

35. Zur Kinetik des Diffusionsvorgangs bei Adsorptionsuntersuchungen nach dem Zweielektrodenverfahren

von E. Schmidt und H. Siegenthaler

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern

(9. I. 70)

Zusammenfassung. Die Kinetik des Transports der adsorbierbaren Spezies bei Adsorptionsmessungen nach dem Zweielektroden-Dünnschichtverfahren wird anhand eines linearen Diffusionsmodells untersucht. Es wird die Lösung des zugehörigen Differentialansatzes angegeben und die Beziehung zwischen den an beiden Elektroden herrschenden Flüssen diskutiert. Ein Verfahren zur Errechnung des Flusses an der Messelektrode aus Momentanwerten des Flusses an der Generatorelektrode durch Reihenentwicklung wird angeführt. Es wird nachgewiesen, dass die Existenz eines zeitlichen Grenzwerts des Integrals über den Messelektrodenfluss die Existenz eines identischen Grenzwertes des Generatorflussintegrals impliziert.

In einer vorangegangenen Mitteilung [1] ist ein elektroanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration eines Adsorbats der Ionenspezies M^z an ideal polarisierbaren Elektroden U beschrieben worden. Seine Wirkungsweise beruht darauf, dass die zur Erhöhung der Oberflächenkonzentration um einen Betrag $\Delta I'$ erforderliche Menge der Adsorbatspezies durch einen Faraday'schen Prozess an einer zweiten, bezüglich M^z reversibel arbeitenden «Generator»-Elektrode M erzeugt wird und daher, wenn dessen Ladungsstöchiometrie bekannt ist, über eine Stromintegralmessung leicht ermittelt werden kann. Die Methode sollte, sofern geeignete Generatorelektroden gefunden werden, universeller Anwendung fähig sein und sich in günstigen Fällen auch zur Untersuchung Faraday'scher M^z -Durchtrittsreaktionen heranziehen lassen. Da an der Gleichgewichtseinstellung innerhalb eines solchen Systems Transportschritte massgeblich beteiligt sind, liegt es nahe, den Abstand zwischen beiden Elektroden nach dem Prinzip der von Anderson & Reilley [2] vorgeschlagenen Zweielektroden-Dünnschichttechniken möglichst klein zu halten, so dass M^z nur eine kurze Elektrolytstrecke zu überwinden hat, um vom Generator M zum Verbraucher U zu gelangen.

Im folgenden wird die Kinetik dieses Transports anhand eines linearen Diffusionsmodells näher untersucht. Es wird zunächst die Lösung des zugehörigen Differentialansatzes angegeben; sodann wird die Beziehung zwischen den an beiden Elektroden herrschenden Flüssen von M^z diskutiert, wobei das Relaxationsverhalten des Systems die Wahl einer Dünnschichttechnik quantitativ zu begründen erlaubt; schliesslich wird ein Verfahren zur Errechnung von Momentanwerten des Flusses zur Elektrode U aus den Werten des Generatorflusses angegeben.

1. *Der lineare Diffusionsansatz und seine Lösung.* Gegeben seien (vgl. Fig. 1) die Elektroden U und M gleicher Fläche A , die sich im Kontakt mit einer das Ion M^z enthaltenden Elektrolytphase L im Abstand δ planparallel gegenüberstehen. M^z besitze die ortsunabhängige Anfangskonzentration c_0 und werde dem Elektrolyten bei U mit der Geschwindigkeit j entzogen.

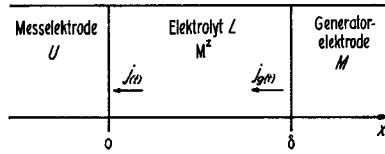


Fig. 1. Fluss-Schema des Zweielektroden-Systems

Bei M werde auf Grund des Durchtrittsgleichgewichts (i) bei konstantem Elektro-



denpotential die M^z -Anfangskonzentration aufrecht erhalten. Sofern der Elektrolytraum zwischen beiden Elektroden überall den konstanten Querschnitt A aufweist, lässt sich (in Abwesenheit von Elektrolytkonvektionen und bei Unterdrückung der M^z -Überführung durch Leitsalzüberschuss) der M^z -Transport durch den Diffusionsansatz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.1)$$

