

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR MOLEKÜLADSORPTION AN QUECKSILBERELEKTRODEN

U. GAUNITZ und W. LORENZ

*Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität,
Leipzig, DDR*

Eingegangen am 19. Juni 1970

Die Adsorptionsreaktionen von Hydrochinon, Benzol, Diphenyl und Thiophen werden mittels Kapazitäts- und Impedanzmessungen an Quecksilberelektroden in verschiedenen Solventien (Wasser, Methanol, Dimethylformamid) untersucht; als Beispiel einer unspezifischen Adsorptionsreaktion ohne Ladungsübergang wird vergleichsweise die Propanoladsorption aus wäßriger Lösung studiert. *I*-Koeffizienten (Ladungsänderungen bei der Adsorption) und partielle Ladungsübergänge sind in den meisten Fällen klein. Die untersuchten Aromaten zeigen zum Teil kompliziertere, vom Solvens abhängige Adsorptionseffekte, die auf eine Konkurrenz verschiedener Wechselwirkungstypen (π -Wechselwirkung mit Hg; π -System-Solvens-Wechselwirkung; Hydrophobie; Schwefel-Hg-Wechselwirkung) zurückführbar sind.

Im Rahmen von Untersuchungen über molekulare Wechselwirkungen und partielle Ladungsübergänge adsorbierter elektrochemischer Reaktanten* interessierten uns auch Adsorptionsreaktionen organischer Moleküle, insbesondere von Aromaten und Schwefelverbindungen, an Quecksilberelektroden.

In¹ ist bereits am Beispiel des Hydrochinons gezeigt worden, daß die bei Aromaten bekannte Wechselwirkung (π -Elektronensystem-Hg) mit einem partiellen Ladungsübergang verbunden sein kann. Auf einen partiellen Ladungsübergang bei der Adsorption einer organischen Schwefelverbindung ist schon früher am Beispiel des Thioharnstoffs geschlossen worden. [Vorläufige Versuche (mit G. Krüger) hatten bei der Adsorption von Thioharnstoff an Hg einen partiellen Ladungsübergang der Größenordnung 0,2–0,3 Elektronen ergeben. Den spezifischen Einfluß des S-Atoms zeigt ein Vergleich mit Harnstoff, der an Hg kaum merklich adsorbiert wird.] Diese Untersuchungen werden im Folgenden an Hydrochinon fortgesetzt und auf Benzol, Diphenyl und Thiophen erweitert.

* Vgl. W. Lorenz, Investigation of Chemical Bonds at Electrodes and in Solution by means of Partial Charge Transfer Reactions. Extended Abstract, 21. CITCE-Meeting, Sept. 1970, Prag.

An Adsorptionsreaktionen von Aromaten können in wäßrigen Lösungen außer spezifischen π -System-Hg-Wechselwirkungen auch Wechselwirkungen beteiligt sein, die für unspezifische Moleküladsorption ohne Ladungsübergang²⁻⁵ charakteristisch sind und als „Hydrophobieeffekt“ bezeichnet werden können.* Als Beispiel einer Aliphatenadsorption ohne Ladungsübergang wird die Propanoladsorption aus wäßriger Lösung zu Vergleichszwecken in der vorliegende Studie mit aufgenommen.

Nach stehend werden experimentelle Untersuchungen an folgenden Adsorptionssystemen beschrieben: 1. Hg/n-Propanol in Wasser; 2. Hg/Hydrochinon in Wasser; 3. Hg/Benzol in Wasser; 4. Hg/Benzol in Methanol; 5. Hg/Benzol in Dimethylformamid, 6. Hg/Diphenyl in Methanol; 7. Hg/Diphenyl in Dimethylformamid; 8. Hg/Thiophen in Methanol; 9. Hg/Thiophen in Dimethylformamid. Grundelektrolyt ist in allen Fällen 1M-NaClO₄; bei System Nr. 2 zusätzlich Azetatpuffer 1 : 1.

AUSWERTUNGSVERFAHREN

Wir benutzen im Folgenden das allgemeine Modell einer 1-Schritt-Adsorptionsreaktion⁶⁻⁸. Eine anodische 1-stufige Adsorptionsreaktion ist durch einen *l*-Koeffizienten

$$z_l \equiv z\lambda + (l/F)/(\partial q/\partial \Gamma) \quad (1)$$

gekennzeichnet, der sich aus dem partiellen Ladungsübergangskoeffizient λ und einem Doppelschichtparameter $\partial q/F \partial \Gamma$ zusammensetzt (z = Ladungszahl der kompletten elektrochemischen Reaktion). Bei Adsorption eines neutralen Moleküls gibt λ die partielle Ladung des Moleküls in der Bindung mit dem Elektrodenmetall an; für Moleküladsorption ohne Ladungsübergang ist $\lambda = 0$. Der *l*-Koeffizient ist aus der Adsorptionskapazität C^* bestimmbar:

$$z_l = C^*(\omega \rightarrow 0)/(F d\Gamma^0/d\varepsilon); \quad (2)$$

$$C^*(\omega) \equiv C(\omega) - C_D. \quad (3)$$

* Eine Molekül-Wasser-Entmischungstendenz („Hydrophobie“) als vorwiegende Ursache der Adsorption und zweidimensionalen Assoziation adsorbierter Aliphaten in wäßrigen Lösungen wird qualitativ durch folgende experimentelle Trends nahegelegt^{1,4}: Zunahme der Adsorption und Assoziation mit der Molekülgröße; geringe Abhängigkeit der Adsorption und Assoziation von der Art einer hydrophilen Gruppe (OH, COOH, NH₂); Abnahme besonders der Assoziation bei Molekülen mit 2 oder mehr hydrophilen Gruppen; Anioneinflüsse auf die Potentialabhängigkeit der Assoziation. —

Im Übrigen sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß Geschwindigkeitsabschätzungen für Vorgänge bei der Aliphatenadsorption aus dem Adsorptions-Impedanzspektrum^{2,3} meist nur untere Grenzwerte liefern. Neuere Messungen (unveröff.) an Diäthylketon zeigten, daß die Potentialabhängigkeit des Molekülbedeckungsgrades durch bisherige⁴ Näherungen ungenügend erfaßt wird.

Gl. (3) gilt allgemein für Parallelschaltung der Phasengrenzimpedanz; bei kleinem Verlustfaktor der Phasengrenzimpedanz ist näherungsweise auch die Serienkapazität nach (3) aufteilbar. Die Doppelschichtkapazität C_D ist bei Reaktantkonzentrationen $\lesssim 1$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l im zugänglichen Frequenzbereich als

$$C_D \equiv C(\omega \rightarrow \infty) \quad (3a)$$

bestimmbar; mit C_D ist die Potentialabhängigkeit des Doppelschichtparameters in Gl. (1) zugänglich:

$$(\partial/\partial\varepsilon)(\partial q/\partial\Gamma) = \partial C_D/\partial\Gamma. \quad (1a)$$

Eine Auswertung von (3a, 1a) ist am System Hg/Hydrochinon (eventuell auch bei Hg/Benzol, Wasser) durchführbar. In den übrigen Fällen ist wegen der erforderlichen hohen Reaktantkonzentrationen Gl. (1a) nur über Näherungen zugänglich (siehe experimenteller Teil). Für die folgenden Systeme bleibt die von Gl. (2) ausgehende Bestimmungsmethode auch unter dieser Einschränkung die wichtigste Informationsquelle.

Die in Gl. (2) eingehende Potentialabhängigkeit der Gleichgewichts-Adsorptionsdichte des Reaktanten ergibt sich aus der Adsorptionsthermodynamik zu

$$\frac{d\Gamma^0}{d\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial\mu} \int C(\omega \rightarrow 0) d\varepsilon; \quad \frac{\partial}{\partial\mu} = \frac{1}{2,3RT} \frac{\partial}{\partial \log c}; \quad (4)$$

als untere Integrationsgrenze ist $\varepsilon(\Gamma = 0)$ zu wählen. Durch nochmalige Integration erhält man die Adsorptionsdichte*

$$\Gamma^0 = \int (d\Gamma^0/d\varepsilon) d\varepsilon. \quad (5)$$

Die Potentialabhängigkeit der Adsorption wird bei beliebiger Form der Adsorptionsisotherme durch einen f -Koeffizienten beschrieben, der unabhängig vom l -Koeffizienten experimentell bestimmbar ist:

$$z \cdot f = \frac{2,3RT}{F} \left(\frac{\partial \log \Gamma/c}{\partial \varepsilon} \right)_\Gamma. \quad (6)$$

Die Nichtlinearität der Adsorptionsisotherme ist schließlich durch einen Nichtlinearitätsparameter

* Für Digitalrechner geeignete numerische Auswertungsschemata für Gl. (2, 4, 5) sind in⁸ angegeben.

$$(1 - g) = 1 - \left(\frac{\partial \log \Gamma / c}{\partial \log \Gamma} \right)_c \quad (7)$$

erfaßbar.

Wie schon erwähnt, erfolgt die Auswertung von Kapazitätsdaten in diesem Auswertungsgang ohne Voraussetzung spezieller Adsorptionsisothermen. Die Isothermenform ist aus $(1 - g)$ ersichtlich; so gilt z.B. im speziellen Fall einer Langmuir-Isotherme

$$(1 - g) = 1/(1 - \Theta), \quad (7a)$$

wo Θ = Bedeckungsgrad.

Ergänzend zu diesem Auswertungsgang ziehen wir im Folgenden eine weitere Beziehung heran: Bei Adsorptionssystemen mit Kapazitätsmaxima liefert ein Vergleich der Halbwertsbreite der C^* -Maxima und der Konzentrationsverschiebung des Maximopotentials eine relativ leicht zugängliche Information über die Isothermenform⁴. Die Meßgröße

$$v = (1,54/\Delta\varepsilon_{1/2}) \cdot \left| \frac{\partial \varepsilon_{\max}}{\partial \log c} \right| \quad (8)$$

ist im Fall einer Langmuir-Isotherme: $v = 1$. Im Fall $v > 1$ stellt v im Rahmen eines stark vereinfachten Modells einen zweidimensionalen Assoziationsgrad vor, während $v < 1$ qualitativ auf vorwiegend abstoßende Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle hinweist.

Soweit im Folgenden mit der Möglichkeit mehrerer Adsorptionszustände zu rechnen ist, sind die aus dem Modell einer 1-Schritt-Adsorption ermittelten Adsorptionsparameter Effektivwerte. Die nachfolgend gegebenen Deutungen werden hierdurch nicht beeinflusst.

EXPERIMENTELLES

Meßverfahren

Die Impedanzmessungen wurden mit Impedanzbrücken durchgeführt. Wegen der meist großen erforderlichen Reaktantkonzentrationen wurde in den meisten Fällen nur der Frequenzgang der kapazitiven Komponente bei tiefen Frequenzen (meist bei 1,6 bis 0,08 kHz) gemessen. Eine vollständige Auswertung des Real- und Imaginärteils der Impedanz bis 160 kHz bzw. der Kapazität bis 1 MHz (indirekt) wurde am Hydrochinon-System vorgenommen.

Der zu vermessende Reaktant-Konzentrationsbereich war i.a. nach unten durch die Kleinheit der Kapazitätseffekte und nach oben durch die Bedingung konstanter Ionenstärke begrenzt. Variationen der Ionenstärke bis $\approx 10\%$ sind meist zulässig, da sich in diesen Grenzen die Doppelschichtkapazität oft nur in der Größenordnung einiger Promille ändert. Es erweist sich nicht als sinnvoll, Konzentrations- und Frequenzabstufungen zu eng zu wählen; im allgemeinen wurden Abstufungen im Verhältnis 1—2—5—10... gewählt.

Die Messungen wurden an stationären Hg-Elektroden durchgeführt. Schwankungen der Hg-Tropfengröße lagen unter 0,3%. Das Alter der Oberfläche im Moment des Brückenabgleichs betrug bei allen Messungen 5 bis 10 s. Die Elektrodengröße wurde nach jeder Meßreihe durch Auswägen von Hg-Tropfen bestimmt. Die Meßtemperatur betrug 25°C, die Amplitude der Brückenwechselspannung 1,5 mV_{eff}. Die Lösungen wurden mit sauerstoffreiem N₂, H₂ oder Ar (Lösungsmittelgesättigt) entlüftet, wobei im Falle leichtflüchtiger Reaktanten (Propanol und Benzol) besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten waren.

Als Meßzelle diente eine kapazitäts- und induktivitätsarme Ausführung mit stationärem Hg-Tropfen und elektromechanischer Tropfenaufhängung (Bauart Krüger und Salié). Das Potential der Meßelektrode wurde auf die (über eine Salzbrücke angeschlossene) wäßrige gesättigte Kalomelektrode (GKE) bezogen.

Chemikalien

Zur Herstellung der wäßrigen Grundlösungen diente aqua bidest. (über KMnO₄). Methanol p.a. wurde einer Kolonnenfraktionierung unterworfen; der Wassergehalt (mit Karl-Fischer-Reagens) betrug < 0,01%. Dimethylformamid (DMF) wurde zunächst zur Entfernung von Aminen als ternäres Gemisch mit Benzol und Wasser destilliert, bis bei 154°C reines DMF übergeht; anschließende Vakuumdestillation ergab ein amin- und wasserfreies Produkt. Das verwendete Benzol p.a. erwies sich als gaschromatographisch rein. Thiophen (Fa. Schering, „für wissenschaftliche Zwecke“) wurde über eine 1 m lange Kolonne mit Edelstahlwendeln fraktioniert (Verunreinigungen nach gaschromatographischem Befund < bis \leq 0,02%). Diphenyl („reinst“) wurde aus heißem Methanol umkristallisiert und anschließend 2 mal vakuumsublimiert. n-Propanol p.a. wurde fraktioniert. Das in allen Fällen als Grundlektrolyt dienende NaClO₄ p.a. wurde zur Entfernung organischer Spuren auf 380°C erhitzt (dabei entstehende Cl⁻-Spuren blieben unterhalb der Störgrenze). Reinigung des Hydrochinons und der Azetatpufferkomponenten siehe¹.

ERGEBNISSE

1. Hg/n-Propanol in Wasser

Die an diesem System gemessenen Kapazitätskurven zeigen (analog den in⁴ dargestellten Systemen) einen zweiseitig begrenzten Potentialbereich der Adsorption. Den deutlichsten Beweis für fehlenden Ladungsübergang gibt die asymptotische Annäherung der Kapazität an die Grundlektrolytkapazität an beiden Enden des Adsorptionsbereichs (z.B. beträgt für 0,2M Propanol die Kapazitätsdifferenz < 1% bei $\varepsilon < -1500$ mV und $> +200$ mV).

Eine Kapazitätsauswertung nach Gl. (4), (5) ist an Molekülen mit 2 Kapazitätsmaxima bisher noch nicht beschrieben worden. Frühere Versuche hatten bereits gezeigt, daß eine Anwendung von Gl. (4), (5) umso fehlerhafter wird, je schärfer die Kapazitätsmaxima sind. Am vorliegenden System sind die C-Maxima für eine derartige Auswertung noch geeignet. Eine Maximauswertung nach Gl. (8) liefert einen formalen Assoziationsgrad $\nu \approx 1$ bis 1,5.

Die Auswertung der Kapazitätskurven erfolgte einmal durch graphische Integration und Differentiation der proportional $\sqrt{\omega}$ auf $\omega \rightarrow 0$ extrapolierten Kapazitätskurven und vergleichs-

weise nach dem in⁸ angegebenen arithmetischen Verfahren. Die Sicherheit der Extrapolation $\omega \rightarrow 0$ war lediglich in den positiven Maxima bei höheren Konzentrationen beeinträchtigt. Da die Auswertung nach Gl. (4) bei einem Potential beginnt, für das die Bedingung $\varepsilon(\Gamma = 0)$ erfüllt ist, kann das Verfahren wahlweise vom negativen oder vom positiven Ende des Adsorptionsbereichs aus begonnen werden. Die Bestimmung der unteren Integrationsgrenze $\varepsilon(\Gamma = 0)$ erforderte nur für die höchste Konzentration (0,5 mol/l) eine geringe Extrapolation des Potentialbereichs.

Ergebnisse der Auswertung sind in Abb. 1 dargestellt. Im oberen Teil ist $d\Gamma/d\varepsilon$ nach (4), im mittleren Teil Γ nach (5) und im unteren Teil $\partial q/F \partial \Gamma$ nach (1), (2) angegeben.

Die Ergebnisse der arithmetischen Auswertung der Adsorptionsdichte Γ stimmen in positiver und in negativer Richtung innerhalb $< 10\%$ überein (hinsichtlich $d\Gamma/d\varepsilon$ ist die Übereinstimmung noch wesentlich besser). Kurve *d* in Abb. 1 stellt den Mittelwert beider Ergebnisse dar. Gute Übereinstimmung zeigen auch die Resultate einer graphischen Auswertung (Kurven *a* und *b*) im Vergleich zur arithmetischen Aus-

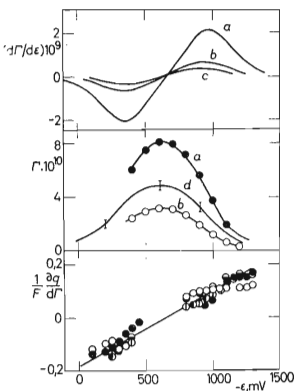


ABB. 1

Hg/n-Propanol in 1M-NaClO₄, aq

Oben: Potentialabhängigkeit der Adsorptionsdichte $d\Gamma/d\varepsilon$ (mol cm⁻² V⁻¹). Mitte: Adsorptionsdichte Γ (mol cm⁻²). Unten: Doppelschichtparameter $\partial q/F \partial \Gamma$. *c* (mol . cm⁻³): *a* ● 5 . 10⁻⁴; *b* ○ 2 . 10⁻⁴; *c* ⊖ 1 . 10⁻⁴; *d* ⊕ 3,2 . 10⁻⁴ (⊕ in positiver Richtung, ⊙ in negativer Richtung).

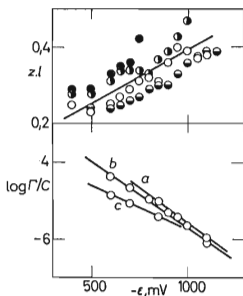


ABB. 2

Hg/Hydrochinon in 1M-NaClO₄, aq

Oben: *l*-Koeffizient; unten: Potentialabhängigkeit von $\log \Gamma/c$ bei konstanter Adsorptionsdichte Γ . *c* (mol cm⁻³): ● 1 . 10⁻⁶; ⊕ 2 . 10⁻⁶; ○ 5 . 10⁻⁶; ⊖ 1 . 10⁻⁵. Γ (mol cm⁻²): *a* 4 . 10⁻¹¹; *b* 6,4 . 10⁻¹¹; *c* 1,8 . 10⁻¹⁰.

wertung. Da im letzteren Fall eine Mittelwertbildung erfolgt, entspricht Kurve d dem Mittel von a und b . In der Darstellung des Doppelschichtparameters $\partial q/F \partial \Gamma$ sind sowohl Ergebnisse der graphischen als auch der arithmetischen Auswertung enthalten. Der C_D -Verlauf wurde über den in Nähe des Adsorptionsdichte-Maximums bestimmten $\partial C_D/\partial \Gamma$ -Wert ($\approx -0,25$ bis $0,3 \text{ V}^{-1}$) festgelegt (im Bereich der Kapazitätsmaxima ist die direkte Bestimmung von $C(\omega \rightarrow \infty)$ wegen der hohen Reaktantkonzentration nicht möglich). Der genannte Wert erweist sich innerhalb $\approx 20\%$ gleich der Neigung der $\partial q/F \partial \Gamma$ -Kurve in Abb. 1.

Der f -Koeffizient nach Gl. (6) stimmt innerhalb $\approx 20\%$ mit $\partial q/F \partial \Gamma$ überein. Bei Systemen der vorliegenden Art setzt diese Relation einen reinen Feldeffekt als Ursache der Potentialabhängigkeit der Adsorption voraus.

2. Hg/Hydrochinon in Wasser

An diesem System wurde eine vollständige Auswertung vorgenommen. Beide Komponenten des Impedanzspektrums wurden zwischen 0,16 und 160 kHz, die kapazitive Komponente indirekt bis 1 MHz gemessen. Eine kurze Mitteilung ist bereits in¹ erfolgt.

In Abb. 2 ist der Potentialgang von zI und von $\log \Gamma/c$ bei konstantem Γ wiedergegeben. Die Potentialabhängigkeit von zI zeigt etwa die gleiche Steigung wie am System Hg/Propanol (Abb. 1), die Kurve ist jedoch beim Hydrochinon (Abb. 2) um etwa 0,25 bis 0,3 nach oben verschoben. Die Potentialabhängigkeit von zI entspricht innerhalb der Fehlergrenze der nach Gl. (1a) aus $\partial C_D/\partial \Gamma$ bestimmten Potentialabhängigkeit des Doppelschichtparameters:

$$\partial C_D/F d\Gamma \approx -0,25 \pm 0,1 \text{ V}^{-1}.$$

Daraus folgt, daß $\lambda \approx \text{const.}$ ist. Zur Festlegung des Absolutwertes von λ ist $\partial q/\partial \Gamma$ abzuschätzen. Es bestehen Gründe für die Annahme, daß die letztere Größe den Verhältnissen bei Adsorption ohne Ladungsübergang entspricht; daraus folgt ein partieller Ladungsübergang von etwa

$$z\lambda \approx 0,25 \pm 0,1.$$

Aus den Kurvenneigungen von $\log \Gamma/c$ (Abb. 2 unten) ergibt sich nach Gl. (6):

$$zf \approx 0,13 \text{ bis } 0,20.$$

Dieser Wert ist erheblich kleiner als der Betrag des bei entsprechenden Potentialen gemessenen zI . Der Nichtlinearitätsparameter $(1 - g)$ nach Gl. (7) entspricht annähernd einer Langmuir-Isotherme (Gl. (7a)); Gl. (8) ergibt damit annähernd übereinstimmend $\nu \approx 0,8$.

Die Adsorptionsdichte erreicht, von negativen Potentialen kommend, für $5 \cdot 10^{-2} \text{M-H}_2\text{Q}$ bei $\varepsilon = -0,4 \text{ V}$ einen annähernden Sättigungswert von etwa $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ ($\pm 15\%$). Legt man einen theoretischen Platzbedarf von 55 \AA^2 bei flacher Lage des H_2Q -Moleküls zugrunde, so entspricht das einem Bedeckungsgrad von 0,9 bis 1.

Die Eigenschaften des H_2Q -Systems ermöglichen bei kleinen Konzentrationen eine detailliertere Untersuchung der Adsorptionskinetik (im Vergleich zu den meisten Anion-Systemen⁶ ist allerdings die reziproke Adsorptionsimpedanz relativ klein). Aufschlüsse über die Adsorptionskinetik ergeben sich aus der Phasengrenzimpedanz, die man nach Abtrennung des Elektrolytwiderstandes von der direkt meßbaren Zellimpedanz (C_x, R_x) erhält. Die ohmsche Komponente R_x wurde hierzu außerhalb des Adsorptionsbereich bei $\varepsilon = -1400 \text{ mV}$ bis 300 kHz gemessen und auf $\omega \rightarrow \infty$ extrapoliert. Die Untersuchung der Adsorptionskinetik erfordert eine Aufteilung der Phasengrenzimpedanz, nach Umrechnung auf Parallelschaltung, in die Adsorptionsimpedanz C_p^*, R_p^* und die Doppelschichtimpedanz, die bei eingefrorener Kinetik allein vorliegen würde. Bei hinreichend kleinen H_2Q -Konzentrationen ($\lesssim 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) ist die Reaktionskapazität C_p^* direkt als Differenz der auf eine Bezugsfrequenz korrigierten Kapazität $C_p(\omega)$ und $C(1 \text{ MHz})$ ($\approx C_D$) erhältlich.

Bei reiner Diffusionskinetik genügt der Verlustfaktor der Adsorptionsimpedanz der Beziehung

$$\omega C_p^* R_p^* = 1/\tan \delta^* = 1 + (A/\sqrt{\omega}). \quad (9)$$

Experimentell ergeben sich im $1/\tan \delta^* - 1/\sqrt{\omega}$ - Diagramm innerhalb der Versuchsfehler Geraden, die die Ordinate bei 1 schneiden. Aus den innerhalb der Meßfehler liegenden möglichen Abweichungen von Gl. (9) läßt sich eine untere Grenze für die Desorptionsfrequenz der H_2Q -Moleküle $> \text{einige } 10^5 \text{ s}^{-1}$ im Potentialbereich -1000 bis -700 mV abschätzen.

TABELLE I

Experimentelle und berechnete A -Werte

$c_{\text{H}_2\text{Q}}$ mol cm^{-3}	ε mV	A_{exp} nach (9) $\text{s}^{-1/2}$	A_{ber} nach (10) $\text{s}^{-1/2}$
$5 \cdot 10^{-6}$	- 900	690	890
	- 800	520	500
$1 \cdot 10^{-5}$	- 1000	1 200	1 900
	- 900	870	1 000
	- 800	750	740
	- 700	800	620

Die Theorie der 1-Schritt-Adsorption⁶ liefert die Beziehung

$$A = (1 - g) c \sqrt{(2D)/\Gamma}. \quad (10)$$

Der hierin auftretende Diffusionskoeffizient D wurde, in Übereinstimmung mit Impulsmessungen zu $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($\pm 10\%$) angesetzt. Tabelle I enthält eine Gegenüberstellung der experimentell nach Gl. (9) und der nach (10) bestimmten A -Werte. In Anbetracht der nur geringen Impedanzeffekte beim vorliegenden System und der Fehler der Einzelgrößen in (10) ist die Übereinstimmung genügend.

Weitere Untersuchungen am Hydrochinon sind zur Zeit im Hinblick auf die Protonenabspaltung im Verlauf der Adsorption bzw. der $\text{H}_2\text{Q}/\text{Q}$ -Reaktion im Gange⁹.

3. Hg/Benzol in Wasser

Wegen der gleichen Zahl von π -Elektronen im Hydrochinon und Benzol sollte man einen bei beiden Systemen etwa gleichen partiellen Ladungsübergang erwarten. Die bei Benzol fehlenden hydrophilen OH-Gruppen haben jedoch einen so großen Einfluß auf die Adsorptionseigenschaften, daß diese Erwartung nicht oder nur andeutungsweise bei kleinen Benzolkonzentrationen verifizierbar ist.

Die leichte Flüchtigkeit des Benzols und die geringen Lösungskonzentrationen erfordern eine sorgfältige Arbeitstechnik. Die Grundlösung wurde in einem Maßkolben 15 min mit Ar entlüftet. Anschließend wurde Benzol mit einer eigens dazu konstruierten Mikrodosierspritze zugegeben und unter kräftigem Schütteln gelöst. Die Lösung wurde dann in die mit Ar (benzolgesättigt) gespülte Meßzelle gegeben. Die analytische Kontrolle der eingestellten Konzentrationen erfolgte nach der Messung mittels UV-Spektroskopie (Benzolbande bei 243 nm; gelöstes NaClO_4 stört in diesem Spektralbereich nicht).

Abb. 3 (oben) zeigt Kapazitätskurven (Kurve σ entspricht der Sättigungskonzentration). Charakteristisch sind die relativ scharfen Maxima am negativen Ende des Adsorptionsbereichs, insbesondere bei höheren Benzolkonzentrationen. In Tabelle II sind die nach Gl. (8) berechneten formalen Assoziationsgrade ν angeführt, die mit zunehmender Konzentration und negativer werdendem Maximapotential eine starke Zunahme zeigen.

Weiterhin zeigen sich in den Kapazitätskurven (Abb. 3) kleinere Maxima bei positiveren Potentialen, die – im Gegensatz zu Systemen wie Propanol *etc.* – nicht auf eine vollständige Benzoldesorption in positiver Richtung (in Abb. 3 nach links) zurückzuführen sind. Die von uns gemessenen Kapazitätskurven zeigen Ähnlichkeiten mit Kurven, die in¹⁰ für Hg/Benzol in KCl, aq bei 400 Hz angegeben sind. Nach Abb. 3 liegen die positiveren Maxima mit Ausnahme der höchsten Konzentrationen insgesamt unterhalb der Grundelektrolytkurve, und im gesamten Benzol-Konzentrationsbereich liegt auch jenseits des positiven Maximums (in Abb. 3 nach links) eine Kapazitätserniedrigung gegenüber der Grundelektrolytkapazität vor. Dieses charakteristische Verhalten der positiveren Maxima ist in KCl-Lösung¹⁰ kaum erkennbar. Auf Grund eines speziellen Adsorptionsmodells ist in¹¹ ein analo-

ges Maximum bei Pyridin in KCl, aq qualitativ auf eine Molekül-Umorientierung mit teilweiser Desorption zurückgeführt worden. Eine Kapazitätserniedrigung jenseits des positiven Maximums ist nach eigenen Messungen wieder nur an Pyridin in NaClO_4 , aq deutlich feststellbar (bei KCl-Lösung stört der starke Kapazitätsanstieg in diesem Potentialbereich).

In Abb. 3 (unten) sind die im Bereich der starken Assoziation (scharfen Kapazitätsmaxima) ermittelten l -Koeffizienten angegeben. Der C_D -Verlauf ist hierbei aus dem Kapazitätskurvenverlauf nach Überschreiten der negativen Maxima ausreichend abschätzbar; $\partial C_D / F \partial \Gamma$ ergibt sich zu $-0,3$ bis $0,35 \text{ V}^{-1}$. Wie ein Vergleich mit Abb. 1 und 2 zeigt, sind die l -Werte bei entsprechenden Potentialen größer als bei Propanol, andererseits deutlich kleiner als bei Hydrochinon. Es ist anzunehmen, daß unter den Bedingungen von Abb. 3 bei Benzol kein oder jedenfalls ein viel geringerer Ladungsübergang als bei Hydrochinon stattfindet. Die im gleichen Konzentrations- und Potentialbereich festgestellte Assoziation der Benzolmoleküle (siehe Tab. II) schränkt offenbar die Möglichkeit einer π -Wechselwirkung mit Hg erheblich ein. Mit dieser Deutung ist auch die oben erwähnte Interpretation der positiveren Maxima als Umorientierungsmaxima¹¹ annehmbar.

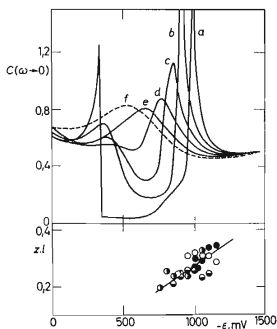


ABB. 3

Hg/Benzol in 1M-NaClO_4 , aq

Oben: Kapazitätskurven $C(\omega \rightarrow 0)$ (μF).

Elektrodenfläche $2,59 \text{ mm}^2$. Unten: l -Koeffizient.

c (mol cm^{-3}): a $2,43 \cdot 10^{-5}$; b $1,6 \cdot 10^{-5}$;

c $1,09 \cdot 10^{-5}$; d $5,47 \cdot 10^{-6}$; e $2,19 \cdot 10^{-6}$;

f 0.

a, b: ●; b, c: ○; c, d: ⊖; d, e: ⊙

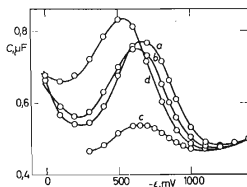


ABB. 4

Vergleich der Hydrochinon- und Benzol-Kapazitätskurven

C ($1,6 \text{ kHz}$) bei $c = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$.

Elektrodenfläche $2,74 \text{ mm}^2$. a H_2Q in

1M-NaClO_4 , aq + $0,2\text{M}$ Azetatpuffer 1:1;

b Benzol in 1M-NaClO_4 , aq; c $^1\text{H}_2\text{Q}_3$

$C(1 \text{ MHz})$, Frequenzgang korrr.; d Grund-

elektrolyt 1M-NaClO_4 , aq.

Im Potentialbereich -800 bis -1100 mV beträgt z_f etwa $0,2$ bis $0,3$. Inwieweit die Größe der z_l - und z_f -Werte durch die starke Molekülassoziation in diesem Potentialbereich bedingt ist, bleibt zunächst offen.

Aus Gründen, die in der Diskussion im Einzelnen genannt sind, konnte die Auswertung nicht bis in den Bereich der zweiten, positiveren Kapazitätsmaxima fortgesetzt werden.

Bei kleinen Benzolkonzentrationen verflachen die negativen Kapazitätsmaxima. Hierbei zeigt sich eine zunehmende Ähnlichkeit mit dem Hydrochinon-System (vgl. auch den formalen Assoziationsgrad nach Tab. II). In Abb. 4 sind für jeweils $2 \cdot 10^{-3}$ M Hydrochinon und Benzol die 1,6-kHz-Kapazitätskurven vergleichsweise dargestellt; für H_2Q ist auch der Verlauf der 1-MHz-Kapazität eingetragen. Wir können aus der weitgehenden Übereinstimmung der Kurvenform schließen, daß Benzol bei kleinen Konzentrationen bzw. genügend positiven Potentialen ähnliche Adsorptionseigenschaften hat wie Hydrochinon (das positivere Umorientierungsmaximum verschwindet bei kleinen Benzolkonzentrationen). Der hiernach zu erwartende Anstieg des l -Koeffizienten bis zum Hydrochinon-Wert (Abb. 2) war aus Gründen der Mittelwertbildung bei der l -Bestimmung nach Gl. (2), (4) nicht sicher erkennbar. Eine wünschenswerte Erweiterung des Meßbereichs nach kleineren Benzolkonzentrationen schied wegen der eingangs genannten technischen Schwierigkeiten aus.

Die vorliegenden Ergebnisse weisen darauf hin, daß Benzol im Bereich der scharfen Kapazitätsmaxima assoziiert ist und dabei nach Aussage des l -Koeffizienten an einer π -Wechselwirkung mit Hg behindert wird. Eine vertikale Lagerung der Moleküle ist mit den Meßparametern verträglich. Bei kleinen Konzentrationen und positiveren Potentialen bestehen Hinweise auf eine flache Lagerung der Benzolmoleküle an der Grenzfläche.

TABELLE II

Assoziationsgrade ν (nach (8))

c_{Benzol} mol cm $^{-3}$	e_{max} mV	$\Delta e_{1/2}$ mV	ν
$2,19 \cdot 10^{-6}$	-650	380	1,2
$5,47 \cdot 10^{-6}$	-775	180	3,0
$1,09 \cdot 10^{-5}$	-855	150	3,6
$1,60 \cdot 10^{-5}$	-910	60	9,0
$2,4 \cdot 10^{-5}$	-975	40	13,5

4. Hg|Benzol in Methanol

Qualitativ völlig verschieden von den vorstehenden Ergebnissen sind die Kapazitätskurven des Benzols in Methanol, Abb. 5. Erst für Benzolkonzentrationen $\geq 0,1$ mol/l sind merkliche Kapazitätseffekte festzustellen. Die Kapazitätsmaxima sind flach und bei negativen Potentialen erfolgt die Desorption nur allmählich. Maxima auf der positiven Seite (in Abb. 5 links) sind vorhanden, ihre Form und Höhe läßt wieder darauf schließen, daß Benzol in positiver Richtung höchstens teilweise desorbiert wird. Auch jenseits der zweiten, positiven Maxima ist eine Kapazitätserniedrigung gegenüber der Grundlösung festzustellen.*

Infolge der hohen Konzentrationen ist im vorliegenden Falle, ebenso wie bei den weiteren Systemen (Nr. 5 bis 9) $C(\omega \rightarrow 0)$ in guter Näherung durch C (1,6 kHz) ersetzbar.

Die nach Gl. (4), (5) ermittelte Adsorptionsdichte Γ (Abb. 5, unten) ist relativ klein; bei Annahme einer flachen Lage der Benzolmoleküle wird am positiven Ende des

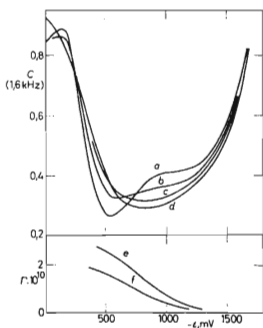


ABB. 5

Hg/Benzol in 1M-NaClO₄, Methanol

Oben: Kapazitätskurven $C(1,6 \text{ KHz})$ (μF). Elektrodenfläche $3,11 \text{ mm}^2$. Unten: Adsorptionsdichte Γ (mol cm^{-2}). c (mol cm^{-3}): a $1 \cdot 10^{-3}$; b $5 \cdot 10^{-4}$; c $2 \cdot 10^{-4}$; d $1 \cdot 10^{-4}$; e $7,1 \cdot 10^{-4}$; f $3,2 \cdot 10^{-4}$.

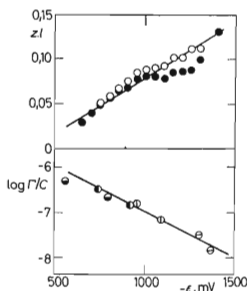


ABB. 6

Hg/Benzol in 1M-NaClO₄, Methanol

Oben: l -Koeffizient. Unten: Potentialabhängigkeit von $\log(\Gamma/c)$ bei konstanter Adsorptionsdichte Γ . c (mol cm^{-3}): \circ $7,1 \cdot 10^{-4}$; \bullet $3,2 \cdot 10^{-4}$. Γ (mol cm^{-2}): \ominus $1,5 \cdot 10^{-10}$; \oplus $1 \cdot 10^{-10}$; \odot $5 \cdot 10^{-11}$; \ominus $1 \cdot 10^{-11}$.

* Dieses Ergebnis stimmt mit orientierenden elektrokapillaren Messungen¹² überein. Im Übrigen betragen die maximal beobachteten Grenzflächenspannungsänderungen hierbei nur etwa 4%, während unter gleichen Bedingungen Kapazitätsänderungen um $\approx 30\%$ auftreten.

Meßbereichs (etwa -300 mV) bei den höchsten Konzentrationen (0,5 bis 1 mol/l) erst ein Bedeckungsgrad von etwa 0,6 erreicht, wenn man den Flächenbedarf des Benzolmoleküls zu $\approx 36 \text{ \AA}^2$ annimmt.

In Abb. 6 ist die Potentialabhängigkeit von l und von $\log \Gamma/c$ dargestellt. Da im vorliegenden Konzentrationsbereich C_D unzugänglich ist, wurde zur Festlegung von zl die Annahme $\partial C_D / F \partial \Gamma \approx -0,12 \text{ V}^{-1}$ gemacht; dieser Wert ist mit dem Kapazitätskurvenverlauf nach Überschreiten des ersten flachen Maximums vereinbar und erweist sich in Übereinstimmung mit der Neigung der zl -Kurve in Abb. 6. Aus der Neigung der $\log \Gamma/c$ -Kurve ergibt sich $zf \approx 0,08$ bis 0,12. Sowohl zl als auch zf ist wesentlich kleiner als in den bisher besprochenen Systemen. Mögliche Ursachen (Solvatation) werden im Folgenden noch näher besprochen. Gl. (8) liefert infolge der sehr flachen Maxima nur einen groben Richtwert $\nu \approx 0,5$. Anziehende Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Benzolmolekülen sind danach auszuschließen.

Ähnlich wie Benzol zeigt auch Pyridin beim Übergang von aq zu Methanol als Solvens eine Verflachung der Kapazitätskurven.

5. Hg|Benzol in Dimethylformamid

Die Adsorption von Benzol aus DMF-Lösung ist wesentlich schwächer als aus methanolischer Lösung. Dies geht aus den äußerst geringen Kapazitätseffekten in DMF hervor, siehe Abb. 7 oben. Die Bestimmung der Adsorptionsdichte Γ und des l -Koeffizienten (unter der Annahme $\partial C_D / F \partial \Gamma \approx 0$ bis $-0,1 \text{ V}^{-1}$) ist demzufolge nur sehr ungenau, zeigt aber doch die Größenordnung an (Abb. 7 Mitte und unten). Die Adsorptionsdichte entspricht einem Bedeckungsgrad $< 0,1$ bei flacher Lage der Benzolmoleküle.

Die sehr geringen Adsorptionseffekte weisen auf eine starke Benzol-DMF-Wechselwirkung hin; Weiteres siehe Diskussion.

6. Hg|Diphenyl in Methanol

Im Dampfzustand sind die beiden Benzolringe des Diphenyls infolge schwacher sterischer Hinderung der H-Atome um etwa 40° verdreht. Im Kristall ist Diphenyl dagegen eben; in Lösung ist eine schwächere Verdrehung als im Dampfzustand wahrscheinlich. Theoretische Bestimmungen^{13,14} der Torsionsenergie in der ebenen Anordnung lassen auf einen sehr geringen Betrag < 1 kcal/mol schließen. Die folgenden Messungen geben unter anderem einen Beitrag zur Frage der Diphenylkonformation an einer Grenzfläche.

Die Kapazitätskurven des Diphenyls (Abb. 8, oben) ähneln denen des Benzols (Abb. 5). Bei gleicher Konzentration sind die negativen Kapazitätsmaxima gegenüber Benzol in negativer Richtung verschoben, die Adsorption ist also stärker als bei Benzol. Ähnlich wie bei Benzol treten in den Diphenyl-Kapazitätskurven positive Maxima auf, die wiederum keiner vollständigen Desorption in positiver Potentialrichtung entsprechen.

Die Adsorptionsdichte Γ (Abb. 8, unten) erreicht bei höheren Konzentrationen und $\varepsilon > -500$ mV annähernd Adsorptionssättigung; der theoretische Flächenbedarf bei flacher Lage beträgt etwa 65 \AA^2 und stimmt mit dem experimentellen Sättigungswert ungefähr überein. Bei $\varepsilon > -400$ mV sind die von negativen Potentialen her integrierten Adsorptionsdichten infolge wachsender Auswertungsfehler nicht mehr regulär interpretierbar.

In Abb. 9 ist für Diphenyl in Methanol zI und $\log \Gamma/c$ gegen ε aufgetragen. Bei der Bestimmung von zI wurde aus dem Kapazitätskurvenverlauf $\partial C_D / F \partial \Gamma \approx -0,2 \text{ V}^{-1}$ entnommen; dieser Wert stimmt mit der Neigung der zI -Kurve ($\approx -0,2$ bis $0,25 \text{ V}^{-1}$) befriedigend überein. Aus der Neigung der $\log \Gamma/c$ -Kurve ergibt sich $zI \approx 0,1$ bis $0,16$. Gl. (8) ergibt $\nu \approx 1 \pm 0,2$.

Die besten Vergleichsmöglichkeiten mit Benzol bietet die Neigung der zI -Kurven: sie ist bei Diphenyl um einen Faktor $1,8 \pm 0,4$ größer als bei Benzol (beide in Metha-

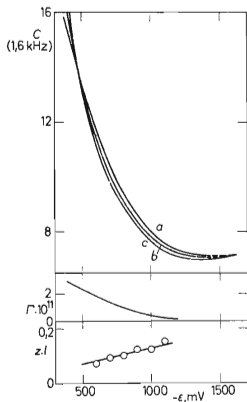


Abb. 7

Hg/Benzol in 1M-NaClO₄, DMF

Oben: Kapazitätskurven $C(1,6 \text{ kHz})$ (μF). Elektrodengröße $3,11 \text{ mm}^2$. Mitte: Adsorptionsdichte Γ (für $c = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$). Unten: I -Koeffizient. c (mol cm^{-3}): a $1 \cdot 10^{-3}$; b $5 \cdot 10^{-4}$; c 0.

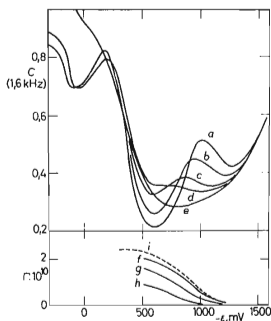


Abb. 8

Hg/Diphenyl in 1M-NaClO₄, Methanol

Oben: Kapazitätskurven $C(1,6 \text{ kHz})$ (μF). Elektrodengröße $3,11 \text{ mm}^2$. Unten: Adsorptionsdichte Γ (mol cm^{-2}). c (mol cm^{-3}): a $1 \cdot 10^{-4}$; b $5 \cdot 10^{-5}$; c $2 \cdot 10^{-5}$; d $1 \cdot 10^{-5}$; e 0; f $7,1 \cdot 10^{-5}$; g $3,2 \cdot 10^{-5}$; h $1,4 \cdot 10^{-5}$; i wie f ; bei der Auswertung wurde die Kapazitätskurve a um 1% erhöht. Der daraus entstehende Fehler in Γ beträgt etwa 15%.

no). Bei vergleichbarer geometrischer Anordnung sollten die Kurvenneigungen im Verhältnis der Molekülflächen stehen (\sim Faktor 1,8). Im Hinblick auf die Zahl der π -Elektronen sollte sich der partielle Ladungsübergang etwa um einen Faktor 2 unterscheiden; die experimentellen Aussagemöglichkeiten sind in dieser Hinsicht jedoch zu ungenau, um diskutiert zu werden.

Nimmt man für Benzol in Methanol (Nr. 4) eine ebene Moleküllage an der Grenzfläche an, so folgt nach den Ergebnissen der zI -Neigung für Diphenyl ebenfalls eine ebene Anordnung an der Grenzfläche. Zu dem gleichen Schluß führt auf unabhängige Weise die Γ -Messung, die bei Diphenyl Anzeichen einer Adsorptionsättigung bei flacher Moleküllage erkennen läßt.

7. Hg|Diphenyl in Dimethylformamid

Die aus Abb. 10 ersichtlichen Kapazitätsmaxima sind im Vergleich zum vorigen System wenig verbreitert und zu positiveren Potentialen verschoben. Die Diphenyladsorption aus DMF ist erheblich schwächer als aus Methanol (man beachte die

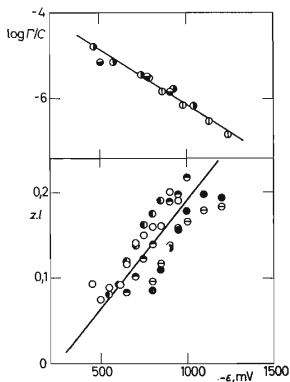


ABB. 9

Hg|Diphenyl in 1M-NaClO₄, Methanol

Oben: Potentialabhängigkeit von $\log(\Gamma/c)$ bei konstanter Adsorptionsdichte Γ . Unten: l -Koeffizient. c (mol cm⁻³): ● 7,1 · 10⁻⁵; ⊖ 3,2 · 10⁻⁵; ⊕ 1,4 · 10⁻⁵; ⊙ 7,1 · 10⁻⁶; ○ 3,2 · 10⁻⁶. Γ (mol cm⁻²): ⊖ 1 · 10⁻¹⁰; ⊙ 5 · 10⁻¹¹; ⊕ 1 · 10⁻¹¹.

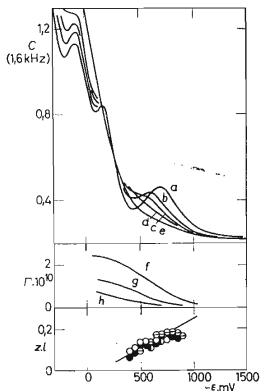


ABB. 10

Hg|Diphenyl in 1M-NaClO₄, DMF

Oben: Kapazitätskurven C (1,6 kHz) (μ F). Elektrodengröße 3,11 mm². Mitte: Adsorptionsdichte Γ (mol cm⁻²). Unten: l -Koeffizient. c (mol cm⁻³): a 5 · 10⁻⁴; b 2 · 10⁻⁴; c 1 · 10⁻⁴; d 5 · 10⁻⁵; e 0; f ● 3,2 · 10⁻⁴; g ⊖ 1,4 · 10⁻⁴; h ● 7,1 · 10⁻⁵; ○ 3,2 · 10⁻⁵.

Konzentrationsbereiche). In positiver Potentialrichtung zeigen sich besonders bei höheren Konzentrationen 2 weitere Maxima, die beide keiner vollständigen Desorption entsprechen können; quantitative Auswertungen nach Gl. (4, 5) sind wie bei den vorgenannten Systemen nach Überschreiten des ersten Maximums zunehmend ungenau.

Die Adsorptionsdichte Γ (Abb. 10 Mitte) zeigt bei höheren Diphenylkonzentrationen bei $\varepsilon > -100$ mV Annäherung an Adsorptionssättigung; der Sättigungswert ist dabei der gleiche wie in Nr. 6.

In grober Übereinstimmung mit dem $\partial C_D / F \partial \Gamma$ -Wert beträgt die Neigung der zI -Kurve (Abb. 10 unten) etwa $-0,25 \text{ V}^{-1}$. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß als bei Benzol in DMF (Nr. 5) und weist damit erneut auf eine ebene Moleküllage des Diphenyls an der Grenzfläche hin.

8. Hg/Thiophen in Methanol

An Thiophen sind besondere Reinheitsforderungen zu stellen. Infolge der hohen erforderlichen Reaktantkonzentrationen traten an einem ungenügend reinen Produkt mit nur $\approx 0,02\%$ störender Verunreinigungen Zeitgänge der Kapazität und besonders in DMF, siehe Nr. 9 potentialunabhängige (auf Elektrolyse hinweisende) C -Maxima bei -1100 und besonders bei -700 mV auf. Die folgenden Messungen wurden mit dem unter „Chemikalien“ beschriebenen Produkt genügender Reinheit vorgenommen.

Thiophen in Methanol zeigt bei Konzentrationen $< 2 \cdot 10^{-2}$ mol/l erst bei $\varepsilon > -200$ mV eine im weiteren Verlauf glatt ansteigende Kapazitätserhöhung, die dem Adsorptionsverhalten von Anionen ähnlich ist. Für diesen Thiophen-Konzentrationsbereich sind Kapazitätskurven in Abb. 11 oben dargestellt.

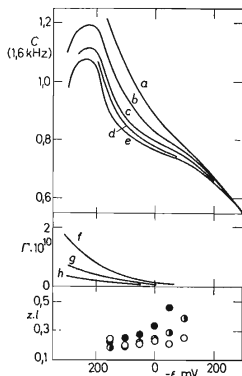


ABB. 11

Hg/Thiophen in 1M-NaClO₄, Methanol

Mittlere Thiophenkonzentrationen. Oben: Kapazitätskurven $C(1,6 \text{ kHz})(\mu\text{F})$. Elektrodengröße $2,60 \text{ mm}^2$. Mitte: Adsorptionsdichte $\Gamma(\text{mol cm}^{-2})$. Unten: I -Koeffizient. $c(\text{mol cm}^{-3})$: a $2 \cdot 10^{-5}$; b $1 \cdot 10^{-5}$; c $5 \cdot 10^{-6}$; d $2 \cdot 10^{-6}$; e 0; f \bullet $1,4 \cdot 10^{-5}$; g \circ $7,1 \cdot 10^{-6}$; h \circ $3,2 \cdot 10^{-6}$.

Im Hinblick auf die relativ kleinen Γ/c -Werte, siehe Abb. 11 Mitte, wurden Meßreihen bei 1,6 kHz und 0,32 kHz unmittelbar ausgewertet, wobei die Resultate bezüglich Γ innerhalb 20% übereinstimmten und ausreichende Annäherung an $\omega \rightarrow 0$ anzeigten. Die Adsorptionsdichten zeigen keine Sättigung.

In Abb. 11 unten sind zI -Werte unter der Näherungsannahme $\partial C_D / \partial \Gamma \approx 0$ bestimmt worden; sie stellen untere Grenzwerte dar, die allerdings den wahren Werten nahekommen dürften (eine direkte Kontrolle von C_D ist wegen zu kleiner Γ/c -Werte nicht möglich). Diese zI -Werte sind größer als in allen bisher besprochenen Systemen und weisen auf einen partiellen Ladungsübergang der Größenordnung $z\lambda \approx 0,4 \pm 0,1$ hin. In Übereinstimmung mit dem analogen Kapazitätskurvencharakter anderer Schwefelverbindungen liegt es nahe, diesen Ladungsübergang einer Wechselwirkung des Thiophen-Schwefels mit Hg zuzuordnen.

Bei hohen Thiophenkonzentrationen (0,1 bis 1 mol/l) schließt sich an den eben diskutierten Adsorptionsbereich in negativer Richtung ein weiterer Adsorptionsbereich mit abweichenden Eigenschaften an. Kapazitätskurven für hohe Thiophenkonzentrationen sind in Ab. 12 wiedergegeben. Abb. 13 oben gibt die Adsorptionsdichte Γ wieder, die in positiver Potentialrichtung keine Sättigung erkennen läßt. Zur I -Bestimmung (Abb. 13 unten) wurde aus dem Kapazitätskurvenverlauf $\partial C_D / F \partial \Gamma \approx -0,25 \text{ V}^{-1}$ entnommen.

In dem von etwa -1500 bis etwa -300 mV reichenden negativeren Adsorptionsbereich ist der Betrag von zI klein und etwa mit den Werten bei Benzol oder Diphenyl

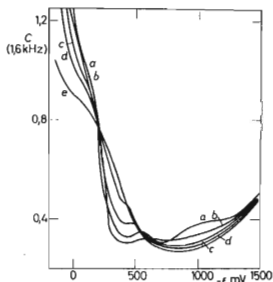


ABB. 12

Hg/Thiophen in 1M-NaClO₄, Methanol
Hohe Thiophenkonzentrationen. Kapazitätskurven $C(1,6 \text{ kHz})$. Elektrodengröße $3,11 \text{ mm}^2$. c (mol cm⁻³) a $1 \cdot 10^{-3}$; b $5 \cdot 10^{-4}$; c $2 \cdot 10^{-4}$; d $1 \cdot 10^{-4}$; e 0.

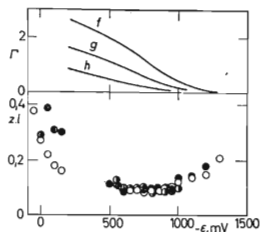


ABB. 13

Hg/Thiophen in 1M-NaClO₄, Methanol
Hohe Thiophenkonzentrationen. Oben: Adsorptionsdichte Γ (mol cm⁻²). Unten: I -Koeffizient. c (mol cm⁻³): f $\circ 7,1 \cdot 10^{-4}$; g $\bullet 3,2 \cdot 10^{-4}$; h $\bullet 1,4 \cdot 10^{-4}$.

vergleichbar (vgl. Abb. 6 und 9). Es liegt nahe, in diesem Potentialbereich eine flache Moleküllage mit (Solvens-abgeschwächter) π -System-Hg-Wechselwirkung anzunehmen, wobei die Hg-S-Wechselwirkung abgeschwächt oder unterbunden ist.

In positiver Richtung ($\varepsilon \geq -200$ mV) schießt sich hieran der bereits aus Abb. 11 bekannte Adsorptionsbereich, in dem zI um ein Mehrfaches größer ist als im negativen Adsorptionsbereich (Abb. 13). Wir schließen hieraus auf eine geänderte Molekülorientierung zur Grenzfläche, die nunmehr eine spezifische S-Hg-Wechselwirkung erlaubt.

Ein Übergang aus einer flachen in eine hochkante Molekülorientierung ohne gleichzeitige wesentliche Erhöhung des partiellen Ladungsübergangs könnte den in Abb. 13 wiedergegebenen zI -Verlauf kaum erklären. Ein vorwiegend durch $\partial q/\partial \Gamma$ bestimmter l -Koeffizient müßte bei -200 mV nach allen Erfahrungen negative Werte annehmen.

9. Hg/Thiophen in Dimethylformamid

Im Konzentrationsbereich 0,1 bis 1 mol/l zeigen die Kapazitätskurven etwa zwischen -1300 und -300 mV eine mit der Reaktantkonzentration zunehmende, flache Kapazitätserhöhung; etwa bei -300 mV findet eine Kurvenüberschneidung statt. Ein Adsorptionsbereich nach Art von Abb. 11 tritt in DMF bis $\varepsilon \approx 0$ mV (von negativen Potentialen kommend) nicht auf. Γ - und l -Werte wurden bis -100 mV ermittelt. Γ zeigt bis dahin noch keine Sättigung; zI nimmt im Potentialbereich -100 bis -1100 mV von ≈ 0 bis 0,16 zu. Diese Adsorptionsparameter sind offenbar einer π -System-Hg-Wechselwirkung des Thiophens zuzuordnen.

Aus den Ergebnissen folgt mit Sicherheit, daß die Thiophenadsorption aus DMF gegenüber der aus Methanol abgeschwächt ist. Dieses Verhalten entspricht dem des Benzols und Diphenyls.

DISKUSSION

Partielle Ladungsübergangskoeffizienten

Die Auswertungen zeigen bei den meisten der untersuchten Systeme eine stärkere Potentialabhängigkeit von zI , die vorwiegend auf eine Potentialabhängigkeit von $\partial q/\partial \Gamma$ zurückführbar ist.

Ein partieller Ladungsübergang ist am deutlichsten bei Hydrochinon (Nr. 2) und Thiophen (Nr. 8) faßbar. Bei Hydrochinon ist er auf eine kovalente π -Bindung mit Hg zurückzuführen. Bei Benzol in aq kommt diese Wechselwirkung offenbar infolge starker Molekülassoziation im Meßbereich nicht zustande. Benzol und Diphenyl in Methanol und DMF zeigen trotz anzunehmender flacher Lagerung an der Hg-Elektrode höchstens einen geringen partiellen Ladungsübergang der Größenordnung

$z\lambda \approx 0,1 \pm 0,1$, offenbar verursacht durch Elektronenabzug in kovalente π -Bindungen mit Solvensmolekülen (siehe unter). Einen stärkeren partiellen Ladungsübergang, der einer S-Hg-Wechselwirkung zuzuordnen ist, zeigt Thiophen.

Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle

Die Vielfalt der beobachteten Adsorptionserscheinungen ist auf die Konkurrenz verschiedener Wechselwirkungen zurückzuführen, von denen sich die Folgenden qualitativ identifizieren lassen:

π -Wechselwirkungen mit Hg (System 2, sowie schwächer 3–9); π -Wechselwirkungen mit dem Solvens (System 4–9); Hydrophobie (System 1, 3); Schwefel-Hg-Wechselwirkung (System 8; möglicherweise 9).

Thermodynamische Auswertung nach Gl. (4), (5)

Die Anwendbarkeit dieser Methode auf Moleküladsorptionsreaktionen wurde besonders am System 1 geprüft. Beschränkungen in der Anwendung zeigten sich bei Nr. 3, sowie 4–7 und 9; diese werden zum Teil durch die Zunahme der Auswertefehler nach Überschreiten von Maxima sich überschneidender Kapazitätskurven verursacht. Weitere Beschränkungen ergeben sich bei scharfen C-Maxima (z.B. Nr. 3) infolge ungenügender Kontrollierbarkeit des Grenzwertes $C(\omega \rightarrow 0)$. Bei Beachtung dieser Einschränkungen ergibt sich durch die direkte Anwendung von Gl. (4), (5) eine Erweiterung bisheriger Untersuchungsmöglichkeiten.

λ - f -Zusammenhang

Ein formaler Zusammenhang zwischen λ und f ist in⁶ diskutiert worden. Bei Adsorptionsreaktionen ohne Ladungsübergang wird der f -Koeffizient (= Potentialabhängigkeit der Adsorptionsdichte nach (6)) vorwiegend durch die Potentialabhängigkeit des chemischen Grundpotentials $\bar{\mu}_{ad}(e)$ und (eventuell) durch die Potentialabhängigkeit der Isothermen-Nichtlinearität bestimmt. Vernachlässigt man den letzteren Einfluß, so gilt für Moleküladsorption ($z_R = 0$) mit anodischem Ladungsübergang

$$f \approx - (1/zF)(\partial\bar{\mu}_{ad}/\partial e) + \lambda \partial(\varphi_M - \varphi_{ad})/\partial e. \quad (11)$$

Hierbei ist φ_{ad} ein (zunächst formal eingeführtes) mittleres elektrisches Potential des adsorbierten Reaktanten. Bei einer anodischen Adsorptionsreaktion mit partiellem Ladungsübergang eines neutralen Reaktanten trägt der Reaktant im Adsorptionszustand eine positive Partialladung. Es ist möglich, daß der relativ kleine f -Koeffizient bei H₂Q (N. 2) damit zusammenhängt (f -Werte für Thioverbindungen sind nicht in ausreichender Genauigkeit bekannt). Nach früheren Erfahrungen⁴ ist

$\partial \bar{\mu}_{\text{ad}} / \partial \epsilon$ potentialabhängig; experimentelle Anzeichen einer Potentialabhängigkeit von f bei den vorliegenden Systemen stimmen mit der Potentialabhängigkeit dieses Terms qualitativ überein.

Molekül-Solvens-Wechselwirkungen

Der überraschend kleine Ladungsübergang von Benzol und Diphenyl in Methanol und DMF läßt sich, wie schon erwähnt, durch die Annahme eines Elektronenabzugs in π -Bindungen mit dem Solvens deuten. Eine π -Wechselwirkung aromatischer Moleküle mit Methanol und DMF ist aus thermodynamischen Mischungsdaten nicht auszuschließen. Eine Benzol-DMF-Wechselwirkung macht sich insbesondere auch in NMR-Daten^{15,16} (chemische Verschiebung der Protonensignale) bemerkbar. Die vorliegenden Ergebnisse deuten qualitativ auf eine relativ starke π -Komplexbildung mit den genannten Solventien hin; sie lassen darüber hinaus den Schluß zu, daß diese intermolekulare Komplexbildung merklich kovalent ist.

LITERATUR

1. Lorenz W., Gaunitz U.: diese Zeitschrift 31, 1389 (1966).
2. Lorenz W., Möckel F.: Z. Elektrochem. 60, 507 (1956).
3. Lorenz W.: Z. Elektrochem. 62, 192 (1958).
4. Lorenz W., Möckel F., Müller W.: Z. Physik. Chem. NF 25, 145, 161 (1960).
5. Frumkin A., Melik-Gaikasjan V. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 77, 855 (1951).
6. Lorenz W.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 224, 145 (1963); 232, 176 (1966).
7. Lorenz W., Krüger G.: Z. Physik. Chem. NF 56, 268 (1967).
8. Lorenz W., Krüger G.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 236, 253 (1967).
9. Lorenz W., Lubert K. H.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 241, 285, (1969); *ibid.* im Druck.
10. Dojlida C., Behr B.: Roczniki Chem. 37, 1043 (1963).
11. Damaskin B. B.: Electrochim. Acta 9, 231 (1964).
12. Kaganowitsch R. I., Gerowitsch B. M., Gusakowa O. Ju.: Elektrochimija 3, 946 (1967).
13. Adrian F. A.: J. Chem. Phys. 28, 604 (1958).
14. Goodwin T. H., Morton D. A.: Theoret. Chim. Acta 1, 458 (1963).
15. Hatton J. V., Richards R. E.: Mol. Phys. 5, 139 (1962).
16. Sandoval A. A., Hanna M. W.: J. Phys. Chem. 70, 1203 (1966).