

of the catecholamines present in the amine-forming cells. Thus, while COMT is mainly responsible for the metabolism of intravenously injected catecholamines, the newly formed catecholamines are largely metabolized by MAO.

The O-methylation of catecholamines (by COMT) takes place mainly in the liver. Local destruction at the adrenergic nerve endings seems to be of minor importance. It appears that the adrenergic transmitter released at nerve endings is partly taken up again by the nerve endings, while the rest is largely carried away by the blood and finally metabolized by the liver COMT. The central nervous system forms an exception, however, because of the blood-brain barrier, through which the catecholamines do not easily penetrate. Consequently, both COMT and MAO are of importance for the local destruction of catecholamines in this organ.

Pharmakologisches Institut der Universität Göteborg und  
Forschungslaboratorien der AB HÄSSLE, Göteborg, Sverige

## 254. Polarographie an Festelektroden I. Gleichspannungspolarographie von Blei an intermittierend polarisierten Festelektroden

von E. Schmidt, P. Moser und W. Riesen

(8. VIII. 63)

### 1. Einleitung

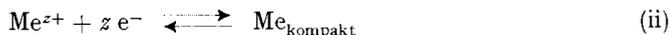
Im Gegensatz zum Diffusionsmechanismus der herkömmlichen Amalgamvoltammetrie scheidet sich bei der Polarographie metallischer Depolarisatorsysteme (i) an Festelektroden das Reduktionsprodukt Me an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode



in Form einer Oberflächenschicht ab, deren Struktur das elektrochemische Verhalten der Elektrode bestimmt. Im Grenzfall verschwindender gegenseitiger Löslichkeit und (oder) vernachlässigbarer Geschwindigkeit der Volumendiffusion im festen Zustand beschränkt sich die gegenseitige Beeinflussung von Schicht und Unterlage auf eine Sorptionszone begrenzter Tiefenausdehnung, so dass ein Sättigungswert  $y_s$  der pro Flächeneinheit niedergeschlagenen Substanzmenge ( $y$ ) in der Größenordnung von Monoschichten<sup>1)</sup> existiert, nach dessen Überschreitung der Überzug gegenüber dem Elektrolyten die Eigenschaften einer kompakten Reinphase besitzt (*gesättigte* Bedeckung):

$$a_{\text{Me}} = 1 \quad \text{für } y \geq y_s \quad a_{\text{Me}}: \text{Aktivität des Niederschlags} \quad (\text{i})$$

und die polarographische Stromstärke ohne Berücksichtigung kapazitiver Effekte lediglich vom Depolarisatortransport in der Lösung und der Kinetik der Reaktion (ii) (= Abscheidung auf identischer Unterlage) abhängt.



<sup>1)</sup> M. L. NICHOLS, J. Amer. chem. Soc. 57, 267 (1935).

Im Bereich *ungesättigter* Bedeckung ( $y < y_s$ ), zu dessen Beschreibung auf Ansätze von ROGERS und Mitarbeitern<sup>2)</sup> verwiesen sei, nimmt die Unterlage selbst über die zur Schichtbildung führenden Sorptionsvorgänge am Elektrodenprozess teil. Das Auftreten ungesättigter Metallschichten an arbeitenden Elektroden geht z. B. aus Ablöseversuchen von NICHOLSON<sup>3) 4)</sup> sowie chronopotentiometrischen Messungen von MILLS & WILLIS<sup>5)</sup> (Ladekurven nach BOWDEN & RIDEAL<sup>6)</sup>) hervor.

Die Frage nach der Hinlänglichkeit eines transportfreien Bedeckungsmodells zur Interpretation der voltammetrischen Phänomene an Festelektroden unter normalen Temperaturbedingungen<sup>7)</sup> lässt sich anhand des bislang bekannten Versuchsmaterials, welches sich in erster Linie auf gesättigte Bedeckungen bezieht, nicht entscheiden, weshalb Untersuchungen an einer Reihe geeigneter Systeme in verschiedenen Bedeckungsstadien wünschenswert erschienen. In der vorliegenden Mitteilung wird über gleichspannungspolarographische Versuche zur Abscheidung von Blei auf Silber-, Gold- und Platinelektroden aus wässrigen Grundlösungen (Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Natriumacetat) berichtet.

## 2. Methode

Die Aufnahme der Stromspannungskurven erfolgte nach einem Verfahren, welches sich verschiedentlich<sup>8) 9)</sup> bei Messungen an strombelasteten Festelektroden bewährt hat und durch intermittierende Elektrodenpolarisation mit periodischer Regeneration des Anfangsprofils der Konzentrationsverteilung im Elektrolyten gekennzeichnet ist. Dabei besteht der Messvorgang aus einer Folge separater Schaltzyklen, deren Ablauf elektromechanisch in drei Schaltphasen unterteilt wird:

1. Im Zeitintervall  $0 \ll t < T_1$  (Polarisationsphase) eines jeden Einzelzyklus wird die im unbewegten Elektrolyten ruhende Messelektrode an einen Gleichspannungspolarographen angeschlossen und (genügend kleine Spannungsvorschubgeschwindigkeit vorausgesetzt) bei näherungsweise konstantem Potential der Elektrolysestrom als Funktion der Zeit verfolgt.

2. Während der anschliessenden Regenerationsphase  $T_1 \ll t < T_1 + T_2$  bewirkt eine mechanische Bewegung des Elektrodenschafte (Rotation<sup>8)</sup> oder Vibration<sup>9)</sup>) bei abgeschalteter Spannungsquelle die Erneuerung der Lösung in der Umgebung der Elektrodenoberfläche und damit den Abbau des durch den Stromfluss erzeugten Konzentrationsgefälles.

3. Eine Ruhephase  $T_1 + T_2 \ll t < T_1 + T_2 + T_3$  lässt die Strömung im Elektrolyten wieder zur Ruhe kommen.

Man erreicht durch geeignete Dimensionierung der Zyklen vollständige Regeneration bei weitgehender Ausschaltung konvektiver Transportanteile, so dass der Depolarisator in Gegenwart indifferenten Leitsalzes im wesentlichen durch strömungs-

<sup>2)</sup> L. B. ROGERS & A. F. STEHNEY, J. electrochem. Soc. 95, 25 (1949); J. T. BYRNE & L. B. ROGERS, *ibid.* 98, 457 (1951).