mit den Rand- und Anfangsbedingungen

$$c = {}_a c \quad \text{für} \quad t = 0 \quad (\text{konstante Anfangskonzentration}) \quad (1.2)$$

$$c = {}_a c \quad \text{für} \quad x = \delta \quad (\text{konstante Konzentration bei } M) \quad (1.3)$$

$$DA \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t = j_{(t)} \quad \text{für} \quad x = 0 \quad (\text{Fluss von } M^z \text{ bei } U) \quad (1.4)$$

beschreiben, wobei x den senkrechten Abstand von U , D den (konstanten) Diffusionskoeffizienten von M^z und $c = c_{(t,x)}$ seine ortsabhängige Momentankonzentration angibt. Der Ansatz (1.1 – 4) hat die Lösung [3]

$$c_{(x,t)} = {}_a c - A^{-1} \delta^{-1} j_{(t)} * \vartheta_{2(x/2\delta, Dt\delta^{-2})} \quad (2.1)$$

bzw., bei $x = 0$,

$$c_{(0,t)} = {}^0 c_{(t)} = {}_a c - A^{-1} \delta^{-1} j_{(t)} * \vartheta_{2(0, Dt\delta^{-2})} \quad (2.2)$$

mit [4]

$$\vartheta_{2(v,w)} = 2 \sum_{k=0}^{\infty} \exp[-\pi^2 w (k + 0,5)^2] \cos[(2k + l)\pi v], \quad (3.1)$$

$$= (w\pi)^{-1/2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} (-1)^k \exp[-w^{-1}(v+k)^2]. \quad (3.2)$$

Das Symbol «*» bezeichnet die Faltung

$$f_{1(t)} * f_{2(t)} = \int_0^t f_{1(t-u)} f_{2(u)} du.$$

Aus (2.1) und (3.1) bzw. (3.2) folgt für den Fluss aus der Generatorelektrode heraus, d. h. für

$$j_{g(t)} = DA \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad \text{für} \quad x = \delta,$$

sofort

$$j_{g(t)} = -D\delta^{-1} j_{(t)} * (\partial \vartheta_{2(x/2\delta, Dt\delta^{-2})} / \partial x)_t \quad \text{für } x = \delta$$

oder

$$j_{g(t)} = D\delta^{-2} j_{(t)} * \bar{\vartheta}_{(Dt\delta^{-2})} \tag{4}$$

mit

$$\bar{\vartheta}_{(w)} = 2\pi \sum_{K=0}^{\infty} (-l)^k (k + 0,5) \exp[-\pi^2 w (k + 0,5)^2] \quad \text{für } w > 0, \tag{5.1}$$

$$= \pi^{-1/2} w^{-3/2} \sum_{K=-\infty}^{\infty} (-l)^k (k + 0,5) \exp[-w^{-1} (k + 0,5)^2] \quad \text{für } w \geq 0. \tag{5.2}$$

Werte der Funktion $\vartheta_{(w)}$ sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle der Funktionen $\bar{\vartheta}_w$ und Θ_w

w	$\bar{\vartheta}_w$	Θ_w	w	$\bar{\vartheta}_w$	Θ_w
0	0	0,000	0,5	0,915	0,629
0,02	0,001	0,000	0,6	0,715	0,710
0,04	0,136	0,001	0,7	0,559	0,774
0,06	0,595	0,008	0,8	0,436	0,823
0,08	1,095	0,025	0,9	0,341	0,862
0,10	1,464	0,051	1,0	0,266	0,892
0,15	1,834	0,136	1,5	0,078	0,969
0,20	1,807	0,228	2,0	0,023	0,991
0,25	1,659	0,315	3,0	0,002	0,999
0,30	1,467	0,393	5,0	0,000	1,000
0,35	1,321	0,463			
0,40	1,170	0,526			

Gl. (2.2) lässt sich mit Hilfe der Thetabeziehung [5]

$$\vartheta_{2(0, a t)} * \vartheta_{3(0, a t)} = a^{-1} \quad (a = \text{const})$$

nach $j_{(t)}$ auflösen, indem beim Falten mit $\vartheta_{3(0, Dt\delta^{-2})}$ folgt

$$\delta A^{-1} D^{-1} j_{(t)} * 1 = ({}_a c - {}_0 c_{(t)}) * \vartheta_{3(0, Dt\delta^{-2})}.$$

