

PRÄZISIERTES VERFAHREN ZUR BERECHNUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN AUS EINEM POTENTIAL-ZEIT-KURVENSYSTEM*

A. TOCKSTEIN und F. SKOPAL

Technische Hochschule für Chemie, 532 10 Pardubice

Eingegangen am 1. Februar 1973

Auf Grund der vollständigen Gleichung für die stromlosen Potential-Zeit-Kurven mit Äquivalentverhältnis der miteinander reagierenden Formen Ox_2 und Red_1 als Parameter n' wurden die Beziehungen zwischen der Zeit und dem Parameter n' bei der durch das gewählte konstante Potential gegebenen Bedingung abgeleitet. Die verschiedenen Typen der auf diese Weise für die Abhängigkeit $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ erhaltenen Kurven wurden analysiert und der Vorgang für ihre Linearisierung angegeben, um aus ihnen die homogenen Geschwindigkeitskonstanten von Redoxreaktionen zweiter Ordnung mit allgemeiner Stöchiometrie ermitteln zu können. Die vorgeschlagenen Linearisierungsmethoden und somit die Bestimmung der homogenen Geschwindigkeitskonstanten wurden an einer Reihe von Potential-Zeit-Modellkurven nachgeprüft.

In einer Reihe vorangegangener Arbeiten^{1-3,5-10} wurde gezeigt, daß das Nichtgleichgewichtspotential, das im stromlosen Zustand an der in eine Mischung miteinander reagierender Redoxsysteme eingetauchten Meßelektrode gemessen wurde, eine vorteilhafte Größe für das Studium von Vorgängen der homogenen Reaktionskinetik darstellt. Der Grund dafür liegt darin, daß seine Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionskomponenten nicht linear, sondern dergestalt ist, daß sie in genügender Entfernung vom Gleichgewicht automatisch die kinetische Gleichung einer Reaktion zweiter Ordnung in die lineare Zeitabhängigkeit des Elektrodenpotentials transformiert.

Aus einer Schar solcher stromloser Potential-Zeitkurven mit dem Parameter n (n ist die Zahl der Mole der Form Ox_2 , die der Lösung eines Moles von Red_1 zugesetzt wurde) kann man dann die Geschwindigkeitskonstanten einer homogenen Redoxreaktion mittels einer Reihe von Verfahren^{4,5} bestimmen. Das vorteilhafteste von ihnen beruht auf der graphischen Darstellung der experimentell meßbaren Abhängigkeit des Wertes $t(1 - n)$ vom Logarithmus n , die im $E-t$ -Kurvensystem mit dem Parameter n auf die Schnittgerade $E = \text{konst}$ bezogen wird (siehe Arbeit⁵, Abb. 1).

In einer früheren Arbeit⁵ wurde die lineare Beziehung zwischen den Variablen $t(1 - n) - \ln n$ aus der vereinfachten Gleichung der stromlosen Potential-Zeitkurve abgeleitet, aber sie war in der Praxis gewöhnlich nur im Gebiet genügend kleiner Werte des Parameters n erfüllt ($n < 0,5$). Bei höheren n -Werten zeigten sich Abweichungen vom linearen Verlauf^{6,7}. Alle diese Abweichungen können erklärt und be-

* XIII. Mitteilung in der Reihe Anwendung der Zeitabhängigkeit des Elektrodenpotentials in der Reaktionskinetik; XII. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 1090 (1971).

seitigt werden, wenn von der nichtvereinfachten Gleichung eines Systems von stromlosen Potential-Zeitkurven ausgegangen wird. Dadurch läßt sich auch der Vorgang zur Bestimmung der homogenen Geschwindigkeitskonstanten aus dem $E-t$ -Kurvensystem wesentlich präzisieren, und man kann ihn sogar dann benutzen, wenn sich die Meßelektrode nicht ideal verhält (was den Gegenstand der nächsten Mitteilung bilden wird). Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, ein exakteres Verfahren zur Bestimmung der homogenen Geschwindigkeitskonstanten von Redoxreaktionen zweiter Ordnung mit allgemeiner Stöchiometrie aus einer Schar von stromlosen Potential-Zeitkurven für eine ideale Elektrode darzulegen.

THEORETISCHER TEIL

Die Einstellung des Potentials einer indifferenten Elektrode, die in eine Mischung von (evtl. miteinander reagierenden) Redoxsystemen eingetaucht ist, wird festgelegt durch die Gleichheit der Summe der Austauschströme J_i und der Summe der Ströme, von denen der eine (i_c) zur Aufladung der Elektrode und der andere (i_v) für den Stromdurchgang durch den äußeren Stromkreis (d.h. durch die Verbindung zwischen Meß- und Bezugslektrode) verbraucht wird. Benutzt man zur Beschreibung der einzelnen Austauschströme^{1,8} die aus der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten folgenden Beziehungen, für den Ladungsstrom die bekannte Beziehung $i_c = c \, dE/dt$ (c – Kapazität der Elektrode) und für i_v das Ohmsche Gesetz $i_v = (E - E_{\text{ref}})/\sum r$ ($\sum r$ – Summe aller Widerstände im Stromkreis), so lautet die Grundbeziehung für die Zeitabhängigkeit des Potentials der Elektrode (von der Fläche q):

$$\sum \mathcal{P}_{i,z_i} q (P_{a_i} [\text{Ox}_i]_0 - P_{1-a_i} [\text{Red}_i]_0) = c(dE/dt) + (E - E_{\text{ref}})/\sum r. \quad (1)$$

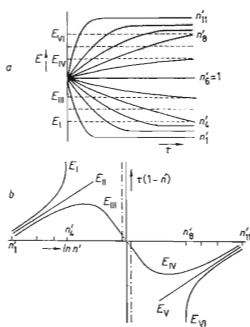


ABB. 1

Transformation der $E-\bar{\tau}$ -Kurven in die $\bar{\tau}(1-n') - \ln n'$ -Kurven

a Schematische Darstellung eines symmetrischen $E-\bar{\tau}$ -Kurvensystems mit dem Parameter n' ; die $E-\bar{\tau}$ -Kurve für $n' = 1$ entspricht der Äquivalenz. b Transformation des $E-\bar{\tau}$ -Kurvensystems in die Koordinaten $\bar{\tau}(1-n') - \ln n'$ mit Hilfe der jeweiligen Schnittgeraden E_I bis E_{V1} .

Wählt man den Gesamtwiderstand $\sum r$ genügend groß (z.B. $\sim 10^{13}$ Ohm bei Verwendung eines Kathodenfolgers) und betrachtet man die Elektrodenkapazität c als hinreichend klein, so daß das Aufladungsglied $c dE/dt$ nicht zur Geltung kommt, so wird die rechte Seite von (I) Null und die linke Seite bestimmt gemeinsam mit den Transportbedingungen (zwischen den Konzentrationen $[\text{Ox}_i]_0$ an der Elektrodenoberfläche und den Konzentrationen $[\text{Ox}_i]$ im Lösungsinnenen, analog zwischen den Konzentrationen $[\text{Red}_i]_0$ und $[\text{Red}_i]$) und gemeinsam mit den reaktionskinetischen Gleichungen für die Reaktionen zwischen Ox_i und Red_i die Zeitabhängigkeit des Elektrodenpotentials (siehe z.B. Gleichung (Ia)) im stromlosen Zustand und unter der Voraussetzung, daß die Aufladung der Elektrode unvergleichbar schneller ist als die Reaktionen, die sich in der Lösung abspielen. Von diesen Voraussetzungen gingen alle unsere früher durchgeführten Studien über die $E-t$ -Kurven aus, und sie werden auch in der vorliegenden Arbeit benutzt. Der Bedeutung des Aufladungsgliedes und seiner Eliminierung wird eine selbständige Studie gewidmet.

Ideale Elektrode

Als ideale Elektrode betrachten wir eine solche Elektrode, an der die Geschwindigkeitskonstanten \mathcal{R}_i der Durchtrittsreaktionen der einzelnen Redoxsysteme $\text{Ox}_i + z_i e \rightleftharpoons \text{Red}_i$ und die entsprechenden Durchtrittsfaktoren α_i sich nicht mit der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ändern, d. h. weder mit dem Parameter n , noch mit der Zeit.

Zur Verallgemeinerung sei eine $E-t$ -Kurve für eine reversible Redoxreaktion mit folgender Stöchiometrie betrachtet:



Verwenden wir also für die Berechnung der $E-t$ -Kurve die Gleichung (I) mit annullierter rechter Seite, drücken wir die Konzentration an der Elektrodenoberfläche aufgrund der Transportbeziehungen aus und legen wir der betrachteten Redoxreaktion die kinetische Gleichung für eine reversible Reaktion zweiter Ordnung zugrunde, so erhalten wir die Gleichung der $E-t$ -Kurve in der folgenden Form⁸⁻¹⁰:

$$\begin{aligned} \phi \bar{\tau} = \\ = \ln \frac{A \{ [(1 - \omega)/\omega] - \exp[-(E - E_{01}) z_1 F/RT] \} + [(\omega - n')/\omega] + \exp[(E - E_{02}) z_2 F/RT]}{A \{ [(\beta - \omega)/\omega] - \exp[-(E - E_{01}) z_1 F/RT] \} + [(\omega - n'\beta)/\omega] + \exp[(E - E_{02}) z_2 F/RT]}. \end{aligned} \quad (Ia)$$

Die einzelnen Symbole haben nachstehende Bedeutung:

$$\phi = \sqrt{\{ (1 - n')^2 - 4n'[1 - (k_2/k_1)] \}}, \quad \bar{\tau} = z_1 a k_1 t \quad (Ib_1), (Ib_2)$$

$$n' = z_2 b / z_1 a, \quad a = [\text{Red}_1(t=0)], \quad b = [\text{Ox}_2(t=0)] \quad (Ib_3), (Ib_4), (Ib_5)$$

$$\omega = (1 + n' + \phi) / 2 [1 - (k_2/k_1)], \quad \beta = (1 + n' + \phi) / (1 + n' - \phi) \quad (Ic_1), (Ic_2)$$

$$\begin{aligned} (\beta - \omega)/\omega = \exp[-(E_\infty - E_{01}) z_1 F/RT], \quad (\omega - n'\beta)/\omega = -\exp[(E_\infty - E_{02}) z_1 F/RT] \\ (Ic_3), (Ic_4) \end{aligned}$$

$$A = \mathcal{R}_1 \bar{P}_{1-\alpha_1} / \mathcal{R}_2 \bar{P}_{\alpha_2}, \quad \bar{P}_{\alpha_i} = P_{\alpha_i} / [1 + \mathcal{R}_i \lambda_i (P_{\alpha_i} + P_{1-\alpha_i})] \quad (Id_1), (Id_2)$$

$$\bar{P}_{1-\alpha_i} = P_{1-\alpha_i} / [1 + \mathcal{R}_i \lambda_i (P_{\alpha_i} + P_{1-\alpha_i})] \quad (1d_3)$$

$$P_{\alpha_i} = \exp[(z_i F/RT) \alpha_i (E - E_{0i})] \quad (1d_4)$$

$$P_{1-\alpha_i} = \exp[(z_i F/RT) (1 - \alpha_i) (E - E_{0i})], \quad \bar{\mathcal{R}}_i = z_i F q \mathcal{R}_i. \quad (1d_5), (1d_6)$$

q Oberfläche der Elektrode, λ_i Proportionalitätsfaktor in der Gleichung zwischen dem Austauschstrom und der Differenz der Konzentrationen in der Transportgleichung, E_{0i} Standard-Redoxpotential des i -ten Redoxsystems.

Die Gleichung (1a) läßt sich in einfacher Weise so umformen, daß die Glieder, die nur vom Potential und keineswegs vom Parameter n' abhängen, deutlicher hervortreten:

$$\phi \bar{\tau} = \ln \frac{A(E) [(1 - \omega)/\omega] + (\omega - n')/\omega + D(E)}{A(E) [(\beta - \omega)/\omega] + (\omega - n'\beta)/\omega + D(E)}, \quad (2a_1)$$

$$D = \exp[(E - E_{02}) z_2 F/RT] - A \exp[-(E - E_{01}) z_1 F/RT]. \quad (2a_2)$$

Wählen wir in der Gleichung (2a₁) $E = \text{konst}$, das bedeutet in der Praxis, daß wir den experimentellen E - t -Kurvenfächer mit dem Parameter n' , gleichgültig ob es sigmoidale oder nichtsigmoidale Kurven sind, mit der Geraden $E = \text{konst}$ auf dem gewählten Potentialniveau schneiden (Abb. 1a), so sind die Glieder $A(E)$ und $D(E)$ konstant, und durch Auftragen der aus den Schnittpunkten ermittelten Produkte $t\phi$ gegen den Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung (2a₁) würden wir eine Gerade mit der Neigung $(z_1 a k_1)^{-1}$ erhalten, aus der man die Geschwindigkeitskonstante k_1 der homogenen Redoxreaktion bestimmen könnte.

Für die Praxis ist es vorteilhaft, die Größen ϕ , β und ω möglichst zu vereinfachen: für einen genügend kleinen Wert des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten k_2/k_1 (so, daß $(1 - n')^2$ wenigstens um zwei Potenzen größer ist als das Glied $4n'k_2/k_1$ - siehe (1b₁)) läßt sich für $n' \neq 1$ der Ausdruck ϕ vereinfachen, und zwar auf den Wert $1 - n'$ im Gebiet unterhalb der Äquivalenz ($n' < 1$) oder auf den Wert $n' - 1$ im Gebiet oberhalb dieser ($n' > 1$). Dadurch werden auch die Ausdrücke für ω und β vereinfacht, so daß die Beziehung (2a₁) mit Hilfe der Relationen für das Gleichgewichtspotential E_∞ und für das Äquivalenzpotential $E_{\text{äqu}} = (z_1 E_{01} + z_2 E_{02}) / (z_1 + z_2)$ in den folgenden Formen angesetzt werden kann:

$$n' < 1:$$

$$\bar{\tau}(1 - n') = \ln \frac{(1 - n') n' + D n'}{(1 - n') \{A - \exp[F(z_1 + z_2)(E_\infty - E_{\text{äqu}})/RT]\} + D n'}, \quad (2b_1)$$

$$n' > 1:$$

$$\bar{\tau}(n' - 1) = -\ln \frac{n'(1 - n') \{1 - A \exp[-F(z_1 + z_2)(E_\infty - E_{\text{äqu}})/RT]\} + n' D}{(1 - n') A + n' D}. \quad (2b_2)$$

Die Bedeutung des Gliedes $\exp[F(z_1 + z_2)(E_\infty - E_{\text{Äqu}})/RT]$ in bezug auf die Größe A im Gebiet unterhalb der Äquivalenz des $E-t$ -Kurvensystems und die des Gliedes $A \exp[F(z_1 + z_2) \cdot (E_{\text{Äqu}} - E_\infty)/RT]$ in bezug auf 1 im Gebiet oberhalb der Äquivalenz kommt erst bei denjenigen $E-t$ -Kurven des Systems zum Ausdruck, die durch die gewählte Gerade $E = \text{konst}$ im Übergangsbogen zur Asymptote oder in der Asymptote selbst geschnitten werden (Abb. 1a; n'_5, n'_7). Das heißt, daß diese Glieder nur für diejenigen $E-t$ -Kurven (und die entsprechenden Werte des Parameters n') Bedeutung haben, deren Gleichgewichtspotentiale E_∞ in unmittelbarer Nähe des ge-

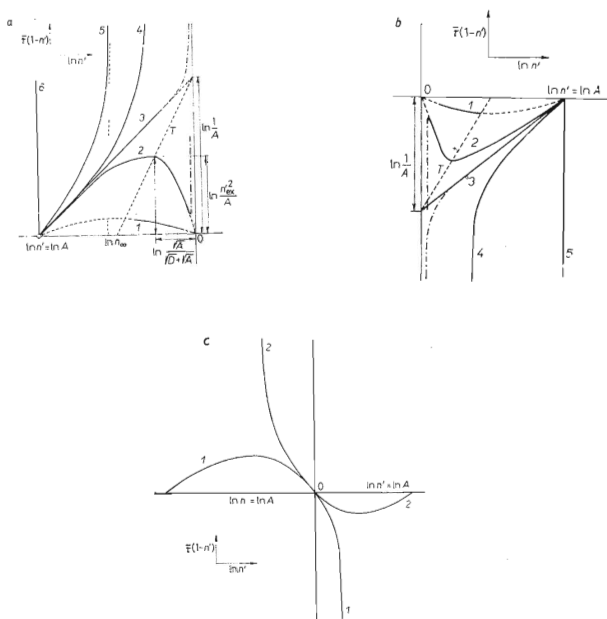


ABB. 2a, b, c

Geometrische Verwandtschaft der einzelnen $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ -Kurven

Der linke obere Quadrant bezieht sich auf das Gebiet unterhalb der Äquivalenz, der rechte untere Quadrant auf das Gebiet oberhalb der Äquivalenz. Die Werte der Parameter A und D stehen bei den einzelnen Kurven in folgenden Beziehungen: a: 1 $A \ll D > 0$; 2 $A \approx D > 0$; 3 $D = 0$; 4 $A \approx -D, D < 0$; 5 $A - 1 < D < 0$; 6 $A - 1 = D < 0$; b: 1 $D \ll 0$; 2 $D < 0$; 3 $D = 0$; 4 $A - 1 > D > 0$; 5 $A - 1 = D > 0$; c: 1 $D > 0$, stark asymmetrisches $E-t$ -Kurvensystem (Abb. 3a); 2 dasselbe für $D < 0$ (Abb. 3b).

wählten Potentials $E = \text{konst}$ liegen, insofern dieses genügend nahe bei $E_{\text{äqu}}$ liegt. Der Ast der $\tau(1 - n') - \ln n'$ -Kurve, der diesen Gliedern entspricht, ist in Abb. 1b, 2 strichpunktiert gekennzeichnet. Für die übrigen Kurven des Systems sind die oben erwähnten Exponentialglieder vernachlässigbar und die Gleichungen (2b_{1,2}) gehen im gesamten Bereich von n' ($0 - \infty$), mit Ausnahme der Umgebung von $n' = 1$, in eine einheitliche Beziehung über:

$$\bar{\tau}(1 - n') = \ln[(1 - n')n' + Dn']/[A(1 - n') + Dn'], \quad (2b_3)$$

deren Ableitung lautet:

$$d[\bar{\tau}(1 - n')]/d \ln n' = [A(1 - n')^2 - Dn'^2 + AD]/[A(1 - n') + Dn'] \cdot [1 - n' + D]. \quad (2b_4)$$

Diese Beziehung bildet in der Praxis die Ausgangsgleichung für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante einer homogenen Redoxreaktion aus einer Schar von stromlosen Potential-Zeitkurven. Sie ist eine Zwei-Parameter-Gleichung, die dargestellt in den Koordinaten $\bar{\tau}(1 - n') \sim \ln n'$ verschiedene Kurventypen liefert, je nach den Werten der Parameter $D(E)$ und $A(E)$. Die einzelnen Kurventypen und ihr Zusammenhang mit dem gewählten Wert der Schnittgeraden $E = \text{konst}$ im $E-t$ -Kurvensystem sind schematisch in Abb. 1b veranschaulicht, und ihre geometrische Verwandtschaft ist aus Abb. 2 zu ersehen. Um den Ausdruck $\ln[n'(1 - n') + Dn']/[A(1 - n') + D]$ gegen $\bar{\tau}(1 - n')$ auftragen zu können, müssen allerdings die Konstanten $A(E = \text{konst})$ und $D(E = \text{konst})$ bekannt sein.

Linearisierung der Beziehung (2b₃) und Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante

Die erforderlichen Werte von A und D werden aus dem Verlauf der Beziehung $\tau(1 - n') - \ln n'$ ermittelt. Im Punkt der Ordinate Null gilt nach (2b₃) $A = n'$ und der Wert von D wird aus den bedeutungsvollen Punkten der Kurve bestimmt. Diese Kurven (Abb. 2) haben entweder ein Extremum oder einen linearen Verlauf, oder sie weisen eine Biegung zum uneigentlichen Wert $\tau(1 - n') = \infty$ auf, und zwar je nach der Größe der Faktoren A und D , die vom gewählten Niveau $E = \text{konst}$ (Abb. 1) und vor allem von den Werten \mathcal{R}_i und α_i abhängen.

Bemerkung: Die Größe des Gliedes A wird durch den Wert des Parameters n' bestimmt, bei welchem die $E-t$ -Kurven durch die Horizontale $E = \text{konst}$ im Punkt $t = 0$ geschnitten wird. Über die Größe von D gibt die Gleichung (2a₂) Auskunft, die nach Umformen

$$\begin{aligned} D &= \exp[(E - E_{02}) z_2 F/RT] [1 - A \exp[(z_1 + z_2)(E_{\text{äqu}} - E) F/RT]] = \\ &= -A \exp[-(E - E_{01}) z_1 F/RT] + \exp[(E - E_{02}) z_2 F/RT] \end{aligned} \quad (2b_5)$$

zeigt, daß D in dem experimentell interessanten Gebiet von $E \in (E_{01}, E_{02})$, sofern es positiv ist,

größenordnungsmäßig höchstens gleich $\exp[(E - E_{02}) z_2 F/RT]$ ist. Also z.B. für ein E - t -Kurvensystem mit vernachlässigbarer Reaktion über die Elektrode ($\bar{P} \approx P$) mit den Werten $E_{01} = 0$, $E_{02} = 400$ mV, $z_1 = z_2 = 1$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$, $E(0)^+ = E_{\text{äqu}}$ (symmetrisches System) und $E \leq 300$ mV ist $D = 10^{-2}$. Falls D negativ ist, wird sein Absolutwert größenordnungsmäßig höchstens gleich $A \exp[(E_{01} - E) z_1 F/RT]$; so ist beispielsweise für das erwähnte E - t -Kurvensystem und $E = 100$ mV $-D \approx 10^{-4}$. Für ein asymmetrisches System mit denselben Werten der Standard-Redoxpotentiale, wo $E(0)^+$ viel größer als $E_{\text{äqu}}$ ist (d.h. das E - t -Kurvensystem ist nur im Bereich unter der Äquivalenz entwickelt), sind positive D wiederum größenordnungsmäßig höchstens gleich 10^{-2} , die Absolutwerte der negativen D sind jedoch wesentlich kleiner als 10^{-4} . Bei einem asymmetrischen Kurvenfächer mit denselben Standard-Redoxpotentialen, der nur im Gebiet ober der Äquivalenz entwickelt ist, d.h. bei der Bedingung $E_{\text{äqu}} > E(0)^+$, sind positive D größenordnungsmäßig gleich 10^{-2} , aber die Absolutwerte von negativen D können auch beträchtlich hohe Zahlen erreichen, der Größenordnung von einigen Hunderten bis Zehntausenden; so ist z.B. $-D = 10^2$ für $E = 100$ und $E(0)^+ = -100$ mV.

Da das E - t -Kurvensystem durch die Horizontale $E = \text{konst}$ nur auf drei Weisen geschnitten werden kann, d.h. nur im Gebiet unterhalb der Äquivalenz ($n' < 1$), oder nur im Gebiet oberhalb ihr ($n' > 1$), oder gleichzeitig im Gebiet unter- und oberhalb der Äquivalenz (bei erheblich asymmetrischen E - t -Kurvensystemen), werden wir jeden der drei erwähnten Fälle gesondert behandeln.

Das Gebiet $n' < 1$ (Abb. 2a)

Für $D = 0$ ist die Abhängigkeit $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ selbst bis zu Werten von n' nahe Eins linear (Kurve Nr. 3) und aus ihrer Neigung $(ak_1 z_1)^{-1}$ kann die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Hat diese Abhängigkeit ein Extremum (Kurve 2), so gilt für dessen Koordinaten nach (2b₄)

$$\frac{A}{D} = \frac{n'_{\text{Ex}}{}^2}{(1 - n'_{\text{Ex}})^2 + D} \approx \left[\frac{n'_{\text{Ex}}}{1 - n'_{\text{Ex}}} \right]^2 \quad (2c_1)$$

oder

$$n'_{\text{Ex}} \approx \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{D} + \sqrt{A}}, \quad (2c'_1)$$

$$\bar{\tau}_{\text{Ex}}(1 - n'_{\text{Ex}}) = \ln[n'_{\text{Ex}}^2/A], \quad (2c_2)$$

wobei $D = A(1 - n'_{\text{Ex}})^2/(n'_{\text{Ex}}^2 - A)$ positiv sein muß, denn im Gebiet unter der Äquivalenz ist nach (2c₂) immer $A < n'_{\text{Ex}}^2$ im Hinblick darauf, daß die Ordinaten $\bar{\tau}(1 - n')$ hier positiv sind. Bei bekanntem A wird also durch dieses Extremum auch D festgelegt und man kann die Linearisierung der Gleichung (2b₃) durchführen. Die Lage der senkrechten Asymptote der $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ -Kurven wird im Gebiet unter der Äquivalenz durch den Wert Null des Nenners von (2b₁) folgendermaßen bestimmt

$$-\frac{A - \exp[(z_1 + z_2)(E_\infty - E_{\text{exp}})/RT]}{D} = \frac{n'_\infty}{1 - n'_\infty} \quad (2c_3\alpha)$$

oder

$$n'_\infty = \frac{A - \exp[F(z_1 + z_2)(E_\infty - E_{\text{aqu}})/RT]}{A - D - \exp[F(z_1 + z_2)(E_\infty - E_{\text{aqu}})/RT]} \approx \frac{A}{A - D} \quad (2c_3\beta)$$

Hierbei ist E_∞ gleich dem gewählten Wert $E = \text{konst}$ der horizontalen Schnittgeraden. Das Exponentialglied hat nur für Potentialniveaus $E = \text{konst}$ Bedeutung, die nahe E_{aqu} liegen, d.h. für die vertikalen Asymptoten in der Umgebung von $n' = 1$ (siehe die strichpunktierten Äste der Kurven 2, 3 in Abb. 2a). Ist $D < 0$, so hat die Beziehung $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ kein Extremum, sie hat nur eine vertikale Asymptote, die entsprechend $(2c_3\beta)$ situiert ist (Kurven 3 - 6). Für diesen Kurventyp wird gleichzeitig der Wert von D durch die Beziehung $A - 1 < D$ begrenzt, wie aus dem Richtungskoeffizienten $(2b_4)$ im Punkt $A \approx n'$ hervorgeht, der für $D = A - 1$ einen unendlich großen Wert hätte. Zur Bestimmung von A ist es wiederum möglich, D aus der Lage der vertikalen Asymptote nach $(2c_3\beta)$ zu ermitteln und die Linearisierung von $(2b_3)$ durchzuführen.

Die geometrische Verwandtschaft der einzelnen Kurventypen ist in Abb. 2a gekennzeichnet und ergibt sich aus folgender Überlegung: Da auf der Geraden mit dem Parameter $D = 0$ die Ordinate für $n' = 1$ gleich $-\ln A$ und die Abszisse für die Ordinate Null gleich $\ln A$ ist, liegt die Kurve mit dem Extremum (die für kleine n' -Werte mit der Geraden $D = 0$ zusammenfällt) innerhalb eines gleichschenkligen rechtwinkligen Dreiecks, dessen Katheten $|\ln A|$ betragen und dessen Hypotenuse durch die Gerade mit dem Parameter $D = 0$ gebildet wird. Das Extremum liegt dann nach $(2c_2)$ auf der Verbindungslinie der Spitze des Dreiecks mit dem die Grundlinie halbierenden Punkt (d.h. auf der Schwerlinie T) und seine Abszisse wird durch die Gleichung $(2c_1)$ festgelegt. Für $n' = 1$ führt die Kurve durch den Ursprung 0 (punktiert gezeichnet, wogegen nach der vollständigen Form von $(2b_1)$ infolge der Annullierung des Gliedes $A - \exp[F(z_1 + z_2)(E_\infty - E_{\text{aqu}})/RT]$ bei n' -Werten, die sehr nahe von Eins liegen, die Ordinate wieder über alle Grenzen hinaus wachsen würde, wie in Abb. 2a strichpunktiert angedeutet ist). Ist $A \approx D$, so liegt das Extremum annähernd bei $n' = 0,5$; mit wachsendem D verschiebt sich die Lage des Extremums längs der Schwerlinie in Richtung zur Grundlinie, die es bei $n'_{\text{Ex}} = A^{1/2}$ erreicht, was dem Wert des Parameters $D = \infty$ entspricht. Ist jedoch $A \ll D$, so ist das Extremum bei so niedrigen Werten des Parameters n' situiert, daß es außerhalb des experimentell zugänglichen Bereiches liegt, und in der Praxis gewinnt man nur einen absteigenden Kurvenbogen, der sich in Richtung vom Extremum zum Ursprung erstreckt (in Abb. 2a der volle Teil von Kurve 1). Man ist in diesem Falle also nicht imstande, die Extrapolation zur Ordinate Null zur Bestimmung von A durchzuführen und den erforderlichen Quotienten A/D zu ermitteln. Da jedoch $D \gg A$ ist und bei den Kurven unterhalb der Äquivalenz (ausgenommen in der Umgebung von $n' = 1$) außerdem $D \ll (1 - n')$ ist, läßt sich in diesem Falle in der Gleichung $(2b_3)$ im Zähler das Glied Dn' und im Nenner das Glied $A(1 - n')$ vernachlässigen, so daß man den absteigenden Teil des Bogens durch Auftragen von $t(1 - n')$ gegen $\ln(1 - n')$ linearisieren kann. Die Asymptote der Kurven, die einem negativen $D > A - 1$ zugehören, wird durch die Beziehung $(2c_3)$ bestimmt, und mit wachsendem $|D|$ verschiebt sie sich immer mehr nach links, wobei die Kurven immer steiler werden, bis für $D = A - 1$ $n_\infty = A$

wird. Gleichzeitig geht die Kurve der Abhängigkeit $\tau(1 - n') - \ln n'$ in eine Vertikale über (Kurve 6). Für $|D| = A$ ist das Extremum und die Asymptote auf der Abszissenachse im gleichen Punkt $n' = 0,5$ situiert. Diese Verhältnisse sind in Abb. 2a übersichtlich dargestellt.

Das Gebiet $n' > 1$ (Abb. 2b)

Die Gleichungen $(2c_1)$ und $(2c_2)$ gelten hier in unveränderter Form. Die Ordinaten sind negativ, so daß die Kurven in Abb. 2b unterhalb der Abszissenachse liegen. Es können hier wiederum drei Kurventypen unterschieden werden, eine Gerade ($D = 0$, Kurve 3), eine Kurve mit einer Asymptote ($D > 0$, Kurven 3 - 5) und eine Kurve mit einem Extremum ($D > 0$, Kurven 1, 2). Ist $D = 0$, so ist die Abhängigkeit nach $(2d_3)$ linear mit den Abschnitten $\ln A$ und $-\ln A$ (die Größe A unterscheidet sich nun von derselben Größe, die für $E = \text{konst}$ im Gebiet unterhalb der Äquivalenz gilt). Bei den Kurven mit Extremum werden die Werte von A wiederum aus der Lage der Null-Ordinate und die von D aus der Lage des Extremums in der gleichen Weise bestimmt, wie bei den Kurven im Gebiet unterhalb der Äquivalenz.

Das Extremum der Kurve der Abhängigkeit $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ im Gebiet oberhalb der Äquivalenz erfordert nach $(2c_2)$, daß D negativ sei, denn $(2c_2)$ verlangt eine negative Ordinate, so daß $n'_{\text{Ex}}^2 < A$ ist. Mit Rücksicht auf die Lage der Geraden mit dem Parameter $D = 0$ und auf die Gültigkeit von $(2c_2)$ liegt das Extremum wiederum auf der Schwerlinie T und verschiebt sich mit wachsendem $|D|$ gegen die Grundlinie, die es für $D = -\infty$ erreicht. Große $|D|$ -Werte bedeuten jedoch nach $(2b_5)$ auch große A -Werte, so daß das Extremum dann bereits bei so großen n' -Werten situiert ist, daß es außerhalb des Intervalls liegt, das in der Praxis bei den Experimenten verwendet wird. In einem solchen Fall erhält man also nur einen Kurvenbogen, der sich in Richtung vom Extremum zum Ursprung erstreckt (vollausgezogener Teil der Kurve 1 in Abb. 2b). In einem derartigen Fall kann zwar der Quotient A/D - der für die Linearisierung erforderlich ist - nicht aus der Lage des Extremums bestimmt werden, aber für große $|D|$ liefert $(2d_5)$ für das erwähnte Verhältnis den Wert $A/D = -\exp[(E - E_{01}) z_1 F/RT]$. Dieser ist jedoch aus der Wahl von $E = \text{konst}$ bekannt, und $(2d_3)$ kann dann nach Vernachlässigung von $(1 - n')$ gegenüber D im Nenner linearisiert werden. Sehr oft ist jedoch $\exp[(E - E_{01}) z_1 F/RT]$ so groß (z.B. 10^5 für $z_1 = 1$ und für die 300 mV über dem Niveau von E_{01} gewählte Gerade $E = \text{konst}$), daß man im Nenner von $(2d_5)$ n' vernachlässigen (außer in der Umgebung von $n' = 1$) und den erwähnten Kurvenbogen in den Koordinaten $\bar{\tau}(1 - n') - \ln[n'/(n' - 1)]$ linearisieren kann.

Die Lage der vertikalen Asymptoten der Kurven der Abhängigkeit $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ im Gebiet oberhalb der Äquivalenz wird durch den Wert Null des Nenners von $(2b_2)$ in folgender Form festgelegt

$$-D = (1 - n'_{\infty}) \{1 - A \exp[F(z_1 + z_2)(E_{\text{äqu}} - E_{\infty})/RT]\} \quad (2d_1)$$

Hierbei ist E_{∞} gleich dem gewählten Wert der Schnittgeraden $E = \text{konst}$. Das Glied $A \exp[F(z_1 + z_2)(E_{\text{äqu}} - E_{\infty})/RT]$ hat nur für Potentialniveaus $E = \text{konst}$ Bedeutung, die dem Wert $E_{\text{äqu}}$ nahe sind, d.h. für senkrechte Asymptoten, die in der Umgebung von $n' = 1$ liegen (siehe den strichpunktierten Ast der Kurven 2, 3 in

Abb. 2b). Andernfalls ist das Exponentialglied zu klein und der Faktor A vermag es nicht zu kompensieren, da er dem Wert von n' größenordnungsmäßig gleich ist. Ist $D > 0$, so hat die Beziehung $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ kein Extremum (Kurven 3 - 5), nur eine vertikale Asymptote, die entsprechend $(2d_1)$ situiert ist. Mit steigendem D -Wert werden die Kurven immer steiler, bis sie für $D = A$ in die Vertikale 5 übergehen. Dadurch ist also das Gebiet der D -Werte für diesen Kurventyp auf das Intervall $0, A - 1$ beschränkt. Aus dem Wert von D , der aufgrund von $(2d_1)$ bekannt ist, bestimmt man dann A nach $(2a_2)$ oder einfacher aus der auf die Ordinate Null extrapolierten Abszisse der Kurve $t. (1 - n') - \ln n'$, und man vermag also wiederum die Linearisierung von $(2b_3)$ durchzuführen.

Der Fall, bei welchem sich die Werte des Parameters n' im Gebiet unter- und oberhalb der Äquivalenz bewegen ($n' \gtrless 1$) (Abb. 2c)

Dieser Fall kann bei einem E - t -Kurvensystem mit großer Asymmetrie eintreten. Bei einer Schar von E - t -Kurven, die nur im Gebiet unterhalb der Äquivalenz deutlich entwickelt sind (d.h. auch für die Mehrzahl der E - t -Kurven unter der Äquivalenz ist $E(t = 0) \gg E_{02}$ - Fall a, Abb. 3) oder nur im Gebiet oberhalb der Äquivalenz gut ausgebildet sind (d.h. auch für die Mehrzahl der E - t -Kurven oberhalb der Äquivalenz ist $E(t = 0) \ll E_{01}$ - Fall b, Abb. 3), kann man so z.B. Horizontalen $E = \text{konst}$ wählen, die das E - t -Kurvensystem für Werte von $n' < 1 = 1, > 1$ schneiden. In diesen Fällen führen die Kurven der Abhängigkeit $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ durch den Ursprung und erstrecken sich im Gebiet unter- und oberhalb der Äquivalenz (siehe die Kurven 1 und 2 in Abb. 2c). Da die Ordinate $\bar{\tau}(1 - n')$ bei diesen Kurventypen einerseits für $t = 0$ und andererseits für $n' = 1$ gleich Null ist, weisen diese Kurven ein Extremum und gleichzeitig eine Asymptote auf, die allerdings in bezug auf die Lage des Extremums in einem anderen Gebiet situiert ist (ober- evtl. unterhalb der Äquivalenz). Für $D > 0$ haben also die Kurven ein Extremum im Gebiet unter der Äquivalenz und eine vertikale Asymptote im Gebiet ober der Äquivalenz (Kurve 1), die entsprechend $(2d_1)$ situiert ist. Für $D < 0$ haben die Kurven ein Extremum im Gebiet oberhalb der Äquivalenz und eine Asymptote unterhalb ihr, deren Lage durch $(2e_3\beta)$ bestimmt wird; siehe Kurve 2 in Abb. 2c.

Die Ordinate Null legt den Wert von A fest, die Asymptote den Wert von A/D (für $D < 0$), evtl. den Wert von D (für $D > 0$), so daß die Gleichung $(2d_3)$ wiederum linearisiert werden kann.

Für jeden der angeführten Kurventypen läßt sich also die Größe β berechnen

$$\beta \equiv \ln \frac{(1 - n') n' + D n'}{A(1 - n') + n' D} \quad \beta \equiv \ln(1 - n') \quad \beta \equiv \ln \frac{n'}{n' - 1} \quad \beta \equiv \ln n' \quad (2e_{1-4})$$

$2e_1$ -Kurve mit Extremum oder Asymptote, $2e_2$ -Bogen unterhalb der Äquivalenz, $2e_3$ -Bogen oberhalb der Äquivalenz, $2e_4$ -Gerade.

Durch Auftragen dieser Größe gegen das Produkt $t(1 - n')$ erhält man gemäß (2b₃) eine Gerade mit der Neigung $(z_1 k_1 a)^{-1}$. Der Wert von A/D kann verhältnismäßig genau aus der Lage des Extremums ermittelt werden, wohingegen die Lage der Asymptote, d.h. n'_{∞} , abgeschätzt werden muß. Am besten wählt man mehrere A/D -Werte in der Umgebung des vorausgesetzten Wertes von $-n'_{\infty}/(1 - n'_{\infty})$ (evtl. D -Werte in der Umgebung des vorausgesetzten n'_{∞}) und sucht dann denjenigen heraus, der zur besten Linearisierung führt. In der Praxis ist es vorteilhafter, die dekadischen Logarithmen $\bar{y} = \log e^y$ zu benutzen; dann hat die Gerade $t(1 - n') - \bar{y}$ die Neigung $(ak_1 z_1 \log e)^{-1}$.

Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Parametern \mathcal{R}_1 und α_1 und der Gestalt der $\bar{y}(1 - n') - \ln n'$ -Kurven

Von den verschiedenen Kurvenformen in Abb. 2 ist der Kurventyp mit Extremum am interessantesten. Maßgebend dafür, unter welchen Bedingungen das erwähnte Extremum auftritt, sind – wie gezeigt wurde – die Werte der Größen A und D , die außer vom gewählten Niveau $E = \text{konst}$ noch von den elektrochemischen Parametern α_1 , \mathcal{R}_1 und E_{01} abhängen. Wir wollen uns in der weiteren Diskussion nur auf die E - t -Kurven im Gebiet unterhalb der Äquivalenz beschränken. Im Hinblick darauf, daß für die Existenz eines Extremums der Faktor D positiv sein muß, muß folgende Regel gelten:

$$\begin{aligned} \exp[(E - E_{02}) z_2 F/RT] &> A \exp[-(E - E_{01}) z_1 F/RT] = \\ &= A^* \exp[y(E - E^*(0)) - (E - E_{01}) z_1 F/RT]. \end{aligned} \quad (3a_1)$$

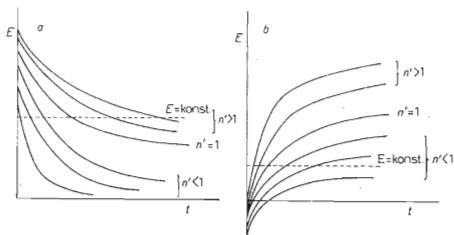


ABB. 3

Schematische Darstellung stark asymmetrischer E - t -Kurvensysteme

Die Horizontale $E = \text{konst}$ schneidet das Kurvensystem im Gebiet unter- und oberhalb der Äquivalenz. Das E - t -Kurvensystem ist nur deutlich entwickelt *a* im Gebiet unter der Äquivalenz ($n' < 1$), *b* im Gebiet oberhalb der Äquivalenz ($n' > 1$).

(Die Definitionen von A^* , $E^*(0)$ und y sind durch $(3d-h)$ in Arbeit¹⁰ gegeben.) Nach Umformen ergibt sich

$$E > \frac{E_{01}\alpha_1 z_1 + E_{02}z_2(1 - \alpha_2)}{\alpha_1 z_1 + (1 - \alpha_2) z_2} + \frac{RT}{F[\alpha_1 z_1 + (1 - \alpha_2) z_2]} \ln \frac{\mathcal{R}_1}{\mathcal{R}_2} A^*. \quad (3a_2)$$

Diese Beziehung grenzt das Potentialgebiet ab, in welchem die Wahl von $E = \text{konst}$ zur Bildung eines Extremums auf der Kurve der Abhängigkeit $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ führt.

Wir wollen nun die Frage prüfen, welche Werte die elektrochemischen Parameter \mathcal{R}_i und α_i haben müssen, damit das Extremum der Kurve in der Umgebung von $n' = 0,5$ liege, wo es am markantesten zum Ausdruck kommt. Die Beziehung $(2c_1)$ erfordert dann, daß $A \approx D$ sei, d.h.

$$\exp[y(E - E^*(0))] \cdot A^* \{1 + \exp[-(E - E_{01}) z_1 F/RT]\} \approx \exp[(E - E_{02}) z_2 F/RT]. \quad (3b_1)$$

Die Beziehung zwischen den Größen α_i und \mathcal{R}_i bei der Existenz eines Extremums bei $n' = 0,5$ kann man hierauf durch Kombination von $(3a_2)$ und $(3b_1)$ erhalten. Schreibt man $(3a_2)$ als Gleichheit mit der linken Seite $E = A$ auf (zur guten Erfüllung der Ungleichung $(3a_2)$ möge $A \approx 100$ mV sein), so erhält man durch Eliminierung des Potentials E aus den Beziehungen $(3a_2)$ und $(3b_1)$ bei Vernachlässigung von $\exp[(E_{01} - E) z_1 F/RT]$ gegenüber 1 (was im Hinblick auf $E \gg E_{01}$ zulässig ist) den Ausdruck

$$z_1 z_2 (1 - \alpha_2) (E_{02} - E_{01}) + A [\alpha_1 z_1 + (1 - \alpha_2) z_2] [(1 - \alpha_1) z_1 - (1 - \alpha_2) z_2] = - (z_1 RT/F) \ln(\mathcal{R}_1/\mathcal{R}_2) A^*, \quad (3b_2)$$

in welchem zur ersten Orientierung das Glied mit dem Faktor A vernachlässigt werden kann. Besonders gut ist dies bei der Wahl $z_1 = z_2 = z$ zu sehen, wo das Glied mit dem Faktor A den Wert $A z^2 (\alpha_2 - \alpha_1) (1 + \alpha_1 - \alpha_2)$ hat, der für $\alpha_2 = \alpha_1$ gleich Null, für die Grenzwerte der Durchtrittsfaktoren $\alpha_2 = 1$, $\alpha_1 = 0$ ebenfalls gleich Null und nur für $\alpha_2 = 0$, $\alpha_1 = 1$ eine gewisse Bedeutung haben kann. Durch Vernachlässigen des Gliedes mit dem Faktor A in $(3b_2)$ erhält man dann eine sehr einfache Beziehung zwischen den elektrochemischen Parametern, die ein deutliches Extremum auf der $\bar{\tau}(1 - n') - \ln n'$ -Kurve gewährleisten:

$$z_2 (1 - \alpha_2) (E_{02} - E_{01}) = - (RT/F) \ln(\mathcal{R}_1/\mathcal{R}_2) A^*. \quad (3b_3)$$

Die Gleichung $(3b_2)$ evtl. $(3b_3)$ ermöglicht dann, durch Kombination mit den Eigenschaften des Faktors A^* (siehe z.B. Abb. 2 in Arbeit³) das Verhältnis $\mathcal{R}_2/\mathcal{R}_1$ bei der geforderten Lage des Extremums bei $n' = 0,5$ zu bestimmen. Zur Illustrierung wollen wir $z_1 = z_2 = 1$ wählen. So z.B. muß für $E_{02} - E_{01} = 400$ mV und $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,99$ $\log A^*$ annähernd gleich $\log \mathcal{R}_2/\mathcal{R}_1$ sein (bis auf den Wert $1/15$). Aus den Eigenschaften der Funktion A^* (siehe Abb. 2 in Arbeit³) folgt, daß für das Niveau $E = 150$ mV, das zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante geeignet wäre (siehe Abb. 5, Systeme 13, 14, 15 in Arbeit³), $\log A^* = 4,5$ ist, so daß es zur Erfüllung von $(3b_2)$ notwendig ist, daß \mathcal{R}_2 hunderttausendmal größer als \mathcal{R}_1 sei. Ähnliches gilt auch für $\alpha_1 = 0,99$, $\alpha_2 = 0,01$ und $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Bei der Wahl $\alpha_1 = 0,01$, $\alpha_2 = 0,99$ oder $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,01$ ist es sogar notwendig, daß \mathcal{R}_2 größenordnungsmäßig hundert millionenmal größer als \mathcal{R}_1 sei, um das Extremum in die Umgebung von $n = 0,5$ zu situieren.

Sind diese Relationen – d.h. beträchtliche Verschiedenheit beider \mathcal{R}_1 – erfüllt, dann ist die Existenz eines deutlichen Extremums sichergestellt, allerdings bei geeignetem Wert von $E = \text{konst.}$ Durch die Wahl anderer Niveaus von $E = \text{konst.}$ kann man dann zu anderen Kurventypen übergehen. Sind die Geschwindigkeitskonstanten der Durchtrittsreaktionen \mathcal{R}_2 und \mathcal{R}_1 nicht genügend voneinander verschieden, so daß sie die erwähnte Relation nicht erfüllen, so läßt sich kein geeignetes Niveau von $E = \text{konst.}$ für die Bildung eines Extremums auffinden, und es ergeben sich Geraden oder Kurven mit Asymptoten. In Abb. 4 ist eines von den Beispielen der theoretischen E - t -Kurvensysteme mit genügend verschiedenen \mathcal{R}_2 - und \mathcal{R}_1 -Werten und der durch verschiedene Wahl von E bewirkte Übergang zwischen den einzelnen Typen der $\bar{\tau}(1-n')$ – $\ln n'$ -Kurven gemeinsam mit ihrer Linearisierung gezeigt. In einer Reihe weiterer Beispiele (andere Werte von α_1 und \mathcal{R}_1), die der Kürze halber nicht mehr graphisch dokumentiert sind, war die Linearisierung eben so gut. Es ist zu sehen, daß der beschriebene Linearisierungsvorgang für Kurven mit einem Extremum sowie für Kurven mit einer Asymptote zu einer sehr guten Erfüllung des linearen Verlaufs führt: die Neigung der so erhaltenen Geraden gibt den Wert der theoretischen Geschwindigkeitskonstante exakt an. Auch in der Praxis haben sich die beschriebenen Verfahren sehr gut bewährt, wie in einer nachfolgenden Arbeit mitgeteilt wird.

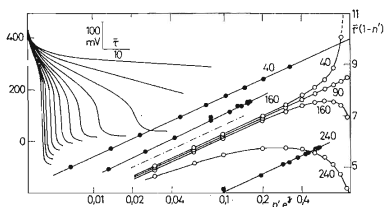


ABB. 4

Theoretisches E - $\bar{\tau}$ -Kurvensystem gemeinsam mit den Abhängigkeiten $\bar{\tau}(1-n')$ – $\log n'$ und ihrer Linearisierung

Nach (1a) berechnete E - $\bar{\tau}$ -Kurven für n' (angefangen von der untersten Kurve): 0,03; 0,06; 0,1 und weiter um je 0,1 zunehmend bis zu 1 bei den konstanten elektrochemischen Parametern $E_{01} = 0$, $E_{02} = 400$ mV, $ak_1 = 1$, $z_1 = z_2 = 1$, $RT/(F \cdot \log e) = 60$ mV, $\alpha_1 = 0,99$, $\alpha_2 = 0,01$, $\mathcal{R}_1\lambda_1 = 10^{-4}$, $\mathcal{R}_2\lambda_2 = 1$. Im halblogarithmischen Koordinatensystem sind auf der Ordinatenachse die bei verschiedenen Werten der Schnittgeraden $E = \text{konst.}$ (in mV bei jeder Kurve angegeben) abgelesenen Werte von $\bar{\tau}(1-n')$ aufgetragen, auf der Abszissenachse entweder die Werte des Parameters n' (für die $\bar{\tau}(1-n')$ – $\log n'$ -Kurven – leere Punkte) oder die Werte der Größe e^{β} (siehe $(2e_{1-4})$ – für die Linearisierung der $\bar{\tau}(1-n')$ – $\log n'$ -Kurven – volle Punkte). Strichpunktiert: Gerade mit der theoretischen Neigung. Die Reihenfolge der leeren Punkte von links nach rechts entspricht der Reihenfolge der Werte des Parameters n' auf den E - $\bar{\tau}$ -Kurven.

LITERATUR

1. Tockstein A.: diese Zeitschrift 30, 3621 (1965).
2. Tockstein A.: diese Zeitschrift 31, 2466 (1966).
3. Tockstein A., Matušek M.: diese Zeitschrift 32, 1309 (1967).
4. Tockstein A., Matušek M.: diese Zeitschrift 32, 3089 (1967).
5. Tockstein A., Matušek M.: diese Zeitschrift 33, 2715 (1968).
6. Tockstein A., Matušek M.: diese Zeitschrift 34, 27 (1969).
7. Tockstein A., Matušek M.: diese Zeitschrift 34, 316 (1969).
8. Tockstein A., diese Zeitschrift 35, 2223 (1970).
9. Tockstein A., Jaroš F.: diese Zeitschrift 35, 2523 (1970).
10. Tockstein A., Jaroš F.: diese Zeitschrift 35, 2673 (1970).
11. Tockstein A.: diese Zeitschrift 35, 2683 (1970).
12. Tockstein A., Dlásk V.: diese Zeitschrift 36, 1090 (1971).

Übersetzt von H. Bažantová.