<sup>3)</sup> M. M. NICHOLSON, J. Amer. chem. Soc. 79, 7 (1957).

<sup>4)</sup> M. M. NICHOLSON, Analyt. Chemistry 32, 1058 (1960).

<sup>5)</sup> T. MILLS & G. M. WILLIS, J. Electrochem. Soc. 100, 452 (1953).

<sup>6)</sup> F. P. BOWDEN & E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London A 120, 59 (1928).

<sup>7)</sup> Beobachtungen bei erhöhter Arbeitstemperatur (Salzschmelzenpolarographie) lassen in manchen Fällen die Annahme eines Diffusionstransports in der Festphase zu (vgl. Ju. K. DELIMARSKIJ, Uspekhi khimii 23, 766 (1954)).

<sup>8)</sup> N. S. HUSH, Z. Elektrochem. 61, 738 (1957).

<sup>9)</sup> G. L. BOOMAN, E. MORGAN & A. L. CRITTENDEN, J. Amer. chem. Soc. 78, 5533 (1956); A. L. BEILBY, Ph. D. Thesis 1958, Univ. of Washington.

lose Diffusion zur Elektrode gelangt. Die Durchrechnung häufig auftretender Randwertprobleme der Diffusionsansätze kann der Literatur entnommen werden; eine Zusammenstellung findet sich in der bekannten Monographie von DELAHAY<sup>10</sup>).

### 3. Experimentelles

3.1. *Apparatur und Aufnahme der Polarogramme.* Nach Fig. 1 wird die als Messelektrode verwendete plangeschliffene Mikroelektrode M aus Ag, Au oder Pt (vgl. 3.2) mittels einer Schlauchmanschette am unteren abgewinkelten Ende des Schafts S einer Glaswelle befestigt, die über einen Zylinderschliff in die Polarographiezelle (3.3) eingepasst ist. Die Regeneration des Elektrolyten geschieht durch Abstreifen der auselektrolysierten Diffusionsschicht während einer langsamen Drehbewegung der Welle (Drehzahl  $N_r < 50 \text{ min}^{-1}$ ), wobei sich die wirksame Elektrodenfläche längs der Peripherie eines Kreises vom Radius  $r$  verschiebt. Die zurückgelegte Wegstrecke hängt von den Werten von  $r$  und  $N_r$  sowie der Regenerationszeit  $T_2$  ab und beträgt 2–5 cm.

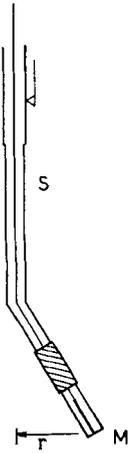


Fig. 1. Rotierende Messelektrode

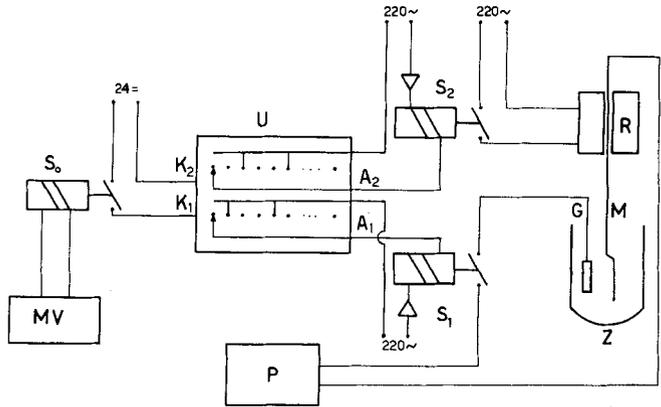


Fig. 2. Schaltschema

Die Regeneration durch eine relativ langsame Verschiebung besitzt gegenüber der Regeneration durch rasche Rotation oder Vibration den Vorteil, dass übermäßige Strömungen und Wirbel im Elektrolyten vermieden werden und die Dauer der Ruheperiode wenige Sekunden ( $T_3 < 2 \text{ s}$ ) nicht überschreiten muss. Längere Wartezeiten führen beim üblichen Spannungsvorschub von 1 bis  $5 \text{ mV s}^{-1}$  zu hohen Potentialsprüngen zwischen den einzelnen Schaltzyklen.

Fig. 2 zeigt den Aufbau der Steuerschaltung. Ein Multivibrator MV stellt eine Rechteckspannung (Frequenz  $0,5 \text{ s}^{-1} < N < 2,5 \text{ s}^{-1}$ ) her, mittels der ein Kleinrelais  $S_0$  (SIEMENS tlr 154 d) den Magnetumschalter U (Fünfundzwanzigfachsucher System HASLER) betreibt. Letzterer besitzt mehrere getrennte Kontaktkränze  $K_1$ ,  $K_2$  mit je 25 Eingangskontakten, die von einem im Takt der Multivibratorsimpulse diskontinuierlich rotierenden Abgriff nacheinander abgetastet und mit den zugehörigen Ausgängen  $A_1$ ,  $A_2$  durchverbunden werden. U betätigt in bestimmten Kurzschlusspositionen der Abgriffe die Relais  $S_1$  und  $S_2$  (ELESTA-Relais mit Kaltkathodenvorstufe), welche in Arbeitsstellung den Polarographen P an Mess- und Gegenelektrode (M bzw. G) der Zelle Z anschliessen (Polarisationsphase) bzw. den Antriebsmotor R der Elektrodenwelle in Gang setzen (Regenerationsphase).

Je nach Verdrahtung der Kränze  $K_1$  und  $K_2$  resultieren verschieden programmierte Schaltzyklen, deren Zeitwerte  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  ganzzahlige Vielfache der reziproken Multivibratorfrequenz sind.

<sup>10</sup>) P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers New York/London 1954.

Beim überwiegenden Teil der Versuche gilt

$$T_1 = T_2 = T_3 = N^{-1} \text{ mit } 0,9 \text{ s} < N^{-1} < 1,1 \text{ s}, \quad (2)$$

entsprechend den Kurzschlusslagen  $n = 3k + 1$  ( $k = 0, 1, 2 \dots 7$ ) im Kranz  $K_1$  (Polarisationsphase) und  $n = 3k + 2$  ( $k = 0, 1, 2 \dots 7$ ) im Kranz  $K_2$  (Regenerationsphase). Die in beiden Kränzen unbesetzten Lagen  $n = 3k + 3$  ( $k = 0, 1, 2 \dots 7$ ) entfallen auf die Ruhephase, die nicht benötigte Stellung  $n = 25$  wird vom Abgriff übersprungen.