Ist ${}_0 c_{(t)}$ differenzierbar und hat den Grenzwert

$$\lim_{t \rightarrow 0} {}_0 c_{(t)} = {}_0 a c,$$

so ergibt sich nach bekannten Differentiationsregeln [6]

$$\delta A^{-1} D^{-1} j_{(t)} = ({}_a c - {}_0 a c) \vartheta_{3(0, Dt\delta^{-2})} - (\partial {}_0 c_{(t)} / \partial t) * \vartheta_{3(0, Dt\delta^{-2})}. \tag{6}$$

Unter der ϑ_3 -Funktion wird die Reihe

$$\vartheta_{3(v, w)} = 1 + 2 \sum_{K=1}^{\infty} \exp[-\pi^2 k^2 w] \cos 2 k \pi v = (\pi w)^{-1/2} \sum_{K=-\infty}^{\infty} \exp[-(v + k)^2 w^{-1}]$$

verstanden.

Man kann unter Zuhilfenahme der *Laplace*-Transformierten der betreffenden ϑ -Funktionen [4] leicht zeigen, dass

$$\vartheta_{3(0, a t)} * \bar{\vartheta}_{(a t)} = a^{-1} \vartheta_{0(0, a t)} \quad (7)$$

mit

$$\begin{aligned} \vartheta_{0(v, w)} &= 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \exp[-\pi^2 k^2 w] \cos 2 k \pi v, \\ &= (w \pi)^{-1/2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp[-w^{-1} (v + k + 0,5)^2]. \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von (7) resultiert dann für $j_{g(t)}$, wenn man (6) mit (4) vereinigt,

$$j_{g(t)} \delta A^{-1} D^{-1} = ({}_a c - {}_0 c) \vartheta_{0(0, D t \delta^{-2})} - (\partial {}_0 c_{(t)} / \partial t) * \vartheta_{0(0, D t \delta^{-2})}. \quad (8)$$

Die Differenz beider Flüsse (6) und (8) vereinfacht sich mit dem durch Vergleich der entsprechenden Reihen leicht zu verifizierenden Additionstheorem

$$\vartheta_{3(0, a t)} - \vartheta_{0(0, a t)} = 2 \vartheta_{2(0, 4 a t)}$$

zu

$$(j_{(t)} - j_{g(t)}) \delta A^{-1} D^{-1} = 2 ({}_a c - {}_0 c) \vartheta_{2(0, 4 D t \delta^{-2})} - 2 (\partial {}_0 c_{(t)} / \partial t) * \vartheta_{2(0, 4 D t \delta^{-2})}. \quad (9)$$

Wenn im einfachsten Fall

$${}_0 c_{(t)} = {}_a c = \text{const},$$

verschwinden die die Ableitung $\partial {}_0 c / \partial t$ enthaltenden Terme in (6), (8) und (9), und die betreffenden Flusstransienten sind den Thetafunktionen ϑ_3 , ϑ_0 und ϑ_2 proportional. Der Verlauf dieser Funktionen ist in Fig. 2 dargestellt.

2. *Der Zusammenhang zwischen den Flüssen $j_{(t)}$ und $j_{g(t)}$.* Wie Gl. (4) zeigt, bewirkt die Diffusion der Spezies M^z durch den Elektrolyten hindurch eine Übertragung des Fluss-Signals $j_{(t)}$ von der Messelektrode U auf die Generatorelektrode M , wo es, in Form der Faltung mit $\bar{\vartheta}_{(w)}$, als Antwortsignal $j_{g(t)}$ erscheint.

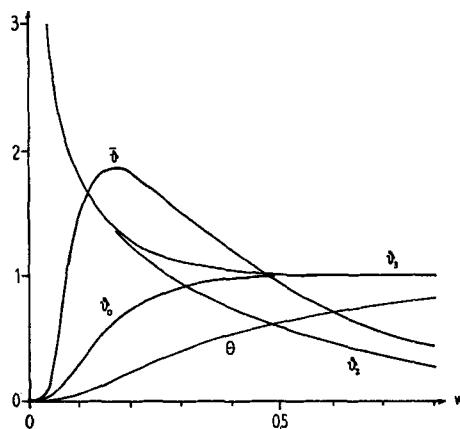


Fig. 2. Verlauf der Funktionen $\vartheta_3(w)$, $\vartheta_2(w)$, $\vartheta_0(w)$, $\bar{\vartheta}(w)$ und $\Theta(w)$

Die Kinetik dieser Signalübermittlung wird durch das Sprungantwortverhalten des Systems illustriert.

Hat $j_{(t)}$ die Form des Einheitspulses $u_{(t)}$, d. h.

$$j_{(t)} = u_{(t)} = \begin{cases} 0 & \text{für } t = 0 \\ 1 & \text{für } t > 0 \end{cases}$$

so ergibt sich aus (4)

$$j_{g(t)} = D\delta^{-2} \bar{\vartheta}_{(Dt\delta^{-1})} * 1, \quad = \Theta_{(Dt\delta^{-1})}, \quad (10)$$

wobei

$$\Theta_{(w)} = \int_0^w \bar{\vartheta}_{(w)} du = 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k+0,5} \exp[-\pi^2 w (k+0,5)^2].$$

$\Theta_{(w)}$ nimmt einen sigmoidähnlichen Verlauf (vgl. Tabelle und Fig. 2) mit Wendepunkt bei $w \approx 0,15$ (entsprechend dem Maximum von $\bar{\vartheta}_{(w)}$) und strebt monoton gegen den Grenzwert 1, wobei die Anstiegszeit $t_{90\%}$ in der Grössenordnung

$$t_{90\%} \approx \delta^2/D$$

liegt. Soll der stationäre Zustand $j \approx j_g \approx 1$ innerhalb der üblichen Zeitspanne langsamer chronoamperometrischer Messungen ($t_{90\%} \approx 10$ s) erreicht werden, darf der Elektrodenabstand δ bei D -Werten um $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ eine obere Grenze von ca. 10^{-2} cm nicht überschreiten, was etwa dem Dimensionierungsbereich elektroanalytischer Dünnschichtverfahren entspricht. Die Übertragungskinetischen Eigenschaften des Systems führen somit notwendig zur Wahl von Dünnschichttechniken bei der praktischen Ausführung von $i - j_g$ -Messungen.

Generell gibt $j_{g(t)}$, wegen $\lim_{w \rightarrow \infty} \bar{\vartheta}_{(w)} = 0$ und $\lim_{w \rightarrow \infty} \Theta_{(w)} = 1$, die Erregung $j_{(t)}$ um so weniger verzerrt wieder, je grösser $D\delta^{-2}$. Sofern ein in $t > 0$ stetiges und bis zum Nullpunkt absolut integrables $j_{(t)}$ vorgegeben wird, gilt beim Grenzübergang $D\delta^{-2} \rightarrow \infty$ sogar

$$\lim_{D\delta^{-2} \rightarrow \infty} j_{g(t)} = j_{(t)}.$$

Von praktischer Bedeutung ist eine unabhängig von der Linearausdehnung δ des Diffusionsraumes gültige Grenzwertbeziehung zwischen den Flüssen j und j_g :

Hat das zeitliche Integral über $j_{(t)}$ einen Grenzwert für $t \rightarrow \infty$, so besitzt das Integral über $j_{g(t)}$ den gleichen Grenzwert, d. h. es gilt

$$\int_0^{\infty} j_{g(t)} dt = Q, \quad (11.1)$$

wenn

$$\int_0^{\infty} j_{(t)} dt = Q = \text{const.} \quad (11.2)$$

Zum Nachweis bildet man das Integral über $j_{g(t)}$ nach Gl. (4):

$$\int_0^t j_{g(u)} du = D\delta^{-2} j(t) * \bar{\vartheta}_{(D\delta^{-2}t)} * 1 = j(t) * \Theta_{(D\delta^{-2}t)}.$$

Unterteilt man den Integrationsbereich der Θ -Faltung in genügender Entfernung von den Grenzen 0 und t in zwei Teilintervalle $(0, kt)$ und (kt, t) mit $0 \ll k \ll 1$, und wendet unter Berücksichtigung der Monotonie von $\Theta_{(u)}$ auf beide den II. Mittelwertsatz der Integralrechnung an, so erhält man (mit $\Theta_{(0)} = 0$)

$$\int_0^t j_{g(u)} du = \Theta_{(D\delta^{-2}t)} \int_0^{u_1} j(u) du + \Theta_{(D\delta^{-2}(1-k)t)} \int_{u_1}^{kt} j(u) du + \Theta_{(D\delta^{-2}(1-k)t)} \int_{kt}^{u_2} j(u) du$$

mit $0 \ll k \ll 1$,

wobei u_1 und u_2 passende Abscissenwerte in den Intervallen $(0, kt)$ und (kt, t) angeben. Da beim Grenzübergang $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Theta_{(D\delta^{-2}t)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \Theta_{(D\delta^{-2}(1-k)t)} = 1$$

und (unter der Voraussetzung (11.2))

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{kt}^{u_2} j(u) du = 0 \quad (u_2 > kt),$$

folgt daraus, wie in (11.1) behauptet,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty j_{g(t)} dt &= \int_0^{u_1} j(u) du + \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{u_1}^{kt} j(u) du \\ &= \int_0^\infty j(t) dt = Q \quad \text{gemäss (11.2)}. \end{aligned}$$

Wenn bekannt ist, dass an der Messelektrode auch bei gegen ∞ strebender Versuchszeit ein endlicher Gesamtumsatz der diffundierenden Spezies M^z getätigt wird, lässt sich dessen Wert Q demnach als Grenzwert des Generatorflussintegrals ermitteln. Letzteres ist dabei, infolge der fixen Ladungsstöchiometrie des Generatorvorgangs (i), dem Integral über den zugehörigen Elektrolysestrom i_g proportional:

$$\int_0^t j_{g(u)} du = (zF)^{-1} \int_0^t i_g(u) du.$$

Eine solche Grenzwertbestimmung liegt den früher beschriebenen Versuchen [1] zur Messung adsorptionsbedingter Stoffumsätze zugrunde. Der Nachweis der (dort ohne rigorose Begründung vorausgesetzten) Existenz von Flussgrenzwerten bei der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts werde hier für den Spezialfall der Polarisation durch ein monoton dem Endwert \mathcal{E} zulaufendes Potentialsignal erbracht:

Beschreibt man den momentanen Adsorptionszustand der Messelektrode durch eine Beziehung $F(E, r, v_c) = 0$ zwischen der Oberflächenkonzentration F der Adsorbatspezies M^z , ihrer Kon-

zentration 0c im Elektrolyten an der Phasengrenze zur Elektrode, und dem Elektrodenpotential E mit dem Differential

$$d^0c = K_1 d\Gamma + K_2 dE, \tag{12}^1$$

(wobei $K_1 = (\partial^0c/\partial\Gamma)_E$, $K_2 = (\partial^0c/\partial E)_\Gamma$)

und setzt den Fluss $j_{(t)}$ der zeitlichen Änderung von Γ gleich, d. h.

$$j_{(t)} A^{-1} = d\Gamma/dt, \tag{13}^2$$

so lässt sich (12) unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung (1.2) nach der Zeit integrieren und mit der Lösung (2.2) des Diffusionsansatzes (1.1 - 4) vereinigen:

$$\int_0^t [K_1 A^{-1} j_{(t)} + K_2 dE/dt] dt = ^0c - {}_a c = -A^{-1} \delta^{-1} j_{(t)} * \vartheta_{2(0, Dt\delta^{-2})} \tag{14}$$

Unter den plausiblen Annahmen

$$K_1 > 0$$

(\triangle Zunahme von Γ mit steigender M^z -Konzentration unter Ausschluss einer Γ -Änderung bei gleichbleibendem 0c)

und

$$K_2 = -(\partial^0c/\partial\Gamma)_E (\partial\Gamma/\partial E)_{^0c} = -K_1(\partial\Gamma/\partial E)_{^0c} \left| \begin{array}{l} > 0 \text{ für Kationen } M^z \\ < 0 \text{ für Anionen } M^z \end{array} \right.$$

folgt aus (14) eine Vorzeichenregel für $j_{(t)}$ bei monotonem E , und zwar ist für Kationen (Anionen) M^z

$$j_{(t)} \left| \begin{array}{l} < \\ > \end{array} \right. \begin{array}{l} (<) 0 \\ (>) 0 \end{array} \text{ bei } \begin{array}{l} dE/dt \leq 0 \\ dE/dt \geq 0 \end{array} \begin{array}{l} (\text{monoton kathodisch steigendes } E), \\ (\text{monoton anodisch steigendes } E), \end{array}$$

da jede andere Vorzeichenannahme (einschliesslich Zeichenwechsel im Integrationsbereich) zu einem Vorzeichenwiderspruch in Gl. (14) führen würde, wie man durch Einsetzen entsprechender $j_{(t)}$ -Ansätze in die genannte Gleichung leicht nachweist. Im Verein mit der Monotonievoraussetzung

$$E_t = \begin{cases} {}_a E & \text{für } t = 0, \\ {}_e E & \text{für } t \rightarrow \infty, \end{cases} \quad \text{sign}(dE/dt) = \text{sign}({}_e E - {}_a E) \tag{15}$$

wird dadurch jedoch zugleich festgelegt, dass ein Grenzwert

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t j_{(u)} du = Q, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} j_{(t)} = 0$$

existiert, da andernfalls die linke Seite von (14) in einem dem Vorzeichen der rechten Seite entgegengesetzten Sinn über alle Grenzen wachsen würde. Weil

$$\lim_{w \rightarrow \infty} \int_0^w \vartheta_{2(0, u)} du = 1 \quad \text{mit} \quad \lim_{w \rightarrow \infty} \vartheta_{2(0, w)} = 0 \quad \text{und} \quad d\vartheta_{2(0, w)}/dw < 0,$$

folgt mit den genannten Grenzwerten und Vorzeichenregeln aus (2.2), wenn man das dortige Integrationsintervall bei $t/2$ unterteilt und unter Anwendung des I. Mittelwertsatzes (mit $0 \leq u \leq t/2$) zur Grenze $t \rightarrow \infty$ übergeht, ferner

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |^0c_{(t)} - {}_a c| \leq |Q \lim_{t \rightarrow \infty} \vartheta_{2(0, Dt/2\delta^2)}| A^{-1} \delta^{-1} + \lim_{t \rightarrow \infty} j_{(t/2 + u)} | \delta A^{-1} D^{-1} = 0,$$

1) Die impliziert reversible Adsorption ohne Hemmung des Durchtritts durch die äussere Helmholtz-Ebene.

2) Dies gilt streng nur, wenn die Adsorption in der diffusen Doppelschicht keine Rolle spielt und/oder letztere zu einem zweidimensionalen Ladungsfilm degeneriert. Derartige Bedingungen sind in Gegenwart eines starken Leitsalzüberschusses näherungsweise erfüllt.

so dass das Integral über $j_{(t)}$, und damit auch Q unter Berücksichtigung von (15) und (13) der Differenz

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t j_{(w)} \, dw = \lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(v_{e(t)}, E_{(t)}) - \Gamma(t=0) = \Gamma_{(a^c, eE)} - \Gamma_{(a^c, aE)},$$

also dem Γ -Zuwachs bei der Potentialverschiebung von ${}_aE$ auf ${}_eE$ mit konstanter, durch das Generatorelektrodengleichgewicht (i) gegebener M^2 -Konzentration ${}_a c$ entspricht.

Der Grenzwert des Generatorfluss- bzw. stromintegrals existiert dann nach (11.1, 2) ebenfalls und hat den gleichen Wert.

3. Zur Ermittlung des Flusses an der Messelektrode aus einem gegebenen Generatorfluss. Die Gl. (4) stellt eine Integralgleichung I. Art für $j_{(t)}$ bei gegebenem $j_{g(t)}$ dar. Der übliche, über die Umwandlung in eine Gleichung II. Art führende Lösungsweg [7] ist hier jedoch nicht gangbar, da der Kern $\bar{\vartheta}_{(tD\delta^{-2})}$, wie gliedweises Ableiten der Reihen (5.1) und (5.2) zeigt³⁾, die Eigenschaft

$$\lim_{w \rightarrow 0} \bar{\vartheta}_{(w)} = \lim_{w \rightarrow 0} d^n \bar{\vartheta}_{(w)} / dw^n = 0$$

besitzt. Hingegen liefert folgende Behandlung des j/j_g -Zusammenhangs wenigstens mit in Bereichen $(t - \Delta t, t)$ analytischem $j_{(t)}$ ein brauchbares Resultat:

Das (zumindest uneigentlich integrierbare) $j_{(t)}$ werde nacheinander mit den Funktionen

$$U_{n(t)} = \frac{\delta^{2n}}{D^n (2n)!} d^n \Theta_{(tD\delta^{-2})} / dt^n \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (16)$$

gefaltet und die entsprechenden Integrale mittels (10), (4), (16) sowie der Differentiationsregel

$$\frac{d}{dt} [F_{1(t)} * F_{2(t)}] = (dF_{1(t)}/dt) * F_{2(t)} + F_{1(0)} F_{2(t)}$$

(F_2 integrierbar, F_1 differenzierbar, $F_1 \rightarrow F_{1(0)}$ für $t \rightarrow 0$)

umgeformt:

$$U_{n(t)} * j_{(t)} = \frac{\delta^{2n}}{D^n (2n)!} \frac{d^n}{dt^n} [D\delta^{-1} \bar{\vartheta}_{(D\delta^{-2})} * 1] * j_{(t)} = \frac{\delta^{2n}}{D^n (2n)!} \frac{d^n}{dt^n} [j_{g(t)} * 1]. \quad (17)$$

Da die Summe $U_{(t)} = \sum_{n=0}^{\infty} U_{n(t)}$ in $t > 0$ gleichmässig gegen 1 konvergiert:

$$U_{(t)} = \begin{cases} 1 & \text{für } t > 0, ^4) \\ 0 & \text{für } t = 0, ^4) \end{cases}$$

darf beim Aufsummieren von (17) in einem Intervall $0 \ll v \ll t - \Delta t$ Integration und Summation vertauscht werden [8], so dass

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\delta^{2n}}{D^n (2n)!} \frac{d^n}{dt^n} [j_{g(t)} * 1] &= \sum_{n=0}^{\infty} U_{n(t)} * j_{(t)} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{t-\Delta t} U_{n(t-v)} j_{(v)} \, dv + \sum_{n=0}^{\infty} \int_{t-\Delta t}^t U_{n(t-v)} j_{(v)} \, dv \\ &= \int_0^{t-\Delta t} j_{(v)} \, dv + \sum_{n=0}^{\infty} \int_{t-\Delta t}^t U_{n(t-v)} j_{(v)} \, dv. \end{aligned} \quad (18)$$

³⁾ Die Reihen und ihre gliedweisen Ableitungen konvergieren gleichmässig in $t > 0$.

⁴⁾ Beweis durch gliedweise Entwicklung.

Die gleiche Vertauschung ist für die einzelnen Integrale der verbleibenden j -Faltungssumme zulässig, wenn sich $j_{(w)}$ im Integrationsbereich durch die *Taylor*'sche Reihe

$$j_{(t-z)} = \sum_{m=0}^{\infty} j_{(t-\Delta t)}^{(m)} \frac{(\Delta t - z)^m}{m!} \quad \text{mit} \quad 0 \leq z \leq \Delta t \quad (19)$$

darstellen lässt. Dann ist

$$\sum_{n=0}^{\infty} \int_{t-\Delta t}^t U_{n(t-v)} j_{(w)} dv = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\Delta t} U_{n(z)} j_{(t-z)} dz = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} j_{(t-\Delta t)}^{(m)} \int_0^{\Delta t} U_{n(z)} \frac{(\Delta t - z)^m}{m!} dz. \quad (20)$$

Da ferner

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\Delta t} U_{n(z)} \frac{(\Delta t - z)^m}{m!} dz &= \sum_{n=0}^{\infty} [U_{n(z)} (*1)^{* (m+1)}]_{(z=\Delta t)} \text{ } ^5) \\ &= \frac{\Delta t^{m+1}}{(m+1)!}, \text{ } ^4) \end{aligned}$$

folgt unter Vertauschung der beiden Summierungen in (20) und mit (19)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \int_{t-\Delta t}^t U_{n(t-v)} j_{(w)} dv = \sum_{m=0}^{\infty} j_{(t-\Delta t)}^{(m)} \frac{\Delta t^{m+1}}{(m+1)!} = \int_0^{\Delta t} j_{(t-z)} dz = \int_{t-\Delta t}^t j_{(w)} dv.$$

Dies lässt sich in (18) substituieren, so dass schliesslich

$$\int_0^t j_{(w)} dv = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\delta^{2n}}{D^n (2n)!} \frac{d^n}{dt^n} [j_{g(t)} * 1].$$

Da $j_{g(t)} * 1$ nichts anderes ist als das Flussintegral an der Generatorelektrode, erhält man somit unter der Voraussetzung (19) die gesuchte Lösung von (4) in Form des Integrals über $j_{(t)}$ als Reihe nach steigenden Ableitungen von $j_{g(t)}$, d. h.

$$\int_0^t j_{(w)} dv = \int_0^t j_{g(w)} dv + \frac{\delta^2}{2! D} j_{g(t)} + \frac{\delta^4}{4! D^2} \frac{dj_{g(t)}}{dt} + \frac{\delta^6}{6! D^3} \frac{d^2 j_{g(t)}}{dt^2} + \dots \quad (21)$$

Vorstehende Umformung einer Integralgleichung I. Art ist einer Potenzreihenentwicklung der *Laplace*-Transformierten des Kerns äquivalent und wird als solche z. B. von *Doetsch* angeführt [9], der diese Methode auf die Lösung des Bolometerproblems der Wärmeleitung anwendet [10]. Lösungen, die primär über eine Transformation der Integralgleichung in den *Laplace*-Unterbereich gewonnen werden, bedürfen aber einer nachträglichen Bestätigung durch entsprechende Konvergenzuntersuchungen [9].

⁵⁾ $(*f)^{*k}$ ist die k -malige Faltung mit f , $(*1)^{*k}$ demnach die k -fache Integration.

Bei der Anwendung von (21) auf experimentell ermittelte $j_{g(t)}$ darf allerdings nicht verkannt werden, dass die Konvergenz der Reihe durch das bekannte «Aufschaukeln» von Messfehlern beim numerischen Differenzieren beeinträchtigt werden kann und von Fall zu Fall anhand der vorliegenden Messdaten geprüft werden muss. Hingegen rechtfertigt sich ein «quasistatischer» Ansatz

$$\int_0^t j_{(v)} dv = \int_0^t j_{g(v)} dv$$

stets dann, wenn $j_{g(t)}$ in einem grösseren Intervall in der Umgebung von t hinreichend genau durch $j_{g(t)} \equiv 0$ approximiert wird.

Wenn $j_{g(t)}$ und alle Ableitungen bei $t \rightarrow \infty$ verschwinden, geht (21) in (11.1, 2) über.

Es sei noch bemerkt, dass auf ganz analogem Wege unter Zuhilfenahme von (2.2) ein Reihenansatz für die Differenz der M^z -Konzentrationen an der Mess- und Generatorelektrode gefunden wird:

$$a^c - {}^0c_{(t)} = \frac{\delta}{D} \left[j_{g(t)} + \frac{\delta^2}{D 3!} \frac{dj_{g(t)}}{dt} + \frac{\delta^4}{D^2 5!} \frac{d^2 j_{g(t)}}{dt^2} + \dots \right].$$

Ein Reihenabbruch nach dem ersten Glied entspricht dem von *Anderson & Reilley* [2] benutzten stationären Ansatz.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Schmidt & H. Siegenthaler*, *Helv.* 52, 2245 (1969).
- [2] *L. B. Anderson & C. N. Reilley*, *J. electroanal. Chemistry* 10, 295, 538 (1965).
- [3] *G. Doetsch*, «Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation», S.361, Springer Verl. Berlin 1937.
- [4] *G. Doetsch*, Tabellen zur Laplace-Transformation, