschlußwand der nächsten Zelle, also eine Zwischenwand, ist. Wenn man die Sauerstoff-Elektrode mit der Brennstoffelektrode der nächsten Zelle außen elektrisch verbindet, addiert sich die Spannung. Die Gaszuführung geschieht über einen Verteiler, wobei die Kammern parallel geschaltet werden. Es kann auch günstiger sein, die Kammern hintereinander zu schalten; dabei wird der Auslaßstutzen mit dem Einlaßstutzen der nächsten Zelle verbunden. Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen und Luft müssen die Gase auf jeden Fall durch die Kammern strömen. Dichtungen befinden sich zwischen der Abschlußwand und der Wasserstoff-Elektrode, zwischen dieser und der Sauerstoff-Elektrode – dazwischen kann sich noch ein Bauteil mit Zufluß- und Abflußstutzen für den Elektrolyten befinden – und zwischen der Sauerstoff-Elektrode und der Zwischenwand. Wenn man die Elektrolytkammern untereinander mit Schläuchen verbindet, kann man den Elektrolyten umpumpen. Der Innendurchmesser der Schläuche darf nur in der Größenordnung von 1 mm liegen, damit der über diese Verbindung fließende Verluststrom klein ist.

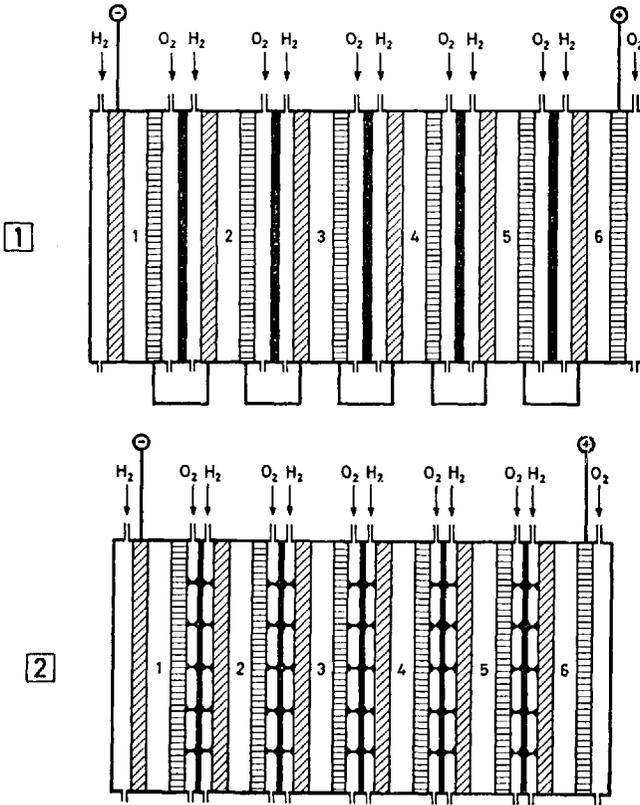


Abb. 25a. Mechanische und elektrische Schaltung der Zellen in Brennstoffbatterien

Bei der zweiten Anordnung besteht die Zwischenwand aus einem elektrisch leitenden Blech, an dem die Anode und die Kathode leitend befestigt sind, beispielsweise mittels gemeinsamer Sinterung. Die Elektroden sind dadurch stabiler und die Gaskammern enger. Man spart ferner die elektrischen Leitungen außerhalb der Zellen, die wegen der starken Ströme dick sein müßten. Diese Anordnung mit bipolaren Elektroden ist in der Methanol-Batterie von Allis-Chalmers verwirklicht (19).

Die dritte Anordnung enthält die Elektroden in anderer Reihenfolge. Dadurch haben zwei Sauerstoff-Elektroden und zwei Wasserstoff-Elektroden, die jeweils zu zwei Zellen gehören, je eine gemeinsame Gaskammer. Wenn die Elektroden gegeneinander isoliert sind, können die Zellen ebenfalls elektrisch in Reihe geschaltet werden. Auf diese Weise hat man nur die halbe Zahl der Gaskammern und Gasleitungen (abgesehen von den Endkammern), so daß eine kompaktere Bauweise möglich ist.

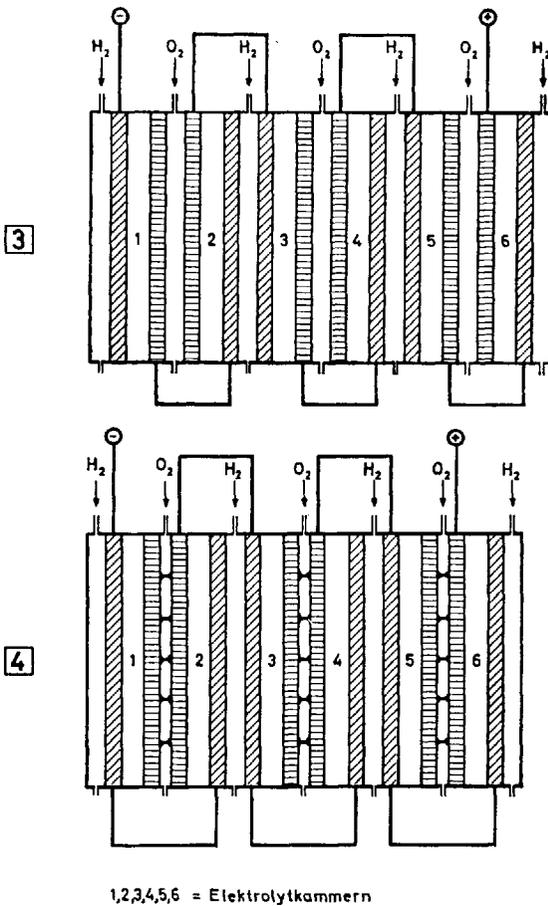


Abb. 25b. Mechanische und elektrische Schaltung der Zellen in Brennstoffbatterien

In der vierten Anordnung sind zwei Elektroden der einen Sorte mechanisch und elektrisch über die ganze Fläche miteinander verbunden; sie bilden eine Doppelelektrode. Die Doppelelektroden können als Wasserstoff-Elektroden oder als Sauerstoff-Elektroden ausgeführt sein. Gegenüber den vorgenannten Anordnungen besteht der Nachteil, daß die Batterie mit der gleichen Zellenzahl den doppelten Strom bei halber Spannung liefert. Das System mit Sauerstoff-Doppелеlektrode wird beispielsweise von der Firma Pratt & Whitney verwendet. Die Bauweise ist jedoch in diesem Fall nicht ganz so kompakt, wie in der Abbildung gezeigt, weil jeweils eine Doppelzelle durch Trennwände zu einer austauschbaren Einheit abgeschlossen ist (33). Auch die Compagnie Générale d'Electricité hat solche Doppelzellen entwickelt (29).

7.2 Leistungsgewicht von Brennstoffbatterien

Beim Beurteilen von Angaben über das Leistungsgewicht von Brennstoffbatterien muß man berücksichtigen, daß zwischen dem Nettogewicht und dem Bruttogewicht der Batterie zu unterscheiden ist. Zu dem Nettogewicht, das sich auf den aus den Zellen bestehenden Batteriekörper bezieht, addiert sich das Gewicht der Hilfseinrichtungen: Elektrolytkreislauf mit Pumpe, Wasserabscheider oder Wasserverdampfer, Kühler mit Ventilator, Druck- und Temperaturregeleinrichtung, Brennstoffzuführung mit Pumpen und Reinigungssystem usw. Das Gewicht des Tanks und der Gasflaschen ist nicht berücksichtigt. Bei einem Aggregat mit Konverter wird das Gewicht des Converters meist gesondert aufgeführt.

Die Werte für das Leistungsgewicht in Tab. 3 stammen aus den Jahren 1963 bis 1966; die neueste Angabe ist von der Union Carbide Co. Mit deren System soll demnächst ein Leistungsgewicht von 10 kg/kW brutto erreicht werden.

Tabelle 3. *Leistungsgewicht (in kg/kW) von Wasserstoff-Sauerstoff-Batterien*

Allis-Chalmers	15 netto
	25 brutto
	90* mit Konverter
ASEA	45 mit Konverter
Compagnie Générale d'Electricité	60 brutto
General Electric	30 brutto
Pratt & Whitney	60 brutto
Union Carbide	9 netto
	17 brutto
United Aircraft	35* brutto
	70* mit Konverter

* Mit Luft an Stelle von Sauerstoff.

Die übliche Dauerlast der Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie liegt heute bei einer Stromdichte von 100 bis 150 mA/cm². Die Union Carbide Co. gibt an, daß mit Luft im Dauerbetrieb eine Stromdichte von 50 mA/cm² bei 0,8 V statt 100 mA/cm² mit Sauerstoff erzielt wird. Das Leistungsgewicht einer mit Luft arbeitenden Batterie ist also doppelt so groß wie bei der Verwendung von Sauerstoff; dies bezieht sich nur auf das Nettogewicht.

Das Leistungsgewicht der Brennstoffbatterien liegt zwischen dem der herkömmlichen Batterien und dem der Motoren, vgl. Tab. 4. Der Wert für die Hydrazin-Batterie wurde von der Allis-Chalmers Co. (19) angegeben und der für die Methanolbatterie (für alkalischen Elektrolyten) vom Institut Français du Pétrole (29). Als in Zukunft möglich wird ein Wert von 30 kg/kW für die Methanol-Batterie angesehen. Die Angabe für Kohlenwasserstoffe in Tab. 4 dürfte ungefähr dem heutigen Stand sowohl für die Brennstoffbatterien mit Konverter als auch für Kohlenwasserstoff-Zellen mit saurem Elektrolyten entsprechen.

Tabelle 4. Leistungsgewichte (in kg/kW) von Batterien und Motoren

Brennstoff-Batterien	H ₂	17
	N ₂ H ₄	25
	CH ₃ OH	100
	C _x H _y	50
	C _x H _y (1000°C)	10 *
Primär-Batterien	Zn—MnO ₂	100
	Zn—Kohle—Luft	300
Sekundär-Batterien 5 h Entladung	Pb—PbO ₂	200
	Ni—Cd	150
	Ag—Zn	80
Motoren	Elektro	3...12
	Otto	2... 5
	Diesel	3...10

* Geschätzt aus Zellenangaben.

Als Folge der weiteren Entwicklung der Elektromotoren (10, 35, 53) dürfte deren Leistungsgewicht in Zukunft auf ein Drittel sinken. Von der Union Carbide Co. (33) wird für die Brennstoffbatterie ein Leistungsgewicht von 3 kg/kW als zukünftige Grenze angegeben. Somit würde die Kombination Brennstoffbatterie/Elektromotor – gemessen am Leistungsgewicht – dem Verbrennungsmotor wesentlich näherrücken.

7.3 Entwicklungsstand

In Abb. 26 ist der Stand der Entwicklung der verschiedenen Brennstoffzellentypen dargestellt. Das Wort Test bedeutet, daß Zellen oder erst Elektroden in der Entwicklung sind. Die Wörter Zelle und Batterie besagen, daß schon fertige Zellen bzw. Batterien vorhanden sind. Bei den

Oxid	Test	Test	Test		Zelle		
800°C							
Carbonat		Zelle	Zelle		Zelle		
300°C							
Lauge		Test (+H ₂ O)	Test (+H ₂ O)	Zelle (+H ₂ O)	Batterie		
200°C							
Säure		Test	Zelle	(Zelle)	(Zelle)		
100°C							
Lauge		(Test)	Test	Batterie	Batterie	Batterie	Batterie
Säure		Test	Test	Zelle	Batterie		
	C	CO	C _x H _y	C _x H _y O _z	H ₂	N ₂ H ₄	ZnNa

Abb. 26. Entwicklungsstand der Brennstoffzellen

Wasserstoff-Batterien ist jetzt das Anwendungsstadium erreicht. Nunmehr müssen die Eigenschaften auf die ins Auge gefaßten Anwendungszwecke abgestimmt werden; für die Anwendung in der Raumfahrt ist dies schon geschehen. An der unmittelbaren Verwendung von Erdölprodukten in Brennstoffzellen wird in vielen Laboratorien gearbeitet; ihre Verwendung in Aggregaten mit Konverter wird bereits technisch erprobt.

Den Herren Dr. H. Binder, Dr. A. Isenberg, Ing. A. Köhling, Dr. W. Kuhn, Ing. W. Lindner, Dr. G. Walter und Dr. G. Wurzbacher sowie den Damen K. Metzeltin und M.-L. Schrecker, alle Mitarbeiter des Battelle-Instituts, Frankfurt/Main, danke ich für Diskussionen und Mitarbeit.

Literatur

1. Baur, E., u. J. Taitelbaum: Z. Elektrochemie 16, 286, 300 (1910).
2. — u. H. Ehrenberg: Z. Elektrochemie 18, 1002 (1912).
3. Rideal, E. K., u. U. R. Evans: Trans. Faraday Soc. 17, 466 (1921).
4. Schmid, A.: Die Diffusionselektrode. Stuttgart: Verlag Enke 1923.
5. Baur, E., u. J. Tobler: Z. Elektrochemie 39, 169 (1933).
6. Justi, E., M. Pülkuhn, W. Scheibe u. A. Winsel: Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektrode. Wiesbaden: Franz Steiner Verlag 1959.
7. Euler, J.: Jahrbuch der Elektrowärme 3, 249 (1958/59).
8. Stein, B. R.: Status Report on Fuel Cells. US Department of Commerce, Washington, D.C., PB 151804 (1959).
9. Justi, E., u. A. Winsel: Die Naturwissenschaften 47, 289 (1960).
10. Adams et al. (Fuel Cell Research Associates): Fuel Cells, Power for the Future. Boston, Mass.: The Purnell Co. 1960.

11. *Stein, B. R., and E. M. Cohn*: Second Status Report on Fuel Cells. US Army Research Office, Washington D.C., PB 171155 (1960).
12. *Spengler, H., u. G. Grüneberg*: Dechema-Monographien 38, 249 (1960).
13. *Young, G. J. (Ed.)*: Fuel Cells. New York: Reinhold Publ. Corp., I 1960, II 1962.
14. *Justi, E., u. A. Winsel*: Kalte Verbrennung. Wiesbaden: Franz Steiner Verlag 1962.
15. *Hunger, H. H., F. R. Franke, and J. J. Murphy*: Third Status Report on Fuel Cells. US Army Signal Research and Development Laboratory, Fort Monmouth, N.J., AD 286686 (1962).
16. *Guth, E., C. G. Telschow u. H. G. Plust*: Brown-Boveri-Mitteilungen 49, 1 (1962).
17. *Franke, F. R., and H. F. Hunger*: Fourth Status Report on Fuel Cells. US Army Electronics Research and Development Laboratory, Fort Monmouth, N.J., 1963.
18. *Euler, J.*: Neue Wege der Stromerzeugung. Frankfurt/Main: Akad. Verlagsges. 1963.*
19. *Mitchell Jr., W. (Ed.)*: Fuel Cells. New York: Academic Press 1963.
20. *Sandstede, G.*: Dechema-Monographien 49, 303 (1964).
21. *Lindström, O.*: ASEA-Zeitschrift 9, 1 (1964).
22. Fuel Cell Systems. Advances in Chemistry Series 47, American Chemical Society, Washington, D.C., 1965.
23. *Herrmann, W., u. H. Jahnke*: Bosch Technische Berichte 7, 80 (1965).
24. *v. Sturm, F.*: Siemens-Zeitschrift 38, 752 (1964); 39, 453 (1965).
25. *Vielstich, W.*: Brennstoffelemente. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1965.
26. *Bartosh, S. J., J. M. McDonagh, and W. G. Taschek*: Fifth Status Report on Fuel Cells. US Army Electronics Command, Fort Monmouth, N.J., 1965.
27. *Döhren, H. v., u. J. Euler*: Der heutige Stand der Brennstoffelemente. VARTA-AG, Frankfurt/Main, 1965.
28. *Williams, K. R.*: An Introduction to Fuel Cells. New York: American Elsevier Publ. Co. 1965.
29. Les Piles a Combustible. Institut Français du Pétrole. Paris: Editions Technip 1965.
30. *Spring, K. H. (Ed.)*: Direct Generation of Electricity. London, New York: Academic Press 1965.
31. Frontiers in Fuel Cells. Monthly Information Service. Venture-Tech. Incorp., Ballwin, Mo.
32. Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible. Revue Energie Primaire, Brüssel, I, II, 1965.
33. Proceedings of the Power Sources Conferences. US Army Electronics Laboratories, Fort Monmouth, N. J., 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965.
34. *Plust, H. G.*: Neue Zürcher Zeitung, 13. Jan. 1966.
35. *Brinkmann, J.*: Automobil-Industrie 3, 32 (1965).
36. *Krupp, H., H. Rabenhorst, G. Sandstede, G. Walter u. R. McJones*: J. Electrochem. Soc. 109, 553 (1962).
37. *Binder, H., A. Köhling, H. Krupp, K. Richter, and G. Sandstede*, Vortrag: American Chemical Society Meeting 1963; Fuel Cell Systems, Advances in Chemistry Series 47, S. 269. Washington, D.C.: American Chemical Society 1965.
38. —, and *G. Sandstede* in: Fuel Cell Systems, Advances in Chemistry Series 47, S. 283. Washington, D.C.: American Chemical Society 1965.

39. — — — Vortrag: Comité International de Thermodynamique et de Cinétique. Electrochimiques (CITCE). Zusammenfassung: *Electrochimica Acta* 9, XXIX (1964).
40. — — — *Advanced Energy-Conversion*, 6, 135 (1966); *Chemie-Ingenieur-Technik*, 38, 676 (1966).
41. — — — in: *Hydrocarbon Fuel Cell Technology*, S. 91. New York: Academic Press 1965.
42. — — *H. Krupp, K. Richter, u. G. Sandstede*: *J. Electrochem. Soc.* 112, 355 (1965); *Nachrichten aus Chemie und Technik* 12, 427 (1964); *Chemie-Ingenieur-Technik* 36, A 1695 (1964).
43. *Sandstede, G.*: *Chemie-Ingenieur-Technik* 37, 632 (1965).
44. *Binder, H., A. Köhling u. G. Sandstede*: Vortrag: Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE). Zusammenfassung: *Electrochimica Acta* 9, XXX (1964). Veröffentlichung in Vorbereitung.
45. *Niedrach, L. W.*: *Electrochemical Technology* 3, 270 (1965).
46. *Balaceanu, J. C.*: *Comptes rendus du 4e Congrès National du Pétrole* 1, 37 (1960).
47. *Grubb, W. T., u. L. W. Niedrach*: *J. Electrochem. Soc.* 110, 1086 (1963).
48. *Oswin, H. G., A. J. Harner u. F. Malaspina*: *Nature* 200, 256 (1963).
49. *Jasinski, R., J. Huff, S. Tomber u. L. Swette* *Ber. Bunsenges. Physikal. Chemie* 68, 400 (1964).
50. *Binder, H., A. Köhling et G. Sandstede*: *Journées Internationales d'Etudes des Piles à Combustible, SERAI. Revue Energie Primaire, Brüssel, I, 1965, S. 74.*
51. — — *H. Krupp, K. Richter u. G. Sandstede*: *Electrochimica Acta* 8, 781 (1963).
52. *Wurzbacher, G.*: *Chemie-Ingenieur-Technik* 37, 532 (1965).
53. *Abraham, L., K. Heumann, F. Koppelman u. U. Patzschke*: *VDE-Fachberichte* 23, 239 (1964).

Wirkungsweise und Anwendungen ionenspezifischer Glaselektroden

K. Cammann

Beckman Instruments GmbH, München

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	222
2. Theoretische Grundlagen	222
a) Der Säurefehler	226
b) Der Alkalifehler	226
3. Ionenspezifische Glaselektroden	227
4. Praktische Grundlagen	231
a) Allgemeines	231
b) Messung von Ionenaktivitäten	234
c) Genauigkeit	235
5. Anwendungen	236
Literatur	239

1. Einleitung

Schon vor 60 Jahren hat *M. Cremer (6)* erstmals ein pH-funktionelles Verhalten an Glasmembranen beschrieben. Aber erst seit etwa 30 Jahren werden Glaselektroden zur pH-Messung herangezogen. Damals nämlich kamen empfindliche Röhrenvoltmeter auf den Markt, mit denen die Messungen mit den hochohmigen Glaselektroden recht einfach wurden.

Gab es bis zum Jahre 1935 nur ca. 60 Veröffentlichungen, die sich mit dem Thema „Glaselektrode“ befaßten, so waren es 1948 bereits über 700 und heute sind es wahrscheinlich mehr als 2000. Da an die pH-Messung die unterschiedlichsten Anforderungen gestellt werden, und oft auch Personen, die mit den Grundzügen einer EMK-Messung weniger vertraut sind, diese Messungen ausführen, sei hier eine Übersicht über die elektrochemischen Eigenheiten der Glaselektrode gegeben (vgl. *M. Dole (9)* und *L. Kratz (36)*).

2. Theoretische Grundlagen

Es hat sich gezeigt (*6, 24*), daß an Membranen aus bestimmten Glas-sorten beim Eintauchen in Lösungen, die Wasserstoffionen enthalten, ein Potential auftritt, welches vom Unterschied der Wasserstoffionen-

aktivität auf beiden Seiten der Glasmembran abhängt. Das bekannteste und best-untersuchte Elektrodenglas ist ohne Zweifel das sog. *MacInnes*-Glas, das von den Corning Glass Works (USA) unter der Bezeichnung 015 hergestellt wird und etwa folgende Zusammensetzung aufweist: 72 % SiO₂, 6 % CaO, 22 % Na₂O.

Es wurden auch nichtsilicatische Gläser, wie die Systeme Na₂O–MgO–P₂O₅ oder Na₂O–GeO₂ und BaO–B₂O₃ auf ihre Elektroden-eigenschaften untersucht (66). In keinem Fall aber trat dabei eine Elektrodenfunktion auf, die auch nur annähernd der *Nernstschen* Gleichung folgte.

Eine moderne Glaselektrode besteht aus dem zu einer Halbkugel (es sind natürlich auch andere Formen möglich) ausgeblasenen Spezialglas, das (zur Unterbindung von Kriechströmen) mit einem Schaft aus schlecht leitendem Geräteglas verschmolzen ist. In der aus dem Spezialglas gefertigten Elektrodenspitze befindet sich eine Pufferlösung mit genau bekanntem pH-Wert oder, im Falle ionenspezifischer Elektroden, eine Lösung definierter und konstanter Ionenaktivität. Taucht man diese Elektrode in eine Lösung mit H⁺-Ionen* ein, so tritt an der Glasmembran ein Potential auf, das vom Unterschied des pH-Wertes zwischen Innen- und Außenlösung abhängt und der *Nernstschen* Gleichung gehorcht. In die Innenlösung taucht eine sogenannte Ableitelektrode, der lediglich die Aufgabe zufällt, das Potential „abzuleiten“. Die äußere Bezugselektrode hat die gleiche Aufgabe. Die EMK dieser Glaskette läßt sich im pH-Bereich von 2 bis 9 durch folgende Gleichung ausdrücken, wenn man das Vorzeichen auf die innere Ableitelektrode bezieht:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} (\ln a_{H^+a} - \ln a_{H^+i}) \quad (1)$$

$$\text{oder } E = 0,05916 (pH_i - pH_a) \text{ [V] bei } 25^\circ\text{C} \quad (2)$$

Theoretisch sollte bei Gleichheit der Innen- und Außenlösung kein Potential zu erwarten sein. Es tritt aber meist dennoch ein sogenanntes Asymmetriepotential auf. Es ist bei dickwandigen Glaselektroden größer als bei dünnwandigen und kann Beträge bis zu etwa 60 mV annehmen. Bei sehr dünnwandigen, gut gewässerten Glaselektroden soll kein Asymmetriepotential auftreten (36, 59). Das Asymmetriepotential ist (über längere Zeit gesehen) nicht konstant und scheint von der unterschiedlichen Beschaffenheit von innerer und äußerer Glasoberfläche abzuhängen. Jedes pH-Meter mit Glaselektrode ist deshalb von Zeit zu Zeit mit Pufferlösung zu eichen.

* H⁺ soll als Abkürzung für H₃O⁺ resp. H₉O₄⁺ verstanden werden.

Es wurde weiter festgestellt, daß bei pH-Werten unter 2 und über 9 (je nach Elektrodenart) Fehler auftreten (41). Zur Erklärung dieser Fehler wurden mehrere Theorien aufgestellt:

Unter der Annahme einfacher Adsorption der Ionen auf der Glasoberfläche ließ sich weder der Säurefehler noch der Alkalifehler quantitativ erklären (12). Eine Membranpotentialtheorie, die das pH-funktionelle Verhalten über die *Donnansche* Gleichung für semipermeable Membranen oder über Diffusionspotentiale deutet (43), steht im Gegensatz zu dem experimentell erhaltenen Befund (27, 62), daß keine H^+ -Ionen durch das Glas wandern.

Unter der Annahme von Phasengrenzpotentialen (65), die schon von *Nernst* (45) vorausgesagt wurden, wenn sich ein Stoff in verschiedenen Phasen im Gleichgewicht befindet, läßt sich sowohl der Säure- als auch der Alkalifehler mit wenigen empirischen Konstanten bestimmen. Diese Theorie geht davon aus, daß sich auf den beiden Glasoberflächen eine *Quellschicht* durch Wasseraufnahme bildet. Diese Quellschicht, die sich etwa 50 bis 500 Å ins Glasinnere erstreckt (64), ist für das Verhalten der Elektrode von grundlegender Bedeutung.

Dies steht auch mit der Erfahrung im Einklang, daß eine Glaselektrode ein exaktes pH-funktionelles Verhalten nur nach einer vorherigen „Einweichzeit“ in Wasser erreicht. Nur nach ausreichender Quellung der pH-empfindlichen Glasmembran werden stabile und reproduzierbare Werte angezeigt. Während des Quellvorgangs wandern Natrium-Ionen aus dem Glas in die Lösung. Ihre Plätze werden von Wasserstoff-Ionen aus der Lösung eingenommen (29, 30, 46, 47). Man kann in dieser so gebildeten Quellschicht auch die Existenz komplexer Kieselsäuren annehmen, die das Glas vor weiterem Angriff schützen. In dem Maße, in dem die Quellschicht (z.B. durch heiße Alkalilaugen) angegriffen wird, wächst sie weiter ins Glas. Ein Schnitt durch ein Elektroglass in „gequollenem“ Zustand würde schematisch so aussehen (26, 28) wie in Abb. 1 angegeben.

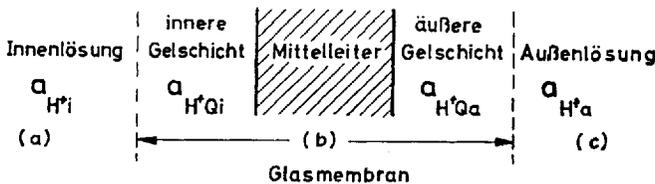


Abb. 1

Nach der Phasengrenzpotentialtheorie stellt sich an der Phasengrenze Quellschicht/Lösung (ohne Beteiligung des Mittelleiters) ein echtes Ionenaustauschgleichgewicht ein, das thermodynamisch erfaßbar ist. Auch der

Zusammenhang zwischen Hygroskopizität der Glassorte und pH-Funktion ist durch diese Phasengrenzpotentialtheorie zu erklären. Eine pH-Funktion, die exakt der *Nernstschen* Gleichung folgt, wird nur bei einer mittleren Wasseraufnahme der Glassorte festgestellt. Ist die Wasseraufnahme gering, so wird keine austauschfähige Phase (Quellschicht) gebildet (z. B. bei Quarz). Die Membranoberfläche vermag Ionen nur lose zu adsorbieren. Im anderen Fall, wenn die Wasseraufnahme zu groß ist, wird die Quellschicht immer wasserähnlicher; es tritt keine scharfe Phasengrenze mehr auf.

Unter diesen Voraussetzungen ist die EMK der Glaselektrode berechnet worden (60):

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{H+a}}{a_{H+i}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{H+Qi}}{a_{H+Qa}} \quad (3)$$

a_{H+a} und a_{H+i} bedeuten die Aktivität der Wasserstoffionen in der äußeren bzw. inneren Lösung

a_{H+Qa} und a_{H+Qi} bedeuten die Aktivität der Wasserstoffionen in der äußeren bzw. inneren Quellschicht

Die Glaselektrode arbeitet nach dieser Gleichung nur dann ideal, wenn die Aktivität der Wasserstoff-Ionen in beiden Quellschichten gleich ist. Das Asymmetriepotential ließe sich so auch durch ein *konstantes* Verhältnis

$$\frac{a_{H+Qi}}{a_{H+Qa}} \quad (4)$$

zumindest im pH-Bereich 2 bis 9 deuten.

Es ist anzunehmen, daß gerade bei dickwandigen Elektrodengläsern, bei denen bekanntlich ein großes Asymmetriepotential auftritt, Spannungen im Glas nicht ausgeschaltet werden können. Man konnte nachweisen, daß die beiden Glasflächen, die unter unterschiedlicher Spannung stehen, verschieden stark angegriffen werden und auch ein unterschiedliches Austauschverhalten zeigen (69).

Auch der Einfluß einer fraktionierten Verdampfung der leichterflüchtigen Glasbestandteile bei der Elektrodenherstellung auf das Asymmetriepotential wurde untersucht. Man fand, daß bei langer thermischen Behandlung das Asymmetriepotential stark anstieg und sogar die Elektrodenfunktion verloren ging (33). Durch eine kurze Behandlung mit Flußsäure (1 : 1) konnte allerdings bei so behandelten Elektroden die normale pH-Funktion wieder erhalten werden (32). Die Flußsäure löste die entstandene dünne, nichthygroskopische SiO_2 -reiche Schicht auf und ermöglichte für die darunterliegenden Schichten wieder eine Wasser-Aufnahme und normalen Ionenaustausch mit der wäßrigen Phase.

a) *Der Säurefehler*

Der Säurefehler läßt sich so deuten, daß durch das große Überangebot von Wasserstoff-Ionen die Wasserstoffionen-Aktivität in der äußeren Quellschicht erhöht wird. Es ergibt sich dann in Übereinstimmung mit dem Experiment für den Fehler ΔE ein negativer Wert. Diese Zunahme der Wasserstoffionen-Aktivität in der äußeren Quellschicht konnte einmal durch ein Eindringen von Wasserstoff-Ionen aus der Lösung (und zwar aus Gründen des Ladungsausgleichs unter Mitnahme des Anions) (65), zum anderen auch durch einen Wasserentzug (dadurch wird die Aktivität der Wasserstoff-Ionen indirekt erhöht) aus der Quellschicht gedeutet und rechnerisch bestimmt werden.

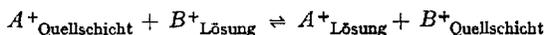
Mit Hilfe radioaktiver Indikatoren wurde nachgewiesen (63), daß HCl, HBr, HJ bei gleicher Konzentration in der Reihenfolge ihres Dampfdrucks in die Quellschicht eindringen. Der Säurefehler ΔE nimmt in derselben Reihenfolge ab. Dieses Eindringen des gesamten Säurepaares folgt auch aus der zeitlichen Abhängigkeit des Säurefehlers. Für die pro Zeiteinheit eindringende Säuremenge ergibt sich ein konstanter Wert, da sich die Ausgangskonzentration nicht wesentlich ändert. Will man den gleichen Mechanismus für H_2SO_4 und H_3PO_4 anwenden, so ergeben sich Widersprüche. Für diese beiden Säuren ist die pro Zeiteinheit eintretende Säuremenge nicht konstant. Auch konnte noch keine Aufnahme der großen Sulfat- oder Phosphat-Anionen in die Quellschicht festgestellt werden. Hier läßt sich der Säurefehler durch einen Wasserentzug aus der Quellschicht deuten.

Wenn man die veränderte Aktivität des Wassers in der zu messenden Lösung durch die große Säurekonzentration berücksichtigt, erhält man für ΔE nach *M. Dole* (7, 8) eine Gleichung, die gut mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht:

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{H_2O}$$

b) *Der Alkalifehler*

Der Alkalifehler und damit auch das ionenfunktionelle Verhalten läßt sich unter der Annahme eines Austauschgleichgewichtes:

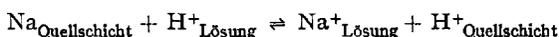


deuten (30, 34, 38, 46, 47, 49, 50). Die Austauschkonstante K dieses Gleichgewichts scheint für die Empfindlichkeit der jeweiligen Glassorte gegenüber einwertigen Ionen verantwortlich zu sein. Die Austauschkonstante ihrerseits hängt von den Unterschieden der Bindungsenergien

eines Ions in der Quellschicht und Lösung, die Bindungsenergie u. a. von der Größe und Ladung des betreffenden Ions ab. Für die EMK einer Glaskette läßt sich dann in erster Näherung folgende Gleichung aufstellen (49):

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln (a_{\text{H}^+} + K \cdot a_{\text{Na}^+}) \quad (5)$$

wobei K die Austauschkonstante des Gleichgewichts:



darstellt.

Um den Übergang von dem einen ionenspezifischen Verhalten in ein anderes beschreiben zu können, müssen je nach Elektrodensorte noch weitere empirische Korrekturen eingeführt werden und man erhält (56):

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(a_{\text{A}^+}^{1/n} + [K \cdot a_{\text{B}^+}]^{1/n} \right)^n \quad (6)$$

Da sich der Übergang von einer Wasserstoff-Funktion in eine ionenspezifische nicht exakt mit der Gl. 5 beschreiben läßt, sondern gerade im Übergangsbereich Abweichungen auftreten, die bei erhöhter Temperatur nicht erscheinen, nimmt man an (48), daß die Bindungen der H^+ -Ionen in der Quellschicht nicht als energetisch gleichwertig anzusehen sind. Da der Übergang von einem metallionenfunktionellen Verhalten in ein anderes durch die Gl. 6 beschrieben werden kann, kann angenommen werden, daß die jeweiligen Metallionen energetisch gleichwertig gebunden sind und nur Unterschiede zwischen verschiedenen Ionenarten auftreten.

3. Ionenspezifische Glaselektroden

Bereits 1923 konnte gezeigt werden (29, 58), daß die Glaselektrode besonders bei hohen pH-Werten, auch auf andere einwertige Kationen wie Silber-, Natrium- und Kalium-Ionen anspricht. 1934 stellte *B. Lengyel* und *F. Blum* (37) bei einer systematischen Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Glaszusammensetzung und Elektrodenfunktion fest, daß dieses Verhalten durch gewisse Zusätze von dreiwertigen Metalloxyden (vorzugsweise Al_2O_3 und B_2O_3) gesteigert werden kann. Doch zunächst war man bemüht, diesen Fehler klein zu halten, um nachträgliche Korrekturen des Meßergebnisses zu vermeiden. Man fand, daß der Fehler bei Ersatz der Na_2O -Komponente des Glases durch Li_2O geringer wurde (67). Es wurden daher neue Glassorten erschmolzen, bei denen ein merklicher Fehler erst bei pH 14 und dann auch nur bei hoher Natriumionen-Konzentration auftrat.

Die weitere systematische Untersuchung des Alkalifehlers führte schließlich zu neuen Elektrodengläsern, die außer auf Wasserstoff-Ionen auch auf andere einwertige Ionen, und das schon bei pH-Werten von 6 und darunter, ansprechen:

Eisenman und Mitarbeiter (11) setzten 1957 die Untersuchungen von *Lengyel* und *Blum* fort. Während *Lengyel* und *Blum* bei 11 Mol-% Al_2O_3 aufhörten, erschmolz *Eisenman* Gläser mit bis zu 18 Mol-% Al_2O_3 . Bei einer Glaszusammensetzung von 11 Mol-% Na_2O , 18 Mol-% Al_2O_3 und 71 Mol-% SiO_2 fand er ein besonders spezifisches Ansprechvermögen auf Natrium-Ionen. *Eisenman* bestimmte die relativen Ionenspezifkationen durch Vergleich der sich in jeweils 0,1 n Lösungen einstellenden Potentiale und definierte:

$$-\log K_{AB} = \frac{E_A - E_B}{58,1} \text{ bei } 20^\circ\text{C} \quad (7)$$

K ist das Selektivitätsverhältnis des betreffenden Ionenpaars und dient oft zur Charakterisierung der jeweiligen Glassorte. *Rechnitz* (56) schlägt vor, an Stelle des Wasserstoff-Ions ein anderes Bezugssion, z.B. Kalium, zu wählen, da das Ansprechvermögen der ionenspezifischen Glaselektroden in organischen Lösungsmitteln mit sinkendem Wassergehalt für das Wasserstoff-Ion einen anderen Gang aufweist als für die Metallionen, die alle annähernd parallel liegen. Bei dem oben angegebenen Glas beträgt das Selektivitätsverhältnis Na : K nach obiger Definition 250 : 1. Ein Nachteil dieses Glases ist sein hohes Transformationsgebiet von ca. 1500 bis 1600 °C, wodurch es für eine fabrikmäßige Elektrodenherstellung wenig geeignet ist. – Eine Glassorte der erwähnten Zusammensetzung wird von den Corning Glass Works (USA) hergestellt und kann zum Selbstbau von Glaselektroden verwendet werden.

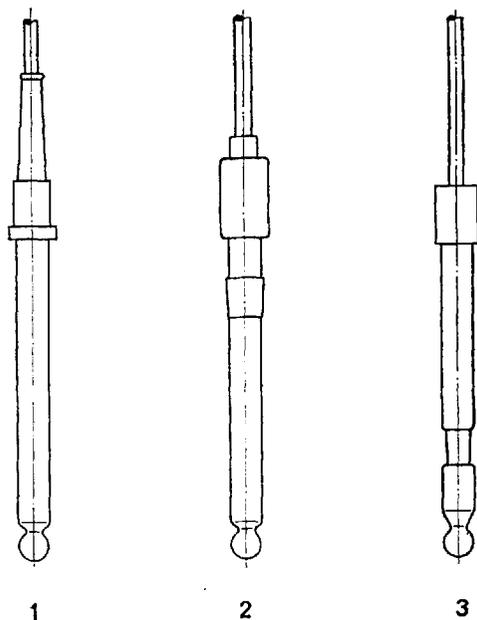
Goremyken (23) untersuchte einige *Lengyel*- und *Blum*-Gläser in bezug auf Zusammensetzung, Vorkonditionierung und Ansprechzeit. Heute können ionenspezifische Glaselektroden von führenden Elektrodenherstellern bezogen werden.

Die Firma Beckman Instruments, Fullerton (USA) entwickelte z.B. zwei Elektrodensorten (39): Eine aus einem Natriumaluminiumsilicat-Glas mit nur ca. 4 mol-% Al_2O_3 („Cationic electrode“) und eine aus einem Lithiumaluminiumsilicat-Glas („Sodium electrode“). Beide Elektrodengläser besitzen ein Transformationsgebiet von etwa 1000 °C und lassen sich entsprechend leicht verarbeiten. Während die Elektrode aus Natriumaluminiumsilicat-Glas ca. 3 mal empfindlicher auf Kalium-Ionen reagiert als auf Natrium-Ionen, ist die Elektrode aus Lithiumaluminiumsilicat-Glas mit einem Verhältnis von ca. 1000 : 1 für $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ extrem spezifisch für Na^+ -Ionen. Bei der letzteren Elektrode kann die Kaliumionen-Konzentration sogar genau so hoch sein wie die zu messende Natriumionen-Konzentration, ohne daß eine Beeinflussung stattfindet.

Wirkungsweise und Anwendungen ionenspezifischer Glaselektroden

Ähnliche extrem natrium-empfindliche Glaselektroden werden auch von den Jenaer Glaswerken Schott und Gen. (Mainz), von der Firma W. Ingold (Frankfurt/M.) und von der Firma Electronic Instrument Limited (England) hergestellt und vertrieben (s. Abb. 2).

Die selektive Natriumelektrode des Jenaer Glaswerks Schott & Gen. liegt ebenfalls mit der Glaszusammensetzung in der Lithiumaluminiumsilicatglas-Reihe. Bei dieser Elektrode kann die Kaliumionen-Konzentration sogar 100 mal größer sein als die Natriumionen-Konzentration ohne daß daraus ein merklicher Fehler resultiert (10). Über die ionenspezifische Glaselektrode der Firma W. Ingold fehlen entsprechende Angaben. Sie dürfte aber, da sie zur Bestimmung von Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ag^+ -Ionen eingesetzt werden kann, in die Natriumaluminiumsilicatglas-Reihe fallen (s. Tab. 1).



Formen von ionenspezifischen Glaselektroden
1 Schott & Gen. 2 W. Ingold 3 Beckman

Abb. 2

Bei Elektroden, die aus natürlichen „Gläsern“ (z. B. Obsidian, Tuff, Tektit) hergestellt wurden, konnte sogar ein Ansprechvermögen auf *zweiwertige* Ionen nachgewiesen werden (17). Leider sind sie nicht spezifisch, denn sie liefern ein Mischpotential, welches durch alle in der Probelösung anwesenden einwertigen und zweiwertigen Ionen bestimmt wird.

Vielleicht besteht hier hinsichtlich der wasserhaltigen Gelschicht eine Analogie zu zeolithischen Austauschern. In den Zeolithen werden pro Mol Al, das das Si ersetzt, Kationen mehr oder weniger fest ins Gitter

Tabelle 1

	Beckman „Sodium“	Beckman „Cationic“	Schott Na-Elektrode	Ingold Elektrode
Potentialbestimmend	Ag ⁺ > H ⁺ > > Na ⁺ > > > > K ⁺	H ⁺ > Ag ⁺ > K ⁺ , NH ₄ ⁺ > Na ⁺ > Li ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺	H ⁺ > Na ⁺ > > > Li ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺	H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺
Nachweisgrenzen	ca. 1,0 bis 5 · 10 ⁻⁷ n	ca. 1,0 bis 5 · 10 ⁻⁷ n	ca. 1,0 bis 10 ⁻⁵ n	ca. 1,0 bis 10 ⁻⁶ n
pH-Bereich der Probe	7–10 (für Na ⁺) 4–8 (für Ag ⁺)	7–13 (für Na ⁺), K ⁺ 4–10 (für Ag ⁺)	7 oder >7	>7
Temperaturbereich	0–80°C	0–80°C	0–80°C	0–70°C

eingebaut. Dann ließe sich das unterschiedliche Verhalten beim Übergang vom Natriumaluminiumsilicat-Glas zum Lithiumaluminiumsilicat-Glas dadurch erklären, daß das Lithium infolge seiner hohen Feldstärke fester im Anionengitter gebunden ist als das Natrium, es aber dadurch auch die Sauerstoff-Liganden stärker zusammenhält und so der Quellung durch Wasseraufnahme entgegenwirkt. So konnte bei Lithiumsilicat-Gläsern eine deutlich verminderte Wasseraufnahme festgestellt werden (37). Die Porengröße des Anionengerüsts würde kleiner sein und größeren Kationen wie K^+ , Rb^+ usw. der Eintritt erschwert werden. Daß in der Tat eine Abhängigkeit von der Ionengröße auftritt, wurde durch Versuche mit alkyl-substituierten Ammonium-Ionen bewiesen (55). Auch kann man mit normalen Glaselektroden in Lösungen von Tetraalkyl-ammoniumhydroxid oder in Lösungen von mehrwertigen Basen bis pH 13 fehlerfrei messen. Der Einfluß des Al_2O_3 -Gehaltes auf die Kalium-Anzeige (bei geringeren Al_2O_3 -Gehalten wird Kalium spezifischer angezeigt (70)) läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß der Kalium-ionenaustausch in diesem Fall durch ein Nachlassen der Bindefestigkeit in der Gelschicht begünstigt wird.

Bei beiden oben beschriebenen Elektrodengläsern ergibt sich eine hohe Spezifität für das Ag^+ -Ion im Gegensatz zu dem relativ geringen Ansprechvermögen gegenüber Lithium (5, 42). Wahrscheinlich ist die Übertrittsarbeit von der Lösung in die Quellschicht für das Li^+ -Ion infolge seiner großen und festgebundenen Hydrathülle größer als die des Silber-Ions, wie auch ein Austauschvorgang mit der Lösung durch das im Anionenkomplex der Glasquellschicht sehr fest gebundene Li^+ -Ion stark gehindert ist. Ebenso unterstützt die große Polarisierbarkeit des Silber-Ions ein Eindringen desselben in die Quellschicht (s. Tab. 1).

Die Selektivitätsverhältnisse müssen leider noch heute bei jeder Elektrodenglassorte empirisch bestimmt werden und können sich beim Altern der Elektrode ändern (56). Die Entwicklung neuer Elektrodenglas-Typen ist zwar in den letzten Jahren auf wissenschaftlicher Grundlage weiter ausgebaut worden, jedoch gelingt kaum eine exakte theoretische Voraussage der Elektrodenglas-Eigenschaften (Selektivität, Ansprechzeit, Widerstand usw.).

4. Praktische Grundlagen

a) Allgemeines

Die Abb. 3 zeigt schematisch den Aufbau einer pH-Meßanordnung bzw. (wenn eine geeignete Glaselektrode verwendet wird) einer Anordnung zur Messung von Ionenaktivitäten.

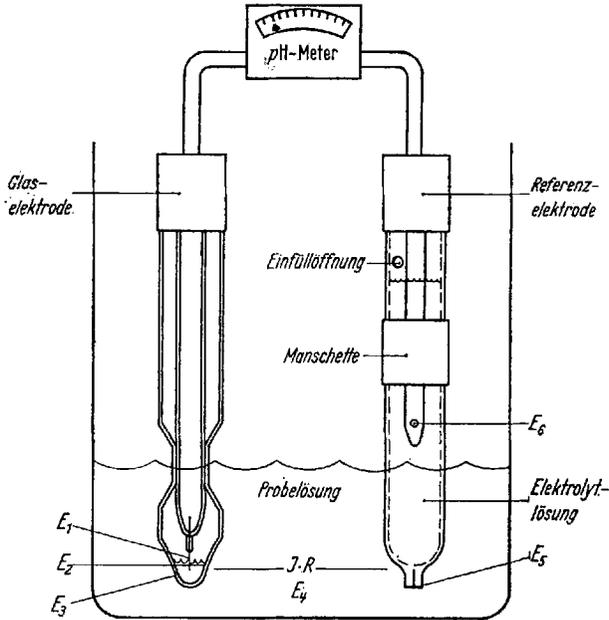


Abb. 3. Meßanordnung

Bei einer Messung des pH-Wertes oder der Ionenaktivität wird die Summe von sechs Einzelpotentialen gemessen.

Bei E_1 herrscht die Gleichgewichtsgalvanispannung einer Elektrode zweiter Art. (Oft dient eine Silber/Silberchlorid-Elektrode ohne Überführung als Ableitelektrode.) Dieses Potential ist konstant, da sich die Zusammensetzung der Innenlösung nicht ändert, ist aber andererseits gemäß der *Nernstschen* Gleichung temperaturabhängig.

E_2 , das Phasengrenzpotential an der Membraninnenseite, ist konstant, wenn man die geringe zeitliche Änderung des Innenpuffers durch die Alkali-Abgabe des Glases unberücksichtigt läßt. Bei Temperaturänderung ändert sich der pH-Wert der Innenlösung und damit das Phasengrenzpotential. Diese Temperaturabhängigkeit wird überlagert durch die normale Abhängigkeit gemäß der *Nernstschen* Gleichung.

E_3 , das Phasengrenzpotential an der Membranaußenseite, ist vom pH-Wert der Lösung und deren Temperatur abhängig.

Potential E_4 ist der Spannungsabfall zwischen beiden Ableitelektroden. Er wird bestimmt durch den Widerstand der Glasmembran sowie durch die Leitfähigkeit der Lösung und dem fließenden Gitterstrom im pH-Meßverstärker. Der elektrische Widerstand der Glaselektrode ist exponentiell von der Temperatur abhängig! Deshalb ist bei nichthochohmigen Verstärkern Vorsicht geboten, wenn nicht thermostatisiert wird.

E_6 ist das sog. Diffusionspotential. Es ist abhängig von dem pH-Wert der Lösung, von der Ionenstärke, von der Temperatur, vom Medium der Lösung, kurz von allen Parametern, die generell die Ionenwanderung an der Phasengrenze Bezugselektroden/elektrolyt/Lösung beeinflussen. Obwohl alle Anstrengungen unternommen wurden (freier Fluß von gesättigter KCl-Lösung) läßt sich das Diffusionspotential in der Praxis nie restlos ausschalten (13). Vor allem bei extremen pH-Werten und bei Verwendung organischer Lösungsmittel kann das Diffusionspotential Beträge von einigen mV bis über 100 mV annehmen (61). Es wurde festgestellt, daß bei steigendem KCl-Fluß stabilere Potentiale erhalten werden. So konnten z. B. bei Referenzelektroden mit Schliffverbindung eine Inkonzanz von nicht mehr als 0,2 mV selbst bei Lösungen mit stark unterschiedlicher Ionenstärke nachgewiesen werden (61). Diese Referenzelektrodentypen werden deshalb mit Vorliebe zu Präzisionsmessungen oder Messungen in nichtwäßrigen oder viscosen Medien herangezogen, sofern der ausströmende Elektrolyt nicht störend wirkt. Im Fall der ionenspezifischen Glaselektroden ist eine Referenzelektrode mit möglichst geringem Elektrolytfluß zu verwenden, da die ausströmenden Kalium-Ionen die Anzeige verfälschen. Gegebenenfalls kann man eine Störung durch Zwischenschalten eines Elektrolytschlüssels mit einem nicht störenden Ionenpaar beseitigen. Bei dieser Gelegenheit sei auch darauf hingewiesen, daß fast 70% der Ausfälle bei pH-Meßgeräten auf einer Störung dieser Elektrolytverbindung beruhen. Meist ist durch Verstopfung der freie Elektrolytfluß gehindert. Diese Inkonzanz des Diffusionspotentials ist es auch, die die Genauigkeit jeder pH-Messung einschränkt, so daß man in der Praxis bestenfalls mit einer Genauigkeit von 0,01 Einheiten rechnen kann (13). Eine genauere Messung hat nur dann Sinn, wenn lediglich eine Änderung der Aktivität in ein und derselben Lösung verfolgt wird (wobei allerdings darauf zu achten ist, daß die beobachtete EMK-Änderung auch wirklich aus einer Änderung der Aktivität resultiert und nicht durch sekundäre Einflüsse wie Temperaturänderungen, Inkonzanz des Asymmetrie- und Diffusionspotentials etc. hervorgerufen wird). Wenn die pH-Meßgerätehersteller eine bessere Genauigkeit angeben, so gilt sie meistens nur für die elektrische Anzeigegegenauigkeit des Gerätes, ausgedrückt in pH-Einheiten, ohne die Einschränkung durch die Elektroden.

E_6 ist wie E_1 die Gleichgewichtsgalvanispannung einer Elektrode zweiter Art und, da die Füll-Lösung in der Referenzelektrode eine konstante Zusammensetzung hat, konstant. Auch hier ist eine Temperaturabhängigkeit in zweifacher Sicht festzustellen. Einmal ändert sich das Potential durch die Temperatur gemäß der *Nernstschen* Gleichung, zum anderen ändert sich die Löslichkeit des Kaliumchlorids bei gesättigter Lösung und verändert somit die Chloridionen-Konzentration und damit auch in erheblichem Maße E_6 .

Die Ausführungen haben gezeigt, wie komplex der Meßvorgang ist und wie wichtig Eichung und kritische Fehlerabschätzung sind. Die Eichung soll bei der gleichen Temperatur (thermostatisieren) vorgenommen werden, bei der auch die unbekannte Lösung gemessen wird. Da das Selektivitätsverhältnis vor allem bei der Natriumaluminiumsilicat-Glaselektrode zwischen den einzelnen Ionenarten sehr klein ist, muß dafür gesorgt werden, daß nur das interessierende Ion den Meßwert bestimmt. Genau wie die pH-Meßelektrode soll auch eine ionenspezifische Glaselektrode in einer Lösung mit dem Ion, dessen Aktivität man zu messen wünscht, gewässert werden, damit die Anzeige der *Nernstschen* Gleichung folgt und der Endwert rasch angezeigt wird. Ein Abreiben der Elektrodenglasspitze ist unbedingt zu vermeiden, da sonst der ganze Wässerungsvorgang umsonst war. Auch ein Austrocknen kann die Elektrodenfunktion ungünstig beeinflussen. Am besten wird eine Glaselektrode bei Nichtgebrauch in einer Lösung aufbewahrt, die das zu messende Ion enthält (56).

Da die ionenspezifischen Glaselektroden, vor allem wenn sie eine mechanisch stabile Glasmembran besitzen, einen hohen elektrischen Widerstand bis zu 1000 M Ω aufweisen, soll der Eingangswiderstand des verwendeten pH-Meßverstärkers um mindestens 2 Zehnerpotenzen darüberliegen, um eine Genauigkeit von ± 1 mV zu erreichen.

Da Wasserstoff-Ionen bei allen ionenspezifischen Glaselektroden in Gegenwart größerer Mengen potentialbestimmend werden, muß der pH-Wert der Meßlösung evtl. durch Zugabe von alkalifreiem Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ oder durch „Tris“ (2-Amino-2-hydroxymethyl-1, 3-propandiol) erhöht werden. Der H⁺-Ionenspiegel soll etwa 4 Zehnerpotenzen unter der untersten Grenze der Aktivität des zu bestimmenden Ions liegen. Es ist nicht erforderlich, den pH-Wert genau einzustellen (7).

b) *Messung von Ionenaktivitäten*

Die ionenspezifischen Glaselektroden verhalten sich bei nicht zu niedrigen pH-Werten wie entsprechende Metallelektroden:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{Me^+} \quad (8)$$

Eine Messung der Ionenaktivität geht daher analog einer pH-Messung vor sich, d.h. man vergleicht das Potential der vorliegenden Elektrodenkette, welches sich einstellt, wenn die Kette in eine Lösung mit bekanntem Gehalt eintaucht, mit dem Potential, welches sich in einer unbekanntem Lösung einstellt. Die Auswertung ist nun entweder mit einer Eichkurve oder rechnerisch möglich. Wenn bei der Eichkurve eine Achse

logarithmisch geteilt ist (halblogarithmisches Papier) und auf diese Achse die Konzentrationseinheiten aufgetragen werden, so kann die Eichkurve eine leichte Krümmung aufweisen, da die Elektrode ja nur die Aktivität mißt. Eine rechnerische Auswertung würde z.B. bei einer Silber-Bestimmung wie folgt aussehen:

$$p \text{ Ag} \equiv -\lg a_{\text{Ag}^+}$$

$$p \text{ Ag}_x = p \text{ Ag}_b + \frac{(E_b - E_x) \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (9)$$

$$a_{\text{Ag}_x^+} = 10^{-p \text{ Ag}_x}$$

$p \text{ Ag}_b$ = $p \text{ Ag}$ -Wert (entspr. pH-Wert) der Silber-Lösung bekannter Aktivität

E_b = V-Betrag beim Eintauchen in die bekannte Lösung

E_x = V-Betrag beim Eintauchen in die unbekannte Lösung

F = Faraday-Konstante

R = allg. Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Eine gerade Eichkurve kann erhalten werden, wenn der Meßlösung mittels eines nichtstörenden Elektrolyten (z.B. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ o.ä.) eine hohe und konstante Ionenstärke erteilt wird (44). Dann ist der Aktivitätskoeffizient ebenfalls konstant und eine Änderung der Aktivität des zu bestimmenden Ions kann der entsprechenden Konzentrationsänderung gleichgesetzt werden. Diese Arbeitsweise weist außerdem den Vorteil auf, daß dadurch das Diffusionspotential an der Phasengrenze Bezugselektrodenelektrolyt/Meßlösung relativ konstant bleibt.

Außer den gegenseitigen Störungen der in der Tab. 1 genannten Ionen treten bei diesen Elektroden keine Störungen durch mehrwertige Kationen auf. Auch das Anion bleibt ohne Einfluß; es wirkt sich höchstens im Aktivitätskoeffizienten des betreffenden Kations aus. Da bei den Glaselektroden ein Ionenaustauschvorgang potentialbestimmend ist, werden diese neuen Elektroden durch Oxydations- oder Reduktionsmittel nicht beeinflusst. Sie sprechen nicht auf komplexgebundene Ionen an.

c) Genauigkeit

Für die Genauigkeit der Messung von Ionenaktivitäten mit einer Glaselektrode ist es ausschlaggebend, ob die Messung direkt potentiometrisch, wie oben beschrieben, oder volumetrisch mit einer Glaselektrode als Endpunktindikator geschieht. Im ersten Fall gilt das gleiche wie bei der pH-Messung. In der Praxis läßt sich der pH-Wert und der ebenso de-

finierte pNa, pK, pNH₄-Wert nur bis auf bestenfalls pH ± 0,01 genau reproduzieren. Dies entspricht einem relativen Fehler von etwa 2 bis 3 %, wenn die Eichlösung entsprechend genau war. Im zweiten Fall, bei dem die ionenspezifische Glaselektrode lediglich zur Endpunktanzeige verwendet wird, kann mit einem bei volumetrischen Verfahren üblichen relativen Fehler von 0,1–0,5 % gerechnet werden (51).

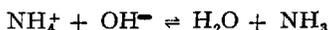
5. Anwendungen

In der Analytik können diese Elektrodensorten einmal zur direkten potentiometrischen Bestimmung der Aktivität von Ag⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Li⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺-Lösungen (42) oder auch als Endpunktindikation bei Komplex- oder Fällungstitrations herangezogen werden.

A. Budd (5) und *R. Geyer* (19) berichteten über eine Anwendung dieser Elektroden zur Silberionen-Bestimmung. *C. A. Bower* (2) beschrieb eine direkte potentiometrische Bestimmung des Natrium-Gehaltes in Bodenextrakten und fand eine sehr gute Übereinstimmung mit flammenphotometrisch erhaltenen Werten. *M. M. Mortland* (44) bestimmte das von Böden austauschbare Kalium und *T. A. Taulli* (68) konnte sogar Natrium im ppm-Bereich in sauren Silicagel-Proben bestimmen.

Als Endpunktindikation zur Bestimmung von Kalium mit Calciumtetraphenylborat wurden ionenspezifische Glaselektroden von *R. Geyer* und *H. Frank* (18) und später von *G. A. Rechnitz*, *Katz* und *Zamochnick* (51) zur volumetrischen Bestimmung von K⁺, Cs⁺, Rb⁺, NH₄⁺ und Ag⁺-Ionen verwendet. *R. Geyer*, *Chojnacki*, *Erxleben* und *Syring* (20) beschrieben die Verwendung solcher Elektroden zur potentiometrischen Kalium-Titration mit Hexafluorsilicat. Mit den obigen volumetrischen Methoden können Alkalimengen bis hinunter zu 10 mg sicher, d.h. mit einem relativen Fehler von etwa 0,1 %, bestimmt werden.

Interessant ist auch eine NH₄⁺-Bestimmung mit der Elektrode aus Natriumaluminiumsilicat-Glas, wenn sie aus einer Stickstoff-Bestimmung nach *Kjeldahl* resultiert; dort fällt das Ammonium-Ion ohne störende Fremdionen an. Es wurde angestrebt, die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Bei dieser Methode kommt man allein mit dem Absenken des H⁺-Ionenpiegels nicht zum Ziel, da das Gleichgewicht:



pH-abhängig ist. Durch Zugabe von OH⁻-Ionen wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben, und das Ammonium-Ion entweicht als NH₃. Andererseits stören die Wasserstoff-Ionen wiederum, da sie in größeren Konzentrationen potentialbestimmend werden. Es wird deshalb die Vorlage

mit Borsäure angesäuert und vor der Messung der pH-Wert dieser Lösung auf 6,5 (evtl. mit etwas $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung) eingestellt. Bei diesem pH-Wert ergibt sich ein Optimum der Nachweisgrenze. Aus einer so aufgenommenen Eichkurve ist ersichtlich, daß die Anzeige etwa bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ n Lösungen exakt der *Nernstschen* Gleichung folgt.

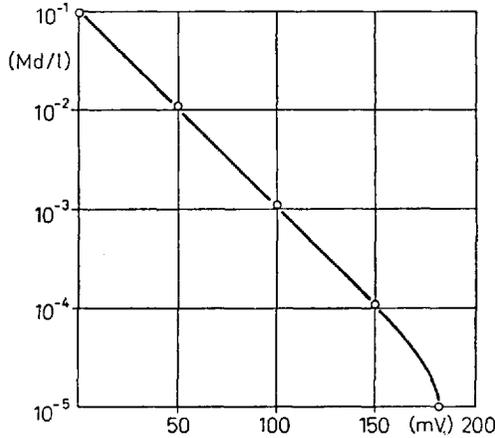


Abb. 4. Eichkurve zur NH_4^+ -Bestimmung

In der *Klinischen Chemie* bieten sich Anwendungsmöglichkeiten zum Studium des Elektrolytgleichgewichtes im Blut, Serum, Urin, in Nierenextrakten usw. Im Prinzip können mit Glaselektroden auch kontinuierliche Messungen des Natrium-Gehaltes im Blutserum vorgenommen werden.

Friedman et al. (14–16) haben die Anwendung von Glaselektroden zur Natrium- und Kalium-Bestimmung in Blut und Plasma ausführlich untersucht und den Natrium-Gehalt nach dieser Methode mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ genauer bestimmen können als nach dem flammphotometrischen Verfahren. Allerdings war der Aufwand, um diese Genauigkeit zu erzielen, außergewöhnlich groß.

Bei einer einfacheren Arbeitsweise (Mittelwert von 3 Einzelmessungen und Eichkontrollen dazwischen) kann der Natrium-Gehalt in ca. 10 bis 15 Minuten mit einer Genauigkeit von etwa 2 bis 3% bestimmt werden (40). Allerdings müssen auch hierbei die im vorigen Abschnitt genannten Fehlerquellen ausgeschaltet werden. *F. Gotoh* et al. (22) berichtete über eine kontinuierliche Aufzeichnung der Natrium- und Kalium-Aktivität in Blut und im Gehirn *in situ*. *R. B. Goldbloom* et al. (21) verwendeten eine flache Glaselektrode zur Bestimmung des Na-Gehaltes der Hautoberfläche.

Will man die Schwierigkeiten mit der Kalium-Bestimmung im Serum umgehen, indem man beide Elektrodensorten benutzt und die Störung durch den schwankenden Natrium-Gehalt berücksichtigt, so kommen *Leonard et al.* (40) nur auf eine Genauigkeit von $\pm 20\%$.

Weitere Anwendungen können diese Elektroden zur Kontrolle des Salzgehaltes von Quell- und Flußwasser, zum Studium von Seewassereintrüben in Flußmündungen, zur Wasserreinheitskontrolle bei Wasserwerken, bei der Regeneration von Ionenaustauschern oder zur Anzeige von Salzwasserlecks in Wärmeaustauschern (35) finden.

Ein Natriumionen-Analysator findet seit kurzem Verwendung auf dem Gebiet der Hochdruck- und Hochtemperatur-Dampferzeugung. Hier gilt es, schon kleinste Mengen (ppb) Chlorid-Verunreinigung zu vermeiden. Diese niedrigen ppb-Bereiche liegen weit unter dem Meßbereich eines Chloridionen-Analysators. Deshalb dient die Messung von Natrium-Ionen als Anzeige der Verunreinigungen, die durch Lecks in den Kondensatoren oder Wärmeaustauschern auftreten können, besonders wenn eine Salzlösung als Kühlmittel benutzt wird.

G. A. Rechnitz erschloß mit der Untersuchung von Ionen-Komplex-Gleichgewichten (52–54) und kinetischen Messungen (57) neue Anwendungsgebiete. Zur Bestimmung von schwachen Komplexbildungskonstanten entwickelten *Rechnitz et al.* (54) eine spezielle Technik, die weder Eichkurven benötigt noch durch die Instabilität des Glaselektrodenpotentials, das über längere Zeit beobachtet wird, gestört wird. Dabei wird zunächst die EMK einer Metallstandardlösung gemessen. Dann wird die Elektrode in eine andere Probe der gleichen Lösung gebracht, die zusätzlich eine bekannte Menge eines Komplexbildners enthält. Es wird schrittweise eine bestimmte Menge einer bekannten Metallionenlösung zu der Probe gegeben bis der EMK-Wert der Probelösung gleich dem EMK-Wert der Standardlösung ist. In diesem Fall sind die Metallionenaktivitäten in beiden Lösungen gleich. Die Konzentrationen des Metallions in der Standardlösung, in der Probelösung und die Konzentration des Komplexbildners (unter Berücksichtigung der erfahrenen Verdünnung) sind bekannt und gestatten eine Berechnung der Komplexbildungskonstante.

Zur Untersuchung der *Kinetik* der Reaktion einiger einwertiger Kationen mit Tetraphenylborat wurden von *Rechnitz et al.* (57) ionenspezifische Glaselektroden benutzt. Er verwendete eine Durchflußanordnung mit einem Mischgefäß, wie sie bei der Erforschung kinetischer Vorgänge benutzt wird. Da die ionenspezifischen Glaselektroden bei einigen Ionen bis hinunter zu 10^{-6} n Lösungen der *Nernstschen* Gleichung gehorchen, erlauben sie die Bestimmung großer Geschwindigkeitskonstanten von

10^7 – 10^8 mol/sec. Zur Ermittlung kleiner Geschwindigkeitskonstanten wird die Glaselektrode direkt in das Reaktionsgefäß gebracht.

Es ist zu erwarten, daß sich diese neuen ionenspezifischen Glaselektroden weitere Anwendungsgebiete erschließen.

Für wertvolle Diskussionen danke ich Prof. A. Dietzel vom Max-Planck-Institut für Silicatforschung, Würzburg, sowie den Herren der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, die an der Fachausschußsitzung I: Physik und Chemie des Glases und der Glasrohstoffe im April 1966 teilgenommen haben. Dem Beckman Research Centre in Genf unter der Leitung von Prof. H. Noels danke ich für die Genehmigung zur Veröffentlichung.

Literatur

1. Beckman Instruments Incorporated: Instructions No. 1154B und 1155.
2. Bower, C. A.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23, 29 (1959).
3. Bräuer, W.: Glastechn. Ber. 19, 268 (1941).
4. — Z. Elektrochem. 47, 638 (1941).
5. Budd, A.: J. Electroanal. Chem. 5, 35 (1963).
6. Cremer, M.: Z. Biol. 47, 562 (1906).
7. Dole, M.: Ibid. 53, 4260 (1931).
8. — J. Amer. chem. Soc. 54, 2120, 3095 (1932).
9. — The Glass Electrode, Methods, Applications and Theory. Erschienen bei J. Wiley & Sons, New York 1941.
10. Dutz, H.: Jenaer Glaswerk Schott & Gen., persönl. Mitteilg. und Glas-techn. Ber. 39, 139 (1966)
11. Eisenman, G., D. O. Rudin u. J. U. Casby: Science 126, 831 (1957); U.S. Patent 2829090 (1958).
12. Evstropjev, J., u. Suikovskaja: zit. in B. P. Nikol'ski, J. physik. Chem. (russ.) 10, 495 (1937).
13. Feldman, J.: Anal. Chem. 28, 1859 (1956).
14. Friedman, S. M.: Methods of Biochemical Analysis, Vol. 10, S. 71–106. Interscience (Wiley) 1962.
15. —, S. L. Wong u. J. H. Walton: J. Appl. Physiol. 18, 950 (1963).
16. —, u. F. K. Bowers: Anal. Biochem. 5, 471 (1963).
17. Garrels, R. M., M. Sato, M. E. Thompson u. A. H. Truesdell: Science 135, 1045 (1962).
18. Geyer, R., u. H. Frank: Z. anal. Chem. 179, 99 (1961).
19. —, K. Chojnacki u. C. Stief: Z. analyt. Chem. 200, 326 (1964).
20. —, W. Erxleben u. W. Syring: Z. anal. Chem. 204, 325 (1964).
21. Goldbloom, R. B., P. Sekelj u. D. Cameron: New England J. Med. 269, 1349 (1963).
22. Goioh, F., Y. Tazaki, K. Hamaguchi u. J. S. Meyer: J. Neurochem. 9, 81 (1962).
23. Goremykin, V. E.: Gidrokhim Materialy (russ.) 26, 218 (1957).
24. Haber, u. E. Klemensiewicz, Z. physik. Chem. 67, 385 (1909).
25. Hamilton, E. H., u. D. Hubbard: J. Research Natl. Bur. Standards 27, 27 (1941).
26. Haugard, G.: Nature 140, 66 (1937).
27. — C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 22, 199 (1938).
28. — J. physik. Chem. 45, 148 (1941).
29. Horovitz, K.: Z. Physik 15, 369 (1923).

30. — Z. physik. Chem. 115, 424 (1925).
31. Hubbard, D.: J. Research Natl. Bur. Standards 36, 365 (1946).
32. —, u. G. F. Rynders: J. Research Natl. Bur. Standards 40, 105 (1948).
33. Hughes, W. S.: J. Chem. Soc. 491 (1928).
34. Ismailow, N. A., u. A. G. Wasiljew: Journ. physik. Chem. (russ.) 29, 2145 (1955), 30, 1500 (1966).
35. Jones, R. H.: Ind. Water Eng. 7, 18 (1964).
36. Kvatz, L.: Die Glaselektrode und ihre Anwendungen. Frankfurt/Main: Verlag Dietrich Steinkopff.
37. Lengyel, B., u. E. Blum: Trans. Faraday Soc. 30, 461 (1934).
38. —, B. Csákvári u. Z. Boksay: Acta chem. acad. Sci. hung. 25, 225, 36 (1960).
39. Leonard, J. E.: Vortrag vor Instrument Society of America, 5th Instrumental Methods of Analysis Symposium, May 1959, Houston, Texas.
40. —, u. P. G. Sibbald: Vortrag (1964).
41. MacInnes, D. A., u. D. Belcher: J. Amer. chem. Soc. 53, 3315 (1931).
42. Mattock, G., u. R. Uncles: The Analyst 87, 7041 (1962).
43. Michaelis, L.: Naturwissenschaften 14, 33 (1926).
44. Mortland, M. M.: Quart. Bull. Michigan Agric. Exp. Station. Michigan State Univ., East Lansing 43, No. 3, 491 (1961).
45. Nernst, W.: J. physik. Chem. 9, 137 (1892).
46. Nikolski, B. P.: J. physik. Chem. (russ.) 10, 495 (1937).
47. —, u. T. A. Tohnatschewa: J. physik. Chem. (russ.) 10, 513 (1937).
48. — J. Physik. Chem. (russ.) 27, 724 (1953).
49. —, M. M. Schulz u. N. V. Peschonowa: J. physik. Chem. (russ.) 33, 1922 (1959).
50. Okada, S., T. Nishi u. H. Takahishi: J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 61, 931, 1540 (1958).
51. Rechnitz, G. A., S. A. Katz u. S. B. Zamochnik: Analyt. Chem. 35, 1322 (1963).
52. —, u. J. Brauner: Talanta 11, 617 (1964).
53. —, u. S. B. Zamochnik: Talanta 11, 979 (1964).
54. — — Talanta 11, 1061 (1964).
55. — Analyt. Chem. 37, 29 A (1965).
56. — Record of Chem. Progress 26, 241 (1965).
57. —, u. J. E. McClure: Analyt. Chem. 38, 136 (1966).
58. Schiller, H.: Anal. d. Phys. (4) 79, 105 (1924).
59. Schwabe, K.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 874 (1937).
60. —, u. G. Glöckner: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 504 (1955).
61. — Chem.-Ing.-Technik 31, 109 (1959) u. „Elektrochemische pH-Messung unter extremen Bedingungen“. Weinheim 1960.
62. —, u. H. Dahms: Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin 1, 279 (1959).
63. —, Q. Nguyen u. G. Hoffmann: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 304 (1962).
64. — pH-Meßtechnik. Dresden, Leipzig: Verlag Theodor Steinkopff 1963.
65. —, u. H. D. Suschke: Angew. Chem. 76, 39 (1964).
66. Shermer, H. F., G. F. Rynders, G. W. Cleek u. D. Hubbard: J. Res. nat. Bur. Standards 52, 251 (1954).
67. Sokolof, S. J., u. A. H. Passynsky: Z. physik. Chem. A 160, 366 (1932).
68. Taulli, T. A.: Analyt. Chem. 32, 186 (1960).
69. Yoshimura, H.: Bull. Chem. Soc. Japan 12, 443 (1937).

(Eingegangen am 9. Mai 1966)

Untersuchung von Protonen-Transfervorgängen mit der »High Level Faradaic Rectification«-Technik

Ein Beitrag zur Bestimmung kinetischer Daten sehr schneller chemischer Reaktionen auf voltammetrischem Wege

Priv.-Doz. Dr. H. W. Nürnberg

Zentrallabor für Chemische Analyse, Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen

Inhaltsverzeichnis

1. Schnelle Reaktionen in Lösung	242
2. Die Situation in der Umgebung der Testelektrode	246
a) Allgemeines	246
b) Reaktionsschicht und Diffusionsschicht	247
c) Verhältnisse in den verschiedenen Bereichen der Reaktionsschicht	250
3. Theoretische Grundlagen zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus der Stromstärke	253
a) Beziehungen zwischen der Kinetik der beteiligten Teilschritte des Gesamtprozesses und dem Massentransport der Reaktionspartner	253
b) Mathematische Beziehungen für die Stromstärke bei partieller kinetischer und ausschließlicher Diffusionskontrolle	255
c) Aufspaltung der Bruttogeschwindigkeitskonstante	259
d) Das kinetische Erfassungsvermögen voltammetrischer Techniken für homogene chemische Reaktionen	262
4. Das Prinzip der HLFER-Technik	264
a) Generelle Aspekte	264
b) Polarisation der Testelektrode nach dem Prinzip der Ladungsinjektion	265
c) Aufnahme des HLFER-Polarogrammes	268
5. Wichtige Gesichtspunkte der Pulse-Polarographie	274
6. Experimentelles	276
7. Auswertung der HLFER-Polarogramme	277
a) Vorbemerkungen	277
b) 1. Auswertungsstadium. Die Ermittlung des mittleren Faraday'schen Gleichrichtungsstromes während eines Pulsintervalles t_1	278
c) 2. Auswertungsstadium. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten des chemischen Prozesses	280
8. Einwirkung der Doppelschichteffekte auf den chemischen Prozeß	283
9. Resultate zur Kinetik der Carbonsäuren	288
a) Mechanismus der Rekombination und der Dissoziation	291
b) Salzeffekte auf die Kinetik der Rekombination und Dissoziation	293
c) Zusammenhänge zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und Struktur und Konstitution der Carbonsäuren	295
d) Verhalten der thermodynamischen Parameter	297
10. Kinetik der angekoppelten Elektrodenreaktion der Wasserstoffentwicklung	300
Schlußbemerkungen	303
Literatur	304

1. Schnelle Reaktionen in Lösung

Protonen-Transfervorgänge in Lösung und an der Phasengrenze flüssig/fest (Membranen, Elektroden) sind wegen ihrer weiten Verbreitung, ihrer großen Bedeutung und vielfältigen Einflußnahme auf chemische und biologische Prozesse besonders wichtig (20, 57, 162). Protonentransfervorgänge zählen zu den *schnellen Reaktionen in Lösung*. Im Vergleich mit anderen schnellen Prozessen in der Lösungsphase, z. B. der Substitution von Liganden in der Koordinationssphäre von Komplexen (63, 159, 160), nehmen sie im wäßrigen Milieu und anderen Solventien, die zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken fähig sind, wegen des speziellen Wanderungsmechanismus des Protons ebenfalls wieder eine Sonderstellung ein. Sie stellen in solchen Medien die schnellsten chemischen Vorgänge dar und oft besteht ihr geschwindigkeitsbestimmender Schritt im Massentransport des Protons zum Reaktionsort.

Das *klassische* Untersuchungsprinzip der Reaktionskinetik, welches in der Ermittlung der Zeitfunktion der Konzentrationen der Reaktionspartner nach Auslösung der Reaktion durch *Mischung* der Reaktanden besteht, ist bei sehr schnellen Prozessen nicht mehr anwendbar, da die Voraussetzung einer hinreichend kurzen Mischzeit nicht mehr erfüllbar ist. Vielmehr wird ein grundsätzlich anderes methodisches Vorgehen erforderlich, sobald die Halbwertszeit der studierten Reaktion etwa 1 msec unterschreitet. Man geht von einem *Gleichgewichts-* oder allgemeiner *stationären Zustand* der Reaktionspartner aus und verändert *sprunghaft*, einmalig oder periodisch, einen der kontrollierenden Parameter (Temperatur, Druck, Konzentration oder Energiezustand der Reaktionspartner). Anschließend wird entweder die der Einstellung des neuen Gleichgewichtszustandes bzw. stationären Zustandes entsprechende Relaxationszeit gemessen oder die Nettorate der Hinreaktion bestimmt, die zur Aufrechterhaltung eines neuen pseudostationären Zustandes bei andauernder Störung des Ausgangszustandes erforderlich ist. Aus den Meßdaten folgen bei beiden Verfahrensweisen die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion. Eine Voraussetzung besteht darin, daß die zur Anlegung der Störung des Ausgangszustandes erforderliche Zeitspanne vernachlässigbar klein im Vergleich zur Meßzeit des Reaktionsgeschehens gehalten wird.

Man verfügt heute über viele Verfahren zum Studium schneller chemischer Reaktionen in Lösung, die auf der Nutzung verschiedener physikalischer Effekte basieren, aber alle nach dem oben erwähnten generellen Prinzip arbeiten¹. Unter diesen Methoden nehmen voltammetrische² Ver-

¹ Zur näheren Information über Methodik und Theorie wird auf folgende Arbeiten, Übersichten und Bücher verwiesen:

fahren einen wichtigen Platz ein. Historisch waren es sogar polarographische Studien über kinetisch bedingte Grenzströme durch *Wiesner* (153, 154), *Brdička* (23, 26), *Koutecký* (93), *Hanuš* und *Koryta* (91), mit denen vor etwa 20 Jahren das quantitative Studium schneller Reaktionen begann.

Beim Einsatz *voltammetrischer* Techniken auf die Kinetik schneller homogener chemischer Reaktionen wird der Ausgangszustand durch Veränderung der Konzentration eines oder mehrerer Reaktionspartner gestört und gewöhnlich nicht die Relaxationszeit gemessen, sondern die bei anhaltender Störung des Ausgangszustandes zur Aufrechterhaltung eines neues pseudostationären Zustandes erforderliche Nettorate der Hinreaktion. Der voltammetrische Weg weist Vorteile auf und besitzt wie jede Methodik auch Schwierigkeiten, die im Laufe der Zeit erkannt und Schritt für Schritt überwunden werden konnten. Voltammetrische Verfahren sind empfindlich und selektiv. Sie erlauben es, recht bequem unter relativ geringem Zeitaufwand eine größere Anzahl von kinetischen Daten zu ermitteln, wodurch eine gute Reproduzierbarkeit der Resultate gewährleistet wird. Sie unterliegen nicht, wie bestimmte Relaxationstechniken, der Einschränkung, daß die Änderung des Ausgangsgleichgewichtes klein bleiben muß, um das Auftreten nichtlinearer Differentialgleichungen zu vermeiden (35a, 163).

Einen wichtigen Typ von Protonen-Transferprozessen stellt die Dissoziation und Rekombination unvollständig dissoziierter Säuren dar.



Wir haben diesen Reaktionstyp vor allem bei einer Reihe von Carbonsäuren im wäßrigen Milieu unter Einsatz voltammetrischer Techniken polarographischer Natur ausführlich studiert (14, 106, 111, 112, 114, 116, 117, 119–122). Für die Fortführung der Diskussion der generellen Grundaspekte sei daher dieser Reaktionstyp als Beispiel genommen, obwohl die meisten Gesichtspunkte auch für andere Reaktionsarten prinzipiell gültig sind.

a) nicht-voltammetrische Techniken: (35, 60, 64, 101, 143, 150, 156, 158, 159, 160, 163).

b) voltammetrische Verfahren: (16, 25, 26, 35, 48, 52, 82, 100, 104, 107, 108, 110, 115, 118, 132, 137, 145, 164).

² Unter voltammetrischen Verfahren soll hier der gesamte Kreis der Methoden verstanden werden, die zur Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kurve bzw. eines Ausschnittes derselben dienen. Diese Definition schließt die Aufnahme von Strom-Zeit- bzw. Potential-Zeit-Funktionen bei bestimmten Potential- bzw. Strombeträgen einer Strom-Spannungs-Kurve ein.

Eine Einschränkung bezüglich des Anwendungsbereiches, aber auch eine gewisse Stärke in Hinblick auf die Selektivität ist folgende Grundforderung: Es muß an den zu untersuchenden *chemischen Vorgang* eine geeignete *Elektrodenreaktion ankoppelbar* sein. Für die Dissoziation und Rekombination schwacher Säuren bietet sich hier die Reduktion der H^+ -Ionen an³.



Dabei besitzt der voltammetrische Weg den Vorteil, daß die angekoppelte Elektrodenreaktion gleichzeitig die Funktionen der raschen Gleichgewichtsverschiebung und der Anzeige der resultierenden Reaktionsgeschwindigkeit wahrnimmt. So lassen sich durch geeignete Vorgabe des Potentials der Testelektrode H^+ -Ionen aus dem Gleichgewicht (I) so rasch abschöpfen, daß ihre Nachlieferung durch Dissoziation der Säure HA die Rate des durch Kopplung von (I) und (II) entstandenen Bruttoprozesses mitbestimmt. Diese Bruttoreate wird für jeden Punkt der jeweiligen Stromspannungs-Kurve über die entsprechende Stromstärke-Zeit- bzw. Potential-Zeit-Funktion, je nach voltammetrischer Technik, direkt angezeigt.

Voltammetrische Verfahren verlangen aus Leitfähigkeitsgründen eine größere Ionenstärke der Lösung, die bei für sehr schnelle Vorgänge geeigneten Techniken oberhalb 0,1 liegt. Da andererseits der optimale Arbeitsbereich gewisser besonders leistungsfähiger Relaxationszeit-Techniken nichtelektrochemischer Natur im Bereich der Ionenstärke Null liegt (64), ergibt sich so die Möglichkeit, durch ganz verschiedene Verfahren die Salzeffekte auf die Kinetik sehr schneller chemischer Reaktionen experimentell zugänglich zu machen.

Für den Elektrochemiker hat der Einsatz voltammetrischer Verfahren auf homogene chemische Reaktionen zwei weitere ganz besonders wichtige Aspekte. Ein Verfahren mit einer bestimmten kinetischen Erfassungsgrenze für homogene Vorgänge besitzt im allgemeinen ein entspr. hohes Erfassungsvermögen für die Kinetik schneller Durchtrittsreaktionen sowie angekoppelter heterogener Schritte chemischer Natur, die ebenfalls in der Phasengrenze Elektrode/Lösung ablaufen und ist somit gleichermaßen zur Bearbeitung elektrodenkinetischer Fragestellungen geeignet. Hinzu kommt, daß an sehr vielen Elektrodenprozessen schnelle homogene chemische Schritte beteiligt sind. Dabei ist vielfach die kinetische Information über sämtliche Teilschritte des Gesamtprozesses aus der gleichen, bei geeigneter Meßzeit t_1 registrierten, Strom-Spannungs-Kurve entnehmbar. Ein Beispiel stellt die Wasserstoffabscheidung unter Verwendung schwacher Säuren als Protonenquelle dar. Obgleich die Kinetik ihrer Dissoziation und Rekombination, die im Verlauf des erwähnten Elektrodenprozesses nur einen Teilschritt darstellt, mit nicht-

³ Für das hydratisierte Wasserstoffion, welches im wäßrigen Milieu vorzugsweise als $H_3O_4^+$ -Einheit vorliegt (19, 42, 151), soll H^+ als Kurzbezeichnung dienen.

elektrochemischen Techniken gut erfaßbar ist, bleibt doch für den Elektrodenkinetiker ihre experimentelle Bearbeitung mit geeigneten voltammetrischen Methoden eine unabdingbare Aufgabe. Nur so lassen sich nämlich die Einflüsse der homogenen Schritte auf die Strom-Spannungs-Kurve des Elektrodenprozesses und die verschiedenen Rückwirkungen auf dessen Mechanismus in hinreichend eindeutiger und vollständiger Weise aufklären.

Prinzipiell besitzen voltammetrische Techniken ein bemerkenswert hohes kinetisches Erfassungsvermögen. Selbst mit relativ einfachen Verfahren, wie der klassischen Gleichspannungspolarographie, sind noch die Einwirkungen sehr schneller Vorgänge, wie der Dissoziation und Rekombination schwacher Säuren, auf den Grenzstrom der Polarogramme wahrnehmbar. Die Mehrzahl der mit dieser Methode erlangten älteren Aussagen⁵ für Protonentransferprozesse hat heute aber nur noch qualitativen Wert. Teilweise kannte man bei der Auswertung verschiedene Fehlerquellen (122, 144) noch nicht. Diese Situation hat nicht nur zu einer Kritik an der Relevanz einer Reihe von in älteren voltammetrischen Messungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten schwacher Säuren geführt, sondern auch Zweifel an der grundsätzlichen Eignung voltammetrischer Techniken zum Studium schneller Reaktionen in Lösung hervorgerufen. In letzterer Hinsicht hat man jedoch die fundamentalen Schwierigkeiten sicherlich weit überschätzt und derartige Bedenken grundsätzlicher Natur sind beim heutigen Entwicklungsstand voltammetrischer Verfahren *nicht* mehr gerechtfertigt. Man verfügt nunmehr über Methoden, die von quasi-stationären Techniken, wie der klassischen Gleichspannungspolarographie, über moderne Versionen der Polarographie, die rotierende Scheibenelektrode (4, 22, 68, 96, 100, 142, 146, 147), potentiostatische (51, 73), galvanostatische (47, 49, 50, 66, 67, 74, 75, 84, 88) und coulostatistische (54, 55, 131) Einschaltverfahren bis zu den zur Erfassung sehr schneller Prozesse (z. B. Protonentransfervorgänge) besonders geeigneten Gleichrichtungsmethoden (9–11, 13, 14, 53, 112, 119, 120, 122) reicht⁴.

Die Anwendungsbereiche dieser Verfahren überlappen sich und führen fast bis zu den schnellsten homogenen chemischen Reaktionen (vgl. Tab. 1). Dabei ist der Entwicklungsspielraum beispielsweise der Gleichrichtungstechniken noch keineswegs voll ausgenutzt.

Hinzu kommt, daß die Theorie der Elektrodenvorgänge einen Stand erreicht hat, der die theoretisch eindeutige Berücksichtigung aller Nebenwirkungen der Elektrode auf den zu messenden chemischen Prozeß gestattet und somit die Gefahr systematischer Fehlerquellen ausschließt. Es sei nicht verhehlt, daß der optimale Einsatz voltammetrischer Techniken, insbes. der besonders leistungsfähigen und apparativ hochge-

⁴ Vgl. auch die Übersichten und Monographien unter Zitat (16, 48, 52, 82, 107, 110, 115, 118, 137, 145).

züchteten Verfahren, eine gewisse Vertrautheit des Experimentators mit den Grundzügen der elektrochemischen Kinetik verlangt.

Im folgenden wird vorwiegend auf die neue voltammetrische Technik der „High Level Faradaic Rectification“ (abgekürzt HLF_R) beim Studium der Dissoziation und Rekombination von Carbonsäuren in wäßriger Lösung und die Diskussion der erzielten Resultate eingegangen. Die HLF_R-Methode ist ein hochentwickeltes Verfahren und hat sich zum Studium der Kinetik sehr schneller homogener chemischer Reaktionen als besonders geeignet erwiesen⁵.

2. Die Situation in der Umgebung der Testelektrode

a) Allgemeines

Studiert man einen schnellen homogenen chemischen Vorgang voltammetrisch, z. B. den Reaktionstyp (I), so läuft ein Bruttoprozeß ab, an dem im einfachsten Fall die betrachtete chemische Reaktion, die angekoppelte Durchtrittsreaktion des aus dem (gestörten) chemischen Gleichgewicht abgeschöpften Reaktionspartners und Massentransportschritte der Reaktanden beteiligt sind. Komplikationen können durch die Adsorption von Reaktionspartnern (11, 15, 119, 120, 155) oder von Fremdstoffen (89, 105, 106, 109, 148), die als Inhibitoren oder Acceleratoren wirken, an der Elektrodenoberfläche entstehen. Jedoch kann für die Dissoziation und Rekombination von Carbonsäuren unter den von uns gewählten Bedingungen von solchen Komplikationen zunächst abgesehen werden.

Es sei im folgenden vorausgesetzt, daß eine voltammetrische Technik angewendet wird, bei der das Elektrodenpotential die vorgegebene Größe und die resultierende Stromstärke die Meßgröße ist⁶.

Prinzip der Meßanordnung: Eine Elektrolysenzelle enthält die Testelektrode, an welcher der zur Messung genutzte Elektrodenprozeß abläuft, und eine Gegenelektrode von um Größenordnungen größerer Oberfläche, so daß die Gegenelektrode durch den bei Ablauf des Elektrodenprozesses erfolgenden Ladungstransfer praktisch nicht polarisiert wird. Beide Elektroden sind über eine Regeleinrichtung zur Vorgabe bestimmter Spannungsbeträge mit einer Spannungsquelle verbunden. Weiterhin enthält der Stromkreis ein Strommeßgerät (Schreiber oder Oszillograph). Die Anforderungen hinsichtlich

⁵ Wegen eines Überblickes über die auf voltammetrischem Wege ermittelten älteren Daten für den hier betrachteten Typ von Protonentransfervorgängen und für andere schnelle chemische Reaktionen in Lösung wird auf die Arbeiten und Übersichten unter Zitat (24, 25, 35b, 82a, 82b, 122, 133) verwiesen.

⁶ Eine analoge Darlegung ließe sich bezüglich der Verhältnisse in der Umgebung der Testelektrode bei Anwendung galvanostatischer oder coulostatischer Techniken mit dem Potential als Meßgröße geben.

Untersuchung von Protonen-Transfervorgängen

Form, Dauer, Wiederholung und Geschwindigkeit der gewünschten Änderung des Potentials der Testelektrode bedingen bei den vorstehend erwähnten apparativen Elementen einen entsprechenden elektronischen Aufwand.

Man kann in die Zelle noch eine Referenzelektrode (z. B. ges. Kalomel-, Ag/AgCl-Elektrode u. dgl.), gegebenenfalls durch Diaphragma von der Meßlösung abgetrennt, einführen, um durch praktisch stromlose Potentialmessung die Potentialkonstanz der (unpolarisierbaren) Gegenelektrode zu kontrollieren. Gleichzeitig wird so das Potential der allein polarisierbaren Testelektrode in Beziehung zur Potentialskala einer gängigen Referenzelektrode gesetzt.

Nimmt man die Potentialänderung der Testelektrode unter Kontrolle durch einen elektronisch regelnden Potentiostaten vor, so muß eine 3-Elektroden-technik angewendet werden. Jedoch dient in diesem Falle die Referenzelektrode zur Kontrolle des Potentials der *Testelektrode*. Die Polarisation der Gegenelektrode spielt dann keine Rolle. (Einzelheiten vgl. (51, 52, 73, 110, 115, 145).)

Die Lösung in der Zelle enthalte die schwache Säure HA, deren Li⁺-Salz und folglich deren Anionen A⁻ und einen Überschuß an inertem Salz (z. B. LiCl) zur Einstellung der Ionenstärke und Gewährleistung eines hinreichend kleinen Elektrolytwiderstandes.

Zunächst bleibt in der Lösung, auch in unmittelbarer Elektrodennähe, das Gleichgewicht



eingestellt.

Die Rückreaktion von (I), d. h. die Rekombination ist ein bimolekularer Prozeß. Zur Vereinfachung der mathematischen Behandlung des Reaktionsgeschehens und gegebenenfalls auch um die Reaktionsgeschwindigkeit in den Erfassungsbereich der verwendeten Meßmethode zu bringen, macht man die Rekombination pseudomonomolekular, indem man für das Verhältnis von Säure- zu Anionenkonzentration folgende Bedingung einhält:

$$c_{\text{HA}}/c_{\text{A}^-} \leq 1/10. \quad (\text{1})$$

b) Reaktionsschicht und Diffusionsschicht

Zur Beschreibung der bei Polarisation der Testelektrode ablaufenden Vorgänge eignet sich folgendes Schichtenmodell, welches in wichtigen Grundzügen auf *Brditka* und *Wiesner* zurückgeht (26, 82b) (vgl. Abb. 1).

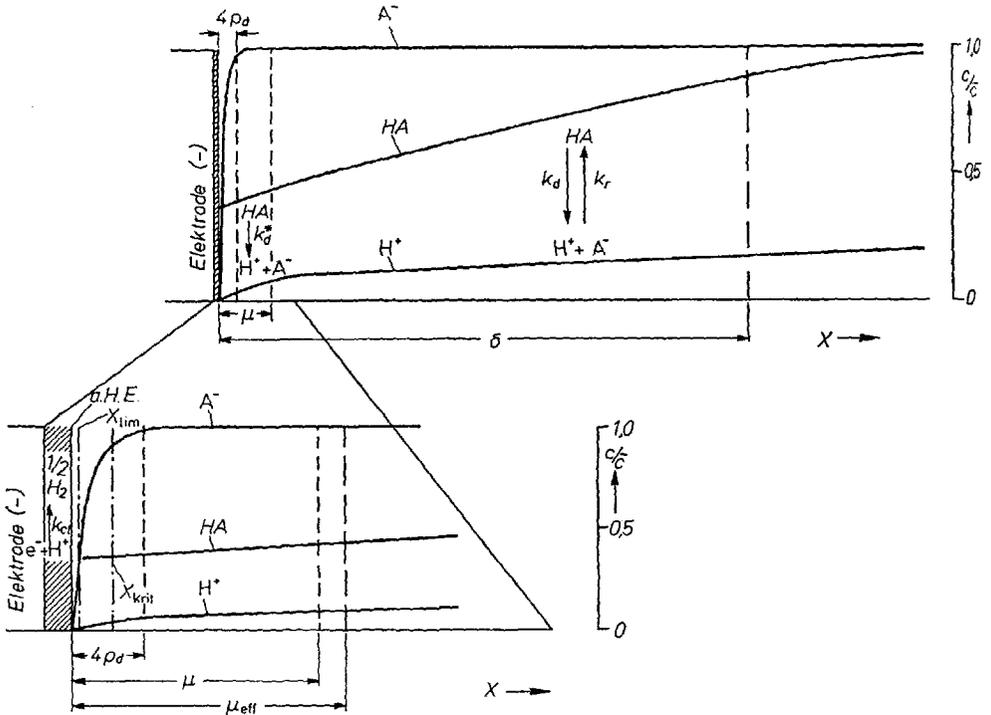


Abb. 1. Schematische Darstellung der Schichten und des Konzentrationsverlaufes der Reaktionspartner in der Umgebung der Testelektrode. Die Entfernung x zählt von der äußeren Helmholtz-Ebene (a.H.E.). Es sind die auf die Konzentration \bar{c} im Inneren der Lösung normierten Konzentrationsverläufe angegeben, für die H^+ -Ionen der Verlauf von

$$\frac{c_{H^+}}{\bar{c}_{H^+}} \cdot \frac{K_c}{c_{A^-}}$$

Im unteren Teil der Abb. ist der Bereich der Reaktionsschicht nochmals ausführlicher wiedergegeben.

δ Diffusionsschicht; μ Reaktionsschicht (ohne Berücksichtigung des statischen ψ -Effektes auf c_{A^-}); μ_{eff} effektive Reaktionsschicht (bei Berücksichtigung der Verminderung der mittleren Anionenkonzentration infolge des statischen ψ -Effektes); $4\rho_d$ effektive diffuse Doppelschicht; x_{lim} Ebene größter mittlerer Annäherung der Carboxylgruppe der Säuremolekeln HA an die Elektrode; x_{krit} Ebene, in der Salzeffekt auf die Dissoziationsrate und Dissoziationsfeldeffekt in die gleiche Größenordnung gelangen (vgl. 122).

Negativiert man das Potential der Testelektrode in hinreichendem Ausmaß, so stört die einsetzende Elektrodenreaktion der Wasserstoffabscheidung

Untersuchung von Protonen-Transfervorgängen



in Elektrodennähe durch Abschöpfung von H^+ -Ionen das Gleichgewicht



Innerhalb einer Relaxationszeit τ_{R} von etwa 10^{-9} sec, bildet sich eine Reaktionsschicht mit der Dicke μ .

Es gilt

$$\tau_{\text{R}} = \frac{1}{k_d + k_r (c_{\text{H}^+} + c_{\text{A}^-})} \approx \frac{1}{k_r c_{\text{A}^-}} \quad (\text{2})$$

mit $k_d \ll k_r$ und $c_{\text{H}^+} \ll c_{\text{A}^-}$ gemäß Bedingung (1).

Mit $k_r \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und $c_{\text{A}^-} \approx 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ folgt $\tau_{\text{R}} \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$.

Während das Säuregleichgewicht im Inneren der Lösung unbeeinflusst durch den Elektrodenvorgang bleibt, verhält sich das System so, als ob alle H^+ -Ionen, die durch Dissoziation von HA-Molekeln innerhalb der Reaktionsschicht entstehen, zur Elektrode gelangen und dort abgeschieden werden, bevor sie eine Gelegenheit zur Rekombination mit den Anionen A^- finden. Tatsächlich trifft dieser Ausschluß der Rekombination innerhalb der Reaktionsschicht natürlich nicht zu. Dafür gelangen andererseits auch H^+ -Ionen aus Bereichen außerhalb der Reaktionsschicht zur Elektrode. Die durch die Konkurrenz zwischen Durchtrittsreaktion und Rekombination verursachte Störung des Gleichgewichtes klingt also graduell in Richtung auf das Innere der Lösung ab, jedoch konzentriert sie sich im wesentlichen auf die Reaktionsschicht. Infolge des Verbrauches von HA in der Reaktionsschicht baut sich ein Konzentrationsgradient vom Inneren der Lösung zur Elektrode auf, der für eine Nachlieferung der Säure durch Diffusion sorgt. Dieser Konzentrationsgradient (oder allgem. Gradient des chemischen Potentials) erstreckt sich im wesentlichen über die sogenannte Diffusionsschicht. Sie enthält in ihren elektrodennahen Teil die Reaktionsschicht. Bei linearer Diffusion ist die Dicke δ der Diffusionsschicht durch Gl. (3) gegeben.

$$\delta = (\pi D_{\text{HA}} t)^{1/2} \quad (\text{3})$$

Hierbei ist t , die seit der Auslösung des Gesamtprozesses durch Polarisation der Testelektrode verstrichene Zeit. Sobald die Bedingung $\delta > 3 \mu$ (4) erfüllt ist, kann der Gesamtprozeß als pseudostationär be-

trachtet werden (97). Es hat sich für die Störung des homogenen Gleichgewichtes (I) durch die angekoppelte Elektrodenreaktion (II) ein pseudostationärer Zustand eingestellt und es herrscht bei gegebenem Elektrodenpotential in der Reaktionsschicht ein stationärer Mittelwert der Säurekonzentration. Da sich (s. u.) die Reaktionsschichtdicken μ für die hier erörterten Protonentransfervorgänge zwischen etwa 10 bis 70 Å bewegen können, folgt mit Gl. (3) und (4), daß sich dieser pseudostationäre Zustand bei $D_{\text{HA}} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bereits etwa $6 \cdot 10^{-9}$ bis $3 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$ nach Anlegung des Elektrodenpotentials eingestellt hat. Das Vorliegen eines solchen pseudostationären Zustandes wird bei den weiteren Überlegungen vorausgesetzt.

Hinsichtlich des Diffusionskoeffizienten D_{HA} sei angemerkt, daß hierfür exakt betrachtet, ein effektiver Betrag einzusetzen ist. Da über den größeren Teil der Diffusionsschicht das Gleichgewicht (I) eingestellt bleibt, dissoziieren in diesem Bereich laufend Säuremolekeln und werden andere durch Rekombination wieder zurückgebildet. Sobald der azide Wasserstoff einer Säuremolekel durch Dissoziation in ein H^+ überführt ist, wandert er wegen des speziellen Wanderungsmechanismus des Protons im wäßrigen Milieu mit dem wesentlich größeren Diffusionskoeffizienten D_{H^+} , bis durch Rekombination mit einem Anion A^- wieder eine Säuremolekel entsteht. Letzten Endes kommt es aber auf den Massentransport des aziden Wasserstoffes der Molekeln HA der schwachen Säure zur Elektrode an. HA ist nur die vorwiegende, aber nicht die ausschließliche Transportform. Es gilt daher:

$$D_{\text{HAeff}} = \frac{D_{\text{HA}} + D_{\text{H}^+} K_c / c_{\text{A}^-}}{1 + K_c / c_{\text{A}^-}} \quad (5)$$

K_c ist die Gleichgewichtskonstante des chemischen Vorganges (I) bei der herrschenden Ionenstärke und der zu ihrer Einstellung verwendeten Salzart. Solange $K_c / c_{\text{A}^-} < 0,1$, was bei unseren Messungen der Fall war, folgt jedoch $D_{\text{HAeff}} \approx D_{\text{HA}}$.

c) Verhältnisse in den verschiedenen Bereichen der Reaktionsschicht

Es seien nun die Verhältnisse in der Reaktionsschicht näher betrachtet (vgl. Abb. 1). Ihre Dicke μ entspricht der Strecke, welche die H^+ -Ionen während ihrer mittleren Lebensdauer τ_{H^+} zurücklegen können. Es folgt somit:

$$\mu = D_{\text{H}^+} \cdot \tau_{\text{H}^+} \quad (6)$$

τ_{H^+} wird durch die Rekombination begrenzt⁷, so daß gilt:

$$\tau_{\text{H}^+} = \frac{1}{k_r c_{\text{A}^-}}, \quad (7)$$

⁷ Der Vergleich mit Gl. (2) zeigt, daß unter Einhaltung der Bedingung (1) $\tau_{\text{H}^+} \approx \tau_{\text{R}}$ resultiert.

woraus folgt

$$\mu = \sqrt{\frac{D_{H^+}}{k_r c_{A^-}}}. \quad (8)$$

Man sieht aus Gl. (8), daß über die Anionenkonzentration c_{A^-} die Größe von μ einstellbar ist. Diese Möglichkeit besteht nur bei chemischen Gleichgewichten, deren Rückreaktion an sich bimolekular verläuft. Praktisch sind auch in diesem Fall der Einstellbarkeit von $\mu \sim 1/\sqrt{c_{A^-}}$ durch die Bedingung (1) Grenzen gesetzt, da Säurekonzentrationen $c_{HA} < 10^{-5}$ m zu so großen pH-Werten in der Lösung führen, daß andere praktische Schwierigkeiten auftauchen.

Die Reaktionsschicht beginnt in (vgl. Abb. 2) der äußeren Helmholtz-Ebene⁸ bzw. in einer Ebene im Abstand x_{lim} von ersterer. Diese Ebene

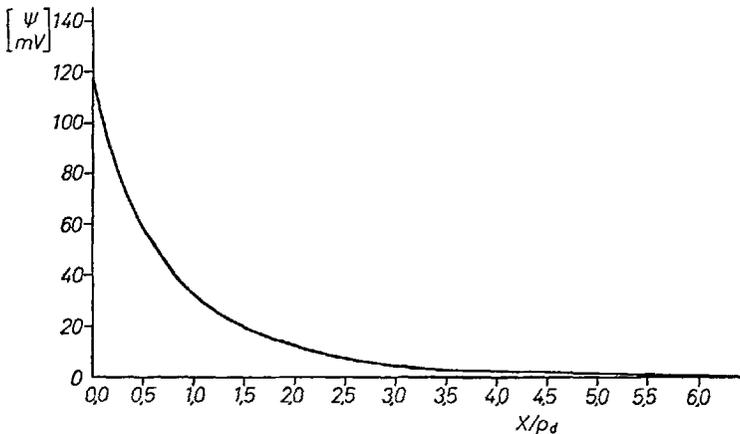


Abb. 2. Verlauf des ψ -Potentials über den Bereich der effektiven diffusen Doppelschicht mit der Dicke $4 \rho_d \cdot I = 1,0$ mit LiCl; $E = -2,25$ Volt (SKE); $Q_d = 34,3 \mu\text{Cb} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\rho_d = 2,26 \text{ \AA}$ (nach Zitat (122)).

bei x_{lim} entspricht der mittleren Ebene größter Annäherung der Carboxylgruppe der Säuremolekeln HA an die Elektrodenoberfläche. Da der Ort der Durchtrittsreaktion im starren Doppelschichtteil zwischen Elektrodenoberfläche und äußerer Helmholtz-Ebene liegt, kann jedes H^+ -Ion, welches die äußere Helmholtz-Ebene erreicht, als abgeschieden betrachtet werden, vorausgesetzt daß das Potential der Testelektrode so negativ gewählt wurde, daß man sich im Grenzstrombereich der Wasserstoffabscheidung befindet (116, 122).

⁸ Die äußere Helmholtz-Ebene stellt die mittlere Ebene größter Annäherung primär hydratisierter Kationen an die Elektrodenoberfläche dar und ist folglich etwa 3 bis 4 Å von dieser entfernt.

Der diffuse Teil der Doppelschicht fällt hingegen in die Reaktionsschicht und ist mit dem elektrodennahen Bereich identisch. Über die diffuse Doppelschicht fällt das ψ -Potential (70) ab, dessen Betrag und Vorzeichen von dem dem jeweiligen Elektrodenpotential entsprechenden Ladung abhängt. Dem Gradient des ψ -Potentials ($\partial\psi/\partial x = \Phi$) entspricht in jeder Entfernung x von der äußeren Helmholtz-Ebene eine bestimmte elektrische Feldstärke Φ_x . Dieses elektrische Feld beeinflusst die Konzentration der Ionen im Bereich der diffusen Doppelschicht (ψ -Effekte) und greift außerdem in den Dissoziationsvorgang der Säuremolekeln HA ein (Dissoziationsfeldeffekt). Diese Doppelschichteinflüsse sind dafür verantwortlich, daß grundsätzlich eine Elektrode keine völlig ideale Sonde zur Verfolgung des Verlaufes schneller homogener chemischer Reaktionen ist. Eine exakte Ermittlung der von den Elektrodeninflüssen freien Beträge der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation und Rekombination, wie sie im Inneren der Lösung herrschen und vom Standpunkt der chemischen Kinetik in erster Linie interessieren, ist voltammetrisch daher nur möglich, wenn man die Doppelschichteffekte durch eine entspr. Korrektur berücksichtigt oder durch geeignete experimentelle Bedingungen auf ein vernachlässigbares Ausmaß herabsetzt. Das Ausmaß der Doppelschichteinflüsse hängt vom Elektrodenpotential und dem Verhältnis der Durchmesser von Reaktionsschicht μ und effektiver Doppelschicht (116, 119, 122) $(\rho_d)_{\text{eff}} = 4 \rho_d$ ab. Für Entfernungen $x > 4 \rho_d$ sind die Doppelschichteffekte vernachlässigbar (vgl. Abb. 2).

ρ_d ist die formelle Dicke der Doppelschicht. Sie entspricht gemäß der Gouy-Chapman-Theorie (37, 78, 129) der Entfernung x von der äußeren Helmholtz-Ebene bei der $\tanh \psi_x$ auf $1/e$ seines Betrages $\tanh \psi_H$ in der äußeren Helmholtz-Ebene abgenommen hat, wie aus Gl. (9) hervorgeht.

$$\frac{\tanh \psi_x}{\tanh \psi_H} = \exp^{-x/\rho_d} \quad (9)$$

ρ_d ist über die Ionenstärke I der Lösung einstellbar, wie aus Gl. (10) folgt.

$$\rho_d = 1,988 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\epsilon T}{I}\right)^{1/2} \quad (10)$$

Diese Beziehung gilt für symmetrische 1,1-Elektrolyte. ϵ ist die makroskopische Dielektrizitätskonstante bei der Ionenstärke I und T die Temperatur in °K. Man hat somit eine Möglichkeit, durch Einhaltung größerer mit Fremdsalzen eingestellter Ionenstärken den Wirkungsbereich der Doppelschichteinflüsse stark einzuschränken. Dennoch bleibt vor allem bei sehr negativen Elektrodenpotentialen und folglich entspr. großen ψ_H - und Φ_H -Beträgen eine Korrektur unerlässlich. Wesentlich ist auch dann die Manipulierbarkeit von ρ_d über I , da so die Bedingung $\mu > 4 \rho_d$ einhaltbar ist. Damit wird eine einfache Korrektur für die Summe aller

Doppelschichteffekte inklusive des Dissoziationsfeldeffektes möglich, wie noch näher erläutert wird.

3. Theoretische Grundlagen zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus der Stromstärke

Es wurde schon erwähnt, daß bei voltammetrischen Techniken die Bruttogeschwindigkeit des Gesamtprozesses direkt über die gemessene elektrische Größe angezeigt wird. Bei Verfahren potentiostatischer Natur ist die Meßgröße der die Elektrode passierende Strom i bzw. eine Komponente desselben.

a) Beziehungen zwischen der Kinetik der beteiligten Teilschritte des Gesamtprozesses und dem Massentransport der Reaktionspartner

Am Bruttoprozeß ((I) + (II)) sind außer der Hin- und Rückreaktion des chemischen Vorganges, die Durchtrittsreaktion und die Diffusion⁹ der

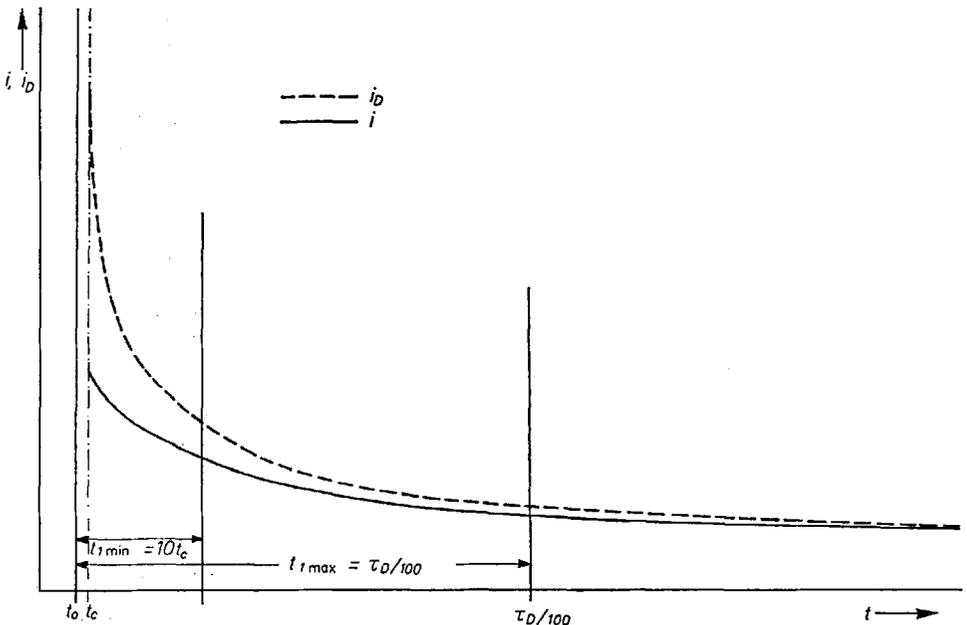


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf eines ausschließlich diffusionsbedingten (i_D) und eines teilweise kinetisch kontrollierten Stromes (i).

t_0 Zeitpunkt der Spannungsanlegung, t_c Aufladungszeit der Doppelschichtkapazität (vgl. Gl. (11)). Bei $\tau_D/100$ gilt (i/i_D) = 0,9.

⁹ Im allgemeineren Fall können auch noch andere Massentransportarten, z.B. Konvektion, beteiligt sein.

Reaktionspartner beteiligt. Da sich die Diffusionsschichtdicke δ mit \sqrt{t} ausdehnt (vgl. Gl. (3)), nimmt der Konzentrationsgradient und folglich die Diffusionsrate mit der Quadratwurzel aus der Zeit ab, die seit der Auslösung des Gesamtprozesses durch Polarisation der Testelektrode verstrichen ist. Es wird daher schließlich bei τ_D ein Zustand erreicht, in dem der Gesamtprozeß ausschließlich diffusionskontrolliert ist (vgl. Abb. 3). Dann vermag die gemessene Stromstärke keine Aussage mehr über die Kinetik des studierten chemischen Vorganges zu liefern. Praktisch ist das schon der Fall, wenn der Zeitpunkt $\tau_{D/100}$ erreicht ist, wo die Bruttoreate zu mehr als 90 % diffusionsbedingt ist. Die tolerierbare Ausdehnung der Diffusionsschichtdicke und damit die vom Zeitpunkt der Potentialanlegung ab maximal nutzbare Zeitspanne $\tau_{D/100}$ ist um so geringer, desto schneller der studierte chemische Prozeß verläuft (vgl. Gl. (14) bis (17)).

Man kann natürlich prinzipiell die über einen gewissen Betrag hinausgehende zeitliche Ausdehnung der Diffusionsschichtdicke durch rasches *Rühren der Lösung* unterbinden. Dadurch wird ein Teil des Massentransportes durch die bei gegebener Rührgeschwindigkeit zeitlich konstante Konvektion besorgt. Diesem klassischen Weg, der bei elektrodenkinetischen Messungen vielfach beschritten wird (vgl. (145)), sind jedoch für sehr schnelle Vorgänge zu enge Grenzen gesetzt. Wegen der experimentellen Unzulänglichkeit verschiedener Parameter ist bei vielen Elektrodenformen die Konvektion nicht quantitativ faßbar. Man kann daher aus der Stromstärke eine kinetische Aussage nur so lange gewinnen, wie die Massentransportrate die Bruttogeswindigkeit des Gesamtprozesses nur vernachlässigbar beeinflusst.

Diese Einschränkung gilt *nicht* für bestimmte Elektrodenformen, wie vor allem die *rotierende Scheibe* (4, 96, 100, 146, 147). Jedoch sind diese Elektrodenarten nicht mit dem für fundamentale Studien so wichtigen Elektrodenmetall Quecksilber herstellbar¹⁰. Außerdem haben auch Elektrodenformen mit mathematisch faßbaren Konvektionsarten den generellen Nachteil, daß durch die starke Erhöhung der Massentransportrate der Pegel mit grenzflächenaktiven Verunreinigungen der Elektrode beträchtlich heraufgesetzt sein kann. Diese Stoffe können auch bei relativ niedriger Grenzflächenkonzentration durch Inhibition des Durchtrittsschrittes und evtl. Beeinflussung des chemischen Vorganges leicht zu unliebsamen und nicht immer einfach erkennbaren Fehlern Anlaß geben.

Eine wesentlich höhere kinetische Erfassungsgrenze ist auf dem bei vielen modernen voltammetrischen Techniken eingeschlagenen Verfahrensweg der *pulsartigen Polarisation* zu erreichen (vgl. Tab. 1).

Dabei ist die Summe aus instrumentellem und experimentellem Aufwand kaum wesentlich höher als bei leistungsfähigen Techniken mit be-

¹⁰ Man kann bestimmte Metalle mit einer dünnen Quecksilberschicht überziehen, die infolge Amalgambildung an der Phasengrenze zum darunter befindlichen Trägermetall fest haftet. Jedoch besitzen solche Elektroden oft streng genommen nicht über längere Zeitspannen mit einer echten Quecksilberelektrode völlig identische Eigenschaften.

wegter Lösung. Es wird in *ruhender* Lösung gearbeitet, als Massentransportform nur die Diffusion zugelassen¹¹ und versucht, diese bei der Messung möglichst weitgehend zeitlich zu unterlaufen. Da wegen der Zugänglichkeit ihrer Parameter die Diffusion eine mathematisch exakt faßbare Massentransportart darstellt, kann man nun die gesamte Zeitspanne $\tau_{D/100}$ nutzen, d.h. man erhält die gesuchten kinetischen Daten auch noch aus Strömen, die bereits bis zu 90 % diffusionskontrolliert sind. Es gilt also für die Meßzeit t_1 eines Verfahrens die Bedingung $t_1 \leq \tau_{D/100}$. (Das Verfahrensprinzip eignet sich für Meßzeiten, die einige sec nicht übersteigen, da sonst die anlaufende natürliche Konvektion zu Störungen Anlaß gibt.)

Die *Meßzeit* t_1 ist die für das kinetische Erfassungsvermögen einer voltammetrischen Technik charakteristische Größe. t_1 beginnt mit der Auslösung des Gesamtprozesses durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an die Testelektrode. Während t_1 dient der Elektrodenprozeß zur Verfolgung des kinetischen Geschehens mit Hilfe der jeweils eingesetzten Technik. Wir sprechen daher von *Meßzeit* des Verfahrens. Die *Registrierzeit* t_R des der Bruttoreate des Gesamtprozesses entsprechenden elektrischen Signals, z.B. der Stromstärke bei Techniken potentiostatischer Natur, braucht jedoch keineswegs t_1 zu gleichen, sondern unterscheidet sich meist von t_1 zur Eliminierung von Störeinflüssen, wie bei der Besprechung der HLFR-Technik noch näher dargelegt werden wird.

Weiter ist zu beachten, daß mit der Spannungsvorgabe nicht *unmittelbar* das für den Ablauf des Gesamtprozesses erforderliche Potential an der Testelektrode liegt. Vielmehr ist hierfür die eine zwar gewöhnlich kleine aber endliche Zeitspanne t_c benötigende entspr. Aufladung der Doppelschichtkapazität C_D der Testelektrode erforderlich. Zur Vermeidung beträchtlicher Komplikationen bei der Auswertung müssen die t_1 -Intervalle eine praktisch rechteckige Gestalt haben. Daher ist die Bedingung $t_c \leq 0,1 t_1$ (11) einzuhalten. Diese Voraussetzung erweist sich bei sehr kurzen Meßzeiten im μsec -Bereich als nicht unproblematisch und ist nur durch besondere Maßnahmen zur sehr raschen Polarisation der Testelektrode erfüllbar.

b) Mathematische Beziehungen für die Stromstärke bei partieller kinetischer und ausschließlicher Diffusionskontrolle

Die Ermittlung der kinetischen Daten aus dem der Bruttogeswindigkeit des Gesamtprozesses entsprechenden Strom i , der bei gegebener Meßzeit t_1 und beim jeweils eingestellten Potential der Testelektrode re-

¹¹ Das gilt bei Wahl hinreichend kurzer Meßzeiten t_1 auch bei Elektroden mit veränderlicher Oberfläche, während bei der in klassischer Polarographie üblichen Identität von Meßzeit und Tropfzeit konvektive Diffusion vorliegt.

suliert, basiert auf dem Vergleich mit dem hypothetischen ausschließlich diffusionskontrollierten Strom i_D , der sich jeweils beim gleichen Elektrodenpotential ergeben würde, wenn keinerlei kinetische Hemmungen vorlägen.

Die Beziehung für i erhält man aus der Lösung folgender Differentialgleichung mit den angegebenen Anfangs- und Randbedingungen¹²:

$$\frac{\partial c_{\text{HA}}}{\partial t} = D_{\text{HAeff}} \frac{\partial^2 c_{\text{HA}}}{\partial x^2} \quad (12)$$

$$t = 0, x \geq 0 : c_{\text{HA}} = \overline{c_{\text{HA}}} \quad (12a)$$

$$t > 0, x = 0 : D_{\text{HAeff}} \frac{\partial c_{\text{HA}}}{\partial x} + \varphi_{\text{Red}} = 0 \quad (12b)$$

$$t > 0, x = 0 : D_{\text{HAeff}} \frac{\partial c_{\text{HA}}}{\partial x} = k_{\Sigma} \cdot c_{\text{HA}} \quad (12c)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty : c_{\text{HA}} \rightarrow \overline{c_{\text{HA}}} \quad (12d)$$

Hierbei bedeutet x die Entfernung von der äußeren Helmholtz-Ebene, c_{HA} die Konzentration der Säure in der Entfernung x und $\overline{c_{\text{HA}}}$ die vorgegebene Säurekonzentration im Inneren der Lösung. Die Zeit t zählt von der Auslösung des Gesamtprozesses durch Polarisation der Elektrode.

Die Anfangsbedingung (12a) drückt aus, daß für $t = 0$ eine homogene Konzentrationsverteilung vorliegt. Die Randbedingung (12b) besagt, daß sich Zufluß der Säure und Abfluß φ_{Red} der Reaktionsprodukte von der Elektrode gleichen müssen. Randbedingung (12c) gibt die wichtige Tatsache wieder, daß sich im stationären Zustand der Zufluß der Säure und ihr Umsatz im Gesamtprozeß mit der Bruttoreate $k_{\Sigma} \cdot c_{\text{HA}}$ gleichen müssen. Randbedingung (12d) schließlich besagt, daß die Veränderung der Säurekonzentration infolge des an der Elektrode ablaufenden Prozesses graduell in Richtung auf das Innere der Lösung abklingt.

¹² Es wird etwas anders vorgegangen (122) als vielfach üblich. Die Frage nach der wahren Natur der einzelnen Teilschritte des Gesamtprozesses (Dissoziation und Rekombination der Säure in der Reaktionsschicht, Entladung der entstehenden H^+ -Ionen an der Elektrode, Diffusion der Reaktionspartner) und ihrem relativen Beitrag zum der Bruttoreate des Gesamtprozesses entspr. Strom i wird bis zu dem Stadium zurückgestellt, wo sie tatsächlich beantwortet werden muß. Statt dessen wird zunächst so gerechnet, als sei nur der Bruttovorgang:



bekannt. Das hat den Vorteil, daß das Problem in einer umfassenden und allgemeinen Form formulierbar ist. — Man kann die Ableitung auch auf der Basis der von *Barke* entwickelten Theorie der elektrischen Ersatzschaltbilder der Faradayschen Impedanz der Elektrode vollziehen. (9, 12). Dieser vor allem für noch kompliziertere Probleme besonders empfehlenswerte theoretische Weg wird für die hier besprochenen Protonentransfervorgänge ausführlich an anderer Stelle dargelegt (122).

Man erhält als Lösung:

$$i = n F A \overline{c_{HA}} k_{\Sigma} \exp \lambda^2 \operatorname{erfc} \lambda \quad (13)$$

n ist die pro Säuremolekel im angekoppelten Elektrodenvorgang übergehende Elektronenzahl. Für das betrachtete Beispiel gilt $n = 1$. $F = 96500$ Cb ist die Faradaykonstante. A ist die Oberfläche der Testelektrode in cm^2 . k_{Σ} ist die Geschwindigkeitskonstante des Gesamtprozesses in der heterogenen Dimension $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$. $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$ und bedeutet folglich Komplementärfunktion der Fehlerfunktion.

Der dimensionslose Parameter λ ist wie folgt definiert:

$$\lambda = k_{\Sigma} \sqrt{\frac{t_1}{D_{HA\text{eff}}}} \quad (14)$$

Für i_D folgt aus den Diffusionsgesetzen:

$$i_D = n F A \overline{c_{HA}} \sqrt{\frac{D_{HA\text{eff}}}{\pi t_1}} \quad (15)$$

Es wird in Gl. (13) und (15) lineare Diffusion an eine Elektrode konstanter Oberfläche A vorausgesetzt. Wie noch dargelegt werden wird, ist diese Annahme bei Meßzeiten $t_1 < 50$ msec praktisch immer relevant (122), auch bei Verwendung einer Testelektrode von kugelförmiger Gestalt und langsam veränderlicher Oberfläche wie der Quecksilbertropf-elektrode. (Wegen der Ableitung der Beziehungen unter Mitberücksichtigung des Wachstums der Testelektrode, wie es für die klassische Gleichspannungspolarographie erforderlich wird, vgl. (94, 103) bzw. bei gleichzeitiger Beachtung des sphärischen Charakters der Diffusion Zitat (95)).

Weiterhin ist angenommen, daß der an den homogenen chemischen Prozeß angekoppelte Elektrodenvorgang weitgehend bzw. sogar völlig irreversiblen Charakter hat, was für die Wasserstoffabscheidung an der

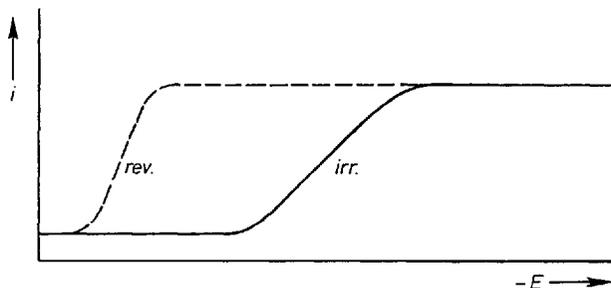


Abb. 4. Potentiallage der hypothetischen reversiblen Stufe eines Depolarisators im Vergleich zur tatsächlichen Stufe bei völlig irreversiblen Elektrodenvorgang (schematische Darstellung).

Quecksilberelektrode zutrifft. Unter diesen besonders günstigen Umständen gleicht i_D an allen Punkten des registrierten Polarogrammes dem Betrag des ausschließlich diffusionsbedingten Grenzstromes (vgl. Abb. 4), der relativ einfach experimentell zugänglich ist. Ist hingegen der Irreversibilitätsgrad des angekoppelten Elektrodenvorganges gering, so sind die den Potentialen in einem Teil des Anstieges des registrierten Polarogrammes entsprechenden i_D -Beträge durch Gl. (15a) gegeben.

$$i_D = nFA (\bar{c}_{\text{HA}} - {}^0c_{\text{HA}}) \sqrt{\frac{D_{\text{HA}} \lambda_{\text{eff}}}{\pi t_1}} \quad (15a)$$

${}^0c_{\text{HA}}$ ist Säurekonzentration an der Elektrode. Im *diffusionsbedingten* Grenzstrom gilt ${}^0c_{\text{HA}} = 0$ (vgl. Gl. (15)). Wegen einer Umformung von Gl. (15a) unter Substitution von ${}^0c_{\text{HA}}$ durch experimentell zugängliche Größen sei auf Zitat (82c) verwiesen.

Mit Gl. (13), (14) und (15) erhält man für das gesuchte Verhältnis des fließenden Stromes i zum hypothetischen ausschließlich diffusionskontrollierten Strom i_D zum Zeitpunkt t_1 :

$$(i/i_D)_{t_1} = \sqrt{\pi} \lambda \exp \lambda^2 \operatorname{erfc} \lambda \quad (16)$$

Es sei hervorgehoben, daß Gl. (13), (15), (15a) und (16) für die *Momentanströme* zum Zeitpunkt t_1 gelten. Vielfach läßt sich jedoch experimentell günstiger das Verhältnis der über die Meßzeit t_1 gemittelten Ströme ermitteln, wie es beispielsweise auch bei der HLFR-Technik und bei anderen polarographischen Verfahren geschieht. Die entsprechende Beziehung lautet (18, 122):

$$(\bar{i}/i_D)_{t_1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda} \exp \lambda^2 \operatorname{erfc} \lambda + 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda} \quad (17)$$

Aus dem in Abb. 5 wiedergegebenen Nomogramm für Gl. (17) läßt sich für jeden experimentell ermittelten Betrag des Stromverhältnisses der zugehörige Betrag von λ interpolieren.

Eine für Übersichtsrechnungen handliche explizite Näherung der Gl. (17) lautet (122):

$$(\bar{i}/i_D)_{t_1} = \frac{0,886 \lambda}{1 + 0,886 \lambda} \quad (17a)$$

Der Verlauf von Gl. (17a) ist ebenfalls in Abb. 5 aufgetragen.

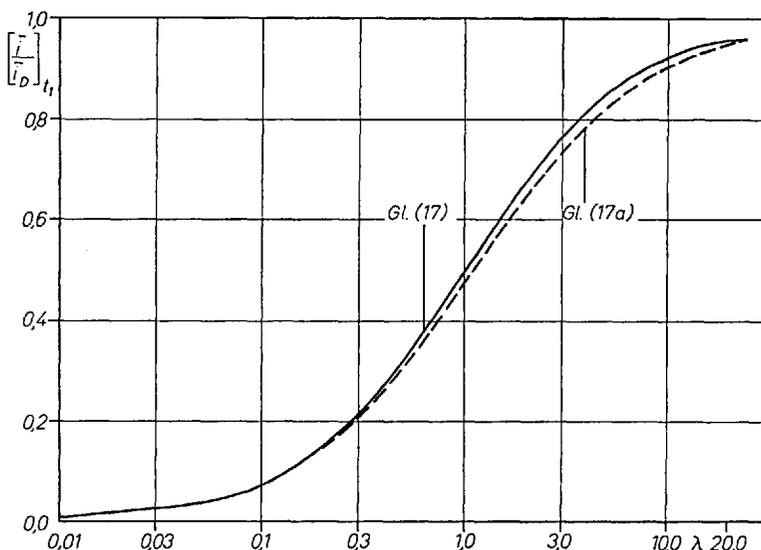


Abb. 5. Nomogramm für $(\bar{i}/\bar{i}_D)_{t_1} = F(\lambda)$ gemäß Gl. (17) bzw. (17a).

c) Aufspaltung der Bruttogeschwindigkeitskonstante

Mit der Ermittlung der Bruttogeschwindigkeitskonstante k_Σ aus λ sind die Diffusionseinflüsse abgetrennt. Aus k_Σ folgen nun die eigentlich gesuchten kinetischen Parameter. Es sind für den Gesamtprozeß, der aus der Dissoziation und Rekombination der Säure HA (vgl. (I)) und der angekoppelten Elektrodenreaktion der H^+ -Entladung (vgl. (II)) besteht, prinzipiell folgende drei Fälle denkbar.

1. Im allgemeinsten Fall kontrollieren sowohl (I) als auch (II) die Bruttoreate. Diese Situation tritt bei schwachen Säuren im ansteigenden Teil der Polarogramme auf. Da es sich um kinetische Hemmungen konsekutiver Schritte handelt, gilt (18, 122):

$$1/k_\Sigma = 1/k_{ch}^a + 1/k_{ch}^* \quad (18)$$

Hierbei ist k_{ch}^* die Geschwindigkeitskonstante des chemischen Schrittes, also der Nettoreaktion in Dissoziationsrichtung in der vorliegenden Studie. Da es sich bei dem ablaufenden chemischen Prozeß tatsächlich um einen homogenen Vorgang handelt, stellt die heterogene Geschwindigkeitskonstante k_{ch}^* nur eine formelle Äquivalenzgröße dar, die noch weiter zu transformieren ist.

k_{ct}^a ist eine apparente Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante. Die Durchtrittsreaktion ist ein echter heterogener Schritt und k_{ct}^a hat somit die zutreffende Dimension. Sie ist jedoch nicht die wahre Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante k_{ct} . Sie würde es sein, wenn direkt Säuremolekeln HA an der Elektrode Elektronen aufnehmen würden. Faktisch werden zwar dort HA-Molekeln verbraucht, aber indem die bei ihrer Dissoziation (vorwiegend in der Reaktionsschicht) entstehenden H^+ -Ionen entladen werden. Die wahre Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante k_{ct} folgt aus k_{ct}^a mit Gl. (19), (20) und (21) (18, 122).

$$k_{ct}^a \cdot c_{HA} = k_{ct} \cdot c_{H^+} \quad (19)$$

Substituiert man mit Hilfe der Massenwirkungsgleichung

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} = K_c \quad (20)$$

die nicht zugängliche H^+ -Ionenkonzentration c_{H^+} , so folgt:

$$k_{ct} = k_{ct}^a \cdot \frac{c_{A^-}}{K_c} \quad (21)$$

Sowohl die im Überschuß gemäß Bedingung (1) vorgegebene Anionenkonzentration c_{A^-} als auch die Gleichgewichtskonstante K_c sind bekannt. Die Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante ist gemäß Gl. (22) exponentiell vom Elektrodenpotential abhängig.

$$k_{ct} = k_0 \exp - \frac{n \alpha F}{RT} E \quad (22)$$

Hier ist k_0 die Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante bei $E = 0$ Volt. E ist das auf die jeweils verwendete Referenzelektrode bezogene Elektrodenpotential und α ist der Durchtrittsfaktor. Eine Aufspaltung von $1/k_{ct}$ in seine beiden Komponenten gemäß Gl. (18) ist jedoch nur möglich, wenn eine der Geschwindigkeitskonstanten bekannt ist.

2. Wenn man primär an der Kinetik des chemischen Vorganges interessiert ist, wird man daher nicht im Stufenanstieg der Polarogramme auswerten, sondern in Potentialbereichen, wo k_{ct}^a so groß geworden ist, daß praktisch

$$1/k_{ct} = 1/k_{ct}^a \quad (18a)$$

gilt. Diese Situation entspricht dem Fall 2 und wird im *Grenzstromgebiet* erreicht.

Hat man jedoch so k_{ct}^a bestimmt, so kann man aus den Potentialen im Stufenanstieg entsprechenden k_{ct} -Beträgen mit Gl. (18) die entsprechenden k_{ct}^a -Beträge und schließlich mit Gl. (21) die zugehörigen k_{ct} -Beträge ermitteln.

Das ist ein für elektrodennkinetische Studien wichtiger Aspekt. Infolge der Mitwirkung der Kinetik des chemischen Vorganges steigt die Stromspannungskurve mit merklich geringerer Steilheit zum Grenzstromgebiet an und erreicht dieses erst bei negativeren Potentialen, als wenn ausschließlich der Durchtrittsschritt neben der Diffusion die Bruttogeschwindigkeit des Gesamtprozesses kontrolliert. Dadurch erlangt man die Möglichkeit, das Verhalten der kinetischen Parameter des Durchtrittsschrittes bis zu beträchtlich negativeren Elektrodenpotentialen zu studieren. Wir haben von dieser Möglichkeit beim Studium des Durchtrittsmechanismus der Wasserstoffabscheidung am Quecksilber Gebrauch gemacht (13, 122, 125, 126).

3. Schließlich kann k_{ch}^* so groß sein, daß sich Gl. (18) zu Gl. (18b) reduziert.

$$1/k_{\Sigma} = 1/k_{ct}^a \quad (18b)$$

Dieser Fall tritt bei schwachen Säuren im allgemeinen nicht ein, ist jedoch gegeben, wenn man starke Säuren wie HCl, HClO₄ oder H₂SO₄ als Protonenquelle einsetzt¹³. Gegebenenfalls liegt bei vollständig dissoziierten Säuren (z.B. HCl) überhaupt kein vorgelagerter chemischer Schritt vor, so daß gilt

$$1/k_{\Sigma} = 1/k_{ct}. \quad (18c)$$

Der Grenzstrom ist in diesem Falle vollständig durch die Diffusion der H⁺-Ionen kontrolliert.

Es bleibt nun noch zu klären, wie im Falle eines homogenen chemischen Vorganges aus dem Potentialen des Grenzstromes entsprechenden λ -Beitrag die *homogenen* Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden. Hierzu transformiert man die heterogene Größe k_{ch}^* mit der Reaktionsschichtdicke μ .

$$\overline{k_d^*} = \frac{k_{ch}^*}{\mu} \quad (23)$$

k_d hat die Dimension sec⁻¹ und ist die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante bei dem von uns betrachteten chemischen Prozeß. Mit Gl. (8), (14) und der fundamentalen Beziehung

$$k_d/k_r = K_c \quad (24)$$

folgt direkt die Definitionsgleichung des dimensionslosen Parameters, die gilt, wenn die Rate des Gesamtprozeß neben der Diffusion ausschließlich durch einen homogenen chemischen Prozeß 1. Ordnung kontrolliert wird.

¹³ Allerdings ist zu erwarten, daß sich bei H₂SO₄ die Kinetik des 2. Dissoziationsschrittes ($\text{HSO}_4^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_d} \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) mitäußert, wenn derzeit im Entwicklungsstadium befindliche Erweiterungen (33) der HLFR-Technik Meßzeiten t_1 im Submikrosekundenbereich verfügbar machen.

$$\lambda_{\text{hom}} = \sqrt{\frac{\bar{k}_d^* K_c t_1 D_{\text{H}^+}}{c_{\text{A}^-} D_{\text{HA}}}} \quad (25)$$

Da alle anderen Größen unter der Quadratwurzel bekannt sind, folgt \bar{k}_d^* direkt aus λ_{hom} und mit Gl. (24) erhält man auch unmittelbar die homogene Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_r mit der Dimension $l \cdot \text{Mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$.

Allerdings wurde schon darauf hingewiesen, daß der so erhaltene \bar{k}_d^* -Betrag noch einer Korrektur für die Doppelschichtinflüsse bedarf, um dem tatsächlich im Inneren der Lösung herrschenden Wert k_d zu entsprechen. Er ist daher auch hier als \bar{k}_d^* gekennzeichnet. Auf die Korrektur wird im Kap. 8 eingegangen.

d) Das kinetische Erfassungsvermögen voltammetrischer Techniken für homogene chemische Reaktionen

Zum Abschluß sei tabellarisch der kinetische Erfassungsbereich einiger voltammetrischer Techniken, die mit vorgegebenem Potentialarbeiten, wiedergegeben. Es werden für die beiden Reaktionsschichtdicken $\mu = 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ und $\mu = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{14}$ die bei der mit der jeweiligen Technik einstellbaren Meßzeit t_1 erfaßbaren homogenen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung unter optimalen Meßbedingungen ($(\bar{i}/i_D)_{t_1} \approx 0,5$) und an der Erfassungsgrenze ($(\bar{i}/i_D)_1 \approx 0,9$) aufgeführt. Während im optimalen Meßbereich, der sich von $(\bar{i}/i_D)_{t_1} \approx 0,2$ bis $0,5$ erstreckt, mit einer Fehlerbreite von $\pm 10\%$ zu rechnen ist, kann an der Erfassungsgrenze in ungünstigen Fällen die Unsicherheit erheblich und unsymmetrisch werden und von -40% bis $+200\%$ reichen (122).

Zur Berechnung dienten die Gl. (14), (17a), (18a) und (23). Für den Diffusionskoeffizienten D wurde in Gl. (14) $D = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ eingesetzt.

Tab. 1 enthält nur „High Level“-Verfahren (178). Bei diesen sind so große Auslenkungen ΔE des Elektrodenpotentials erzielbar, daß von Ausgangspotentialen außerhalb des Potentialbereiches des der angekoppelten Elektrodenreaktion (in dieser Arbeit der H^+ -Reduktion) ent-

¹⁴ Kleinere Reaktionsschichtdicken sollten zur Wahrung des homogenen Charakters der chemischen Reaktion sowie zur Einhaltung der Bedingung $\mu > 4 \rho_d$ nicht eingestellt werden. Bei sehr kleinen Abständen ist wegen der Einwirkung intermolekularer Nahkräfte mit einem graduellen Versagen der eine völlig zufällige Diffusionsverschiebung voraussetzenden Fickschen Gesetze zu rechnen. Neuere neutronenspektroskopische Ergebnisse (34) zeigen, daß der Wirkungsradius solcher intermolekularer Nahkräfte bis zu etwa 4 \AA reicht. Es besteht daher bei Einhalten von Reaktionsschichtdicken $> 10 \text{ \AA}$ kein Anlaß am homogenen Charakter des studierten chemischen Prozesses Zweifel (91, 92) zu hegen.

Tab. 1. Erfassungsbereich voltammetrischer Techniken für die Kinetik homogener chemischer Reaktionen

Methode	t_1 [sec]	k_{hom} in sec^{-1}		
		$(\bar{i}/i_D)_{t_1} = 0,5$ $\mu = 40 \text{ \AA}$	$(\bar{i}/i_D)_{t_1} = 0,5$ $\mu = 10 \text{ \AA}$	$(\bar{i}/i_D)_{t_1} = 0,9$ $\mu = 40 \text{ \AA}$
klassische Gleichspannungspolarographie	3	$3,90 \cdot 10^3$	$1,55 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^4$
Rapidpolarographie	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^4$	$6,00 \cdot 10^4$	$1,40 \cdot 10^5$
Pulse-Polarographie	$4 \cdot 10^{-2}$	$3,40 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^5$	$3,10 \cdot 10^5$
Potentiostatische Einschaltverfahren*	$5 \cdot 10^{-5}$	$9,50 \cdot 10^5$	$3,80 \cdot 10^6$	$8,70 \cdot 10^6$
HILFR	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^6$	$8,50 \cdot 10^6$	$1,95 \cdot 10^7$
HILFR	$1 \cdot 10^{-6}$	$6,75 \cdot 10^6$	$2,70 \cdot 10^7$	$6,15 \cdot 10^7$

* Es wurde die bei tragbarer Fehlerbreite praktisch erreichbare Meßzeit t_1 zugrundegelegt. Sie liegt für galvanostatische und coulостatische Einschalttechniken in der gleichen Größenordnung.

sprechenden Polarogrammes jeder Punkt dieses Polarogrammes, inklusive des Grenzstromgebietes, nur für die Dauer der Meßzeit t_1 erreichbar ist. Nur so ist die Grundbedingung erfüllbar, daß der Gesamtprozeß nur während t_1 ablaufen soll. Bei hohem Irreversibilitätsgrad der angekoppelten Durchtrittsreaktion können so Amplituden ΔE bis zu 1 Volt erforderlich werden. Hingegen beträgt bei „Low-Level“-Techniken¹⁵ $\Delta E \leq 50$ mV und es kommt während t_1 nur zu einer entsprechenden *Änderung* der Rate des Gesamtprozesses. Da das Maximum dieser Änderung aber in der Gegend des Halbstenpotentials liegt, sind diese Verfahren für Studien im Grenzstrombereich und folglich zur Aufklärung der Kinetik schneller homogener chemischer Prozesse auf voltammetrischem Wege weniger geeignet, auch wenn sie hinsichtlich der Kürze der einstellbaren Meßzeit t_1 den Anforderungen genügen.

4. Das Prinzip der HLFER-Technik

a) Generelle Aspekte

Bei der überwiegenden Zahl der Carbonsäuren sind Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten zwischen etwa $5 \cdot 10^5$ und 10^8 sec^{-1} zu erwarten. Auch für viele andere sehr rasche chemische Reaktionen ist mit Geschwindigkeitskonstanten im genannten Größenordnungsbereich zu rechnen. Die Erfassung derartiger Geschwindigkeitskonstanten unter hinreichend günstigen Meßbedingungen erfordert Meßtechniken mit Meßzeiten t_1 zwischen etwa 50 und $1 \mu\text{sec}$. Keine der bis 1962 existierenden voltammetrischen Techniken war zur befriedigenden Erfüllung dieser Forderung in der Lage. Hingegen konnten für einige langsamer dissoziierende schwache Säuren mit konventionelleren Techniken relevante Resultate erzielt werden (vgl. 4, 22, 68, 106, 142).

Erst die durch *Barker* unter Mitarbeit des Verfassers im Atomforschungszentrum (A.E.R.E.) Harwell entwickelte neuartige voltammetrische Technik der „High-Level-Faradaic-Rectification“ (HLFR) brachte eine Änderung. Das neue Verfahren hat auch für Durchtrittsreaktionen an der Phasengrenze Elektrode/Lösung den kinetischen Erfassungsbereich um Größenordnungen erweitert, wie für eine Reihe Elektrodenprozesse bereits gezeigt werden konnte (11, 13, 113). Über apparative und theoretische Einzelheiten der HLFER-Methode wird an anderen Stellen (10, 16, 124) berichtet. Hier soll nur auf die wesentlichen Gesichtspunkte (14, 119, 122) eingegangen werden.

Die große Leistungsfähigkeit der HLFER-Technik basiert auf der Koppung des bereits 1958 von *Barker* eingeführten Prinzipes der *Ladungs-*

¹⁵ Typische „Low-Level“-Techniken sind konventionelle Wechselspannungs-, Square-Wave- und Radiofrequency-Polarographie (118).

injektion (9) zur schnellen Polarisierung der Testelektrode durch extrem rasche Aufladung ihrer Doppelschichtkapazität (in $0,1 \mu\text{sec}$ oder weniger) mit der Nutzung des Effektes der *Faradayschen Gleichrichtung*.

Die Faradaysche Gleichrichtung wurde erstmals 1950 durch *Doss* und *Agarwal* (3) richtig gedeutet und beschrieben (9, 16, 52, 53, 113, 118, 137). Polarisiert man mit einer periodischen Spannungsfunktion beliebiger Gestalt die Testelektrode, so besitzen im allgemeinen Hin- und Rückreaktion des ablaufenden Elektrodenprozesses nicht exakt die gleiche Rate. Es wird also nicht exakt die gleiche Menge an Depolarisator, die während des kathodischen Potentialcyclus reduziert wurde, im anodischen Cyclus durch Reoxydation wieder zurückgebildet¹⁶. Folglich muß sich das mittlere Elektrodenpotential E_m um die Gleichrichtungsspannung ΔE_{FR} verschieben oder es muß, falls eine Änderung von E_m durch externe Kontrolle verhindert wird, ein entsprechender Faradayscher Gleichrichtungsstrom i_{FR} fließen. Bei völlig irreversibler Durchtrittsreaktion, wie der Wasserstoffabscheidung am Quecksilber, wo die Reoxydation überhaupt unterbleibt, ist der Faradaysche Gleichrichtungseffekt am größten. Allgemeiner ausgedrückt ist der Faradaysche Gleichrichtungseffekt eine Folge der prinzipiell nichtlinearen Potentialabhängigkeit des Elektrodenprozesses. Faradaysche Gleichrichtungsverfahren gehören somit in die Klasse der „second order“-Techniken (118).

Die HLFR-Methode wurde bisher von uns fast ausschließlich in Form eines Repetitivverfahrens betrieben, obwohl eine Einzelpulsversion (14) möglich ist und für spezielle Anwendungen besondere Eignung besitzt. Das Blockschaltbild in Abb. 6 enthält die wesentlichen Bauelemente der Apparatur. Die neue in Jülich erstellte HLFR-Einrichtung (122, 124) arbeitet nach den gleichen Prinzipien wie die erste in Harwell gebaute Apparatur (10, 13, 16, 119, 124), weist jedoch Verbesserungen (32) auf, die eine weitere Herabsetzung der Meßzeit t_1 bis auf $0,7 \mu\text{sec}$ ohne Einbuße an Pulsamplitude und bei rechteckiger Gestalt der pulsformigen Auslenkung ΔE des Elektrodenpotentials gestattete.

b) Polarisierung der Testelektrode nach dem Prinzip der Ladungsinjektion

Ein Rechteckpulsgenerator RPG (Hewlett Packard 214 A) (vgl. Abb. 6) liefert Spannungspulse von zwischen 100 und $0,1 \mu\text{sec}$ einstellbarer Dauer t_1 . Die Folgezeit t_2 der Pulse ist auf 1 msec festgelegt. In dem Eigenbauelement S erfolgt eine Nachverstärkung der Pulse auf $U = 482 \text{ Volt}$. Die Pulse werden

¹⁶ Diese Feststellung gilt im allgemeinen auch bei völlig reversiblen Verlauf des Elektrodenprozesses, da die während des kathodischen Cyclus in die Lösung bzw. Elektrode aus der Phasengrenze abdiffundierende Menge an reduziertem Material bei der Reoxydation während des anodischen Cyclus nicht voll erfaßt wird.

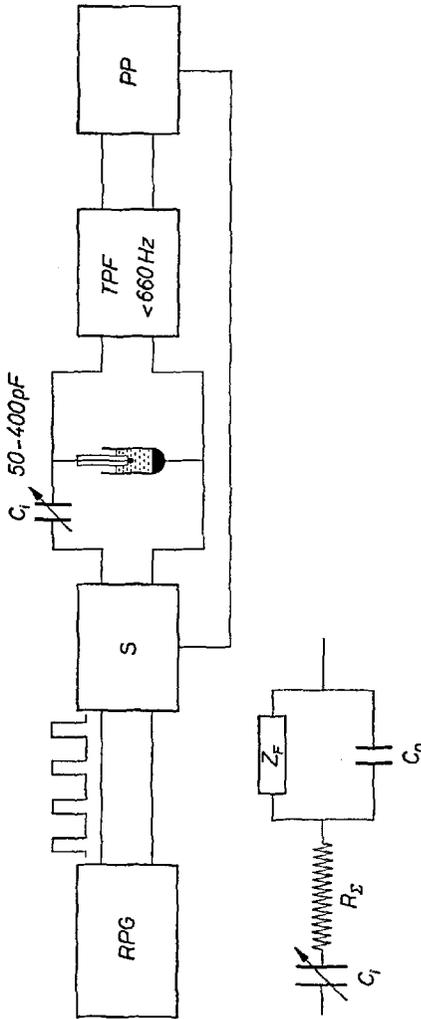


Abb. 6. Blockschaubild der HLF-R-Apparatur und vereinfachtes Ersatzschaltbild der Zelle
 RPG Rechteckpuls-generator, S Pulsendstufe, C_i Injektionskapazität, TPF Tiefpaßfilter,
 PP Pulse-Polarograph, R_Σ Summe aus Elektrolyt-, Kapillaren- und Ausgangswiderstand
 der Pulsendstufe, C_D Doppelschichtkapazität und Z_F Faradaysche Impedanz der Testelektrode.

an eine kleine Injektionskapazität C_i gelegt, deren Betrag zwischen 50 und 400 pF stufenlos regelbar ist. C_i liegt in Serie zur Testelektrode der Meßzelle, die außerdem eine Gegenelektrode wesentlich größerer Oberfläche enthält. Bei unseren Messungen diente als Testelektrode eine Quecksilbertropfelektrode¹⁷ und als Gegenelektrode eine Quecksilberpooelektrode.

Genauer betrachtet, liegt nun C_i in Serie zur Doppelschichtkapazität C_D der Testelektrode (vgl. das Ersatzschaltbild in Abb. 6). In gängigen wäßrigen

¹⁷ Durch Auswahl von Kapillaren mit geeignetem Radius werden, trotz Anwendung von Quecksilberdrücken (>50 cm), die zur Gewährleistung eines einwandfreien Tropfvorganges erforderlich sind, Quecksilberausflußge-

Leitelektrolyten (z.B. 1 m LiCl) hat die Doppelschichtkapazität je nach Elektrodenpotential Beträge zwischen 40 und 15 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Somit resultieren für Elektrodenoberflächen zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ C_D -Beträge zwischen 0,2 bzw. 0,4 μF und 0,075 bzw. 0,15 μF .

Die Serie aus C_i und dem um Größenordnungen größeren C_D wirkt wie ein kapazitiver Spannungsteiler und eine an C_i gelegte Spannung U führt gemäß Gl. (26) und (27) zu einer entsprechenden Auslenkung ΔE des Elektrodenpotentials.

$$\Delta E = \frac{U \cdot C_i}{C_D + C_i} \quad (26)$$

woraus mit $C_i \ll C_D$ resultiert

$$\Delta E \approx UC_i/C_D \quad (27)$$

Es wird also faktisch über C_i die Ladungsmenge $q_i = \Delta E \cdot C_D \approx U \cdot C_i$ in die Doppelschichtkapazität C_D injiziert, wovon die Bezeichnung *Ladungsinjektion* für das Polarisationsprinzip herrührt¹⁸. Man erkennt, daß mit $U = 482$ Volt für die genannten C_D -Beträge, Auslenkungen ΔE des Elektrodenpotentials zwischen 0,5 und 1 Volt bei C_i -Werten zwischen 200 und 400 pF erzielbar sind.

Entscheidend für die Einstellung kurzer Meßzeiten t_1 im μsec -Bereich ist nun die Tatsache, daß die für die Aufladung der Doppelschichtkapazität C_D erforderliche Zeit t_C praktisch nur von der wesentlich kleineren Injektionskapazität C_i und dem Widerstand R_Σ abhängt.

R_Σ setzt sich aus dem Elektrolytwiderstand, dem Kapillarenwiderstand und der Ausgangsimpedanz der Pulsendstufe S (vgl. Abb. 6) zusammen. Der Aufbau der Pulsendstufe nach dem Prinzip der Funktionenteilung (32, 122, 124) erlaubte eine Senkung der Ausgangsimpedanz von 150 auf 40 Ω , so daß für Lösungen mit Ionenstärken I zwischen 0,5 und 1,0 Gesamtwiderstände R_Σ zwischen etwa 150 und 100 Ω resultieren.

Für die Ladungszeit t_C gilt¹⁹:

$$t_C = 3 R_\Sigma \cdot \frac{C_i \cdot C_D}{C_i + C_D} \quad (28)$$

schwindigkeit erzielt, die eine Tropfenoberfläche zwischen etwa $5 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ zum Zeitpunkt der Polarisation während jedes Tropfenlebens (etwa 2 sec nach Tropfenbeginn) gewährleisten. Während zunächst (11, 113, 119) wegen der Befürchtung elektrischer Störungen eine komplizierte Tropfkapillare spezieller Bauart Verwendung fand, erwiesen spätere Messungen (120, 122), daß ohne Bedenken eine einwandfreie Tropfkapillare konventioneller Form benutzt werden kann.

¹⁸ Ein analoges Polarisationsprinzip wird auch bei den jüngst entwickelten coulostatischen Verfahren (54, 55, 131) angewandt, jedoch wird bei der Registrierung des resultierenden elektrischen Signals *nicht* der Faradaysche Gleichrichtungseffekt eingesetzt, wodurch eine volle Nutzung der durch die sehr rasche Polarisation gebotenen Möglichkeiten nicht gegeben ist.

¹⁹ Nach 3 Zeitkonstanten ist die Umladung von C_D zu über 95 % vollendet.

woraus mit $C_i \ll C_D$ folgt

$$t_C \approx 3 R_\Sigma \cdot C_i \quad (29)$$

Mit $R_\Sigma = 100 \Omega$ und $C_i = 300 \text{ pF}$ resultiert aus Gl. (29) beispielsweise $t_C = 0,09 \mu\text{sec}$. Daraus folgt in Anbetracht der Bedingung (11) $t_C \leq 0,1 t_1$ für quasi-rechteckige Auslenkungen ΔE des Elektrodenpotentials während der Meßzeit t_1 , daß die Vorgabe von geeigneten Meßzeiten t_1 bis herab zu $1 \mu\text{sec}$ ohne weiteres möglich ist. Trotz der überaus kurzen Ladungszeiten t_C liegen die erreichbaren ΔE -Beträge zwischen 0,5 und 1,0 Volt, je nach Größe von C_D . Unter besonders günstigen Bedingungen hinsichtlich der Größe von C_D und R_Σ bleiben diese großen ΔE -Werte auch bei soweit gehender Senkung von C_i erhalten, daß noch bis zu etwa um den Faktor 2 kleinere t_C - und folglich t_1 -Beträge erreichbar werden. Obwohl während der sehr kurzen t_C -Intervalle zum Vollzug der Doppelschichtaufladung beachtlich hohe Stromdichten (100 bis $200 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) herrschen, bleibt die Temperaturerhöhung in der Phasengrenze Elektrode/Lösung und der anschließenden Diffusionschicht unterhalb $0,5^\circ\text{C}$ und damit unbedeutend (37).

Damit erfüllt die Technik zwei grundlegende Forderungen: die Erreichung sehr kleiner Meßzeiten t_1 und die gleichzeitige Gewährleistung hinreichend großer Auslenkungen ΔE des Elektrodenpotentials, um auch bei völliger Irreversibilität des Elektrodenvorganges von einem Ausgangspotential außerhalb des Potentialbereiches der H^+ -Abscheidung bis in den Grenzstrombereich des entsprechenden Polarogrammes zu gelangen. (Eine in der Entwicklung befindliche Anordnung (33) soll noch um einen Faktor 10 kleinere t_C - und t_1 -Intervalle zugänglich machen.) Zu lösen bleibt noch das Problem der Trennung des für die Bruttoreate des Gesamtprozesses (aus Reaktion (I) und (II)) signifikanten Faradayschen Stromes bzw. einer Komponente desselben von den infolge der raschen Polarisation beträchtlichen Ladungsströmen. Hierfür vermittelt der Faradaysche Gleichrichtungseffekt eine sehr elegante Lösung, wie die Fortführung der Erläuterung der HLFR-Methode zeigen wird.

c) Aufnahme des HLFR-Polarogrammes

Um bei quasi-konstanter Elektrodenoberfläche, trotz Verwendung einer Hg-Tropfelektrode, zu arbeiten, wird dem Pulsgenerator nur für die Zeitspanne $t_3 = 40 \text{ msec}$ eine Pulsfolge entnommen und in jedem Tropfenleben zum jeweils gleichen Zeitpunkt, etwa 2 sec nach Tropfzeitbeginn, dem vom Polarographen vorgegebenen mittleren Elektrodenpotential E_m überlagert (vgl. Abb. 6 und 7). Es findet der von Barker (8) entwickelte Pulse-Polarograph Verwendung. Der Pulse-Polarograph liefert auch die t_3 begrenzenden Steuerpulse^{20, 21}. Da die entsprechenden Steuer-

²⁰ Hierzu wird beim kommerziellen Gerät der Firma Southern Analytical Ltd., Camberley, Surrey, England, die 7-mV-Position des Derivativbetriebes nach Reduzierung der 7-mV-Amplitude auf Null benutzt.

²¹ Die Auslegung des kommerziellen Polarographen macht die vorherige Umkehrung der „gate“-Pulse in einem Umkehrglied erforderlich.

kreise des Polarographen durch den mit einer Abklopfvorrichtung bewerkstelligten Tropfenabfall getriggert werden, ist sichergestellt, daß die Pulsfolge t_3 immer zum gleichen Zeitpunkt und folglich beim gleichen Oberflächenbetrag in jedem Tropfenleben erscheint.

Die Registriervorrichtung des Pulse-Polarographen schaltet sich jedoch nur während der 2. Hälfte von t_3 , also über die letzten 20 msec, ein. Das zwischen Zelle und Polarograph liegende Tiefpaßfilter stellt ein Eigenbauelement dar und besitzt eine obere Durchlaßfrequenz von 660 Hz. Es läßt nur den Faradayschen Gleichrichtungsstrom i_{FR} passieren.

Auf diese Weise erreicht man eine Trennung einer Komponente des Faradayschen Stromes von allen unerwünschten Signalen, insbesondere

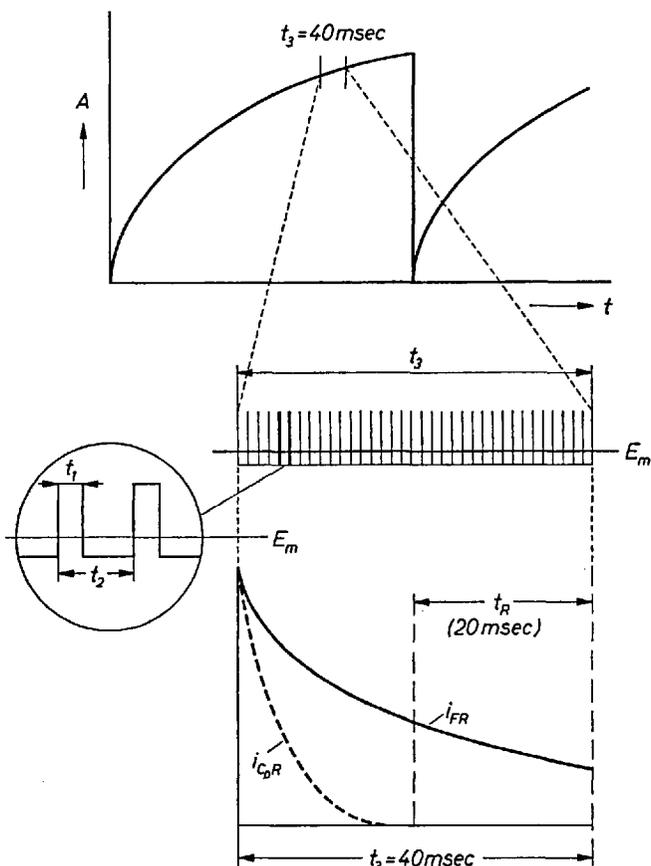


Abb. 7. Arbeitsprinzip der HLFM-Methode. t_1 Pulsdauer und Meßzeit; t_2 Folgezeit der Pulse; t_3 Dauer der Pulsfolge; t_R Registrierintervall; A Elektrodenoberfläche; E_m mittleres Elektrodenpotential; i_{FR} Faradayscher Gleichrichtungsstrom; $i_{CD,R}$ kapazitiver Gleichrichtungsstrom infolge Einstellung von E_m zu Beginn der Pulsfolge.

von den infolge der sehr raschen Umladung der Doppelschichtkapazität zu Beginn und Ende jedes Pulses t_1 der Pulsfolge t_3 fließenden großen Ladeströmen. Mit der Einstellung des mittleren Elektrodenpotentials E_m während der ersten t_2 -Intervalle jeder Pulsfolge (in Abb. 7 nicht dargestellt) ist jedoch wegen der Potentialabhängigkeit von C_D das Auftreten eines Transients (i_{CDR}) verbunden. Er wird durch Beschränkung der Registrierzeit t_R auf die 2. Hälfte von t_3 eliminiert.

Man wendet also eine „sampling“-Technik an und registriert den Mittelwert $(\overline{i_{FR}})_{t_R}$ über $t_R = 20$ msec mit dem Polarographen. Auf diese Weise wird sowohl die Empfindlichkeit als auch die Reproduzierbarkeitsqualität²² der Messungen beträchtlich erhöht. So kann auch der die kinetische Information über sehr schnelle Vorgänge enthaltende Gleichrichtungsstrom doch mit einem Potentiometerschreiber hoher instrumenteller Genauigkeit registriert werden.

Es sei aber noch einmal besonders hervorgehoben, daß die hinsichtlich des kinetischen Erfassungsvermögens relevante Meßzeit t_1 die im μ sec-Bereich liegende Dauer eines Pulses der Pulsfolge bleibt, obwohl die Registrierzeit 20 msec beträgt. Aus dem $(\overline{i_{FR}})_{t_R}$ -Betrag ergibt sich im Verlauf der Auswertung der eigentlich zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten benötigte Mittelwert $(\overline{i_{FR}})_{t_1}$ des Faradayschen Gleichrichtungsstromes über ein Pulsintervall t_1 , wenn man den Einfluß der progressiven Verarmung des Depolarisators bzw. der Substanz, aus der im chemischen Schritt der Depolarisator entsteht (also in unserem Fall HA), über die Dauer t_3 der Pulsfolge berücksichtigt. Da wegen der völligen Irreversibilität der Elektrodenreaktion jegliche Rückbildung des Depolarisators durch Reoxydation unterbleibt, ist der erwähnte *Verarmungseffekt* besonders ausgeprägt.

Da der Polarograph von einem bestimmten eingestellten Startpotential E_s ausgehend ein langsam und linear sich stetig negativierendes mittleres Elektrodenpotential E_m vorgibt, kann man durch Überlagerung der Pulsfolge während der t_3 -Intervalle in den Tropfenleben, den Potentialbereich des gesamten HLFR-Polarogrammes durchfahren. Man wählt durch Einstellung von C_t die Amplituden ΔE der pulsförmigen Auslenkung des Elektrodenpotentials so groß, daß man im Verlaufe der Negativierung von E_m schließlich den Grenzstrombereich des jeweiligen Elektrodenvorganges (hier der H^+ -Abscheidung) während jeder Pulsdauer t_1 der entsprechenden Pulsfolgen t_3 erreichen kann, bevor E_m selbst in den Potentialbereich der H^+ -Entladung gelangt. Man beginnt bei einem so positiven E_s -Betrag, daß während der ersten 10 oder 20 Tropfzeiten auch das Elektrodenpotential ($E_p = E_m + \Delta E$) während der Puls-

²² Der zufällige Fehler verringert sich um $\sqrt{20}$, entsprechend der in t_R fallenden Pulszahl.

dauern t_1 noch außerhalb des Potentialbereiches der H^+ -Abscheidung liegt. Der Vorschub von E_m erfolgt so langsam, daß während jeder Pulsfolge t_2 ein praktisch konstanter E_m -Betrag vorliegt und folglich während jeder Pulsdauer t_1 dieser Pulsfolge auch ein konstanter E_p -Betrag^{22a}. Sobald E_m selbst in den Potentialbereich der Depolarisatorentladung (hier also H^+ -Reduktion) gelangt, fällt $(\bar{i}_{FR})_{t_R}$ in ein Minimum ab. Zur Auswertung ist aber nur der vor dem Minimum liegende Teil der HLFER-Polarogrammes brauchbar. Die Elektrodenpotentialauslenkung ΔE muß daher hinreichend groß gewählt sein, um eine vollständige Wiedergabe

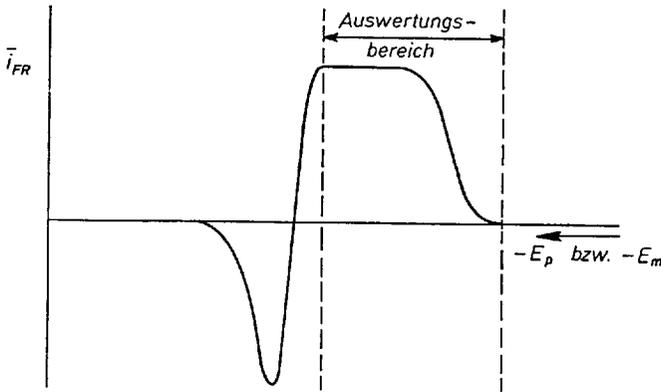


Abb. 8 a—c. HLFER-Polarogramme.

Abb. 8a. Schematische Darstellung eines vollständigen HLFER-Polarogrammes.

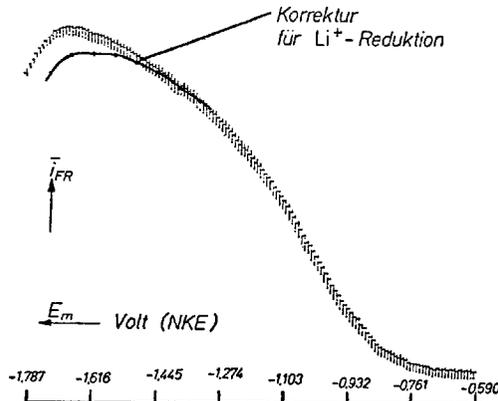


Abb. 8 b. Ameisensäure; $c_A = 2,22 \cdot 10^{-2}$ m; 1 m LiCl; $t_1 = 1,27 \mu\text{sec}$; $C_i = 330$ pF; Empfindlichkeit G 4, Integration 3.

^{22a} Die Potentialbeträge E , E_m , E_p und ΔE haben für die hier betrachteten Vorgänge negatives Vorzeichen.

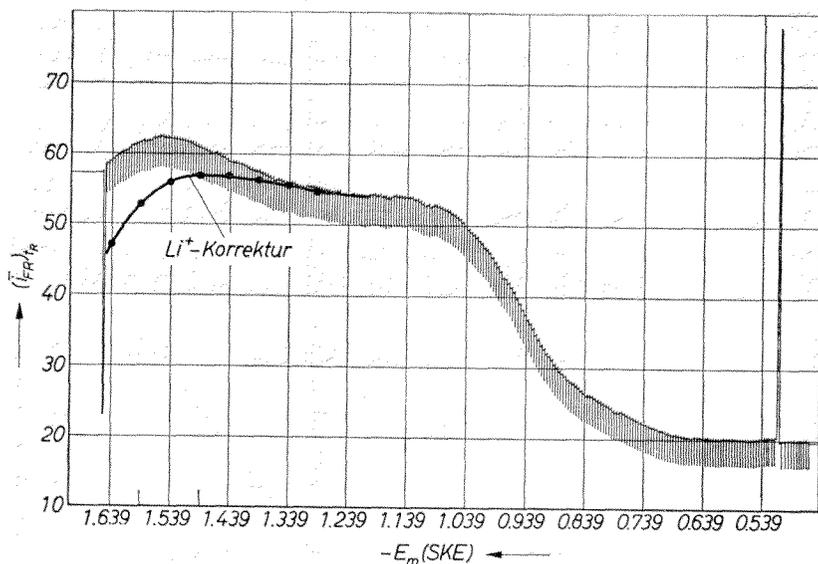


Abb. 8 c. o-Methoxybenzoesäure; $c_A = 1 \cdot 10^{-2}$ m; 1 m LiBr; $t_1 = 3 \mu\text{sec}$ (nach Zitat 120).

des Polarogrammes, inklusive eines eindeutig auswertbaren Grenzstromstückes, zu gewährleisten. Das HLFR-Polarogramm hat (bis zum Abfall in das Minimum) die gewohnte Gestalt einer konventionellen Strom-Spannungskurve (vgl. Abb. 8 a), b), c)). Es sei noch angemerkt, daß es scheinbar bei positiveren Potentialen auftritt als das entsprechende konventionelle Polarogramm. Das liegt aber einfach daran, daß der Polarograph $\overline{i_{FR}}_{t_R}$ gegen E_m aufträgt und nicht gegen das tatsächlich während jeder Pulsdauer t_1 herrschende entsprechende Elektrodenpotential $E_p = E_m + \Delta E$, dem $\overline{i_{FR}}_{t_R}$ in Wirklichkeit entspricht. Die Verhältnisse sind in Abb. 9 verdeutlicht. Abb. 10 gibt eine Ansicht des gesamten HLFR-Meßplatzes wieder.

Viele Carbonsäuren zeigen ein gewisses Maß von Grenzflächenaktivität und werden daher über einen bestimmten Potentialbereich an der Elektrodenoberfläche *spezifisch adsorbiert*. Wie alle voltammetrischen Techniken mit kurzen Meßzeiten t_1 zeigt die HLFR-Methode spezifische Adsorption des Depolarisators bzw. des Stoffes, aus dem der Depolarisator in einer vorgelagerten chemischen Reaktion gebildet wird, mit hoher Empfindlichkeit (vgl. Abb. 11) an (9, 15, 155). Wir haben das zum Nachweis auch sehr geringer spezifischer Adsorption bei einer Reihe anorganischer Systeme ausgenutzt (11). Beim Studium der Kinetik homogener chemischer Reaktionen ist die spezifische Adsorption ein unerwünschter Störeffekt.

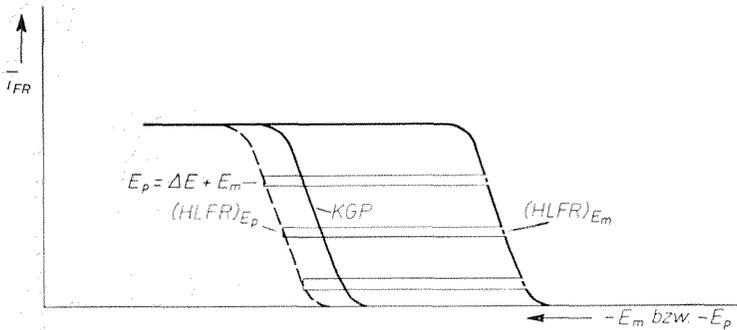


Abb. 9. Lage des HLFR-Polarogrammes bezüglich des mittleren Elektrodenpotentials E_m und des Elektrodenpotentials E_p während der Pulse von der Dauer t_1 in jeder Pulsfolge t_3 im Vergleich zur Lage des klassischen Gleichspannungspolarogrammes (KGP) für den gleichen Elektrodenprozeß.

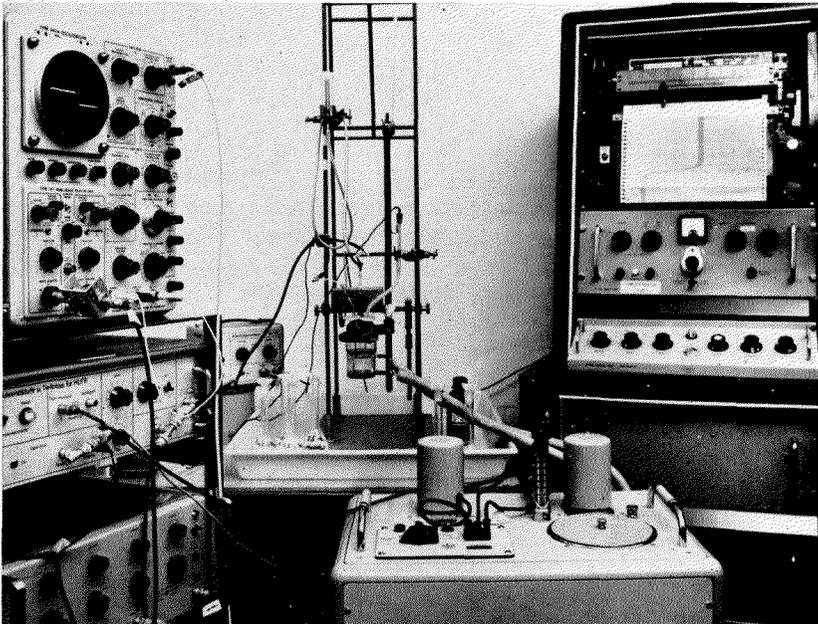


Abb. 10. Ansicht der HLFR-Meßplatzes. Der Oszillograph dient zur Überprüfung der Pulsamplitude ΔE und Kontrolle des regelmäßigen Verlaufes der Pulsfolge.

Glücklicherweise erfolgt jedoch in der Mehrzahl der Fälle bei negativeren E_m -Werten eine vollständige Desorption der Säure, so daß noch ein normales auswertbares Grenzstromstück vor dem Abfall in das Minimum erhalten wird (119, 120, 122). In dieser Hinsicht erweist sich die aus der starken Irreversibilität der H^+ -Abscheidung am Quecksilber und

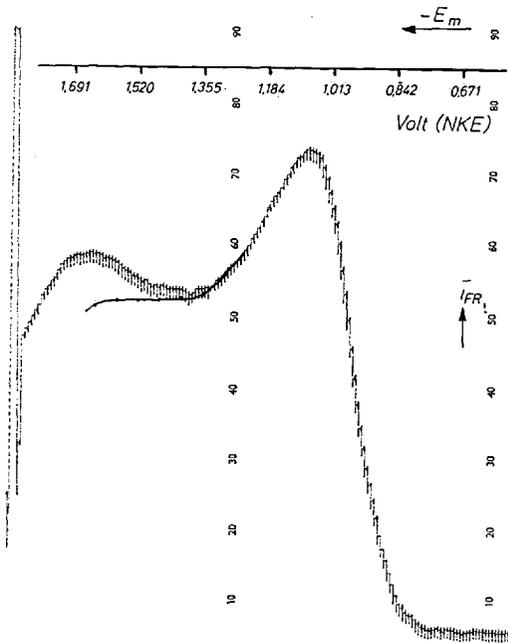


Abb. 11. HLFR-Polarogramm bei spezifischer Adsorption der Säure innerhalb eines bestimmten Bereiches von E_m .
 Benzoesäure, $c_{A^-} = 9,45 \cdot 10^{-3}$ m, 1 m LiCl, $t_1 = 1,6 \mu\text{sec}$, $C_i = 330$ pF, Empfindlichkeit G 8, Integration 3.

der kurzen im μsec -Bereich liegenden Meßzeit t_1 resultierende sehr negative Potentiallage besonders günstig. In einigen Fällen (119) (z.B. Anthranil-, p-Aminobenzoe- und Sulphanilsäure) unterblieb jedoch eine vollständige Desorption der Säure, bevor $(\overline{i_{FR}})_{t_R}$ in das Minimum abfiel. Für diese Säuren war daher keine quantitative Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation und Rekombination aus dem Grenzstrom des HLFR-Polarogrammes möglich.

5. Wichtige Gesichtspunkte der Pulse-Polarographie

Nach direkter Ankopplung der Zelle an den Pulse-Polarographen können die zur Ergänzung der Auswertung der HLFR-Polarogramme erforderlichen *normalen* Pulse-Polarogramme von der jeweils gleichen Lösung des studierten Systemes aufgenommen werden. Die Methode der Pulse-Polarographie ist ausführlich an anderen Stellen (8, 104, 107, 118, 137) beschrieben. Da sie jedoch für die hier erörterten Messungen eine wichtige Hilfsmethode ist, seien folgende Gesichtspunkte hier angeführt.

Auch in der Pulse-Polarographie polarisiert man die Tropfelektrode während eines Intervalles $t_3 = 40$ msec, welches zum gleichen Zeitpunkt in jedem Tropfenleben (etwa 2 sec nach dessen Beginn) liegt, wie bei HLFPR-Polarogrammen. Die Polarisation erfolgt jedoch während t_3 kontinuierlich durch einen Rechteckpuls, so daß in der Pulse-Polarographie die Meßzeit $t_1 = 40$ msec beträgt (vgl. Abb. 12). Die Registrierzeit t_R für den resultierenden Strom entspricht auch hier der 2. Hälfte des Pulsintervalles, also den letzten 20 msec. Registriert wird jedoch hier der Mittelwert des gesamten Faradayschen Stromes über t_R . Die vom Polarograph vorgegebene Amplitude der rechteckigen Auslenkung ΔE des Elektrodenpotentials wächst von Tropfen zu Tropfen bis auf 1 Volt oder mehr. Man beginnt bei einem außerhalb des Potentialbereiches des jeweiligen Elektrodenprozesses liegenden konstant eingestellten Startpotential E_s , zu dem sich die sukzessive in negativer Richtung zunehmende Pulsamplitude ΔE addiert und erhält auf diese Weise ebenfalls ein Polarogramm konventioneller Gestalt (vgl. Abb. 13).

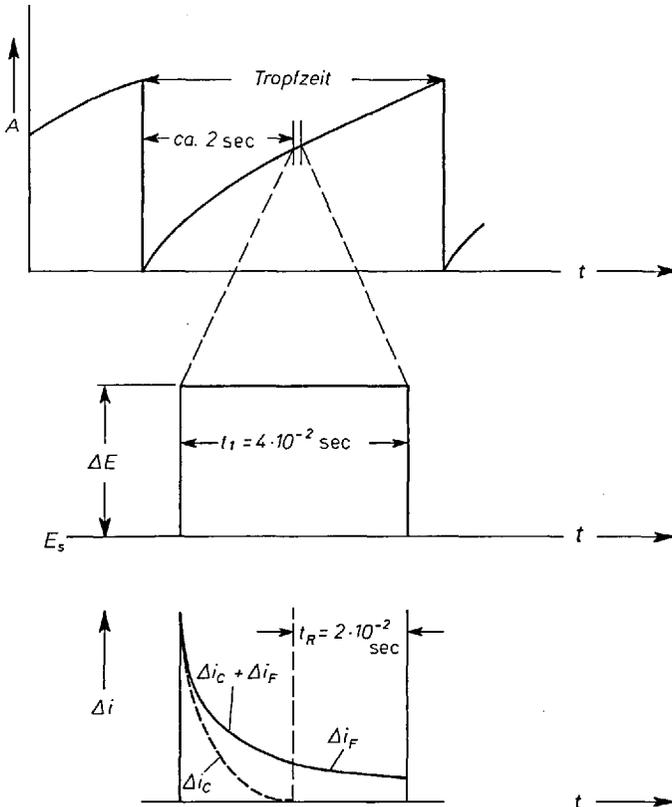


Abb. 12. Arbeitsprinzip der Pulse-Polarographie.

A Elektrodenoberfläche, t_1 Pulsdauer und Meßzeit, t_R Registrierzeit, E_s Ausgangspotential der Pulse wachsender Amplitude E , Δi_F Faradayscher Stromanteil, Δi_C Ladungsstromanteil.

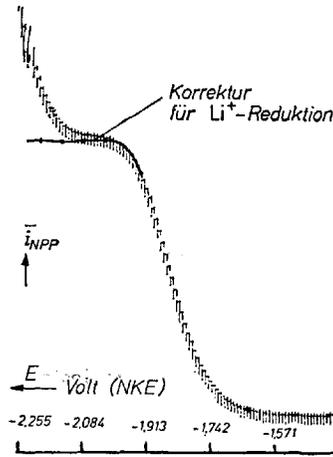


Abb. 13. Normales Pulse-Polarogramm.

Ameisensäure, $c_{A^-} = 2,22 \cdot 10^{-2}$ m, 1 m LiCl, Empfindlichkeit G 1, Integration 3.

Weder die HLFER- noch die Pulse-Polarographie setzen prinzipiell eine Quecksilbertropfelektrode als Testelektrode voraus. Vor allem aber wegen der durch die Erneuerung der Elektrode herabgesetzten Kontaminationsgefahr, stellt die Quecksilbertropfelektrode ein Optimum dar (110). Für Quecksilber als Elektrodenmaterial spricht bei den untersuchten Protonentransferprozessen außerdem generell die völlige Irreversibilität des Elektrodenvorganges verursachende hohe Wasserstoffüberspannung, die sich auch hinsichtlich der Desorption spezifisch adsorbierter Säuren günstig auswirkt. Vorteilhaft ist ferner die im Vergleich zu festen Elektroden ganz wesentlich größere Glattheit der Quecksilberoberfläche. Trotz ihres ständigen langsamen Wachstums verhält sich die Elektrodenoberfläche der Tropfelektrode während des im Vergleich zur Tropfzeit kleinen Intervalles $t_3 = 40$ msec quasi-konstant. Auch kann für so kleine Zeiträume die Diffusion linear behandelt werden und die tatsächlich sphärische Elektrodengestalt vernachlässigt werden²³.

6. Experimentelles

Von den gegebenenfalls besonders gereinigten Carbonsäuren wurden wäßrige Lösungen bereitet. Mit konz. LiOH-Lösung wurde dann soweit neutralisiert, daß die Anionenkonzentration c_{A^-} gewöhnlich 10^{-2} Mol/l betrug, in einigen Fällen auch bis 10^{-1} Mol/l. Die verbleibende Konzentration an freier Säure

²³ Über die sehr geringfügigen Unterschiede zwischen linearer und sphärischer Diffusion bei HLFER- und Pulse-Polarographie vgl. (122).

c_{HA} lag zwischen 10^{-4} und 10^{-3} Mol/l, so daß die Bedingung für die Pseudomonomolekularität der Rekombination (1) $c_{\text{HA}}/c_{\text{A}^-} \leq 1/10$ immer gewahrt blieb. Außerdem enthielt die Lösung zur Einstellung der Ionenstärke und als Leitsalz 1 m LiCl, in einigen Fällen auch 1 m LiBr. Andere Alkalimetallkationen wurden wegen der Maskierung der H^+ -Stufe ausgeschlossen. Die Versuchstemperatur (Thermostat) betrug meist 20 °C. Zur Entfernung von Sauerstoff wurden die Lösungen 30 min mit nachgereinigtem Wasserstoff entlüftet (ohne, zur Vermeidung von Kontamination mit H_2O_2 , bereits Quecksilbertropfelektrode und Poolelektrode zu enthalten). Die Entlüftung kann zu Säureverlusten führen. Diese sind jedoch bis zu einem gewissen Ausmaß unkritisch, da die Säurekonzentration nicht in die Auswertung eingeht. Nach der Entlüftung wurden Tropfelektrode und Gegenelektrode in die Zelle eingeführt, 10 min nachentlüftet und während der anschließenden Aufnahme der Polarogramme Wasserstoff im sachten Strom über die Lösung geleitet. Es wurden normale Pulse-Polarogramme und bei $t_1 = 30, 10, 5, 3, 2, 1 \mu\text{sec}$ HLFER-Polarogramme registriert, wobei die Aufnahme zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit jeweils mehrfach wiederholt wurde.

7. Auswertung der HLFER-Polarogramme

a) Vorbemerkungen

Die Auswertung der HLFER-Polarogramme ist komplizierter als bei konventionellen Strom-Spannungs-Kurven, weil dem Verhalten des Elektrodenprozesses und der angekoppelten chemischen Reaktion unter den speziellen Polarisationsbedingungen bei Anwendung einer Folge rechteckiger Pulse Rechnung zu tragen ist. Es waren daher relevante theoretische Vorstellungen zu entwickeln und mathematisch zu formulieren. Die Ableitung der entspr. Beziehungen geschah durch *Barker* unter teilweiser Mitwirkung des Verfassers (vgl. (10, 11, 17, 18, 119, 122)).

Für das Studium der Kinetik schneller homogener *chemischer* Schritte interessiert praktisch nur die Auswertung des *Grenzstromes*. Weiterhin ist zu bedenken, daß die bisher mit der HLFER-Technik studierten homogenen chemischen Vorgänge Protonentransferprozesse darstellen. Die angekoppelte Elektrodenreaktion der H^+ -Reduktion hat am Quecksilber aber *völlig* irreversiblen Charakter. Der nachstehende Auswertungsgang hat daher für chemische Vorgänge mit angekoppelter *völlig* irreversibler Elektrodenreaktion generell Gültigkeit. Hingegen ist bei *völlig* reversibler Durchtrittsreaktion im Anfangsstadium der Auswertung anders vorzugehen (10, 11, 17, 18, 113). Die Unterschiede beruhen darauf, daß bei *völlig* irreversibler Durchtrittsreaktion die progressive *Verarmung* im Verlaufe der Pulsfolge t_3 Berücksichtigung verlangt, während bei reversiblen Verhalten des Elektrodenprozesses wegen der weitgehenden Rexoxydation des in jedem Pulsintervall t_1 reduzierten Depolarisators dieser Verarmungseffekt vernachlässigbar bleibt.

b) 1. Auswertungsstadium. Die Ermittlung des mittleren Faradayschen Gleichrichtungsstromes während eines Pulsintervalles t_1

Die Aufgabe des ersten Auswertungsstadiums besteht darin, aus dem gemessenen $(\overline{i_{FR}})_{t_R}$ -Betrag im Grenzstrombereich des HLFR-Polarogrammes den die eigentliche *kinetische Information* enthaltenden Mittelwert $(\overline{i_{FR}})_{t_1}$ über ein Pulsintervall t_1 zu ermitteln.

Bei den HLFR-Polarogrammen der Carbonsäuren tritt zunächst noch folgende Komplikation auf. Infolge der kleinen freien H^+ -Konzentrationen, der kurzen Meßzeiten t_1 und der völligen Irreversibilität der H^+ -Abscheidung am Quecksilber ist die Potentiallage der Grenzströme so negativ, daß sich diesen in deren negativerem Teil die einsetzende Reduktion der Li^+ -Ionen gerade zu überlagern beginnt. Man kann hierfür jedoch einfach und exakt korrigieren mit Hilfe von bei der gleichen Meßzeit t_1 und gleichen apparativen Empfindlichkeit registrierten Polarogrammen für ausschließlich Lithiumhalogenid in der gleichen Konzentration enthaltende Lösungen (vgl. Abb. 8, 11 und 13).

Zur Eliminierung des *Verarmungseffektes* und zur generellen Berücksichtigung der *intermittierenden Polarisation* im HLFR-Fall geht man folgendermaßen vor. Man vergleicht nach Normierung auf gleiche apparative Empfindlichkeit den Grenzstrom des bei der jeweils eingestellten Pulsdauer t_1 aufgenommenen HLFR-Polarogrammes mit dem Grenzstrom $(\overline{i_{NPP}})_{t_R}$ des normalen Pulse-Polarogrammes. Bei beiden Methoden wird über das gleiche Intervall t_3 polarisiert, allerdings im HLFR-Fall *diskontinuierlich* und im Pulse-Polarogramm *kontinuierlich*. Ebenfalls erfolgt die Registrierung des mittleren resultierenden Stromes über die gleiche Registrierzeit t_R . Die kinetisch entscheidende Meßzeit t_1 beträgt im Pulse-Polarogramm 40 msec. Folglich wird für die schnellen Prozesse, deren Kinetik erst bei Meßzeiten t_1 im μ sec-Bereich erfaßbar wird, der Grenzstrom des Pulse-Polarogrammes immer völlig diffusionskontrolliert sein.

Wegen der diskontinuierlichen Polarisation, der bei völlig irreversibler Durchtrittsreaktion progressiven Verarmung über t_3 und, bei im Hinblick auf die Geschwindigkeit des chemischen Prozesses hinreichend kurz gewählter Meßzeit t_1 , auch wegen der Mitwirkung der kinetischen Hemmung des chemischen Schrittes auf die Bruttoreate des Gesamtprozesses, gilt immer für die auf gleiche apparative Empfindlichkeit normierten Grenzströme:

$$(\overline{i_{FR}})_{t_R} < (\overline{i_{NPP}})_{t_R} \quad (30)$$

Man kann das Problem mithin formal so behandeln, als resultierte der in Gl. (30) wiedergegebene Zusammenhang aus dem Auftreten einer globalen Hemmung im HLFR-Fall mit einer *apparenten* Geschwindigkeits-

konstante k_a (heterogener Dimension), deren Betrag vom jeweiligen Ausmaß der oben genannten Einflüsse auf $(\bar{i}_{FR})_{t_R}$ abhängt. Auf der Grundlage dieser Vorstellung läßt sich unmittelbar folgende Beziehung ableiten (18, 122):

$$(\bar{i}_{FR}/\bar{i}_{NPP})_{t_R} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\exp 2 y^2 \operatorname{erfc} \sqrt{2} y - \exp y^2 \operatorname{erfc} y}{y (\sqrt{2} - 1)} + 1 \quad (31)$$

Für den dimensionslosen Parameter y gilt:

$$y = k_a \sqrt{\frac{t_R}{D_{HA,eff}}} \quad (32)$$

Aus der numerisch berechneten und in Abb. 14 aufgetragenen Funktion (31) kann y für jedes experimentelle Stromverhältnis interpoliert werden und mit Gl. (32) erhält man k_a . Für $D_{HA,eff}$ darf der leicht zugängliche Betrag bei unendlicher Verdünnung und der Ionenstärke $I = 0$ eingesetzt werden, da $D_{HA,eff}$ im weiteren Verlauf des Auswertungsganges nahezu wieder herausfällt.

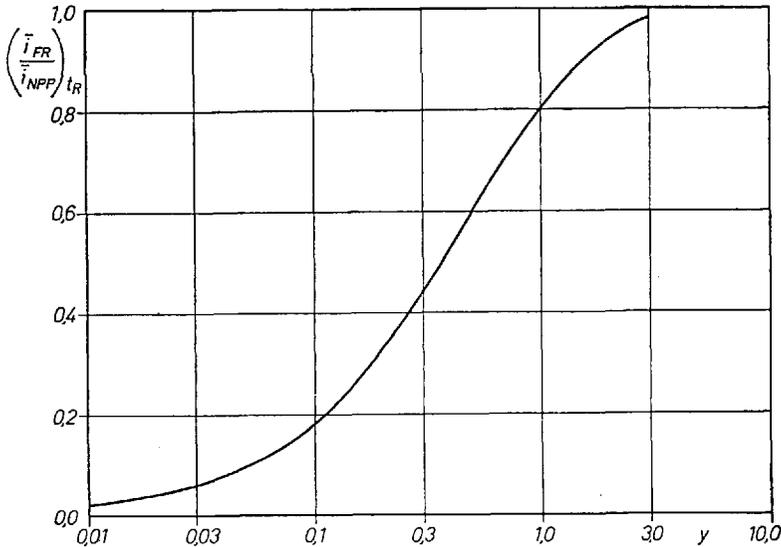


Abb. 14. Nomogramm für $(\bar{i}_{FR}/\bar{i}_{NPP})_{t_R} = F(y)$ gemäß Gl. (31).

Zur besseren Berücksichtigung der diskontinuierlichen Polarisation während der Pulsfolge wird k_a mit der für $t_1 \ll t_2$ hinreichend exakten Beziehung (33) in k_a' transformiert (17).

$$k'_a = \frac{k_a}{1 + 1,46 k_a \sqrt{\frac{t_2}{\pi D_{\text{HA,eff}}}}} \quad (33)$$

Falls der registrierte Faradaysche Gleichrichtungsstrom $(i_{\text{FR}})_{t_R}$ völlig diffusionskontrolliert ist und (nach Normierung auf gleich apparative Empfindlichkeit) nur wegen der diskontinuierlichen Polarisation und dem Verarmungseffekt kleiner als $(\bar{i}_{\text{NPP}})_{t_R}$ bleibt, erreicht k'_a seinen Maximalwert k_a^D , der gemäß Gl. (34) aus den Diffusionsgesetzen folgt.

$$k_a^D = \frac{2}{t_2} \sqrt{\frac{D_{\text{HA,eff}} t_1}{\pi}} \quad (34)$$

Ergibt sich hingegen $(k'_a/k_a^D) < 1$, so ist $(\bar{i}_{\text{FR}})_{t_R}$ teilweise durch eine kinetische Hemmung kontrolliert.

Man kann zeigen (18, 122), daß das Verhältnis (k'_a/k_a^D) dem gesuchten Verhältnis der Mittelwerte des teilweise kinetisch bedingten zum ausschließlich diffusionskontrollierten Faradayschen Gleichrichtungsstrom \bar{i}_{FR}^D über ein Pulsintervall t_1 gleicht.

$$(k'_a/k_a^D) = (\bar{i}_{\text{FR}}/\bar{i}_{\text{FR}}^D)_{t_1} \quad (35)$$

Damit ist das 1. Auswertungsstadium beendet und der Einfluß der diskontinuierlichen Polarisation und progressiven Verarmung über die Pulsfolge t_3 eliminiert. Man erkennt, daß hierfür die Aufnahme des normalen Pulse-Polarogrammes eine unabdingbare Voraussetzung darstellt.

Man gewinnt so auch alle Vorzüge einer Relativmessung; denn der ausschließlich diffusionsbedingte Strom, mit dem man das registrierte $(\bar{i}_{\text{FR}})_{t_R}$ vergleicht, wird als $(\bar{i}_{\text{NPP}})_{t_R}$ experimentell bestimmt. Man braucht daher die Säurekonzentration c_{HA} nicht exakt zu kennen. Lediglich die Anionenkonzentration c_{A^-} muß genau eingestellt werden. Letzteres ist aber wegen der Einhaltung der Bedingung (1) $c_{\text{HA}}/c_{\text{A}^-} \leq 1/10$ mit großer Sicherheit möglich.

c) 2. Auswertungsstadium. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten des chemischen Prozesses

Das Verhältnis (k'_a/k_a^D) ist gemäß Gl. (17) von dem die eigentliche kinetische Information enthaltenden dimensionslosen Parameter λ abhängig (vgl. Kap. 3b)). Mit Gl. (14) resultiert aus λ die Bruttogeschwindigkeitskonstante k_{Σ} des Gesamtprozesses, die sich gemäß Gl. (18) $1/k_{\Sigma} = 1/k_{\text{a}}^* + 1/k_{\text{ch}}^*$ aus einem der Durchtrittsreaktion und der vorge-

lagerten chemischen Reaktion entsprechenden Term zusammengesetzt. Gewöhnlich ist im Grenzstrombereich die potentialabhängige Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante (vgl. Gl. (22)) so groß, daß sich hier nur noch die kinetische Hemmung des chemischen Vorganges bemerkbar macht und mit $1/k_{ct}^a \approx 0$ Gl. (18) in Gl. (18a) $1/k_{\Sigma} = 1/k_{ch}^*$ übergeht.

Bei einigen Carbonsäuren tritt folgende Komplikation ein. Wegen der äußerst negativen Potentiallage des Grenzstrombereiches, die aus der völligen Irreversibilität der H^+ -Abscheidung und der sehr kleinen Meßzeit t_1 resultiert, gelangt man in den Bereich der Abscheidung der Li^+ -Ionen. Dadurch ist das Elektrodenpotential nicht soweit negativierbar, wie es zur vollen Erfüllung der Bedingung $1/k_{ct}^a = 0$ erforderlich wäre; denn die in die Doppelschicht injizierte Ladung wird immer mehr zur Abscheidung von Li^+ -Ionen verbraucht, desto weiter sich E_m in diesem Bereich negativiert. Die retardierende Wirkung auf die Negativierung des Mittelwertes des Elektrodenpotentials \bar{E}_p über jedes Pulsintervall t_1 und damit auf die Vergrößerung von k_{ct}^a nimmt mit wachsender Konzentration an abgeschiedenem Lithium in der Quecksilberelektrode und folglich mit zunehmender Pulsdauer t_1 zu.

Der somit beim jeweiligen t_1 verbleibende Beitrag von k_{ct}^a zu k_{Σ} , der zwar nicht beträchtlich, aber doch nicht vernachlässigbar ist, kann auf folgende Weise eliminiert werden (17, 18, 122). Man trägt $1/k_{\Sigma}$ gegen $t_1^{\alpha_{H^+}/\alpha_{Li^+}}$ auf. Da nur k_{ct}^a von t_1 abhängt, erhält man bei Extrapolation auf $t_1 = 0$ den gesuchten Betrag der dem chemischen Vorgang entsprechenden Geschwindigkeitskonstante k_{ch}^* . Das Verhältnis der Durchtrittsfaktoren tritt als Exponent von t_1 auf, weil auch die Li^+ -Abscheidung einen gewissen Irreversibilitätsgrad (87) hat, der bei Reduzierung von t_1 auf den μsec -Bereich deutlich hervortritt. Aus den Literaturdaten (87, 113, 119) ergibt sich $\alpha_{H^+}/\alpha_{Li^+} = 0,815$ ²⁴. Um eine numerische Festlegung des in 1 m LiCl bzw. LiBr nicht exakt bekannten Diffusionskoeffizienten zu umgehen, empfiehlt es sich, statt $1/k_{\Sigma}$ die proportionale Größe

$$\frac{\sqrt{t_1}}{\lambda} = \frac{\sqrt{D_{HA_{\text{eff}}}}}{k_{\Sigma}}$$

gegen $t_1 = 0,815$ aufzutragen (vgl. Abb. 15).

Aus dem als Ordinatenabschnitt in Abb. 15 erhaltenen Betrag $\frac{\sqrt{t_1}}{\lambda}$ folgt gemäß Gl. (25) an sich direkt die gesuchte homogene Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation (vgl. Kap. 3c)). Es ist jedoch in diesem Stadium zu bedenken, daß der so erhaltene k_{ch}^* -Betrag noch die Einflüsse der Doppelschichteffekte enthält, weshalb er besonders gekennzeichnet wird. Die Doppelschichtkorrektur wird im nächsten Kapitel noch näher erörtert.

Zunächst sei hier noch auf die in Gl. (25) stehende Gleichgewichtskonstante K_c und das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten eingegangen.

²⁴ Es sind in diesem Stadium die *nicht* für Doppelschichteinflüsse korrigierten α -Beträge einzusetzen (119, 122).

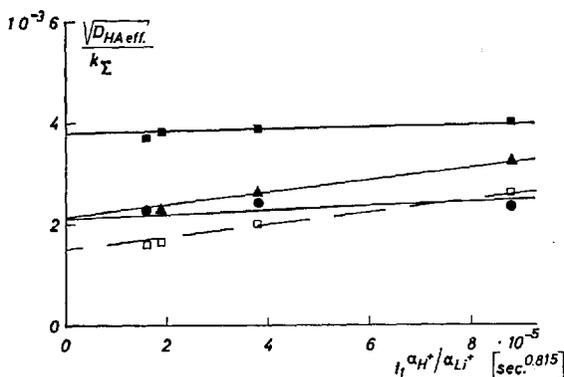


Abb. 15. Beispiele zur Korrektur für die Einflüsse der Durchtrittsreaktion der H^+ -Reduktion auf die Bruttogeschwindigkeitskonstante k_{Σ} .

- Essigsäure, $c_{A^-} = 1 \cdot 10^{-2} m$;
 - ▲ p-Hydroxybenzoesäure, $c_{A^-} = 1,42 \cdot 10^{-2} m$;
 - Benzoesäure, $c_{A^-} = 1,26 \cdot 10^{-1} m$;
 - Milchsäure, $c_{A^-} = 1,51 \cdot 10^{-1} m$
- Nach Zitat (122).

Für die Gleichgewichtskonstante K_c ist der Betrag einzusetzen, welcher bei der Konzentration und Art des jeweils zur Einstellung der Ionenstärke verwendeten inerten Salzes herrscht. Aus der Literatur (vgl. Tab. 2) sind zwar für die meisten der untersuchten Carbonsäuren die K_c -Werte in 1 m NaCl zugänglich (98), jedoch finden sich nur vereinzelte Angaben für 1 m LiCl. Andererseits ist jedoch bekannt, daß für das Ausmaß des Salzeinflusses fast ausschließlich die Ionenstärke und Art des Salzes eine Rolle spielt, während die Natur der Säure praktisch ohne Einfluß bleibt (87a)²⁵. Man kann daher aus den für Essigsäure bekannten K_c -Werten in verschiedenen Alkalihalogeniden (80, 87a) einen Umrechnungsfaktor gewinnen und hiermit die für 1 m NaCl bzw. $I = 0$ angegebenen K_c -Werte der anderen Carbonsäuren in die für 1 m LiCl relevanten K_c -Beträge umrechnen (119, 120, 122).

Man sollte gleichfalls für die Diffusionskoeffizienten die in 1 m LiCl gültigen Beträge einsetzen. Leider ist man hier derzeit mit einem fast völligen Fehlen von entsprechenden Daten in der Literatur konfrontiert. Hingegen sind die Beträge bei der Ionenstärke $I = 0$ aus dem Othmer-Thakar-Nomogramm (128) oder aus Leitfähigkeitsdaten leicht

²⁵ Der Grund hierfür besteht darin, daß sich die Coulomb-Wechselwirkungen entsprechenden Salzeffekte vornehmlich bei der Dissoziation im intermediären Ionenpaar-Zustand der Säure bzw. bei der Rekombination auf die rekombinierenden H^+ -Ionen und Säureanionen A^- auswirken. In diesen Zuständen sind aber die chemischen und strukturellen Besonderheiten der verschiedenen Säuren von untergeordneter Bedeutung.

zugänglich. Da man nur das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in Gl. (25) benötigt, wurde in 1. Näherung das Verhältnis der Beträge bei $I = 0$ eingesetzt. Hierdurch entsteht eine gewisse Unsicherheit im ermittelten \bar{k}_d^* -Betrag, weil D_{H^+} und $D_{HA_{eff}}$ nicht in gleicher Weise von der Ionenstärke abhängen. Vielmehr sind die Eingriffe in den speziellen Wanderungsmechanismus der Protonen und damit die Abnahme von D_{H^+} mit steigender Lithiumhalogenidkonzentration etwas stärker als die Abnahme von $D_{HA_{eff}}$ (161). Der Effekt ist jedoch nicht groß, und die resultierende Unsicherheit in \bar{k}_d^* liegt zwischen ± 10 und $\pm 15\%$.

8. Einwirkung der Doppelschichteffekte auf den chemischen Prozeß²⁶

Die Doppelschichteffekte beeinflussen im inneren Teil der Reaktionsschicht, der mit der diffusen Doppelschicht von der effektiven Dicke $4 \rho_d$ identisch ist, den Ablauf der chemischen Reaktion (vgl. Abb. 1). Im Grenzstrombereich äußern sich die Doppelschichteinflüsse in einem *statischen ψ -Effekt* auf die Säureanionen A^- und einem *Dissoziationsfeldeffekt* auf die Säure HA .

Der statische ψ -Effekt (70, 76) führt infolge Abstoßung der Säureanionen A^- zu einer Herabsetzung der mittleren Anionenkonzentration in der Reaktionsschicht und folglich zu einer etwas größeren effektiven Reaktionsschichtdicke μ_{eff} (vgl. Abb. 1 u. Gl. (8)). Der *dominierende* Einfluß kommt jedoch bei höheren Ladungsdichten der Doppelschicht dem Dissoziationsfeldeffekt zu. Diese Aussage gilt, solange μ nicht wesentlich kleiner als $4 \rho_d$ wird.

Trägt die Säure selbst eine *Ladung*, wie z.B. das beim 2. Dissoziations-schritt mehrbasischer Säuren auftretende Ion HA^- , so wirkt auch auf die Säurekonzentration ein *statischer ψ -Effekt*. Negativ geladene Säureanionen werden dadurch zwar aus dem inneren Teil der diffusen Doppelschicht gedrängt, jedoch ist andererseits bei geladenen Säurepartikeln der Dissoziationsfeldeffekt an sich wesentlich größer (127), so daß die Gesamtwirkung in der gleichen Größenordnung wie bei ungeladenen Säuren bleibt (122). Bei den sehr negativen Elektrodenpotentialen im Grenzstrombereich der HLF-R-Polarogramme fällt über die effektive diffuse Doppelschicht ein ψ_H -Potential von über 100 mV ab (vgl. Abb. 2), und folglich herrschen im elektrodennahen Teil dieser Schicht sehr hohe elektrische Feldstärken (von etwa 10^6 Volt \cdot cm⁻¹ auf $2,5 \cdot 10^7$ Volt \cdot cm⁻¹ progressiv mit Annäherung an die äußere Helmholtz-Ebene anwachsend).

²⁶ Einzelheiten siehe (6, 7, 116, 117a, 119, 122).

Die Doppelschichteffekte, insbes. der Dissoziationsfeldeffekt, erreichen dann ein beträchtliches Ausmaß und führen innerhalb des mit der diffusen Doppelschicht identischen Teiles der Reaktionsschicht zu einer vergrößerten Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_d^* , die progressiv mit Annäherung an die äußere Helmholtz-Ebene zunimmt. Der unmittelbar aus der Auswertung des HLFGR-Grenzstromes mit Gl. (25) resultierende Betrag \bar{k}_d^* entspricht dem *Durchschnittswert* von k_d^* über die gesamte Reaktionsschicht. \bar{k}_d^* ist bei gegebenem Elektrodenpotential um so größer im Vergleich zum im Inneren der Lösung herrschenden, von Doppelschichteinflüssen freien k_d -Wert, desto kleiner das Verhältnis $\mu_{\text{eff}}/4 \rho_a$ ist. Bei Einhaltung der Bedingung $\mu_{\text{eff}} > 4 \rho_a$, wird eine Korrektur für den Dissoziationsfeldeffekt auf die Geschwindigkeitskonstante einer homogenen chemischen Reaktion, in der entgegengesetzt geladene Ionen entstehen, dann erforderlich, wenn das Elektrodenpotential sich soweit vom elektrokapillaren Nullpotential der Elektrode unterscheidet, daß ψ_{II} -Potentiale > 50 mV zwischen äußerer Helmholtz-Ebene und dem Inneren der Lösung auftreten. Ein geringer Einfluss der ψ -Effekte kann sich auch bei $(\psi_{\text{II}}) < 50$ mV noch äussern.

Auf die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_r bleibt hingegen der direkte Einfluß der Doppelschichteffekte gering (116, 122). Dennoch ist auch zur Ermittlung des tatsächlich im Inneren der Lösung herrschenden k_r -Betrages eine Korrektur des zunächst erhaltenen \bar{k}_d^* -Wertes erforderlich, da k_r mit Hilfe der Beziehung (24) $k_d/k_r = K_c$ aus der ermittelten Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante berechnet wird.

Bisher waren lediglich Ansätze für die Korrektur der ψ -Effekte auf vorgelagerte chemische Schritte bekannt (5, 76, 85, 102), während eine Korrektur für den Dissoziationsfeldeffekt fehlte, obwohl auf deren Notwendigkeit verschiedentlich (50, 76) hingewiesen worden war. Ausgehend von einem Vorschlag von *Barker* konnte erstmalig eine experimentell zugängliche Korrektur für die Summe aller Doppelschichteffekte, inklusive des Dissoziationsfeldeffektes, entwickelt werden (112, 116, 117a, 119, 122).

Hierzu betrachten wir nochmals Gl. (14), (18), (18a) und (23).

$$k_{ch}^* = \bar{k}_d^* \cdot \mu \quad (23)$$

Die für den homogenen Dissoziationsvorgang den Charakter einer äquivalenten Rechengröße besitzende heterogene Geschwindigkeitskonstante k_{ch}^* läßt sich folgendermaßen aufspalten, wie aus dem elektrischen Ersatzschaltbild der Faradayschen Impedanz der Testelektrode hervorgeht (17, 119, 122):

$$k_{ch}^* = k_{ch} + \overline{\Delta k_{DS}} \quad (36)$$

Hierbei entspricht das Inkrement $\overline{\Delta k_{DS}}$ dem über die effektive Dicke $4 \rho_d$ der diffusen Doppelschicht gemittelten Zuwachs von k_{ch} , der durch die hier wirkenden Doppelschichteffekte verursacht wird. Solange die Bedingung $\mu > 4 \rho_d$, wie bei unseren Messungen, eingehalten wird, bleibt $\overline{\Delta k_{DS}}$ bei Veränderung der Reaktionsschichtdicke μ eine *Konstante*. Ermittelt man daher im Bereich $\mu > 4 \rho_d$, unter Konstanthaltung der Ionenstärke und damit von $4 \rho_d$, k_{ch}^* bei verschiedenen über c_A - eingestellten μ -Beträgen (vgl. Gl. (8)), so erhält man eine *lineare* Abhängig-

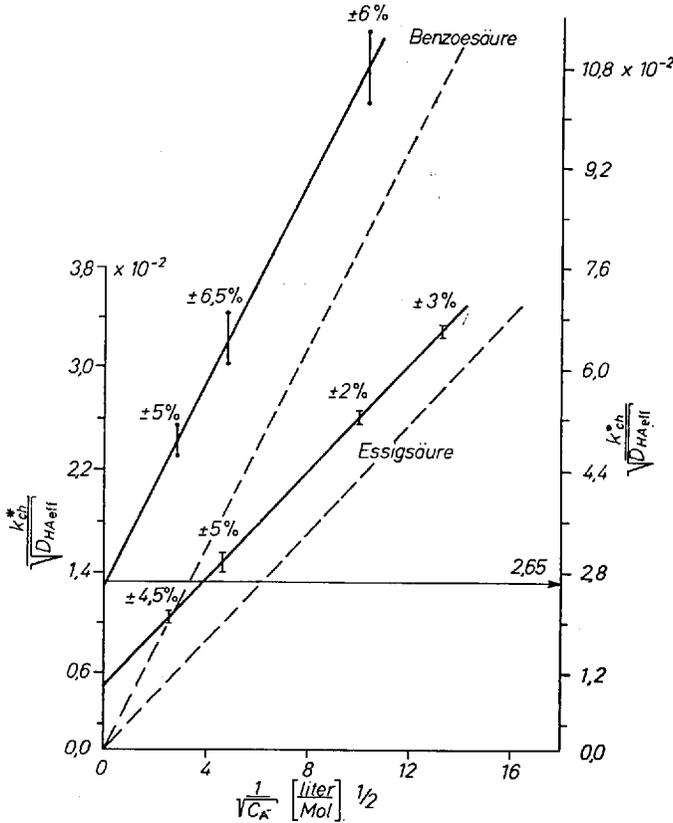


Abb. 16. Abhängigkeit der Größe $\frac{k_{ch}^*}{\sqrt{D_{HA_{eff}}}}$ von $1/\sqrt{c_A} \sim \mu$ bei Erfüllung der Bedingung $\mu > 4 \rho_d$. Die gestrichelten Linien geben den nach Anbringung der Korrektur resultierenden Verlauf von $\frac{k_{ch}}{\sqrt{D_{HA_{eff}}}} = \frac{\lambda_{ch}}{\sqrt{t_1}}$ wieder. Die linke Ordinate gilt für Essigsäure, die rechte für Benzooesäure. Nach Zitat (119).

keit. Aus der Neigung folgt direkt der gesuchte, von Doppelschicht-einflüssen freie k_d -Wert. Man kann k_d über k_{ch} und Gl. (23a) $k_d = \frac{k_{ch}}{\mu}$ auch aus dem durch lineare Extrapolation gewonnenen Ordinatenabschnitt ermitteln²⁷. Aus praktischen Erwägungen ist in Abb. 16 der gemäß

$$\frac{k_{ch}^*}{\sqrt{D_{HA_{eff}}}} = \frac{\lambda_{ch}^*}{\sqrt{t_1}}$$

zu k_{ch}^* proportionale Ausdruck (37)

$$\frac{\lambda_{ch}^*}{\sqrt{t_1}} = \frac{\lambda_{ch}}{\sqrt{t_1}} + \frac{\Delta\lambda_{DS}}{\sqrt{t_1}} \quad (37)$$

aufgetragen. Dadurch wird ebenfalls wieder eine numerische Festlegung von $D_{HA_{eff}}$ vermieden.

Bildet man für verschiedene hinsichtlich der Einwirkung der Doppelschichteffekte untersuchte konstitutionell recht unterschiedlichen Carbonsäuren die Ausdrücke (38) und trägt die Größe g gegen die zugehörigen

$$g = 1 - \bar{k}_d/k_d^* \quad (38)$$

Beträge von $\mu \sim 1/\sqrt{c_A}$ auf, so erhält man die in Abb. 17 wiedergegebene praktisch einheitliche Kurve. Analog wie bei den Salzeffekten ist der Grund wieder in der Tatsache zu suchen, daß es sich bei dem unter den Doppelschichteinflüssen dominierenden Dissoziationsfeld-effekt um einen über Coulombkräfte wirkenden Effekt handelt. Er

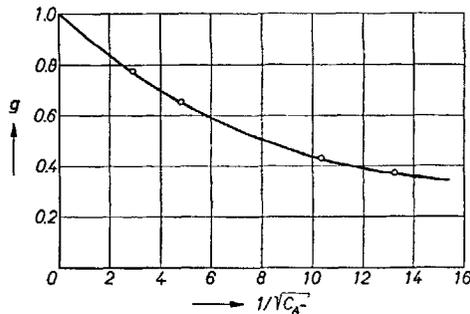


Abb. 17. Abhängigkeit der Korrekturgröße g für die Summe der Doppelschichteffekte von $1/\sqrt{c_A} \sim \mu$ in 1 m LiBr. Nach Zitat (120).

²⁷ Erst für $\mu \leq 4 \rho_d$ biegt der Verlauf der k_{ch}^* - μ -Funktion von der Linearität ab, da nun Δk_{DS} ebenfalls von μ abhängig wird. An diesen k_{ch}^* -Betragen ist man aber bei Messungen im Bereich $\mu > 4 \rho_d$ nicht interessiert. Es sei jedoch noch auf die sich hier abzeichnende interessante Möglichkeit hingewiesen, vorgelagerte chemische Schritte mit voll aufgeklärtem kinetischen Verhalten als Sonde zum Studium der Doppelschicht einzusetzen (117, 122).

wirkt erst, nach dem Lösen der kovalenten Bindung von H-Atom zu O-Atom der Carboxylgruppe, im Ionenpaarcharakter aufweisenden Übergangszustand der dissoziierenden Säuremolekel. Wir haben daher für die übrigen nur bei einer Anionenkonzentration studierten Säuren die Kurve in Abb. 17 zur Korrektur für die Summe der Doppelschichteffekte benutzt, indem wir den der jeweils eingestellten Anionenkonzentration entsprechenden g -Betrag aus ihr interpolierten. Aus dem so erhaltenen k_a -Wert folgt mit Gl. (24) unmittelbar auch der richtige Betrag von k_r .

Ein besonderer Vorteil der vorstehend erläuterten Korrektur besteht darin, daß sie aus *experimentellen* Daten zugänglich ist und ihre Richtigkeit *unabhängig* von eventuellen Fehlern in der *Aufteilung* (122) der Doppelschichteffekte auf den Dissoziationsfeldeffekt und den statischen ψ -Effekt bleibt.

Wir haben inzwischen auch gezeigt²⁸, daß man auf der Basis der Gouy-Chapman-Theorie (129) zur Berechnung der Doppelschichtparameter und der Onsager-Theorie (127) zur mathematischen Fassung des Dissoziationsfeldeffektes zu mit unseren experimentellen Resultaten sehr befriedigend übereinstimmenden Aussagen gelangen kann.

Bis vor kurzem schienen unsere experimentellen Befunde und theoretischen Aussagen im Widerspruch zu einer von anderen Autoren (86, 135) vor einigen Jahren auf Grund der im Doppelschichtbereich herrschenden lokalen thermodynamischen Parameter entwickelten Theorie zu stehen. Eine jüngst von diesen Autoren (136) vorgenommene Überprüfung ihrer Theorie hat jedoch ergeben, daß sie bei entsprechender Vorgabe einiger derzeitig nur sehr ungefähr abschätzbarer Parameter ihrer Theorie zu mit unseren experimentell gesicherten Resultaten prinzipiell übereinstimmenden Aussagen führt und thermodynamische Widersprüche tatsächlich *nicht* bestehen.

Das für die voltammetrische Untersuchung der Kinetik rascher homogener chemischer Reaktionen grundsätzliche Bedeutung besitzende Problem der Doppelschichteffekte kann daher heute in den wesentlichen Aspekten als gelöst betrachtet werden, und vom theoretischen Standpunkt besteht somit keinerlei systematische Unsicherheit mehr für die Ermittlung der homogenen Geschwindigkeitskonstanten über einen angekoppelten Elektrodenvorgang mit voltammetrischem Verfahren.

²⁸ Näherungsweise Durchrechnung siehe (116). Eine verfeinerte Betrachtung, die der progressiven Verringerung der DK über die diffuse Doppelschicht in folge der zunehmenden elektrischen Feldstärke und der wachsenden Ionenkonzentration näherungsweise Rechnung trägt und andererseits eine bessere Abschätzung erlaubt bis zu welcher Entfernung x_{krit} (vgl. Abb. 1) in Lösungen endlicher Ionenstärke der Dissoziationsfeldeffekt wirkt wird in (117 a, 122) angestellt.

9. Resultate zur Kinetik der Carbonsäuren

Es wird ein Überblick über die an Carbonsäuren erhaltenen Resultate gegeben (111, 112, 114, 119–122).

Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sowie die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten zeigt Tab. 2. Es sei hervorgehoben, daß es sich um die dem jeweiligen Medium (1 m Li-Halogenid) entsprechenden Beträge handelt, da die Größen noch Aktivitätskoeffizienten enthalten.

Die absolute Fehlerbreite der Geschwindigkeitskonstanten beträgt maximal $\pm 30\%$. Diese Unsicherheit ist zu einem merklichen Anteil auf die derzeit in Lösungen höherer Ionenstärke nicht exakt bekannten Diffusionskoeffizienten D_{HA} zurückzuführen (vgl. Gl. (25)). Immerhin kann für die sehr schnellen Prozesse, diese ohne weiteres erreichbare Fehlerbreite als sehr befriedigend angesehen werden. Hinzu kommt, daß für die Schlußfolgerungen hinsichtlich der Relationen zwischen Struktur und kinetischem Verhalten der Carbonsäuren viel wichtigere relative Fehler bedeutend kleiner ist.

Abb. 18 enthält eine doppelt-logarithmische Auftragung der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten k_d bzw. der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten k_r gegen die Gleichgewichtskonstante K_c ²⁹. Für die Mehrzahl der Säuren ergibt sich zwischen k_d und K_c eine *lineare* Abhängigkeit, während sich die k_r -Beträge um einen konstanten Durchschnittswert von etwa $3,7 \cdot 10^{10} \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ gruppieren. Wir sprechen dann von *Normalverhalten* (114, 119, 120, 122). Einige Säuren zeigen signifikante Abweichungen, die strukturell bedingt sind (s. u.). Bei Normalverhalten läßt sich die ungefähre Größe von k_d für die Ionenstärke und Art des Überschußsalzes aus K_c mit Gl. (24) vorhersagen. Die Sicherstellung dieses Zusammenhanges bedurfte jedoch zunächst eines experimentellen Beweises bei einer größeren Anzahl von konstitutionell unterschiedlichen Säuren³⁰. Gleichzeitig verdeutlichen auch die Abweichungen vom Normalverhalten, daß eine sichere und tiefer gehende Aussage über die Kinetik der Dissoziation und Rekombination immer eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verlangt.

²⁹ Zum Vergleich sind die von *Albery* und *Bell* (4) bestimmten Daten für Trimethyllessigsäure miteingezeichnet.

³⁰ Als 1962 unsere Messungen begannen, waren unter den Carbonsäuren nur die Geschwindigkeitskonstanten für Essigsäure bei $I \approx 0$ aus Relaxationszeitmessungen von *Eigen* und *Schoen* (59) bekannt. Inzwischen hat der Arbeitskreis um *Eigen* auch bei einer größeren Anzahl von uns nicht untersuchter Carbonsäuren mit Relaxationszeittechniken die kinetischen Daten ermittelt und dabei in der Mehrzahl der Fälle ebenfalls Normalverhalten festgestellt (61, 63, 64, 163).

Tabelle 2. In 1 m LiCl bei 20 °C bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation und Rekombination und zugehörige Gleichgewichtskonstanten. Die generelle Fehlerbreite der Geschwindigkeitskonstanten beträgt ±30 %, bei Salizylsäure möglicherweise ±50 %. In der Spalte Literatur ist die Herkunft der K_c -Beträge in 1 m NaCl bzw. der K_a -Beträge angegeben

Nr.	Säure	k_d [sec ⁻¹]	k_r [m ⁻¹ sec ⁻¹]	K_c m [I = 1,0]	K_a m [I = 0]	Lit.
1	Ameisensäure	1,8 · 10 ⁷	4,75 · 10 ¹⁰	3,78 · 10 ⁻⁴	1,765 · 10 ⁻⁴	(98)
2	Essigsäure	1,4 · 10 ⁶	3,80 · 10 ¹⁰	3,67 · 10 ⁻⁵	1,75 · 10 ⁻⁵	(98)
3	Propionsäure	8,2 · 10 ⁵	3,10 · 10 ¹⁰	2,65 · 10 ⁻⁵	1,338 · 10 ⁻⁵	(98)
4	n-Valeriansäure	8,7 · 10 ⁵	2,90 · 10 ¹⁰	3,00 · 10 ⁻⁵	1,52 · 10 ⁻⁵	(98)
4	n-Valeriansäure	9,6 · 10 ⁵	3,50 · 10 ¹⁰	2,72 · 10 ⁻⁵	1,38 · 10 ⁻⁵	(56)
5	Bernsteinsäure (2. Dissoziationsstufe)	7,7 · 10 ⁵	3,65 · 10 ¹⁰	2,11 · 10 ⁻⁵	2,30 · 10 ⁻⁶	(730)
6	Benzoesäure	4,0 · 10 ⁶	2,85 · 10 ¹⁰	1,41 · 10 ⁻⁴	6,30 · 10 ⁻⁵	(98)
7	m-Hydroxybenzoesäure	7,7 · 10 ⁶	4,20 · 10 ¹⁰	1,83 · 10 ⁻⁴	8,34 · 10 ⁻⁵	(98)
8	p-Hydroxybenzoesäure	2,3 · 10 ⁶	3,95 · 10 ¹⁰	5,75 · 10 ⁻⁵	2,60 · 10 ⁻⁵	(30)
9	Phenyllessigsäure	4,5 · 10 ⁶	4,40 · 10 ¹⁰	1,025 · 10 ⁻⁴	4,90 · 10 ⁻⁵	(98)
10	Mandelsäure	4,1 · 10 ⁷	3,65 · 10 ¹⁰	9,05 · 10 ⁻⁴	4,00 · 10 ⁻⁴	(98)
11	Milchsäure	5,9 · 10 ⁶	1,30 · 10 ¹⁰	4,47 · 10 ⁻⁴	1,37 · 10 ⁻⁴	(83)
11	Milchsäure	6,9 · 10 ⁶	2,20 · 10 ¹⁰	3,10 · 10 ⁻⁴	1,37 · 10 ⁻⁴	(98)
12	D-Weinsäure, 25 °C (2. Dissoziationsstufe)	8,5 · 10 ⁶	1,85 · 10 ¹⁰	4,63 · 10 ⁻⁴	4,30 · 10 ⁻⁵	(27)
13	Salizylsäure	1,5 · 10 ⁷	6,40 · 10 ⁹	2,36 · 10 ⁻³	1,05 · 10 ⁻³	(98)
14	n-Buttersäure, 16,5 °C	6,7 · 10 ⁵	2,20 · 10 ¹⁰	3,05 · 10 ⁻⁵	1,564 · 10 ⁻⁵	(98)
15	iso-Valeriansäure, 10 °C (1 m LiBr)	3,0 · 10 ⁶	8,50 · 10 ⁹	3,59 · 10 ⁻⁵	1,81 · 10 ⁻⁵	(65)
16	o-Tolylsäure (1 m LiBr)	3,8 · 10 ⁶	1,40 · 10 ¹⁰	2,76 · 10 ⁻⁴	1,235 · 10 ⁻⁴	(56)
17	o-Methoxybenzoesäure (1 m LiBr)	4,25 · 10 ⁶	2,45 · 10 ¹⁰	1,74 · 10 ⁻⁴	8,06 · 10 ⁻⁵	(56)

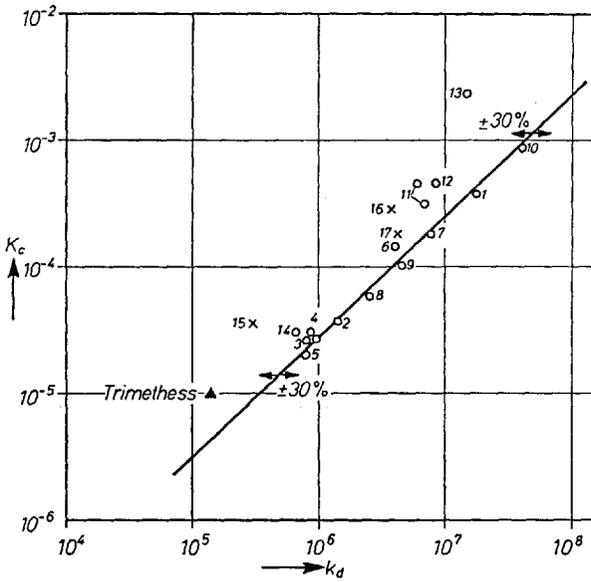


Abb. 18a. Logarithmische Auftragung von k_d gegen K_c

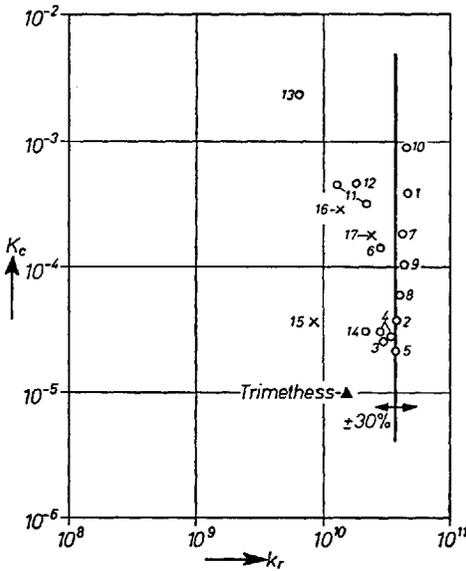
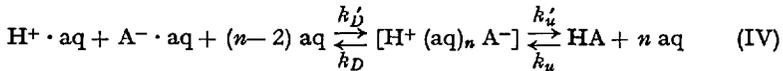


Abb. 18 b. Logarithmische Auftragung von k_r gegen K_c

a) Mechanismus der Rekombination und der Dissoziation

Der numerische Betrag von k_r deutet an, daß die Rekombination diffusionskontrolliert verläuft. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht in der Annäherung von H^+ und A^- auf einen kritischen Abstand a . Es bildet sich ein intermediärer Zwischenzustand, den wir als „latentes Ionenpaar“ bezeichnen (vgl. (IV)) (114, 119, 120, 122).



In diesem „latenten Ionenpaar“ sind H^+ und Carboxylat-Gruppe des Anions A^- durch ein über n Wassermolekeln (aq) reichendes intermolekulares Wasserstoffbrückensystem miteinander gekoppelt, welches einen äußerst raschen Protonentransfer ermöglicht, ohne eine partielle Dehydratisierung der Reaktionspartner zu erfordern. Vielmehr sind in die Zahl n der beteiligten Wassermolekeln je eine Wassermolekel der primären Hydrathülle von H^+ und A^- einbezogen. Da das Hydratwasser um H^+ und A^- entgegengesetzt angeordnet ist, vermag das Proton die Hydrathüllen und die dazwischen befindlichen Wassermolekeln gemäß seinem speziellen „Sprung“-Mechanismus zu durchwandern. Der Mittelwert n der insgesamt beteiligten Wassermolekeln hängt von der Ionenstärke I und Salzart ab und beträgt bei $I \approx 0$ etwa $n = 3$ und in 1 m Li-Halogenidlösungen $n = 5$.

Die Grundzüge der Konzeption entwickelte *Eigen* (58) auf Grund seiner ersten Resultate über die Kinetik einiger Protonentransfervorgänge vor 13 Jahren. Alle sicheren Meßresultate, die von einer Reihe von Autoren (35, 57, 150, 156) mit ganz verschiedenen Meßtechniken für die Kinetik der Dissoziation und Rekombination erzielt wurden, haben immer wieder die Richtigkeit dieser Konzeption bestätigt und die von *Eigen* erkannte entscheidende Bedeutung eines zum Protonentransfer geeigneten Wasserstoffbrückensystemes über den kritischen Abstand a zwischen hydratisiertem Proton und Säureanion für den Mechanismus der Rekombination und Dissoziation bewiesen. Diese Feststellung gilt auch für unsere Ergebnisse. Die Umwandlung des bei der Rekombination mit der Geschwindigkeitskonstante k'_D entstehenden „latenten Ionenpaares“ in die eigentliche Säuremolekel HA vollzieht sich mit der viel größeren Geschwindigkeitskonstante k'_u ³¹.

³¹ Diese Transformation wird aus einer Folge von Teilschritten mit für verschiedene Säuren unterschiedlicher Geschwindigkeit bestehen. Alle Schritte entziehen sich jedoch einer Messung, da sie schneller als die diffusionskontrollierte Begegnung von H^+ und A^- verlaufen. Möglicherweise vermittelt der Ausbau einer in (22, 68) dargelegten Arbeitstechnik den Zugang zu den Geschwindigkeitskonstanten dieser schnelleren Teilschritte.

Bei der Dissoziation wird die Reaktionsfolge (IV) in umgekehrter Richtung durchlaufen. Wenn auch hier die Lösung der kovalenten Bindung zwischen abdissozierendem Wasserstoff und dem O-Atom der Carboxylgruppe von entscheidendem Einfluß auf die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante ist, spielt doch auch für die Dissoziation die Ankopplung eines zum Protonentransfer geeigneten intermolekularen Wasserstoffbrückensystemes eine wichtige Rolle, was sich auch in deutlichen Abweichungen vom Normalverhalten bei Störung dieser Ankopplung äußert.

Zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilschritte in (IV) und den bestimmaren Bruttogeschwindigkeitskonstanten k_d und k_r bestehen folgende Zusammenhänge (114, 119, 120, 122):

$$k_d = \frac{k_D \cdot k_u}{k_D + k'_u} \quad (39) \quad \text{und} \quad k_r = \frac{k'_D \cdot k'_u}{k_D + k'_u} \quad (40)$$

Mit $k_D \ll k'_u$ folgt:

$$k_d = k_D \cdot \frac{k_u}{k'_u} \quad (41) \quad \text{und} \quad k_r = k'_D \quad (42)$$

k'_D bzw. k_D lassen sich bei der Ionenstärke $I \approx 0$ gemäß Ansätzen von Debye (46) bzw. Eigen (58) berechnen. Für k'_D und folglich nach Gl. (42) für k_r ergibt sich:

$$k_r = \gamma 4\pi N_L \cdot 10^{-3} a (D_{H^+} + D_{A^-}) \cdot P, \quad (43)$$

wobei der Faktor P die Coulomb'sche Wechselwirkung bei der Begegnung entgegengesetzt geladener Partikel berücksichtigt.

$$P = \frac{z_{H^+} z_{A^-} e_0^2}{\epsilon \cdot \kappa T a} \cdot \frac{1}{\left(\exp \frac{z_{H^+} z_{A^-} e_0^2}{\epsilon \cdot \kappa \cdot T a} \right) - 1} \quad (44)$$

Die noch nicht erläuterten Symbole haben folgende Bedeutung:

z_{H^+} , z_{A^-} Ladung der beteiligten Ionen (mit Vorzeichen einzusetzen); $e_0 = 4,8 \cdot 10^{-10}$ el. st. E.; $\kappa = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erg · grad⁻¹ (Boltzmann-Konstante); ϵ Dielektrizitätskonstante, hierfür kann, da sich der Abstand a über mehrere Wassermolekeln erstreckt, der makroskopische Wert eingesetzt werden, der sich für $I \approx 0$ zu $\epsilon = 80$ ergibt. γ ist ein vorwiegend sterisch bedingter Ausbeutefaktor, der für Carbonsäuren etwa 0,6 beträgt (149).

Bei $I \approx 0$ ergibt sich beispielsweise für die Rekombination von H^+ und A^- für die Diffusionskoeffizientensumme $(D_{H^+} + D_{A^-}) \approx 9,2 \cdot 10^{-5}$ cm² sec⁻¹. Wegen $D_{H^+} \gg D_{A^-}$ gilt dieser Betrag generell für Carbonsäuren

im wäßrigen Milieu bei $I \approx 0$. Für $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$ resultiert $P = 1,56$, wenn man $a = 7,5 \text{ \AA}$ setzt. Man berechnet dann für k_r aus Gl. (43):

$$k_r = 4,86 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Dieser Betrag steht in voller Übereinstimmung mit dem bei $I \approx 0$ aus Relaxationszeitmessungen bei verschiedenen Säuren mit Normalverhalten erhaltenen k_r -Betrag, wenn man für den kritischen Abstand $a = 7,5 \text{ \AA}$ einsetzt (59, 61, 64, 149). Ein solcher Abstandsbetrag entspricht etwa drei Wasserstoffbrücken, und man kann daraus folgern, daß bei der Ionenstärke $I \approx 0$ im Mittel drei Wassermolekeln am intermolekularen Wasserstoffbrückensystem des „latenten Ionenpaares“ beteiligt sind, wovon zwei Wasserdipole den primären Hydrathüllen von H^+ bzw. A^- angehören.

b) Salzeffekte auf die Kinetik der Rekombination und Dissoziation

In Lösungen höherer Ionenstärke (z.B. 1 m LiCl) verliert Gl. (44) wegen der abschirmenden Wirkung der Ionenwolken um H^+ und A^- ihre Gültigkeit (64). Außerdem verringert sich der Betrag von $(D_{\text{H}^+} + D_{\text{A}^-})$. Ausschlaggebend ist auch hier wieder, wegen $D_{\text{H}^+} \gg D_{\text{A}^-}$, die Verminderung von D_{H^+} , die in 1 m LiCl nach neuesten Messungen (77) etwa 34 % des bei $I \approx 0$ gültigen Betrages ausmacht. Man sollte also in 1 m LiCl unter der Annahme $P \approx 1$ wegen der starken Abschirmung und in Anbetracht der Verminderung von $(D_{\text{H}^+} + D_{\text{A}^-})$ bei Normalverhalten eine entspr. Verringerung von k_r auf

$$(k_r)_{I=1,0} \approx \frac{0,66}{1,56} (k_r)_{I=0} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

erwarten.

Tatsächlich ergeben unsere Messungen in 1 m Li-Halogenid jedoch bei Normalverhalten für k_r den Durchschnittsbetrag:

$$(k_r)_{I=1,0} \quad 3,7 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

(vgl. Tab. 2 und Abb. 18b).

Hieraus folgt, daß sich in 1 m Li-Halogenid der Durchschnittsbetrag des kritischen Abstandes auf $a = 13,5 \text{ \AA}$ vergrößern muß. Das entspricht etwa 5 Wasserstoffbrückenlängen und mithin der durchschnittlichen Beteiligung von 5 Wassermolekeln am intermolekularen Wasserstoffbrückensystem im intermediären Zustand des „latenten Ionenpaares“ (122).

Es liegt der Schluß nahe, daß für die Vergrößerung von a in Medien höherer Ionenstärke die Beteiligung von Wasserdipolen der primären Hydrathüllen der den Ionenwolken um H^+ und A^- angehörenden Leitsalzionen verantwortlich ist (122). Vor allem die Hydratwassermoleküle um kleine Ionen unterliegen wegen der hohen Ladungsdichte einer stark polarisierenden Wirkung und neigen daher verstärkt zur Beteiligung an Wasserstoffbrückensystemen, wie aus IR-spektroskopischen Daten hervorgeht (1, 2). Die Vergrößerung von a und die resultierende kompensierende Tendenz für die k_r vermindernenden Effekte der Abschirmung durch die Ionenwolken und der Verringerung von $(D_{H^+} + D_{A^-})$ wird also auch von der Natur der Salzionen abhängen. Auf die Beteiligung der primären Hydratwassermolekeln der Ionen von zugesetzten inerten Salzen führt man auch die Aziditätssteigerung von Lösungen starker Säuren zurück, die sich in einer exponentiellen Abhängigkeit des individuellen Aktivitätskoeffizienten f_{H^+} von der Salzkonzentration äußert, während f_{A^-} praktisch unbeeinflusst bleibt (138–140).

Die durch die Ionen des zugesetzten inerten Leitsalzes entfalteten Wirkungen greifen natürlich auch in den Dissoziationsvorgang ein und führen hier zu einer Vergrößerung von k_d (114, 119). Es dürfte sich hierbei um dem durch ein äußeres Feld hervorgerufenen Dissoziationsfeldeffekt analoge Wirkungen des Ionenfeldes auf die in einem ionenpaarartigen Übergangszustand der Dissoziation befindliche Säuremolekel handeln (122).

Es zeichnet sich übrigens auf kinetischer Basis eine Deutung (122) für den seit langem bekannten (87b) Verlauf der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_c von \sqrt{I} ab. Für die Gleichgewichtskonstante bei der Ionenstärke I gilt:

$$(K_c)_I = \frac{(k_d)_I}{(k_r)_I} = \frac{(k_d)_{I=0}}{(k_r)_{I=0}} \cdot \frac{f_{HA}}{f_{H^+} \cdot f_{A^-}} \quad (45)$$

Offenbar wächst bei höheren Ionenstärken ($I \geq 1$) von den individuellen Aktivitätskoeffizienten f_{H^+} steiler als f_{HA} , während f_{A^-} nahezu unbeeinflusst bleibt.

Die Aufklärung der Salzeffekte auf die Kinetik von Protonentransfervorgängen steht noch in den ersten Anfängen und verlangt noch wesentlich mehr experimentelle Daten. Die Wichtigkeit solcher Untersuchungen wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, daß in vielen biologischen Medien (Blut, Serum, intrazelluläre Flüssigkeiten von Nerven-, Muskel- und Pflanzenzellen) wie auch im Meerwasser Protonentransferprozesse bei mit Alkali- und Erdalkalisalzen eingestellten Ionenstärken $I \geq 0,1$ ablaufen.

Meßtechnisch ergänzen sich hier von *Eigen* entwickelte Relaxationstechniken und voltammetrische Verfahren mit entsprechend hohem

kinetischem Auflösungsvermögen besonders gut (112). Während wegen der Relaxation der Ionenwolke der optimale Meßbereich der Relaxationszeitmethoden bei $I \approx 0$ liegt (64), erfordert der voltammetrische Weg zur Gewährleistung hinreichend kleiner Elektrolytwiderstände immer höhere Ionenstärken ($I \geq 0,1$).

c) Zusammenhänge zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und Struktur und Konstitution der Carbonsäuren

Der in Abb. 18a) wiedergegebene $k_d - K_c$ -Zusammenhang entspricht einer Linearbeziehung zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Dissoziation ΔG_d^\ddagger und der freien Dissoziationsenthalpie ΔG und spiegelt die Relationen zwischen der Säurestruktur und den kinetischen Parametern wider. Auf diese Aspekte wurde an anderer Stelle (114, 122) näher eingegangen. Wir wollen uns mit der Feststellung begnügen, daß die Sequenz der k_d -Werte generell den Auswirkungen der konstitutionell bedingten induktiven und mesomeren Effekte entspricht und etwas näher die Fälle betrachten, bei denen Abweichungen vom Normalverhalten auftreten.

Bisher haben sich *Abweichungen vom Normalverhalten* bei zwei Typen von Säuren ergeben. In beiden Fällen sind für die Abweichungen *Hemmungen* bei der Ausbildung eines zum *Protonentransfer* geeigneten *intermolekularen Wasserstoffbrückensystemes* verantwortlich (120, 122).

Der eine Typ umfaßt Säuren mit OH-Substituenten in α - bzw. ortho-Position zur Carboxylgruppe (vgl. Tab. 2 und Abb. 18). Hier bestehen Tendenzen zur Ausbildung *intramolekularer H-Brücken*, die wegen der negativen Überschlußladung im Säureanion besonders ausgeprägt sind. Eine wichtige Rolle spielt weiterhin die individuelle Struktur³² für die Stärke der intramolekularen H-Brücke zwischen OH-Gruppe und COO-Gruppe. So bildet sich beim Salizylatanion ein planer 6-Ring von relativ hoher Stabilität, während sich bei den Anionen der aliphatischen α -Hydroxycarbonsäuren nur ein schwächerer 5-Ring ausbilden kann.

Die Ausbildung intramolekularer H-Brücken führt zu einer Behinderung der Rekombination, da bei geschlossener H-Brücke an der Carboxylatgruppe des Anions die Ankopplungsposition für das *intermolekulare H-Brückensystem*, über welches der Transfer des im kritischen Abstand a auftauchenden Protons erfolgen sollte, blockiert wird. Es sind daher nur

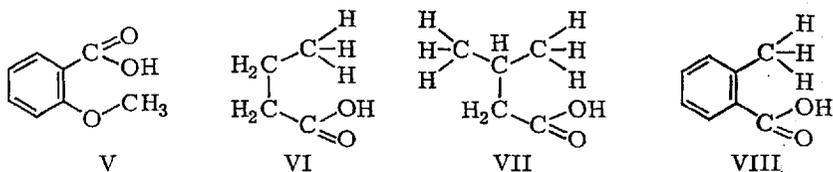
³² Das normale Verhalten der Mandelsäure wird auf die Bevorzugung einer Struktur, die eine Ausbildung intramolekularer H-Brücken nicht zuläßt, zurückgeführt (114, 119).

die Anionen A⁻ zur Rekombination befähigt, bei denen die intramolekulare H-Brücke gerade geöffnet ist³³.

Die Richtigkeit der Interpretation der Rekombinationshemmung wird durch die Ergebnisse für o-Methoxybenzoesäure eindeutig experimentell bestätigt. Durch Methylierung der phenolischen OH-Gruppe entfällt hier die Möglichkeit zur Ausbildung intramolekularer H-Brücken, und die Abweichung vom Normalverhalten wird weitgehend aufgehoben. Der noch verbleibende Effekt ist dem weiter unten erörterten Alkylgruppeneinfluß zuzuschreiben.

Für die Dissoziation läßt die Ausbildung intramolekularer H-Brücken eher eine gewisse Förderung erwarten. Die Ankopplung eines intermolekularen H-Brückensystemes an den abdissoziierenden Wasserstoff der Carboxylgruppe wird nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern wegen der Fixierung dieses Wasserstoffes an einem bestimmten O-Atom der COOH-Gruppe wird auch der Ordnungsgrad der Säuremolekel erhöht und wegen der hiermit verbundenen Entropieabnahme ihre Stabilität vermindert (120).

Dem zweiten Typ, bei dem Abweichungen vom Normalverhalten beobachtet wurden, gehören vornehmlich Säuren an, die in γ - bzw. o-Position zur Carboxylgruppe sperrige Alkylgruppen tragen. Schwache Effekte sind auch bei Alkylierung von o-OH-Gruppen zu erwarten, wie aus dem Verhalten der o-Methoxybenzoesäure (V) hervorgeht.



Bei Säuren, welche Abweichungen vom Normalverhalten auf Grund des Alkylgruppeneffektes zeigen, werden sowohl Dissoziation als auch Rekombination gehemmt. Betrachtungen am räumlichen Modell ergaben die Möglichkeit zur Bildung einer energieärmeren kugelförmigen und damit im zeitlichen Mittel bevorzugten Struktur. Hierdurch kommen bei n-Buttersäure (VI) und der ihr in der Kettenlänge äquivalenten iso-Valeriansäure (VII) CH₃-Gruppen in die Nähe der Carboxylgruppen, wobei sich die Chance hierfür bei der iso-Valeriansäure verdoppelt und folglich auch der hemmende Effekt beträchtlich verstärkt (vgl. Tab. 2 und Abb. 18).

³³ Aus dem Vergleich des verminderten k_r -Wertes mit seinem Betrag bei Normalverhalten ergeben sich Aussagen über die ungefähre Größe der Stabilitätskonstante der intramolekularen H-Brücke (114), worauf gleichzeitig mit uns unabhängig auch *Eigen* und *Kruse* (62) hinwiesen.

Bei der *o*-Tolylsäure (VIII) sollte infolge der starren Anordnung der Liganden das Molekül eindeutig in der Kugelstruktur fixiert sein und damit der ausgeprägteste Effekt beobachtet werden. Wegen der sp^2 -Hybridisierung des Benzolkernes und der hieraus resultierenden trigonalen Anordnung der Liganden mit einem Bindungswinkel von 120° kann sich aber hier die CH_3 -Gruppe der Carboxylgruppe nicht so stark nähern wie bei *n*-Buttersäure und *iso*-Valeriansäure. Die fixierte Kugelstruktur bedingt daher zwar bei der *o*-Tolylsäure eine stärkere Hemmung der Protonentransfervorgänge als bei der für die Hemmung eine räumlich günstigere, im zeitlichen Mittel aber weniger häufige Kugelstruktur besitzenden *n*-Buttersäure. Jedoch überwiegt die Stärke der Hemmung bei der *iso*-Valeriansäure infolge der Verdopplung der Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung der räumlich günstigeren Kugelstruktur³⁴.

Ein solcher Alkylgruppeneffekt wurde bereits auf Grund der Gleichgewichtskonstanten vermutet (21, 36, 56, 65, 79), jedoch stand der kinetische Beweis bisher aus. Manche Autoren (36, 56) postulierten sogar eine schwache intramolekulare H-Brücke zwischen Carboxylatgruppe und der in ihre Nähe gelangten Alkylgruppe. Neuere NMR-Messungen (99) schließen diese Hypothese aus.

Wir sind hingegen der Ansicht (114, 120, 122), daß die *Alkylgruppen* in der Nachbarschaft der Carboxylgruppe eine Wasserstruktur begünstigen, die eine zur Ausbildung eines zum Protonentransfer geeigneten intermolekularen H-Brückensystemes erforderliche *Strukturänderung des Wassers* in der unmittelbaren Nachbarschaft der Carboxylgruppe erschwert und auf diese Weise die Protonentransferkinetik *hemmt*. Diese Deutung steht in vollem Einklang mit den heutigen Vorstellungen (90) über die Einwirkung hydrophober Molekeln oder Molekelbestandteile auf die Struktur des sie umgebenden Wassers, gleichgültig ob man das „Eisberg“-Modell von *Frank* und *Evans* (69) oder die jüngst von *Wicke* (152) geprägte Vorstellung der „Hydratation 2. Art“ zugrunde legt.

d) Verhalten der thermodynamischen Parameter

Die Messungen erfolgten in einem in dieser Hinsicht interessanten Temperaturbereich. Für die studierten und viele andere Carbonsäuren durchläuft $-\lg K_e$ im Bereich um 20°C ein flaches Maximum (65, 81c) (vgl. Abb. 19)³⁵. Bei Ionenstärken $I \approx 1,0$ ist die exakte Temperatur des

³⁴ Ein Alkylgruppeneffekt macht sich ebenfalls bei dem von *Albery* und *Bell* (4) mit der rotierenden Pt-Scheibenelektrode ermittelten k_d - und k_r -Wert der Trimethylelessigsäure bemerkbar, wie auf Grund ihrer Konstitution auch zu erwarten war.

³⁵ Eine analoge Temperaturabhängigkeit konnten wir jüngst für die Instabilitätskonstante von UO_2 -Komplexen nachweisen (123). Auch bei einer Reihe anderer Komplexverbindungen ergibt sich aus Literaturdaten (141) ein solches Verhalten.

Maximums leicht modifiziert (87 b), doch befinden sich unsere Messungen noch im Maximumbereich³⁶.

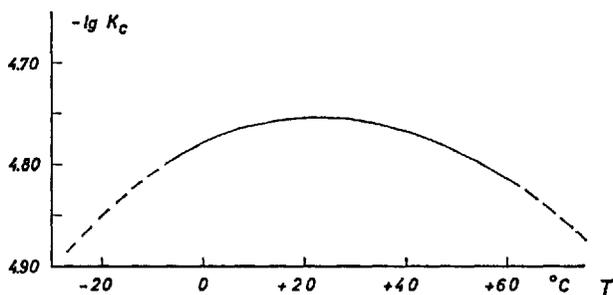


Abb. 19. Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Gleichgewichtskonstante für Essigsäure bei $I = 0$. Nach Zitat (87 c).

Im Bereich des Maximums von $-\lg K_c$ gilt für die Enthalpie $\Delta H \approx 0$. Damit reduziert sich die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zu (46) $\Delta G \approx -T\Delta S$ und K_c ist folglich im Temperaturgebiet seines Maximums im wesentlichen *entropiebedingt* (119, 120, 122).

Für alle Carbonsäuren mit *Normalverhalten* sind weiterhin k_r und folglich die freie Aktivierungsenthalpie der Rekombination ΔG_r^\ddagger bei gegebener Temperatur konstant, abgesehen von kleinen, unbedeutenden individuellen Unterschieden (149) im sterischen Faktor γ und D_{A-} . Da ein diffusionskontrollierter k_r -Wert von D_{H+} dominiert wird (vgl. Gl. (43)) und für jede Säure den gleichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beschreibt, ist zu folgern, daß auch die Aktivierungsenthalpie ΔH_r^\ddagger und Aktivierungsentropie ΔS_r^\ddagger der Rekombination bei Normalverhalten einen einheitlichen Betrag haben.

Da weiterhin bei $\Delta H \approx 0$ für die Aktivierungsenthalpien von Dissoziation und Rekombination $\Delta H_d^\ddagger \approx \Delta H_r^\ddagger$ folgt, erhält man bei Einsetzen von Gl. (47) bis (49) in Gl. (24) den durch Gl. (50) wiedergegebenen Zusammenhang.

$$k_d = \frac{\kappa T}{h} \exp \frac{\Delta S_d^\ddagger}{R} \exp - \frac{\Delta H_d^\ddagger}{RT} \quad (47)$$

$$k_r = \frac{\kappa T}{h} \exp \frac{\Delta S_r^\ddagger}{R} \exp - \frac{\Delta H_r^\ddagger}{RT} \quad (48)$$

³⁶ Bei n-Buttersäure und iso-Valeriansäure wurden bewußt niedrigere Meßtemperaturen gewählt, um alle Säuren unter weitgehend übereinstimmenden thermodynamischen Verhältnissen zu studieren. Die durch die Temperatursenkung verursachte Verminderung von k_r (<15 % bei Übergang von 20 auf 10 °C) bleibt unbedeutend für die nachstehenden Überlegungen.

$$K_c = \exp \frac{\Delta S}{R} \exp - \frac{\Delta H}{RT} \quad (49)$$

Mit (24) $k_a/k_r = K_c$ folgt:

$$\Delta S_a^\ddagger = \Delta S_r^\ddagger + \Delta S \quad (50)$$

κ Boltzmannkonstante, h Plancksches Wirkungsquantum.

Der in Abb. 18a) wiedergegebene lineare $k_a - K_c$ -Zusammenhang, der generell eine lineare freie Enthalpiebeziehung ($\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_r^\ddagger + \Delta G$) darstellt, reduziert sich also im Temperaturbereich des Maximums von $-\lg K_c$ für Carbonsäuren mit Normalverhalten zu einer *linearen Entropiebeziehung*.

Diese Befund unterstreicht die entscheidende Bedeutung der von *Struktur* und *Konstitution* der Carbonsäuren abhängigen *Orientierung* und *Zahl der Solvensmoleküle* in der Solvathülle im Übergangszustand bzw. Ausgangs- und Endzustand für den Ablauf der Dissoziation. Die zur Heterolyse der OH-Bindung an der Carboxylgruppe aufzuwendende Energie hängt zwar sicherlich auch stark von Konstitution und Struktur der Säure ab. Sie wird jedoch größtenteils durch die gewonnene Solvatationsenergie der entstehenden H^+ - und A^- -Ionen aufgebracht.

Die generelle Reihung der Säuren in der $k_a - K_c$ -Auftragung in Abb. 18a) fügt sich gut in dieses Bild ein. Die stärker hydrophilen und folglich bereits im Ausgangszustand HA stärker hydratisierten Säuren dissoziieren schneller als solche mit stark hydrophoben Molekülresten, wie etwa die Fettsäuren. Bei den ersteren ist die mit dem Um- und Ausbau der Solvathülle im Übergangszustand und im noch verstärkten Ausmaß die bei den entstehenden hydratisierten H^+ - und A^- -Ionen erfolgende Ordnungszunahme und damit Entropieabnahme geringer als bei hydrophoberen Säuren. Generell dissoziieren also Säuren um so rascher, desto geringer bereits die Entropie des Systems Säuremolekel HA plus umgebende Solvathülle ist. Es erscheint bemerkenswert, daß für viele Carbonsäuren die Dissoziationsrate und Säurestärke gerade in dem Temperaturgebiet entropiekontrolliert sind, welches für viele biologische Systeme optimal ist. Wäre hingegen vorwiegend ΔH im betrachteten Temperaturbereich für die Säurestärke maßgebend und ΔS eine weitgehend von der jeweiligen Säurenatur unabhängige Größe, so hätte sich für alle k_a - und K_c -Werte mit nur geringer Streuung der gleiche Betrag ergeben müssen. Als weitere Schlußfolgerung ergibt sich, daß außerhalb des Temperaturbereiches für den $\Delta H \approx 0$ gilt, eine parallele Abhängigkeit für ΔH_a^\ddagger und ΔH sowie für ΔS_a^\ddagger und ΔS von der Konstitution und Struktur der Carbonsäuren bei Normalverhalten zu erwarten ist, solange man experimentell eine lineare Beziehung zwischen k_a und K_c und folglich ΔG_a^\ddagger und ΔG erhält. Hiermit ist zu rechnen, solange k_r eine ausschließlich diffusionskontrollierte und damit nahezu strukturunabhängige Größe bleibt.

10. Kinetik der angekoppelten Elektrodenreaktion der Wasserstoffentwicklung

In Anbetracht der engen Zusammenhänge meßtechnischer wie grundsätzlicher Natur sollen noch einige Anmerkungen über die Kinetik des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes der H^+ -Entladung an der Quecksilberelektrode angeschlossen werden, obwohl es sich hier um einen echten *heterogenen* Prozeß in der Phasengrenze Elektrode/Lösung handelt. Eine ausführliche Darlegung bleibt anderen Publikationen vorbehalten (13, 117b, 117c, 122, 125, 126).

Mit hochentwickelten polarographischen Techniken, insbes. der HLFER-Methode, konnten wir die Wasserstoffabscheidung bis zu sehr negativen Elektrodenpotentialen von etwa $-2,25$ Volt (SKE) studieren. Es resultierte ein linearer Tafel-Zusammenhang (vgl. Abb. 20) mit einer Neigung $b = 107 \pm 10$ mV. Er schließt sich damit befriedigend an bereits mit konventionelleren Verfahren von geringerem kinetischen Erfassungs-

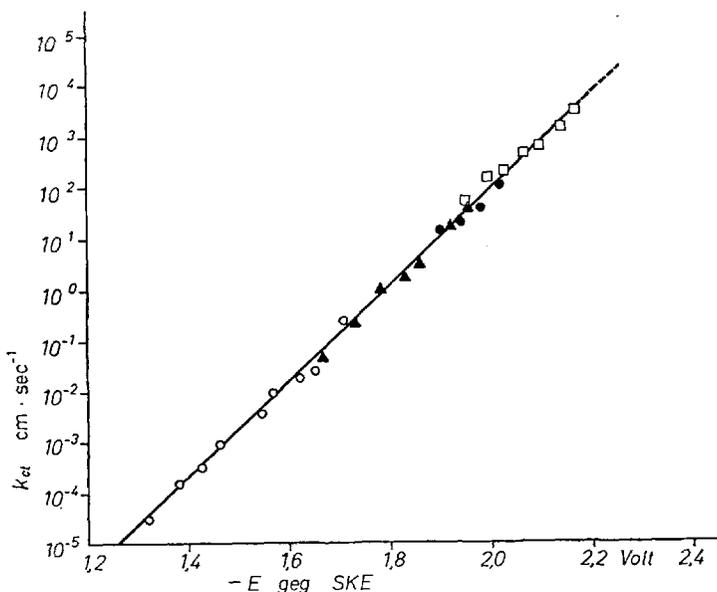


Abb. 20. Mit verschiedenen polarographischen Techniken ermittelter Tafel-Zusammenhang für die Wasserstoffabscheidung am Quecksilber im Bereich hoher Durchtrittsraten. Auftragung des Logarithmus der Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante k_{cat} gegen das Elektrodenpotential E (vgl. auch Gl. (22), Kap. 3c)). $b = 107$ mV; $\alpha = 0,54$;

- Normale Pulse-Polarographie; ▲ HLFER, $t_1 = 10,6$ μ sec;
- HLFER, $t_1 \leq 1$ μ sec; $2,5 \cdot 10^{-4}$ m HCl, 1 m LiCl, $T = 20^\circ C$.
- HLFER, $t_1 \leq 1$ μ sec; $1 \cdot 10^{-3}$ m CH_3COOH , $1,19 \cdot 10^{-2}$ m CH_3COOLi , 1 m LiCl, $T = 20^\circ C$.

vermögen bei positiveren Elektrodenpotentialen und folglich wesentlich niedrigeren Durchtrittsgeschwindigkeitskonstanten k_{ct} erhaltene Resultate (145a) an. Insgesamt konnte mit der HLFR-Technik der kinetische Erfassungsbereich für diesen Elektrodenvorgang um 5 Zehnerpotenzen erweitert werden. Bei HCl als Protonenquelle waren bei $t_1 = 1 \mu\text{sec}$ k_{ct} -Beträge bis etwa $100 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ bestimmbar, während mit schwachen Säuren als Protonendonator wegen des flacheren Anstieges der Polarogramme in den Grenzstrombereich direkt k_{ct} -Werte von $5000 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ noch bestimmbar wurden und durch Extrapolation bis zu den Potentialen des Grenzstrombereiches sogar indirekt $k_{ct} = 3 \cdot 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$ erreichbar war. Diese Geschwindigkeitskonstanten liegen weit über dem Erfassungsbereich sämtlicher anderen voltammetrischen Techniken und stellen die höchsten bisher in der Elektrodenkinetik ermittelten Beträge dar. Generell kann man feststellen, daß die Wasserstoffabscheidung am Quecksilber heute den Elektrodenprozeß darstellt, für dessen kinetisches Verhalten über den weitaus ausgedehntesten Potentialbereich experimentelle Daten vorliegen.

Die k_{ct} -Beträge wurden aus den im ansteigenden Teil der Polarogramme gemessenen Strömen erhalten. Die Auswertung gestaltet sich analog wie beim Studium vorgelagerter homogener chemischer Schritte. Bei Verwendung vollständig dissoziierter Säuren wie HCl liegt keine kinetische Hemmung außer dem geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Durchtrittsreaktion vor, so daß $k_{\Sigma} = k_{ct}$ gilt und k_{ct} direkt aus λ mit Gl. (14) folgt, wenn man für den Diffusionskoeffizienten D_{H^+} einsetzt. Bei Einsatz schwacher Säuren setzt sich hingegen die gesamte kinetische Hemmung aus den Anteilen des Durchtrittes und der vorgelagerten chemischen Reaktion zusammen. Für den Diffusionskoeffizienten ist D_{HAeff} in Gl. (14) einzusetzen, und man erhält zunächst k_{Σ} , welches nun durch Gl. (18) gegeben ist. k_{ch}^* ist jedoch aus der Auswertung des Grenzstromes zugänglich, so daß mit Gl. (18), (19), (21) und (23) auch k_{ct} folgt. Man kann also aus einem Polarogramm die gesamte bei der jeweils eingestellten Meßzeit t_1 zugängliche kinetische Information über den vorgelagerten homogenen Protonentransferprozeß und die angekoppelte Durchtrittsreaktion entnehmen.

Aus dem erhaltenen Tafel-Zusammenhang (vgl. Abb. 20) ergeben sich bezüglich der Elektrodenreaktion der Wasserstoffabscheidung am Quecksilber wichtige Schlußfolgerungen:

1. Es herrscht über den gesamten meßtechnisch zugänglichen Bereich des Elektrodenpotentialen ein *einheitlicher Durchtrittsmechanismus*, gleichgültig ob starke oder schwache Säuren als Protonenquelle fungieren. Bei dem Durchtrittsmechanismus muß es sich um den Volmer-Heyrovský-Mechanismus mit im gesamten Potentialbereich *geschwindigkeitsbestimmendem Volmer-Schritt* ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}$) handeln.
2. Der *Durchtrittsfaktor* α beträgt ungefähr 0,5 und besitzt keine nennenswerte Potentialabhängigkeit. Das steht im Einklang mit einer hohen

und schmalen Aktivierungsschwelle für den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Durchtrittsreaktion (38, 40).

3. Das *Ausbleiben* eines *Abbiegens* des *Tafel-Zusammenhanges* im Gebiet sehr hoher Durchtrittsraten zeigt einmal an, daß der Tafel-Schritt ($H + H \rightarrow H_2$) am Quecksilber keine nennenswerte Rolle spielt (71, 157), so daß man folgern kann, daß für die Vollendung der Wasserstoffabscheidung nur der Heyrovský-Schritt ($H^+ + H + e^- \rightarrow H_2$) in Frage kommt. Außerdem ergibt sich aus der Beibehaltung der Linearität des Tafel-Zusammenhanges bis zu den negativsten Elektrodenpotentialen, daß das Proton direkt in die Ausgangsposition für den Elektronentransfer gelangt, ohne daß eine vorherige partielle Dehydratisierung erforderlich ist. Ein solcher rascher Dehydratisierungsschritt konnte von uns bei Meßzeiten t_1 im μsec -Bereich mit der HLFER-Technik für eine Reihe von Metallionenreduktionen erfaßt werden (11, 13). Bei der Entladung von Ni^{2+} -Ionen verläuft er, infolge Kristallfeldstabilisierung des Aquokomplexes, so langsam, daß er von *Dandoy* und *Gierst* (44) bereits mit der klassischen Gleichspannungspolarographie erfaßt werden konnte.

Bei der H^+ -Ionenreduktion besteht eine analoge Situation wie bei der homogenen Rekombination von H^+ mit A^- zu einem Säuremolekül HA . Die an der Oberfläche mit einer monomolekularen Wasserschicht (29) bedeckte negativ geladene Elektrode ist das Analogon eines hydratisierten Säureanions A^- (13, 117c, 122). Hat sich ein hydratisiertes H^+ -Ion der Elektrodenoberfläche auf den kritischen Abstand a einiger H-Brückensystem genähert, so kann es über das unter Einschluß eines Oberflächenwasserdipoles und einiger Wassermolekeln des Lösungsmittels entstandene intermolekulare H-Brückensystem direkt in die Ausgangsposition für die Elektronenaufnahme „springen“ (vgl. Abb. 21) (vgl. auch (43, 134)). Es bildet sich ein „Oberflächen- H_3O^+ -Ion“, womit das Proton in eine Entfernung von etwa 0,3 bis 0,5 Å von der Elektrodenoberfläche gelangt. Die Aktivierungsschwelle des im Elektronentransfer bestehenden geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsschrittes besitzt also eine geringe Dicke. *Dehydratationsvorgänge* sind bei diesem Mechanismus *überflüssig*. Daher kommt in Anbetracht des Betrages für die Steigung b der Tafel-Geraden eine verschiedentlich diskutierte (39, 40) nennenswerte Beteiligung von *Tunnelvorgängen* des *Protons* am geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsschritt *nicht* in Betracht (41, 43, 117b, 117c, 121, 122, 125, 126, 134). Eher ist mit einem Tunneleffekt des auf das Proton übergehenden Elektrons (72) zu rechnen.

4. Der Protonentransfer zur Elektrode erfordert zur Ausbildung geeigneter H-Brückensysteme eine entspr. *Orientierung* der *Wassermolekeln* durch *Rotation*. Aus der von uns bis zu k_{ct} -Betragen von $3 \cdot 10^4 \text{ cm sec}^{-1}$ sichergestellten Linearität der Tafel-Beziehung folgt, daß die Zeitkon-

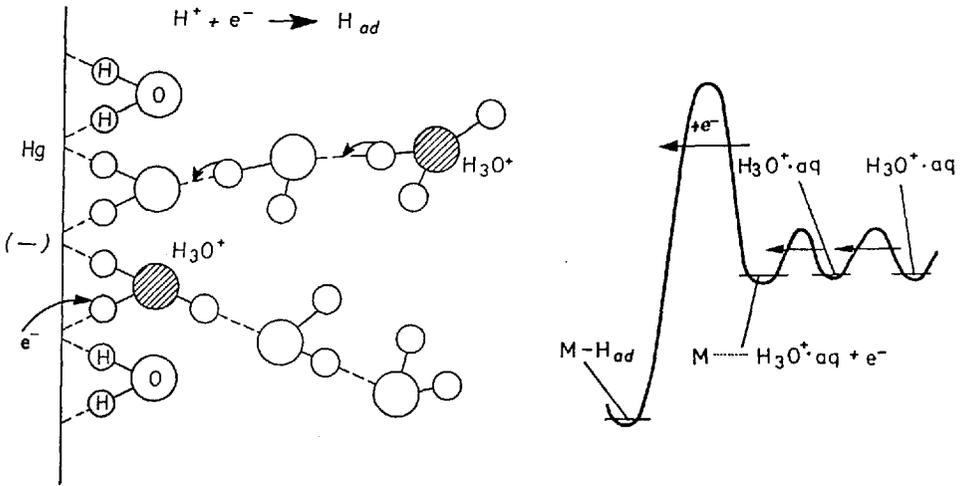


Abb. 21. Schema des geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsschrittes und unmittelbar angekoppelter Protonentransferschritte sowie der zugehörigen Aktivierungsschwellen. Nach (122).

stante dieser Rotationen höchstens etwa 10^{-13} sec beträgt. Das sind etwa 2 Größenordnungen weniger als die sich zu etwa 10^{-11} sec ergebende Zeitkonstante der dielektrischen Relaxation (45, 97). Dieser Befund steht in Einklang mit der Vorstellung (28), daß *im Feld* des H^+ -Ions die Rotation benachbarter H_2O -Molekeln so beschleunigt wird, daß die Zeitkonstante auf etwa 10^{-13} sec abnimmt (117b, 121, 122, 125, 126).

Schlußbemerkungen

Die HLFMR-Methode hat sich sowohl zur Untersuchung sehr schneller homogener chemischer Reaktionen als auch zum Studium sehr rascher Elektrodenvorgänge als sehr leistungsfähige Technik erwiesen und in beiden Bereichen dem voltammetrischen Weg ganz neue Anwendungsgebiete erschlossen. Wir sind zuversichtlich, daß die HLFMR-Technik auch in Zukunft ein leistungsfähiges Werkzeug zur Lösung des Rätsels bilden wird, welches man mit dem Begriff „Elektrodenprozeß“ umschreibt, und in geeigneten Fällen auch zur Erfassung der Kinetik sehr rascher homogener chemischer Reaktionen einen attraktiven meßtechnischen Weg bieten wird.

Ein Teil der hier erwähnten Messungen wurde 1962/63 vom Verfasser während seiner Abordnung zum Britischen Atomforschungszentrum, A.E.R.E. Harwell, durchgeführt. Dr. G. C. Barker sei für die Genehmigung zur Anwendung der HLFER-Technik auf die Kinetik der Protonentransferprozesse, seine zahlreichen Ratschläge und vielen anregenden Diskussionen zur Anwendung der Methode und Auswertung der Messungen besonders gedankt. Die übrigen Arbeiten wurden im Laboratorium des Verfassers bei der KFA, Jülich, durchgeführt. Hier gilt mein Dank meinen Mitarbeitern Dr. G. Wolff und Dr. H. W. Dürbeck sowie für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der Jülicher HLFER-Apparatur und die angebrachten elektronischen Verbesserungen Dipl.-Ing. W. A. Brocke vom Zentrallabor für Elektronik der KFA.

Literatur

1. Ackermann, Th.: Disc. Faraday Soc. 24, 180 (1957).
2. — Z. physik. Chem. NF 27, 253 (1961).
3. Agarwal, H., u. K. S. G. Doss: J. Sci. Ind. Res. [New Delhi] 96, 280 (1950); Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 34, 263 (1951); 35, 45 (1952).
4. Albery, W. J., u. R. P. Bell: J. chem. Soc. [London] 1963, 169.
5. — Trans. Faraday Soc. 61, 2063 (1965).
6. — Disc. Faraday Soc. 39, 159, 162 (1965).
7. — Privatmittlg.
8. Barker, G. C., u. A. W. Gardner: AERE-Report C/R 2297, Harwell 1958; Z. anal. Chem. 173, 73 (1960).
9. — Trans. Sympos. Electrode Processes, Philadelphia 1959, S. 325. Ed. E. Yeager. New York: J. Wiley 1961.
10. —, H. W. Nürnberg u. B. J. Bowles: 13th CITCE-Meeting, Rome 1962. Electrochim. Acta, in Vorbereitung.
11. —, u. A. W. Gardner: 13th CITCE-Meeting, Rome 1962. Electrochim. Acta, in Vorbereitung.
12. — 14th CITCE-Meeting Moscow 1963. Electrochim. Acta, in Vorbereitung.
13. —, H. W. Nürnberg u. J. A. Bolzan: 14th CITCE Meeting Moscow 1963. Ber. Kernforschungsanlage Jülich Jül-137-CA (1963); Electrochim. Acta, in Vorbereitung.
14. — — Naturwissenschaften 51, 191 (1964).
15. —, u. J. A. Bolzan: Z. anal. Chem. 216, 215 (1966).
16. — Polarography 1964. Proc. 3rd Internat. Congr. Polarography 1964, S. 25. Ed. G. J. Hills. London: MacMillan 1966.
17. — Noch unveröffentlicht.
18. —, u. H. W. Nürnberg: Noch unveröffentlicht.
19. Beckey, H. D.: Z. Naturforschung 14a, 712 (1959); 15a, 822 (1960).
20. Bell, R. P.: The Proton in Chemistry. Ithaca: Cornell University Press 1959 u. London: Methuen 1959.
21. Bennett, G. M., u. A. N. Mosses: J. chem. Soc. [London] (1930), 2364.
22. Bewick, A., M. Fleischmann, J. N. Hiddleston u. W. F. K. Wynne-Jones: Disc. Faraday Soc. 39, 149 (1965).
23. Brdička, R.: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 12, 212 (1947).
24. — Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 19, Suppl. S. 41 (1954).
25. — Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 16 (1960).

26. —, *V. Hanuš* u. *J. Koutecký*: *Progress in Polarography*, Vol. I, S. 145. Ed. *P. Zuman* und *I. M. Kolthoff*. New York: Interscience Publ. 1962.
27. *Bates, R. G.*, u. *R. G. Canham*: *J. Res. Nat. Bur. Standards* **47**, 343 (1951).
28. *Bockris, J. O'M.*, *B. E. Conway* u. *H. Linton*: *J. chem. Physics* **24**, 834 (1956).
29. —, *M. A. V. Devanathan* u. *K. Müller*: *Proc. Roy. Soc. [London]* **A 274**, 55 (1963).
30. *Briegleb, G.*, u. *A. Bieber*: *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges physik. Chem.* **55**, 250 (1951).
31. *Brocke, W. A.*, u. *H. W. Nürnberg*: *Electrochim. Acta*, im Druck.
32. — *Elektronik* **16**, 113 (1967).
33. —, u. *H. W. Nürnberg*: Unveröffentlicht.
34. *Brockhouse, B. N.*, *S. Hautecler*, and *H. Stiller*: *Inelastic Scattering of Slow Neutrons*. In: *The Interaction of Radiation with Solids*. Ed. *R. Strunne*, *J. Nihoul*, *R. Gevers* und *S. Amelinckx*. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1964.
35. *Caldin, E. F.*: *Fast Reactions in Solution*, Oxford: Blackwell 1964. a) S. 77, b) S. 186, 188, 190.
36. *Cason, J.*, u. *J. Sumrell*: *J. org. Chemistry* **16**, 1177 (1951).
37. *Chapman, D.*: *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
38. *Christov, S. G.*: *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **67**, 117 (1963).
39. — *Electrochim. Acta* **4**, 194 (1961).
40. — *Disc. Faraday Soc.* **39**, 60ff. (1965).
41. *Conway, B. E.*: *Can. J. Chem.* **37**, 178 (1959).
42. — *Modern Aspects in Electrochemistry*, Vol. 3, S. 43. Ed. *J. O'M. Bockris* und *B. E. Conway*. London: Butterworth 1964.
43. —, u. *M. Salomon*: *Disc. Faraday Soc.* **39**, 266ff. (1965).
44. *Dandoy, J.*, u. *L. Gierst*: *J. Electroanal. Chem.* **2**, 116 (1961).
45. *Davies, M.*: *Quarterly Rev. [London]*, Vol. VIII, S. 250 (1954).
46. *Debye, P.*: *Trans. Electrochem. Soc.* **82**, 2916 (1942).
47. *Delahay, P.*, u. *T. Berzins*: *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2486, 4205 (1953).
48. — *New Instrumental Techniques in Electrochemistry*. New York: Interscience Publ. 1954.
49. —, u. *C. Mattax*: *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 874 (1954); *P. Delahay, C. Mattax* und *T. Berzins*: *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5319 (1954).
50. —, u. *W. Vielstich*: *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4955 (1955).
51. —, u. *S. Oka*: *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 329 (1960).
52. — *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. I, S. 233. Ed. *P. Delahay* und *C. W. Tobias*. New York: Interscience Publ. 1961.
53. —, *M. Senda* u. *C. H. Weis*: *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 312 (1961).
54. — *J. physik. Chem.* **66**, 2208 (1962).
55. —, u. *A. Aramata*: *J. physik. Chem.* **66**, 2208 (1962).
56. *Dippy, J. F. J.*: *Chem. Rev.* **25**, 185 (1939).
57. *Discussion of the Faraday Society*, Newcastle 1965. *The Kinetics of Proton Transfer Processes*. *Disc. Faraday Soc.* **39**, 1—278 (1965).
58. *Eigen, M.*: *Z. physik. Chem. NF* **1**, 154 (1954); *Disc. Faraday Soc.* **17**, 194 (1954).
59. —, u. *J. Schoen*: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 483 (1955).
60. — *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 115 (1960).
61. — *Angew. Chem.* **75**, 489 (1963).

62. —, u. *W. Kruse*: *Z. Naturforschung* 18b, 857 (1963).
63. — *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67, 753 (1963).
64. —, *W. Kruse*, *G. Maass*, and *L. De Maeyer*: *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. II, S. 287. Ed. *G. Porter*. Oxford: Pergamon Press 1964.
65. *Everett, D. H.*, *D. A. Landsman* u. *B. R. W. Pinsent*: *Proc. Roy. Soc. [London]* A 215, 52 (1952).
66. *Fischer, O.*, u. *O. Dračka*: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 24, 3046 (1959).
67. — u. *E. Fischerová*: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 25, 323 (1960).
68. *Fleischmann, M.*: *Polarography 1964. Proc. 3rd Internat. Congr. Polarography 1964*, S. 57. Ed. *G. J. Hills*. London: MacMillan 1966.
69. *Frank, H. S.*, u. *M. W. Evans*: *J. chem. Physics* 13, 507 (1945).
70. *Frumkin, A. N.*: *Z. physik. Chem. A* 164, 121 (1933); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 59, 807 (1955).
71. — *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. I, S. 65. Ed. *P. Delahay* und *C. W. Tobias*. New York: Interscience Publ. 1961. Vol. III, S. 287, New York: Interscience Publ. 1963.
72. *Gerischer, H.*: *Z. physik. Chem. NF* 26, 224 (1960).
73. — *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 64, 29 (1960).
74. *Gierst, L.*, u. *A. Juliard*: *J. phys. Chem.* 57, 701 (1953).
75. — *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 59, 784 (1955).
76. —, u. *H. Hurwitz*: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 64, 36 (1960).
77. *Glötenberg, D.*: *Dissertation Univ. Bonn* 1965.
78. *Gouy, G.*: *J. Phys. [Paris]* 9, 457 (1910).
79. *Hammond, G. S.*, u. *D. M. Hogle*: *J. Amer. chem. Soc.* 77, 338 (1955).
80. *Harned, H. S.*, u. *F. C. Hickey*: *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1284, 2303 (1937).
81. —, u. *B. B. Owen*: *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, a) S. 675 ff.; b) S. 677; c) S. 661 ff., 689, 755, 763. 3rd edit. New York: Reinhold 1963.
82. *Heyrovský, J.*, u. *J. Kuta*: *Grundlagen der Polarographie*, a) S. 337; b) S. 309 ff.; c) S. 181 ff. Berlin: Akademie Verlag 1965.
83. *Hickey, F. C.*: *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2916 (1940).
84. *Hoffmann, H.*, u. *W. Jaenicke*: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 66, 7 (1962); *Z. anal. Chem.* 186, 93 (1962).
85. *Hurwitz, H.*: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65, 178 (1961).
86. —, *A. Sanfeld* u. *A. Steinchen-Sanfeld*: *Electrochim. Acta* 9, 929 (1964).
87. *Imai, H.*, u. *P. Delahay*: *J. phys. Chem.* 66, 1683 (1962).
88. *Jaenicke, W.*, u. *H. Hoffmann*: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 66, 803, 814 (1962).
89. *Kastening, B.*, u. *L. Holleck*: *Talanta* 12, 1259 (1965).
90. *Kavanau, J. L.*: *Water and Water-Solute Interactions*. San Francisco: Holden-Day 1964.
91. *Koryta, J.*: *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 64, 23 (1960).
92. — *Rev. Polarography Japan [Kyoto]* 13, 1 (1965).
93. *Koutecký, J.*, u. *R. Brdička*: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 12, 337 (1947).
94. — *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 18, 597 (1953); 19, 857 (1954).
95. —, u. *J. Cíšek*: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 27, 836 (1956).
96. —, u. *V. G. Lewitsch*: *Zhur. fiz. Khim.* 32, 1565 (1958).
97. *Lane, J. A.*, u. *J. A. Saxton*: *Proc. Roy. Soc. [London]* A 214, 531 (1952).

Untersuchung von Protonen-Transfervorgängen

98. *Larsson, E.*, u. *B. Adell*: Z. physik. Chem. A 156, 381 (1931); A 157, 342 (1931).
99. *Le Noble, W. J.*, *J. Lu Valle* u. *A. Leifer*: J. physic. Chem. 66, 1188 (1962).
100. *Lewitsch, V. G.*: Physicochemical Hydrodynamics. New York: Prentice-Hall 1962.
101. *Maeyer, L. De*: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 65 (1960).
102. *Matsuda, H.*: J. physic. Chem. 64, 336 (1960).
103. *Mejman, N.*: Zhur. fiz. Khim. 22, 1454 (1948).
104. *Neeb, R.*: Fortschr. chem. Forsch. 4, 333 (1963).
105. *Nürnberg, H. W.*: Advances in Polarography, Vol. II, S. 694. Proc. 2nd Internat. Congr. Polarography 1959. Ed. I. S. Longmuir. London: Pergamon Press 1960.
106. —, *G. van Riesenbeck* u. *M. v. Stackelberg*: Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 26, 126 (1961).
107. —, u. *M. v. Stackelberg*: J. Electroanal. Chem. 2, 181 (1961).
108. — — J. Electroanal. Chem. 2, 350 (1961).
109. — — J. Electroanal. Chem. 4, 1 (1962).
110. — Z. anal. Chem. 186, 1 (1962).
111. —, u. *G. C. Barker*: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 786 (1963); Abstract A 2/14, XIX. IUPAC-Congress, London 1963.
112. — — Naturwissensch. 51, 191 (1964).
113. — Ber. 5. Sitzung Dechema-Arbeitsschuß Elektrochemische Prozesse, S. 22. Dechema, Frankfurt/M. 1964.
114. —, u. *H. W. Dürbeck*: Z. anal. Chem. 205, 217 (1964).
115. —, u. *G. Wolff*: Chem. Ing. Techn. 37, 977 (1965).
116. — Disc. Faraday Soc. 39, 136 (1965).
117. — Disc. Faraday Soc. 39, a) S. 160–162; b) S. 52–55; c) S. 273–274 (1965).
118. —, u. *G. Wolff*: Chem. Ing. Techn. 38, 160 (1966).
119. — Polarography 1964, S. 149. Proc. 3rd Int. Congr. Polarography 1964. Ed. *G. J. Hills*. London: MacMillan 1966.
120. —, *H. W. Dürbeck* u. *G. Wolff*: Z. physik. Chem. NF 52, 144 (1967).
121. — Bull. Soc. chim. France 1967, Januar, S. 5.
122. — Ber. Kernforschungsanlage Jülich, im Druck; Habilitationsschrift, Univ. Bonn, 1967.
123. —, u. *Chie Miyake*: J. Inorg. Nucl. Chem., im Druck.
124. —, u. *W. A. Brocke*: Z. Instrumentenkunde, im Druck.
125. — Chem. Ing. Techn., 39, Heft 12, (1967) (Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppe Angew. Elektrochemie, Leverkusen, Oktober 1966).
126. — Electrochim. Acta, in Vorbereitung.
127. *Onsager, L.*: J. chem. Physics 2, 599 (1934).
128. *Othmer, D. F.*, u. *M. S. Thakar*: Ind. Engng. Chem. 45, 589 (1953).
129. *Parsons, R.*: Modern Aspects in Electrochemistry, Vol. 1, S. 103. Ed. *J. O'M. Bockris* und *B. E. Conway*. London: Butterworth 1954.
130. *Pinching, G. D.*, u. *R. G. Bates*: J. Res. Nat. Bur. Standards 45, 222, 444 (1950).
131. *Reinmuth, W. H.*, u. *C. E. Wilson*: Anal. Chem. 34, 1159 (1962).
132. — Anal. Chem. 36, 211 R (1964).
133. *Rüetschi, P.*: Z. physik. Chem. NF 5, 323 (1955).
134. *Salomon, M.*, u. *B. E. Conway*: Disc. Faraday Soc. 39, 223 (1965).

135. *Sanfeld, A., A. Steinchen-Sanfeld, H. Hurwitz u. R. Defay*: J. Chim. Physique 58, 139 (1962).
136. — — Trans. Faraday Soc. 62, 1907 (1966).
137. *Schmidt, H., u. M. v. Stackelberg*: Die neuartigen polarographischen Methoden. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1962.
138. *Schwabe, K.*: Z. physik. Chem. NF 41, 368 (1964).
139. — Österr. Chem. Ztg. 65, 339 (1964).
140. — Electrochim. Acta 12, 67 (1967).
141. *Sillén, L., and A. E. Martell*: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Spec. Publ. Nr. 17, The Chemical Society, London 1964.
142. *Stackelberg, M. v., W. Vielstich u. D. Jahn*: Anales Soc. Esp. Fis. y Quim., Ser. B 56, 475 (1960).
143. *Strehlow, H., u. M. Becker*: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 457 (1959).
144. — Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 45 (1960).
145. *Vetter, K. J.*: Elektrochemische Kinetik, a) S. 430ff. Berlin: Springer 1961.
146. *Vielstich, W.*: Z. anal. Chem. 173, 84 (1960).
147. —, and *D. Jahn*: Advances in Polarography, Vol. I, S. 281. Proc. 2nd Internat. Congr. Polarography 1959. Ed. I. S. Longmuir. London: Pergamon Press 1960.
148. *Volkova, V.*: Advances in Polarography, Vol. 3, S. 840. Proc. 2nd Internat. Congr. Polarography 1959. Ed. I. S. Longmuir. London: Pergamon Press 1960.
149. *Weller, A.*: Disc. Faraday Soc. 27, 28 (1959).
150. — Progress in Reaction Kinetics, Vol. I, S. 187. Ed. G. Porter. Oxford: Pergamon Press 1961.
151. *Wicke, E., M. Eigen u. Th. Achermann*: Z. physik. Chem. NF 1, 340 (1964).
152. — Angew. Chem. 78, 1 (1966).
153. *Wiesner, K.*: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 164 (1943).
154. — Chem. listy 41, 6 (1947).
155. *Wolff, G., u. H. W. Nürnberg*: Z. anal. Chem. 216, 169 (1966).
156. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1—204 (1960). Internat. Koll.: Schnelle Reaktionen in Lsg. Hahnenklee 1959.
157. *Gerischer, H.*: Z. physik. Chem. NF 8, 137 (1956).
158. *Ertl, G., u. H. Gerischer*: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 629 (1961).
159. *Eigen, M., u. K. Tamm*: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 93, 107 (1962).
160. *Hoffmann, H., u. K. Pauli*: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1052 (1966).
161. *Glietenberg, D., G. van Riesenbeck u. H. W. Nürnberg*: Z. anal. Chem. 186, 102 (1962).
162. *Albery, W. J.*: Progress in Reaction Kinetics, Vol. 4, S. 355. Ed. G. Porter. Oxford: Pergamon Press 1967.
163. *Eigen, M., u. L. De Maeyer*. In: Techniques of Organic Chemistry. Ed. A. Weissberger. 2nd. ed., Part II, Chapter 18. New York: Interscience Publ. 1963.
164. *Strehlow, H.*: ibid. Chapter 15.

(Eingegangen am 6. Februar 1967)

Fortschritte in der Fluor-Herstellung und elektrochemischen Fluorierung anorganischer Verbindungen

Dr.-Ing. W. Kwasnik

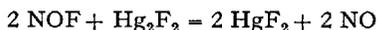
chemals Farbenfabriken Bayer in Leverkusen

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	309
2. Fluor-Herstellung	310
2.1. Bisheriger Stand der Fluor-Herstellung	310
2.2. Neue Elektrolysezellen im Laboratoriumsmaßstab	312
2.3. Messungen und Untersuchungen	312
3. Elektrochemische Fluorierung anorganischer Verbindungen	315
3.1. Präparative Studien	315
3.2. Messungen und Untersuchungen	318
4. Literatur	318

1. Einleitung

Für die Herstellung von Fluor ist die Elektrolyse nach wie vor unerlässlich. Zwar ist es möglich, elementares Fluor präparativ auch auf anderen Wegen zu gewinnen, z. B. durch Umsetzung von $\text{JF}_7 \cdot \text{AsF}_5$ mit KF (56) oder durch thermische Zersetzung von Chlortrifluorid (74) und Chromhexafluorid (75), aber diese Verbindungen sind nur über das elementare Fluor darstellbar. Es ist neuerdings ein kompliziertes Verfahren vorgeschlagen worden, das über die Stufen



geht, bei dem man also Fluor ohne das elektrolytische Verfahren erhalten könnte (54, 1). Dieses ist jedoch bisher präparativ noch nicht durchgeführt worden (55). Die Elektrolyse nimmt zur Zeit immer noch eine Monopolstellung in der Herstellung von Fluor ein.

Es liegt nahe, Fluorierungen mit elementarem Fluor unter Umgehung der Fluorgewinnung unmittelbar im Fluor-Elektrolyseur vorzunehmen, das Fluor also in statu nascendi auf chemische Stoffe einwirken zu lassen.

Dieses Verfahren ist in den letzten Jahren besonders auf dem Gebiet der organischen Verbindungen (57) intensiv studiert worden (Simons-Methode), hat aber neuerdings auch auf dem Sektor der anorganischen Verbindungen einige Erfolge gebracht.

2. Fluor-Herstellung

2.1. Bisheriger Stand der Fluor-Herstellung

Die zum großen Teil kriegsbedingte intensive Beschäftigung mit der Herstellung von Fluor während des zweiten Weltkriegs in mehreren Staaten hat die spontane Entwicklung bis zum technischen Maßstab gebracht (27). Elektrolyseure mit Strombelastung bis zu 6000 A sind seither in Betrieb (39, 24, 7, 6, 64, 3). Allgemein hat sich das sogenannte „Mitteltemperatur-Verfahren“ als das günstigste erwiesen, bei dem als Elektrolyt ein Gemisch von 1 Mol KF mit 2 bis 3 Molen wasserfreiem HF verwendet wird und das bei 70 bis 110°C betrieben wird. Im technischen Maßstab hat sich als einzige die rechteckige Form der Zellen durchgesetzt, während im Laboratoriumsmaßstab alle denkbaren Formen wie runde, quadratische, rechteckige, V-förmige und U-förmige konstruiert und mit mehr oder weniger Erfolg verwendet worden sind.

Als Anodenmaterial benutzt man in der Technik einen fast grafitfreien Spezial-Kohlenstoff mit möglichst glatter Oberfläche, im Laboratorium Nickel oder Kohle. Nickel wird als Anode allerdings allmählich aufgelöst. Um den bei Verwendung von Kohle-Anoden bisweilen auftretenden „Anodeneffekt“ zu verhindern, werden bei technischen Zellen Hilfsanoden aus Nickel eingebaut, mit denen der Elektrolyt bis zur völligen Wasserfreiheit vorelektrolysiert wird.

Die Material- und Betriebsdaten einer technischen Zelle zur Herstellung von Fluor zeigt Tab. 1.

Tabelle 1. *Material- und Betriebsdaten einer technischen Zelle zur Herstellung von Fluor*

Gefäßmaterial:	Stahl (evtl. Monel, Elektron)
Kathodenmaterial:	Stahl (Monel, Silber, Elektron)
Anodenmaterial:	Kohlenstoff (Nickel)
Dichtungsmaterial:	Teflon, Gummi (im toten Raum)
Elektrolyt:	KF · 2 bis 3 HF
Betriebstemperatur:	70 bis 110°C
Strombelastung:	maximal 6000 A
Anodenstromdichte:	1000 A/m ²
Spannung:	8 bis 13 V
Stromausbeute:	maximal 95 %

Einen Querschnitt durch den Fluorzellentyp, wie er in der Technik und im Laboratorium am meisten verwendet wird, veranschaulicht Abb. 1.

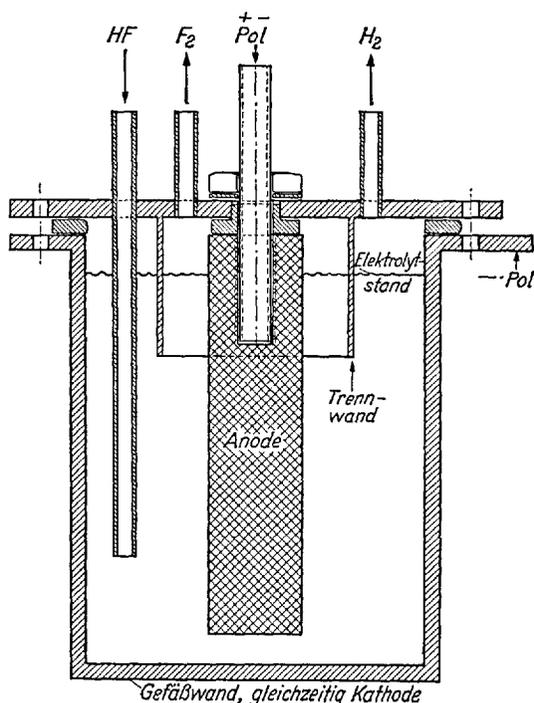


Abb. 1. Querschnitt durch eine Elektrolysezelle zur Herstellung von Fluor

Das den Zellen entströmende Fluor wird zwecks Zerstörung von explosiblen Verunreinigungen auf 300°C erhitzt, vom Großteil des anhaftenden Fluorwasserstoffs durch Kühlung auf -78°C befreit und über Natriumfluorid bei 100°C geleitet, um die letzten Spuren HF zu entfernen. Das Komprimieren des Fluors geschieht im technischen Maßstab durch Membranpumpen, die aus Sicherheitsgründen in drei Stufen hintereinandergeschaltet sind. Die erste arbeitet mit Antimonpentafluorid, die zweite mit perfluorierten Kohlenwasserstoffen und die dritte mit Öl (8).

Die technische Herstellung von Fluor betreibt man gegenwärtig zur Fabrikation von Uranhexafluorid und Schwefelhexafluorid. Ein Teil des Fluors wird verflüssigt als oxydierende Komponente für Raketentreibstoffsätze verwendet (19).

Die Nachkriegszeit brachte eine Beruhigung der technischen Entwicklungsarbeit, dafür mehr laboratoriumsmäßige Kleinarbeit und wissenschaftlich-systematische Untersuchungen an dem bisher Erreichten.

2.2. Neue Elektrolysezellen im Laboratoriumsmaßstab

Der Umstand, daß Elektrolysezellen für den Laboratoriumsgebrauch in der Regel in den Institutswerkstätten als Einzelanfertigung gebaut werden, hat bedingt, daß viele Elektrolyseure beschrieben worden sind, die sich voneinander nicht grundsätzlich unterscheiden. Die von *Rudge* (40) publizierte Zelle für 10 A Strombelastung hat Trennwände für den H_2 - und F_2 -Gasraum, die sehr nahe an der Anode stehen und seitliche elektrische Heizung. *Schmeisser* und *Scharf* (51) beschreiben eine kleine Zelle für 7 A (3 l F_2 -Gas/h), bei der sich am Boden eine Justierscheibe für die Elektroden befindet. *Slivnik* und Mitarbeiter (60) bauten eine Zelle für 80 A, die 2 Anoden und 3 Kathoden besitzt. Die Trennwände sind in Form von Glocken ausgeführt. Der Elektrolyt wird gerührt. Die Zelle besitzt einen Kühlmantel für Luftkühlung. *Schumacher* und *Schaefer* (53) berichten von einer Zelle für 20 A, die eine Monelkathode und eine Anode aus poröser Sinterkohle hat. Die Heizung erfolgt durch ein Ölbad, das auf einer Heizplatte steht. Eine Zelle mit maximal 50 A mit runder Nickel-Anode beschrieben *Zuliani* und *Favero* (69). Bei diesem Apparat ist die Trennwand in Form einer perforierten Stahlwand bis fast auf den Boden der Zelle fortgeführt. Ebenfalls mit Nickel-Anode ausgerüstet ist die von *Peka* und *Sykora* (32) beschriebene Zelle. Eine Besonderheit an der Elektrolysezelle für 300 A Strombelastung von *Lindström* (29) ist die Befestigung der Kohle-Anoden auf einem gekühlten Halter aus Nickel über dem Boden der Zelle. Durch die Kühlung erstarrt an den Nickelteilen der Halterung Schmelze und verhindert Korrosionen. Wenn die Kühlung abgestellt wird, schmilzt der erstarrte Elektrolyt ab, und die Halterung fungiert als Nickel-Hilfsanode. *Stuart* und *Osborne* (62) schließlich fassen mehrere Kohleplatten von oben zu einer kammartigen Halterung zusammen.

2.3. Messungen und Untersuchungen

Eine der wichtigsten Aufgaben für die Forschung auf dem Gebiet der Fluor-Herstellung war die Aufklärung des bereits erwähnten „Anodeneffekts“. Man versteht darunter die Erscheinung, daß bei Elektrolysezellen mit Kohle-Anoden die Spannung ohne ersichtlichen äußeren Anlaß plötzlich ansteigt, während gleichzeitig die Stromstärke fast auf Null absinkt. Es zeigt sich, daß dieser Anodeneffekt komplizierter Natur ist. Als erstes haben *Rüdorff* und Mitarbeiter (41–43) festgestellt, daß Kohle-Anoden im Elektrolyt der Fluor-Elektrolyseure Alterungen erleiden, die die Eigenschaften der Kohle-Anoden, besonders die Benetzbarkeit, merklich ändern. Es bilden sich die Fluoride $(CF)_x$, C_4F und $C_{24} \cdot HF_2$.

4 HF („Grafit-bifluorid“). Die gleichen Autoren beobachteten, daß beim Eintreten des Anodeneffekts die Kohle-Elektrode im Fluorstrom an der Oberfläche abbrennt. Je glatter die Oberfläche ist, desto seltener tritt der Anodeneffekt auf.

Poröse Kohlen bedingen eine leichtere Ablösung der Gasblasen von der Kohleoberfläche als dichte. Wenn die Gasdurchlässigkeit der Kohle mindestens 15, besser mindestens 61 bis weit über 100 beträgt, tritt der Anodeneffekt nicht auf (22). Die Durchlässigkeit ist definiert als diejenige Menge Luft in dm^3 je dm^2 Anodenoberfläche, die ein poröses Material von 2,5 cm Dicke gegen einen Druck von 5 cm WS in 1 Minute hindurchläßt. Zweckmäßig saugt man das sich bildende Fluor durch die poröse Anode ab (21).

Für das Auftreten des Anodeneffekts ist in erster Linie der Wassergehalt des Elektrolyten wegen der Verminderung der Benetzbarkeit der Kohlen verantwortlich. Der Grad der Benetzbarkeit läßt sich zahlenmäßig durch den Winkel ausdrücken, den Kohleoberfläche und Gasblase an der Berührungsstelle bilden. Je kleiner der Winkel ist, desto besser ist die Benetzung der Kohle (38).

Eingehende Untersuchungen von *Rudge* haben gezeigt (40), daß es außer diesen Effekten auch noch eine echte Polarisierung gibt, die das Anfangsstadium bildet und ebenfalls auf mangelnder Benetzbarkeit der Kohleoberfläche und starker Haftfestigkeit der Gasblasen an der Elektrode beruht. Wird die Betriebsspannung der Zelle konstant gehalten, so setzt zunächst die Polarisierung ein. Wird daraufhin die Betriebsspannung erhöht, so geht der Polarisierungseffekt in den Anodeneffekt über.

Zusätze von Salzen (NiF_2 , LiF , AlF_3), die Wasser im Elektrolyten zu binden vermögen, erhöhen die Benetzbarkeit der Kohleoberfläche und verhindern dadurch vorübergehend den Anodeneffekt. Taucht man die Kohle-Anode zwei Stunden lang in geschmolzenes LiF bei 900°C , so erreicht man den gleichen Effekt wie durch Zusetzen von LiF zum Elektrolyten (65). Zusätze von Ca-, Fe-, Na-, Pb- und Cu-Fluorid sind ohne Einfluß, ebenso von K_2SiF_6 . 5 % K_2SO_4 im Elektrolyt zerstört die Anode völlig.

Wird der Elektrolyt durch Vorelektrolyse mit Nickel-Anoden behandelt, so entfernt man dadurch nicht nur den H_2O -Gehalt, sondern bringt gleichzeitig eine geringe Menge Ni (etwa 1500 ppm) hinein, die für gute Benetzung der Kohle-Anoden sorgt und daher das Auftreten des Anodeneffekts verhindert.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß das Auftreten des Anodeneffekts weitgehend verhindert werden kann, wenn 1. poröse Kohlesorten als Anodenmaterial verwendet werden, 2. die letzten Spuren Wasser im Elektrolyten durch Vorelektrolyse mit Ni-Anoden entfernt werden und

3. für einen ständigen Gehalt des Elektrolyten an Ni gesorgt wird, was z.B. durch Verwendung von Trennwänden aus Monel gewährleistet ist.

Die Kinetik der elektrolytischen Abscheidung von Fluor an Kohle, Graphit und Platin wurde durch Aufnahme der Stromdichte/Potential-Kurve und durch oszillographische Messungen studiert. Zwischen H_2 - und F_2 -Elektroden wurde die Potentialdifferenz von 1,90 V gefunden (66).

Die Eignung verschiedener Materialien (Pt, Ni, Cu, Cr, Zn, Messing, Kohle, Graphit) als Anodenmaterial wurde studiert (30) und dabei insbesondere die Abhängigkeit der Temperatur von der Klemmenspannung, der Korrosion von der Temperatur, der Spannung von der Stromdichte, der Korrosion von der Stromdichte und der Polarisierung von der Stromdichte gemessen.

Gegen flüssiges Fluor haben sich hinreichend beständig und als Werkstoff geeignet folgende Materialien erwiesen: Aluminium, Eisen, Stahl, Nickel, Monel, Kupfer, Messing, Zinn, Blei, Teflon, Kel-F, Rotgummi und Pyrexglas (17).

Weitere Forschungen in dieser Richtung meldeten *Snavely* und *Fiel* (61), die Metalle und Legierungen auf Korrosion in HF (+NaF) und ihr Verhalten gegen anodische Polarisierung hin untersuchten. Es ergaben sich drei Gruppen und zwar

1. leicht lösliche Materialien: Sb, Bi, Cd, Mo, Ag, Tl, ZrB_2 ;
2. Materialien, die leicht löslich sind, aber gleichzeitig einen nichtleitenden Film bilden: Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Ti, Zn, Zr, Hastelloy;
3. passive Materialien: Ni, Pt, Monel.

Schlamm vom Elektrolyten, der sich mit der Zeit durch Korrosion von Fe- und Ni-Teilen der Zelle bildet, arbeitet man zweckmäßig in der Weise auf (63), da der feste Rückstand mit wäßrigem Ammoniak behandelt wird, wobei das Eisen als $Fe(OH)_3$ liegen bleibt, während Nickel und Kalium in Lösung gehen. Nach dem Filtrieren wird die Lösung eingeeengt. Hierbei scheidet sich das Ni als K-Ni-Fluorid aus. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand auf 300°C erhitzt, wobei NH_4F sublimiert und KF zurückbleibt.

Der Umstand, daß die nahezu grafitfreie Kohle-Anoden den Strom relativ schlecht leiten und daher eine hohe Spannung bedingen, hat zu mehrfachen Versuchen geführt, diese Schwierigkeiten zu beheben. *Pinkston* (34) schlägt ein Kohlematerial vor, das mit Kupfer imprägniert ist. *Whitaker* (67) durchsetzt die Kohle mit einem Netzwerk von 35 bis 40% Cu, indem er sie mit geschmolzenem Cu im Vakuum imprägniert. Nach *Harshaw Chemical Co.* (18) erhält die mit Cu imprägnierte Kohle einen dünnen Ni-Überzug, wodurch außerdem das Auftreten des Anodeneffekts verhindert werden soll.

Um den Abstand zwischen den Elektroden möglichst klein halten zu können, wird er nach *Davies* und *Rudge* (5) nach der wirksamen Länge gestaffelt. Er beträgt unten z.B. 9,5 mm und oben 38 mm. Das Fluor saugt man durch die poröse Kohle ab.

Auch eine gute Verbindung zwischen Anode und Stromanschlußschiene kann die Betriebsspannung herabsetzen. Das obere Ende der Kohle-Anode wird mit Ni oder Cu bis zu einer Schichtdicke von 4 mm besprüht (23). Die Stromzuführung wird dann fest aufgedrückt, hernach eine zweite Schicht aufgesprüht, die die erste Schicht mit der Stromzuführung innigst verbindet.

Eine Meßmethode zur Bestimmung von Spuren H_2O in HF wurde beschrieben (33). Sie ist eine Modifizierung der *Karl-Fischer*-Methode und gestattet, einen H_2O -Gehalt im Fluorwasserstoff bis zu 0,01 % herab zu ermitteln.

Die für die destillative Reinigung des rohen Fluorwasserstoffs wichtigen Siedegleichgewichte des binären Systems HF/ SO_2 und des ternären Systems HF/ H_2O / HSO_3F wurden bei Drucken von 1 bis 3 Atm. gemessen (25). Als Apparat diente eine Kolonne, bei welcher Dampf und Flüssigkeit sich im steten Umlauf befinden.

3. Elektrochemische Fluorierung anorganischer Verbindungen

3.1. Präparative Studien

Bei diesem Verfahren werden Substanzen, die in wasserfreiem Fluorwasserstoff gelöst oder suspendiert sind, an Metall-Anoden unter solchen Bedingungen fluoriert, daß kein elementares Fluor gebildet wird (49, 58). Man kann je nach Abänderung der Apparatur feste, flüssige und gasförmige Stoffe fluorieren. Soweit das Elektrolytgemisch den Strom nicht leitet, setzt man Alkalifluoride zu. Selbstverständliche Voraussetzung ist für das Verfahren, daß die zu fluorierenden Stoffe gegen wasserfreien Fluorwasserstoff beständig sind.

Die Material- und Betriebsdaten einer Zelle für die Fluorierung anorganischer Stoffe gibt die Tab. 2 wieder.

Einen Schnitt durch eine Fluorierungszelle zeigt Abb. 2. Typisch ist für die Elektrolyseure, daß Anoden- und Kathodenräume nicht durch Trennwände abgeteilt sind, wie dies bei Fluor-Generatoren erforderlich ist. Sollen gasförmige Produkte fluoriert werden, so bringt man unter dem Elektrodenblock eine Siebplatte zur Gasverteilung an (49).

Tabelle 2. *Material- und Betriebsdaten einer Zelle für die Fluorierung anorganischer Verbindungen*

Gefäßmaterial:	Kupfer, Stahl
Kathoden-Material:	Kupfer, Stahl, Nickel
Anoden-Material:	Nickel (vereinzelt Kohle)
Dichtungsmaterial:	Teflon, Gummi
Elektrolyt:	Fluorwasserstoff, wasserfrei
Betriebstemperatur:	0 bis 20 °C
Strombelastung:	20 A
Anodenstromdichte:	400 A/m ²
Spannung:	5 bis 8 V
Stromausbeute:	schwankend

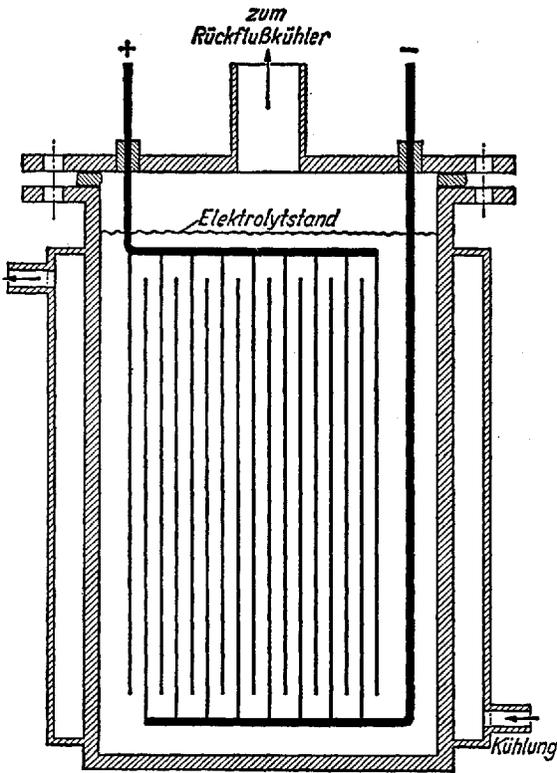


Abb. 2. Querschnitt durch eine Zelle zur Elektrofluorierung anorganischer Stoffe

Die elektrochemische Fluorierung von Wasser ergibt OF_2 im Gemisch mit O_3 (12, 49). Um Fluorwasserstoff absolut wasserfrei zu machen, kann er u. a. bekanntlich elektrolysiert werden. Es wurde beobachtet

(36), da man hierzu vorteilhaft die Stromrichtung öfter wechselt, also die Zelle umpolt. Man kann dadurch höhere Stromdichten anwenden und die Dauer der Elektrolyse abkürzen.

Nach *Prober* (35) führt die Elektrofluorierung von H_2S zu SF_6 . *Schmeisser* und *Sartori* (45, 49) haben diese Umsetzung in einer modifizierten Apparatur genauer studiert und konnten SF_6 mit 44 % Stromausbeute gewinnen, während feuchter Schwefelwasserstoff SO_2F_2 , SOF_2 und SF_4 liefert.

Schmidt und *Schmidt* (52) fanden bei der Elektrolyse von SO_3HF an Nickel-Anoden 21 % Ausbeute an SO_2F_2 neben OF_2 .

Schwefelkohlenstoff liefert in Fluorierungszellen mit Diaphragma im Kathodenraum CF_3SF_5 neben SF_6 und CF_4 (4), während in Zellen ohne Trennwände neben CF_3SF_5 und SF_6 geringe Mengen $\text{F}_3\text{SCF}_2\text{SF}_3$ und $\text{F}_3\text{SCF}_2\text{SF}_5$ auftreten (9). Nach *Prober* (35) bilden sich aus CS_2 , SF_6 und niedere Fluoride des Schwefels. Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Elektrofluorierung von S_2Cl_2 .

Bei der Behandlung von NaClO_4 bildet sich mit 10 % Ausbeute ClO_3F (10).

N_2O ergibt bei der Elektrofluorierung Produkte unbekannter Natur, die beim Kondensieren in flüssiger Luft sehr heftig explodieren (45). NO liefert bei der Elektrolyse in HF 2 % NF_3 , 2 % OF_2 und 1 % NO_3F (37). Präparativ ist diese Reaktion noch nicht ausgebaut worden.

Wird Ammoniak elektrofluoriert, indem man geschmolzenes $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ bei 125°C mit Kohle-Anoden elektrolysiert, so entstehen als Hauptprodukte N_2 und NF_3 (44). Die Reaktion verläuft jedoch kompliziert und ist in den Einzelheiten noch nicht aufgeklärt. Es wurde festgestellt, daß man je nach der Herkunft der Kohle-Anoden N_2 , NF_3 und F_2 erhalten kann (26). Neuerdings wurde gefunden (50), daß auch Nickel-Anoden je nach der Herkunft unterschiedliche Produkte aus Ammoniumhydrogen-Schmelzen liefern. Nach *Glemser* und Mitarbeitern (16) ist Nickel als Anodenmaterial besser brauchbar als Kohle. Man erhält Stromausbeuten an NF_3 bis zu 62 %, wenn für absolute Wasserfreiheit des Elektrolyten gesorgt wird, der HF -Gehalt der Schmelze 2,2 bis 2,8 Mole pro Mol NH_3 beträgt und die Zellenspannung auf 5,6 bis 5,9 V gehalten wird. *Schmeisser* und *Sartori* (48) fanden, daß bei der Elektrolyse von $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ bei einer Strombelastung von 0,03 bis 0,04 A/cm^2 sich neben N_2 und NF_3 Difluordiazin $\text{FN}=\text{NF}$ bildet. Auch das hochexplosible NH_2F tritt hierbei auf.

Zur elektrolytischen Herstellung von NF_3 eignet sich ferner die Elektrofluorierung von Guanidin (71). Man erhält NF_3 in Ausbeuten von 47 %. Als empfindlicher Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch zu buchen, daß

als Nebenprodukt CF_4 entsteht, das nur schwer (z. B. durch Gaschromatographie) vom NF_3 zu trennen ist.

Bei der Elektrofluorierung von Hydrazin entsteht vorwiegend N_2 , etwas NF_3 , aber kein N_2F_4 (20).

Wird Harnstoff elektrofluoriert (47, 46), so bildet sich NF_3 in Ausbeuten bis zu 38 %, daneben leicht absorbierbares COF_2 .

Simons (59) hat $\text{Hg}(\text{CN})_2$ elektrofluoriert und festgestellt, daß dabei CF_4 und Hg entstehen.

3.2. Messungen und Untersuchungen

Offenbar wegen der Unklarheiten, die bei der Elektrofluorierung von NH_3 noch bestehen, wurden einige systematische Untersuchungen am ternären System $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ angestellt. Mit den binären Diagrammen der 3 Komponenten befaßten sich Munter (31), Zaromb (68), Euler (13) und Labowitz (28). Das ternäre Diagramm stellten Buettner und Jache (2) auf. Bei 0°C bestehen feste Phasen von NH_4F , $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ und $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3 \text{HF}$, während bei -20°C in der festen Phase $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3 \text{HF}$ und H_2O vorkommen.

4. Literatur

1. Brill, M.: Dissertation Saarbrücken, 1965.
2. Buettner, J. P., u. A. W. Jache: Inorganic Chemistry 2 I, 19 (1963).
3. Cady, G. H., in J. H. Simons: Fluorine Chemistry, Bd. 1, S. 293. New York 1950.
4. —, u. G. A. Silvey: J. Amer. chem. Soc. 74, 5792 (1952).
5. Davies, A., u. A. J. Rudge: B.P. 852369 vom 6. 1. 1958.
6. Dykstra, J., S. Katz, C. B. Clifford, E. W. Powell, and G. H. Montillon: Ind. Engng. Chem. 47, 883 (1955).
7. —, B. H. Thompson u. W. C. Paris: Ind. Engng. Chem. 50, 181 (1958).
8. Ehrlich, P.: Chemiker-Z. 74, 599 (1950).
9. Emeléus, H. J., and A. F. Clifford: J. chem. Soc. [London] 1953, 2372.
10. Engelbrecht, A., u. H. Atzwanger: J. inorg. nucl. Chem. 2, 348 (1956).
11. —, u. E. Nachbaur: Chem. Ber. 99, 371 (1966).
12. — — Mh. Chemie 90, 367 (1959).
13. Euler, R. D.: Univ. of Michigan, Univ. Microfilms. Ann Arbor, Michigan 1957.
14. Franck, E. U., u. E. Wicke: Z. Elektrochem. 55, 643 (1951).
15. Glemser, O., H. Roessky u. K.-H. Hellberg: Angew. Chem. 75, 346 (1963).
16. —, J. Schröder u. J. Knaak: Chem. Ber. 99, 371 (1966).
17. Haase, G.: Explosivstoffe 11, 128 (1963).
18. Harshaw-Chemical Co.: A.P. 2534638 vom 17.12. 1947.
19. Holloway, F.: Explosivstoffe 11, 129 (1963).
20. Huber, F.: Dissertation Aachen, 1959.

Fluor-Herstellung und Fluorierung anorganischer Verbindungen

21. Imperial Chemical Industries Ltd.: Oe.P. 166704 vom 22. 6. 1949.
22. — Oe.P. 167844 vom 27. 9. 1949.
23. — B.P. 685461 vom 21. 11. 1949.
24. *Jacobson, J., W. K. Henderson, T. P. Fleming, R. W. Levin, and J. A. Marshall*: Ind. Engng. Chem. **47**, 878 (1955).
25. *Kaiser, V.*: Chemie-Ing.-Techn. (Auszug) **38**, 151 (1966).
26. *Kwasnik, W.*, in *G. Brauer*: Handbuch der präparativen anorg. Chemie, Bd. 1, S. 176. Stuttgart 1960.
27. — Chemie-Ing.-Techn. **36**, 690 (1964).
28. *Labowitz, L. C.*, u. *E. F. Westrum jr.*: J. phys. Chem. **65**, 403 (1961).
29. *Lindström, O.*: Research **5**, 441 (1952).
30. *Matiashovsky, K.*, u. *M. Gregor*: Chem. Prumysl **9**, (34), 393 (1959).
31. *Munter, P. A., O. T. Aepli, and R. A. Kossatz*: Ind. Engng. Chem. **39**, 427 (1947).
32. *Peka, I.*, u. *F. Sykora*: Chem. Listy **58**, 965 (1965).
33. *Peyron, A.*: III. Int. Fluor-Symposium. München 1965. Kurzreferate 34.
34. *Pinkston, J. T. jr.*: Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **39**, 255 (1947).
35. *Prober, M.*: A.P. 2717235 (1955).
36. *Rogers, H. H., S. Evans u. J. H. Johnson*: J. electrochem. Soc. **111**, 701 (1964).
37. — — — J. electrochem. Soc. **111**, 704 (1964).
38. *Rudge, A. J.*: The manufacture of fluorine, S. 33 u. 82. Oxford 1962.
39. — Chem. and Ind. **1956 I**, 504.
40. — Chem. and Ind. **1966**, 482.
41. *Rüdorff, W.*: Z. anorg. Chem. **254**, 319 (1947).
42. —, *U. Hofmann, G. Rüdorff, J. Endell u. G. Ruess*: Z. anorg. Chem. **256**, 125 (1948).
43. —, u. *G. Rüdorff*: Chem. Ber. **80**, 413 (1947).
44. *Ruff, O., J. Fischer u. F. Luft*: Z. anorg. Chem. **172**, 417 (1928).
45. *Sartori, P.*: Angew. Chem. **75**, 417 (1963).
46. *Schmeisser, M.*: Arbeitsgemeinschaft. Forsch. d. Landes Nordrhein-Westfalen, Heft **128**, 7 (1964).
47. —, u. *F. Huber*: DAS **1052** 369 (1957).
48. —, u. *P. Sartori*: Angew. Chem. **71**, 523 (1959).
49. — — — Chemie-Ing.-Techn. **36**, 9 (1964).
50. —, u. *F. Huber*: III. Int. Symposium. München 1965. Kurzreferate **40** (Diskussionsbemerkung).
51. —, u. *E. Scharf* in *Houben-Weyl*, Bd. V, 3, 15. Stuttgart 1962.
52. *Schmidt, H.*, u. *H. D. Schmidt*: Z. anorg. Chem. **279**, 289 (1955).
53. *Schumacher, E.*, u. *M. Schaefer*: Helv. chim. Acta **47**, 144 (1964).
54. *Seel, F.*: Angew. Chem. **77**, 689 (1965).
55. — Briefliche Mitteilung vom 14. 10. 1966 an den Verfasser.
56. —, u. *O. Detmer*: Angew. Chem. **70**, 470 (1958).
57. *Simons, J. H.*: Fluorine Chemistry, Bd. 1, 418 (1950) u. Bd. 2, 340 (1954). New York: Academic Press.
58. — Trans. electrochem. Soc. **95**, 47 (1949).
59. — J. electrochem. Soc. **95**, 52 (1949).
60. *Štvanik, J., A. Smalc u. A. Zemljic*: Vestnic Slovenskega Kemijskega Drustva **9**, 61 (1962).
61. *Suavely jr., E. S.*, u. *L. D. Fiel*: III. Int. Fluor-Symposium. München 1965. Kurzreferate 174.

W. Kwasnik

62. *Stuart, K. E.*, u. *S. G. Osborne*: A.P. 2544285 vom 15. 3. 1944.
63. USA, A.P. 2588041 vom 5. 4. 1946.
64. *Vavalides, S. P.*, *R. E. Cable*, *W. K. Henderson* u. *C. A. Powell*: Ind. Engng. Chem. *50*, 178 (1958).
65. *Watanabe, N.*, *M. Inoue* u. *S. Yoshizawa*: J. electrochem. Soc. Japan [Overseas Edit.] *31*, 113 (1963).
66. ——— J. electrochem. Soc. Japan [Overseas Edit.] *31*, 168 (1963).
67. *Whitaker, G. C.*: A.P. 2506438 vom 14. 5. 1946.
68. *Zaromb, S.*, u. *R. Brill*: J. chem. Physics *24*, 895 (1965).
69. *Zuliani, G.*, u. *P. G. Favero*: Ann. Chim. *55*, 22 (1965).

(Eingegangen am 8. November 1966)