Die hohen Stromspitzen am Anfang jeder Polarisationsphase (bei reversibler Elektrodenreaktion gilt  $i(t) = \text{const} \cdot t^{-1/2}$  für  $0 \leq t < T_1$ ) werden durch starkes Abdämpfen des Stromschreibers (Recorderpolarograph RADIOMETER PO4) eingeebnet. Die als arithmetisches Mittel zwischen den oberen und unteren Extremwerten der Restoszillationen definierte polarographische Stromstärke des  $h$ -ten Einzelzyklus  $\bar{h}^i$  hat dann in erster Näherung (vgl. hierzu <sup>11)</sup>) die Bedeutung eines mittleren Stroms

$$\bar{h}^i = (\sum T)^{-1} \int_0^{\sum T} h^i(t) dt \quad (3)$$

mit

$$\sum T = T_1 + T_2 + T_3 \quad (4)$$

und

$$h^i(t) = \begin{cases} h^i_p = f(hE, t) & \text{für } 0 \leq t < T_t \\ 0 & \text{für } T_1 \leq t < \sum T \end{cases} \quad (5)$$

$$0 \leq t < \sum T \quad h = 1, 2, \dots$$

$hE$  ist das mittlere Elektrodenpotential der  $h$ -ten Polarisationsphase.

Eine Absolutauswertung der Stufenhöhe nach (3)–(5), z. B. zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten, ist allerdings nur dann möglich, wenn die Parameter des Schaltzyklus einen reinen Diffusionstransport gewährleisten. Neben dem Schaltprogramm und der Impulsfrequenz des Multivibrators  $N$  vermögen bei der beschriebenen Messanordnung vor allem der Elektrodendrehradius  $r$  und die Drehzahl  $N_r$  den Wert von  $\bar{h}^i$  zu beeinflussen, da ein zu kleiner Drehweg unvollständige Regeneration und damit eine Verringerung der Stromstärke zur Folge hat. Umgekehrt verursacht eine Ruhephase ungenügender Dauer eine Erhöhung von  $\bar{h}^i$  über den nach dem Diffusionsansatz berechneten Wert durch Restkonvektionen, die aus der Regenerationsphase in den folgenden Schaltzyklus gelangen. Nach Beobachtungen am Grenzstrom der ersten Oxydationsstufe von Jodid in 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  können bei Benutzung des Programms (2) Schaltfrequenzen von  $40 \text{ min}^{-1} < N < 80 \text{ min}^{-1}$  und Drehradien zwischen 4 und 6 mm als Optimalwerte empfohlen werden. Bei kleinerem Radius  $r$  und hoher Frequenz erniedrigt sich die Stufe infolge eines Verarmungseffekts. Etwaige Restkonvektionen spielen offenbar eine geringe Rolle, da im genannten Optimalbereich eine Variation der Elektrodendrehzahl im Intervall  $40 \text{ min}^{-1} < N_r < 90 \text{ min}^{-1}$  keine wesentliche Änderung des Grenzstroms hervorruft und lediglich bei extremer Verkürzung der Ruhephase ( $T_3 \rightarrow 0$ ) eine Überhöhung der Stufe zu bemerken ist.

3.2. *Herstellung der Messelektroden.* Silber-, Gold- und Platindrähte von ca. 0,8 mm Durchmesser wurden in Giessharz (Araldit D + 10% Härter HY 951, Aushärtung 3 Std. bei 80°) haarriss- und blasenfrei eingebettet und stirnseitig plangeschliffen. Die geschmirgelten Elektrodenendflächen bedürfen einer Nachbehandlung, um verschmierte Schleifmittel- und Harzreste zu entfernen, die die Elektrodenvorgänge besonders während der submonoatomaren Bedeckung in unkontrollierbarer Weise stören. Elektrolytisches Ätzen und maschinelle Reinigungsversuche (Drehen, Fräsen, Sandstrahlen) sowie manuelles Polieren führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, dagegen bewährte sich das Abtragen einer dünnen Metallschicht mittels Dreikantmesser oder Klinge. Der Elektrodenquerschnitt wird dabei innerhalb der Fehlergrenze der mikroskopischen Vermessung ( $\pm 1\%$ ) nicht verändert, jedoch sind quantitative Auswertungen von Bedeckungsversuchen ( $y \leq y_s$ ) wegen mangelnder Reproduzierbarkeit der Mikrorauhigkeit nur bei Verwendung derselben Elektrode ohne mechanische Zwischenbearbeitung vergleichbar.

3.3. *Zelle.* Die polarographische Zelle bestand aus einem thermostatisierten ( $25^\circ \pm 0,1^\circ$ ) Rundkolben von 500 ml mit Ansätzen zum Einführen der Messelektrode (Zylinderschliff), der

<sup>11)</sup> H. STREHLOW, Z. Elektrochem. 55, 420 (1951).

Gegenelektrode (gesättigte Kalomelektrode in Stabbauart) und einer Gasbrause zum Spülen der Lösung mit 99,99-proz.  $N_2$ . Um Lösungsmittelverluste während des Entlüftens auszuschliessen, wurde der Stickstoff in vorgeschalteten Waschflaschen mit Wasserdampf vom Partialdruck der Leitsalzlösungen beladen.

3.4. *Lösungen.* Alle Grund- und Stammlösungen wurden mit bidestilliertem Wasser und *p. a.*-Substanzen angesetzt (Ausnahmen:  $Pb(NO_3)_2$  *puriss.*;  $PbCl_2$  *purum* umkrist. aus  $H_2O$ ). Grundlösungen:  $KNO_3$  0,1M,  $KCl$  0,1M,  $KBr$  0,1M,  $Na$ -Acetat 0,1M. Depolarisatorstammlösungen: 0,001M an  $Pb^{2+}$  als Chlorid, Nitrat oder Acetat, Gehaltsbestimmung durch Hochfrequenztitration mit  $M/120 K_2Cr_2O_7$  Titrisol MERCK.

#### 4. Polarogramme

Die Fig. 3–5 geben Beispiele der bei Depolarisatorkonzentrationen zwischen  $0,9$  und  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$  und Verwendung blanker oder mit Blei vorbedeckter Mess-elektroden erhaltenen Polarogramme wieder, deren typische, von Bedeckungsgrad der Elektrode und Richtung des Potentialvorschubs bestimmte Formmerkmale in Fig. 6 schematisch dargestellt sind.

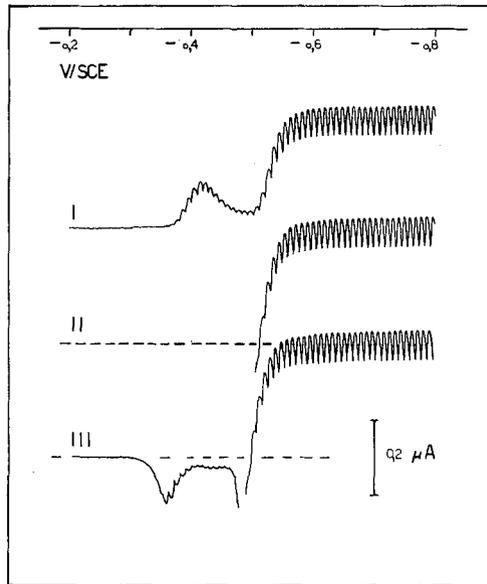


Fig. 3. Blei an Silberelektroden  $2,22 \cdot 10^{-4} \text{M Pb}^{2+}$  in 0,1M  $KCl$   
I Erstabscheidungskurve; II Vollbedeckungskurve; III Ablösekurve (Hauptpik nicht vollständig registriert)

Es ergab sich durch Potentialvergleich mit reinen Bleielektroden, dass in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial eine elektrolytisch im Erstdurchlauf (s. u.) oder durch Vorpolarisation bei  $-0,8 \text{ V/SCE}^{12)}$  erzeugte  $Pb$ -Anfangsbedeckung von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4} \text{ mMol cm}^{-2}$  zur Sättigung der Unterlage im Sinne der Gl. (1) hinreicht. Die Stromspannungskurven an derartigen Elektroden (Vollbedeckungspolarogramme, Kurven II in Fig. 3–5) weisen den für konstante Metallaktivität charakteristischen exponentiellen Anstieg des mittleren Stroms  $\bar{i}$  vom anodischen Ast  $\bar{i}_a$  zum kathodi-

<sup>12)</sup> Alle Potentialangaben beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode, abgekürzt SCE.

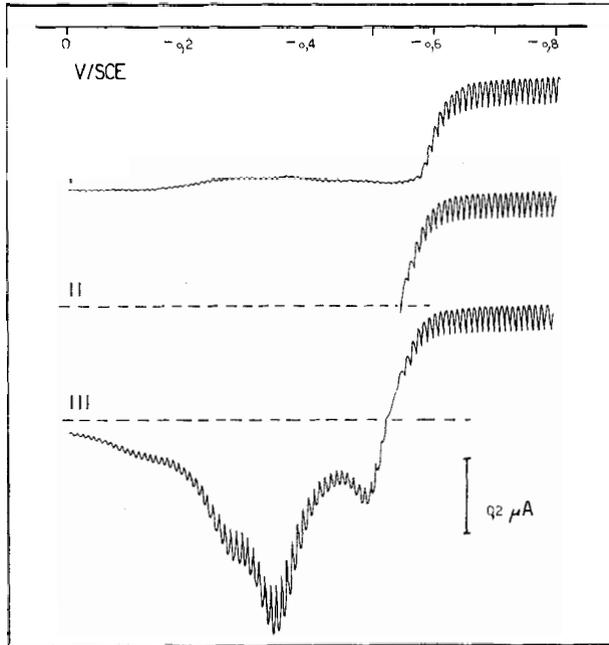


Fig. 4. Blei an Goldelektroden  $2,34 \cdot 10^{-4} \text{M Pb}^{++}$  in  $0,1 \text{M Na-Acetat}$   
 I Erstabscheidungskurve; II Vollbedeckungskurve; III Ablösekurve

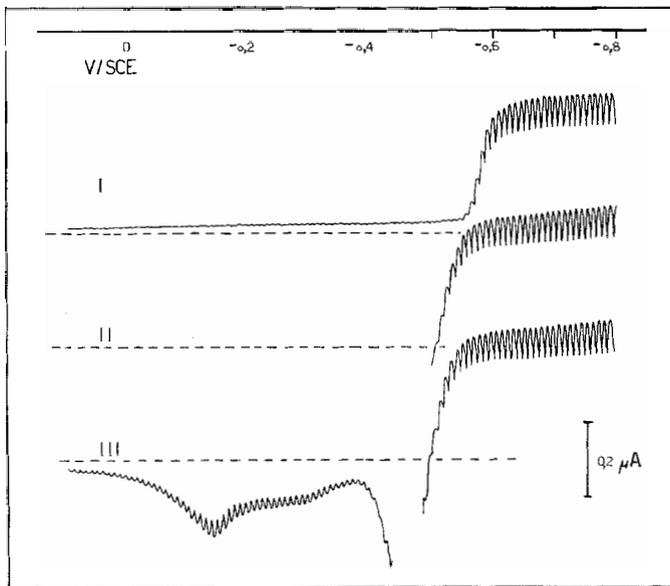


Fig. 5. Blei an Platinelektroden  $2,22 \cdot 10^{-4} \text{M Pb}^{++}$  in  $0,1 \text{M KNO}_3$   
 I Erstabscheidungskurve; II Vollbedeckungskurve; III Ablösekurve (Hauptpik nicht vollständig registriert)

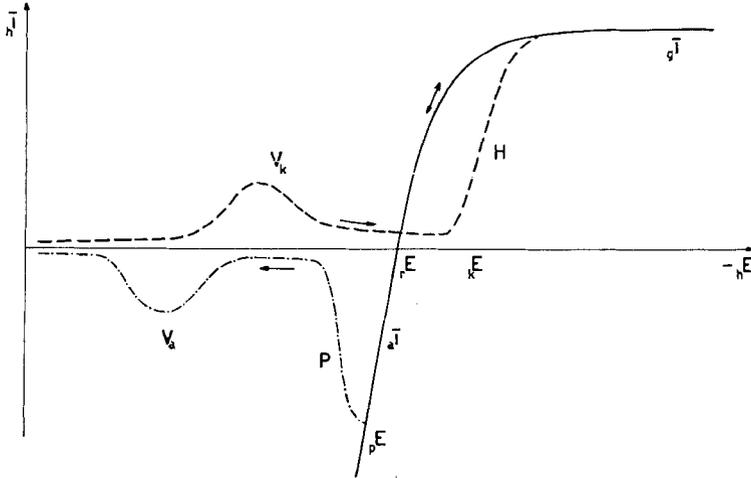


Fig. 6. Schema der Stromspannungskurven

--- Erstabscheidungskurve (I); — Vollbedeckungskurve (II); - · - Ablösekurve (III)

sehen Diffusionsgrenzstrom  $\bar{i}_g$  auf (vgl. Fig. 6), wobei der beim Spannungsvorschub  $d_h E/dt = 1,33 \text{ mVs}^{-1}$  gemessene Quotient  $d \ln (\bar{i}_g - \bar{i}_h)/d_h E$  dem polarographisch reversiblen Bruttoprozess (iii) entspricht. Die Ordinate  $\bar{i}_h = 0$  wird beim Ruhepotential  ${}_h E$  geschnitten.



Mit  $a_{\text{Pb}} = 1$  (Aktivität des reinen Pb) gilt <sup>13)</sup> für den Strom in der Polarisationsphase (vgl. (5))

$$i_p = f_{(hE, t)} = \frac{A}{\sqrt{\pi} \sqrt{t} k_{ox}} (m_{ox} - \psi_h) \quad \text{für } 0 \leq t < T_1 \quad (6)$$

mit

$$k_{ox} = z^{-1} F^{-1} D^{-1/2} \quad (7)$$

und

$$\psi_h = \exp [({}_h E - E^*) z F / RT], \quad (8)$$

was durch Integration gemäss (3)-(5) in die mittlere Stromstärke

$$\bar{i}_g = \frac{2 A \sqrt{T_1}}{\sqrt{\pi} k_{ox} \Sigma T} (m_{ox} - \psi_h) \quad (9)$$

mit dem Grenzwert

$$\bar{i}_g = \frac{2 A \sqrt{T_1} m_{ox}}{\sqrt{\pi} k_{ox} \Sigma T} \quad \text{für } {}_h E \ll E^* \quad (10)$$

und dem Ruhepotential

$${}_h E = E^* + \frac{RT}{zF} \ln m_{ox} \quad \text{für } \bar{i}_h = 0 \quad (11)$$

übergeht.

Kathodische (reduzierende) Ströme erhalten das positive Vorzeichen.

<sup>13)</sup> Vgl. <sup>10)</sup> S. 57 f.

Da in den 0,1M-Leitsalzlösungen die erste Komplexbildungsstufe (s. (iv)) des  $Pb^{2+}$  mit dem Leitanion



nicht mehr vernachlässigt werden kann, ist unter  $D$  ein effektiver Diffusionskoeffizient<sup>14)</sup>

$$D = \frac{D_{Pb^{2+}} + K_1 c_{X'} D_{PbX'}}{1 + K_1 c_{X'}} \quad (12)$$

zu verstehen, und  $E^*$  bezeichnet ein Formalpotential

$$E^* = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln(1 + K_1 c_{X'}) + \delta E. \quad (13)$$

Polarographisch bestimmte Werte der Stabilitätskonstanten

$$K_1 = \frac{c_{PbX'}}{c_{X'} c_{Pb^{2+}}} \quad (14)$$

sind der Tabelle 1 (zitiert nach<sup>15)</sup>) zu entnehmen.

Größen der Gl. (6)–(14)

$A$ : Elektrodenfläche

$E_0$ : Standardpotential des Pb nach (iii)

$z$ : Zahl der pro Formelumsatz (iii) ausgetauschten Ladungsäquivalente

$D_{Pb^{2+}}$ ,  $D_{PbX'}$ : Diffusionskoeffizienten von  $Pb^{2+}$ ,  $PbX'$

$m_{ox}$ : Depolarisatorkonzentration

$c_{Pb^{2+}}$ ,  $c_{PbX'}$ ,  $c_{X'}$ : Konzentration von  $Pb^{2+}$ ,  $PbX'$ ,  $X'$  mit  $c_{Pb^{2+}} + c_{PbX'} = m_{ox}$ ,  $c = c_{X'} = 0,1 \text{ mMol. cm}^{-3} \gg m_{ox}$

$\delta E$  enthält den Aktivitätskoeffizienten des  $Pb^{2+}$  ( $\gamma_{Pb^{2+}}$ ) sowie das Diffusionspotential Elektrolyt/SCE.

Tabelle 1. Stabilitätskonstanten  $K_1$  der Komplexe  $PbX'$

	Chlorid	Bromid	Nitrat	Acetat	Bemerkungen
$\log K_1$	0,96 <sup>a)</sup>	1,11 <sup>b)</sup>	0,45 <sup>c)</sup>	2,22 <sup>d)</sup>	
$RT/2F \ln(1 + c_{X'} K_1)$	0,008 V	0,011 V	0,003 V	0,037 V	25°C, $c_{X'} = 0,1M$

<sup>a)</sup> P. KIVALO, Suomen Kem. 28 B, 155 (1955)

<sup>b)</sup> P. KIVALO, Suomen Kem. 29 B, 8 (1956).

<sup>c)</sup> H. M. HERSHENSON, M. E. SMITH & D. N. HUME, J. Amer. chem. Soc. 75, 507 (1953).

<sup>d)</sup> F. V. TOROPOVA, Zh. anal. khim. 4, 337 (1949).

Die über die dämpfungskorrigierten<sup>16)</sup> Ruhepotentiale nach (11) berechneten  $E^*$  (Tab. 2) differieren in den verschiedenen Grundlösungen um annähernd dieselben Beträge wie die zugehörigen Terme  $(RT/zF) \ln(1 + K_1 c_{X'})$ ; die Summe

$$\delta E = E^* - E_0 + \frac{RT}{2F} \ln(1 + K_1 c_{X'})$$

<sup>14)</sup> J. KOUTECKY, Coll. czech. chem. Commun. 19, 857 (1954).

<sup>15)</sup> J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLEN, Stability Constants, The Chemical Society London 1958.

<sup>16)</sup> Dämpfungskorrektur:  $|rE_{gemessen} - rE_{wahr}| = 1/2 |AE|$ .  $AE$  ist die Verschiebung der Kurve in der Umgebung des Messpunkts beim Umkehren der Richtung des Spannungsvorschubs ( $0,01 \text{ V} < E < 0,02 \text{ V}$ ).

mit  $E_0 = -0,367 \text{ V/SCE}^{17)}$  liegt in der Größenordnung des von PAPOFF & CALIUMI<sup>18)</sup> angegebenen Terms

$$\frac{R T}{2 F} \ln \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = -0,013 \text{ V} \quad \text{in } 0,1\text{M NaClO}_4.$$

Eine Ermittlung der Diffusionskoeffizienten nach (7) und (10) erreicht infolge gewisser Unzulänglichkeiten der Elektrodenflächenvermessung und eines nicht direkt messbaren Grundstromanteils der Grenzströme  $\bar{i}_g$  nicht die von anderen Autoren<sup>19)</sup> auf polarographischem Wege erzielte Genauigkeit. Aus dem Quotienten  $A^{-1} d\bar{i}_g/dm_{\text{ox}}$  folgt unter Berücksichtigung einer Dämpfungs- und Schaltzeitkorrektur<sup>20)</sup>  $D$  (in  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) zu  $0,90 \pm 0,04$  in  $0,1\text{M KCl}$ ,  $1,16 \pm 0,06$  in  $0,1\text{M KBr}$ ,  $0,81 \pm 0,04$  in  $0,1\text{M KNO}_3$  und  $0,72 \pm 0,03$  in  $0,1\text{M Na-Acetat}$ .

Tabelle 2. Gemessene Formalpotentiale  $E^*$  (in V/SCE)

	Chlorid	Bromid	Nitrat	Acetat
$E^*$	$-0,38_8 \pm 0,005$	$-0,39_8 \pm 0,005$	$-0,38 \pm 0,005$	$-0,42 \pm 0,005$
$\delta E$	$-0,01 \pm 0,005$	$-0,017 \pm 0,005$	$-0,01 \pm 0,005$	$-0,016 \pm 0,005$

Gleichung (9) beschreibt auch den anodischen Korrosionsstrom  $\bar{i}_a$ , solange die Bedingung  $\alpha_{\text{Pb}} = 1$  erfüllt bleibt; schreitet jedoch der anodische Schichtabbau bis zur völligen Erschöpfung der Sättigungsbedeckung fort, so geht der mittlere Strom bei weiterem positivem Anwachsen des Potentials rasch gegen Null zurück, wodurch die Stromspannungskurve in diesem Gebiet eine pikartige Form erhält (Hauptpik P der Ablösekurven III in Fig. 3–6). Das Pikpotential  $\bar{E}_p$  (Fig. 6) ist keine Systemkonstante, sondern eine Funktion der Versuchsbedingungen, insbesondere der Anfangsbedeckung und der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs, so dass man bei genügend raschem Potentialdurchlauf die positive Pikflanke bis in den anodischen Endanstieg (Zersetzung des Leitelektrolyten am Grundmetall) verschieben kann.

Tabelle 3. Pikpotentiale der anodischen Bleivorstufen (in V/SCE)

Unterlage	Chlorid	Bromid	Nitrat	Acetat	Bemerkungen
Silber	$-0,35-37$	ca. $-0,4$	$-0,31-32$	$-0,35-37$	
Gold	$-0,38$	$-0,40$	$-0,33$	$-0,33-35$	bei vorhandenem Hauptpik
	$-0,28$	$-0,25$	$-0,21$	$-0,23$ ( $-0,1$ )	
Platin	$-0,35$	( $-0,3$ )	( $-0,3$ )	( $-0,3$ )	bei vorhandenem Hauptpik
	$-0,21$	$-0,16$	$-0,14$	$-0,15$	

Werte in Klammern beziehen sich auf flache oder undeutliche Pike

<sup>17)</sup> G. CHARLOT, Oxydo-Reduction Potentials, Pergamon Press, London 1958.

<sup>18)</sup> P. PAPOFF & M. CALIUMI, Gazz. chim. ital. 84, 1006 (1954).

<sup>19)</sup> M. v. STACKELBERG, M. PILGRAM & V. TOOME, Z. Elektrochem. 57, 342 (1953).

<sup>20)</sup> Dämpfungs-korrektur des Grenzstroms:  $\bar{i}_g^{\text{gemessen}} : \bar{i}_g^{\text{theor}} = 1,03 \pm 0,01$  für  $60 \text{ s}^{-1} < N < 70 \text{ s}^{-1}$  nach Eichaufnahmen am Jodid in  $0,1\text{M Schwefelsäure}$ . Schaltzeitkorrektur:  $T_1^{\text{wahr}} = N^{-1} + \Delta T$ ;  $\Delta T$  ist die Differenz zwischen Aus- und Einschaltzeit des Relais  $S_1$ .

Wenn die Ablösung der Hauptmenge der Sättigungsschicht in der Nähe des Ruhewerts  ${}_rE$  erfolgt, treten im Potentialbereich  $E > {}_pE$  weitere anodische Pike (Vorstufen  $V_a$ ) auf, die in ähnlicher Form bereits von NICHOLSON<sup>4)</sup> an den Systemen Ni/Pt und Ni/Au beobachtet und der Korrosion der ungesättigten Bedeckung zugeschrieben wurden. Ihr Potentialabstand zum Ruhewert schwankt je nach Grundmetall und Leitelektrolyt; ausgeprägte Mehrfachmaxima beim Au und Pt weisen auf definierte energetische Zwischenstufen der Ablösung hin (Tab. 3).

Die analogen kathodischen Vorstufen  $V_k$  (Tab. 4) erscheinen bei kathodischen Erstabscheidungsaufnahmen (Kurven I in Fig. 3–6) an blanken, nach 3.2 vorbehandelten Ag- und Au-Elektroden, bevor der Strom nach Überschreiten eines kritischen Potentials  ${}_kE \ll {}_rE$  bis zum Grenzstrom  ${}_g\bar{i}$  der zum gleichen System gehörenden Vollbedeckungskurve (II) ansteigt (Hauptstufe H in Fig. 6). Sie fehlen auffallenderweise beim Platin, wo  ${}_h\bar{i}$  im Bereich  $E > {}_kE$  einer nur schwach erhöhten Grundstromgeraden folgt.

Tabelle 4. *Pikpotentiale der kathodischen Bleivorstufen (in V/SCE)*

Unterlage	Chlorid	Bromid	Nitrat	Acetat	Bemerkungen
Silber	-0,42	-0,46–48	-0,40–42	-0,45	scharfe Pike
Gold	ca. -0,2	Stufe zwischen -0,2 u. -0,5 V	-0,23	Stufe zwischen -0,2 u. -0,5 V	Pike sehr flach
	ca. -0,35	ohne deutliche Pike	-0,35	ohne deutliche Pike	

Auf Grund ihrer Potentiallage ausserhalb des Beständigkeitsbereiches kompakter Bleischichten  $E \ll {}_rE$  bzw.  $E \ll {}_pE$  werden die kathodischen und anodischen Vorstufen eindeutig Vorgängen im ungesättigten Bedeckungsstadium zugeordnet, wobei die scharfen Einzelmaxima am Silber am ehesten einer Deutung durch den eingangs erwähnten transportfreien Bedeckungsprozess zugänglich sind. Pikform und mangelnde Proportionalität von Höhe und Konzentration (Tab. 5) schliessen einen rein diffusionsbestimmten Stromfluss aus und sprechen für eine Oberflächenreaktion

Tabelle 5. *Beispiel einer Messreihe der Höhe des kathodischen Bleipiks an Silberelektroden (in  $\mu A$ )  
Elektrodenquerschnitt 0,507 mm<sup>2</sup>*

Depolarisator- konzentration	Chlorid	Bromid	Nitrat	Acetat
$0,9 \cdot 10^{-4}M$	0,10–11	0,13	0,09	0,08
$1,6 \cdot 10^{-4}M$	0,12	0,15	0,09–10	0,11
$2,3 \cdot 10^{-4}M$	0,13–14	0,17–18	0,09–10	0,11
$2,8 \cdot 10^{-4}M$	0,14–15	0,20	0,10	0,11–12

unter Beteiligung von Blei-Ionen, welche einem stromlosen Sättigungsgleichgewicht zustrebt. Das Pikpotential ist konzentrationsunabhängig und wird vom Leitsalz nur wenig beeinflusst (Tab. 3 und 4), dagegen führt der Zusatz oberflächenaktiver Substanzen (Maximadämpfer) erwartungsgemäss zur deutlichen Desaktivierung der Elektrode und negativen Verschiebung der Stufe (Fig. 7). An anderer Stelle zu be-

schreibende Versuche mit Silberelektroden vom Kammertyp<sup>21)</sup> machen eine Desorption von OH<sup>-</sup> oder Adsorption von H im kathodischen Vorstufengebiet unwahrscheinlich, so dass der Elektrodenvorgang nach (v) formuliert werden kann. Der direkte

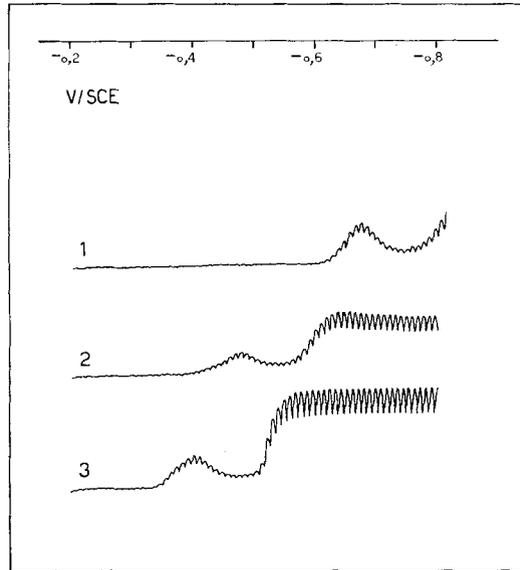
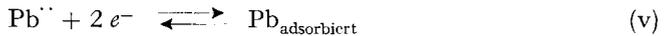


Fig. 7. Zusatz von Maximumdämpfern. Silberelektroden, 0,1M KNO<sub>3</sub>  
1 Zusatz von Araldithärter HY 951; 2 Zusatz von Gelatine; 3 ohne Zusatz

Nachweis der Bleiadsorption gelang sowohl mit der Kammerelektrode als auch durch anodisches Ablösen der Bleischicht einer beim kathodischen Pikpotential vorbezeichneten Elektrode auf nitratgetränktem Filterpapier mit anschließender Identifizierung des gelösten Pb<sup>2+</sup> mit Dithizon/KCN<sup>22)</sup>. Nach Tabelle 6 beträgt das Stromintegral unter dem kathodischen Pik am Silber 0,4–0,5 mA s cm<sup>-2</sup>, was einer Bleibelegung von rund einer Atomlage bezogen auf die geometrische Elektrodenfläche



entspricht. In Übereinstimmung mit dem Bedeckungsmodell und den Löslichkeitseigenschaften des Systems Ag/Pb (keine intermetallischen Phasen, verschwindende gegenseitige Löslichkeit der Komponenten bei Zimmertemperatur) scheint die Annahme einer zeitlich stabilen monoatomaren Sättigungszone gerechtfertigt zu sein, welche im kathodischen Vorpik aufgebaut und innerhalb der anodischen Vorstufe wieder zerstört wird. Differenzen der Stromintegrale beider Pike bis zu 30% (Tab. 6) können durch chemische Korrosion der Submonoschicht während der Regenerations- und Ruhephase erklärt werden.

Der Nachweis ähnlicher definierter Sättigungsschichten am Platin und Gold stösst insofern auf Schwierigkeiten, als das Stromintegral der anodischen Pike dort um ein Mehrfaches höher ist als die kathodische Strommenge im Gebiet  $E > E_k$

<sup>21)</sup> E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Chimia* 16, 165 (1962).

<sup>22)</sup> F. CRAMER, *Papierchromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 194f.

Tabelle 6. *Stromintegrale der Vorstufen (in mA s cm<sup>-2</sup>)*  
*Messreihe in 2,1–2,3 · 10<sup>-4</sup>M Depolarisatorlösungen*

		Chlorid	Bromid	Nitrat	Acetat	Bemerkungen
Ag	kathodisch	0,51	0,41	0,47	0,42	
	anodisch	0,41	0,38	0,38	0,40	
Au	kathodisch	0,68	0,60	0,64	0,69	
	anodisch	5,4	5,9	6,9	7,4	
Pt	anodisch	3,6	3,3	2,2	2,8	keine kathodischen Vorstufen

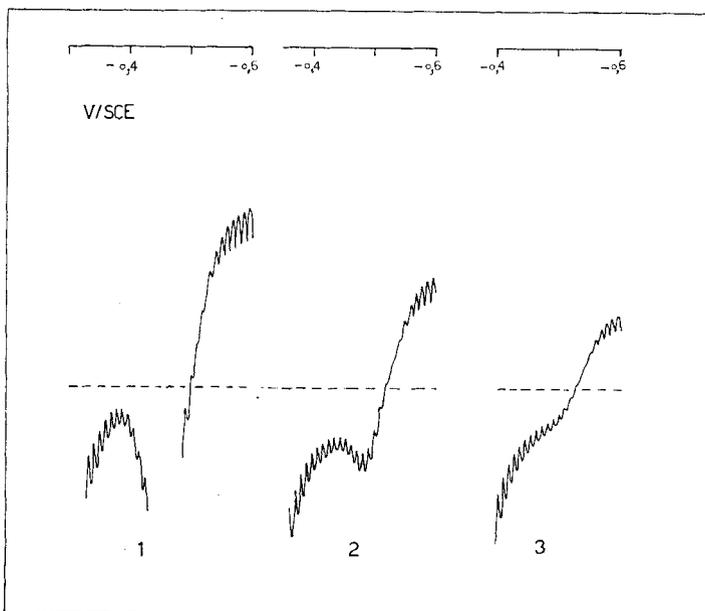


Fig. 8. *Verschwinden des anodischen Hauptpiks bei ungenügender Vorbedeckung*  
*Goldelektroden, 0,1M Na-Acetat*  
 Vorbedeckung: 1: 9 mA s cm<sup>-2</sup>; 2: 7,4 mA s cm<sup>-2</sup>; 3: 2,8 mA s cm<sup>-2</sup>

(Tab. 6). Demnach löst sich ein Teil des in der kathodischen Hauptstufe  $E < E_k$  niedergeschlagenen Bleis in den Vorstufen und nicht als gesättigte Bedeckung im Hauptpik, dessen Ausbildung unter extremen Bedingungen gänzlich unterbleiben kann (Fig. 8). Die vorliegenden Resultate gestatten noch keine Aussage darüber, ob der Bleiüberschuss der anodischen Pike irreversibel als ungesättigte Schicht in der Hauptstufe abgeschieden wird, oder ob eine nachträgliche Reaktion zwischen einer gesättigten Bedeckung und der Unterlage unter Bildung einer Diffusionsschicht bzw. intermetallischer Phasen stattfindet. Versuche zur Abklärung dieser Frage sind im Gang.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG durchgeführt. Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. HUBER für wertvolle Hinweise und stete Anteilnahme.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Aufnahme von Gleichspannungspolarogrammen von Blei aus wässrigen Chlorid-, Bromid-, Nitrat- und Acetatlösungen an intermittierend polarisierten Silber-, Gold- und Platinelektroden beschrieben.

Die Kurven ermöglichen die Unterscheidung gesättigter und ungesättigter Zustände der Elektrodenbedeckung, wobei letztere zur Ausbildung pikförmiger kathodischer und anodischer Vorstufen ausserhalb des Stabilitätsgebietes kompakter Bleischichten führen.

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

**255. Recherches sur les arômes**

7<sup>e</sup> communication<sup>1)</sup>

**Analyse de l'arôme des framboises****III. Les acides et esters inférieurs**

par E. Palluy, E. Sundt et M. Winter

(26 VIII 63)

Les analyses antérieures de l'arôme de framboise ont permis d'identifier dans celui-ci les acides formique, acétique, caproïque et benzoïque<sup>2)3)4)</sup>, auxquels on doit joindre les acides caprylique et caprinique isolés par BOHNSACK & KERSCHBAUM<sup>5)</sup>. Dans la classe des esters, COPPENS & HOEJENBOS<sup>2)</sup> ont identifié l'acétate d'éthyle avec, provisoirement, un salicylate, et SCHINZ & SEIDEL<sup>4)</sup> ont caractérisé l'alcool phényléthylique dans un hydrolysât d'esters.

Durant nos propres recherches, nous avons séparé la fraction acide, soluble dans le carbonate de sodium, d'un extrait de framboise partiellement concentré<sup>6)</sup>, et analysé les acides ainsi isolés au moyen de la chromatographie gaz-liquide (CGL) et de la chromatographie sur papier. L'analyse par CGL a porté aussi bien sur les acides libres que sur leurs esters méthyliques, et les spectres IR. et de masse (SM.) ont été pris sur certains des éluats recueillis. Les résultats obtenus et les moyens d'identification appliqués sont réunis dans le tableau. Nous avons mis en évidence les sept acides nouveaux suivants: propionique, butyrique, isobutyrique, valériannique, isovalériannique, hexène-3-oïque et hexène-2-oïque, sans toutefois pouvoir déceler les acides caprinique et benzoïque cités plus haut. Du point de vue quantitatif, l'acide caproïque atteint de loin la concentration la plus élevée, alors que les acides isobutyrique, valériannique et hexène-2-oïque n'existent qu'en traces. Nous nous abstenons d'indiquer la concentration de ces acides par rapport au fruit, car leur isolement par entraînement à la vapeur d'eau n'est guère quantitatif, surtout pour les homologues inférieurs.

<sup>1)</sup> 6<sup>e</sup> communication: *Helv.* 45, 2212 (1962).

<sup>2)</sup> A. COPPENS & L. HOEJENBOS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 58, 675 (1939).

<sup>3)</sup> H. BOHNSACK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 75, B. 72 (1942).

<sup>4)</sup> H. SCHINZ & C. F. SEIDEL, *Helv.* 40, 1839 (1957) (première communication de cette série).

<sup>5)</sup> H. BOHNSACK & M. KERSCHBAUM, communication privée. Nous remercions très vivement le Dr. H. BOHNSACK de nous avoir communiqué ces résultats et d'en avoir permis la publication.

<sup>6)</sup> M. WINTER & E. SUNDT, *Helv.* 45, 2195 (1962), tableau 2.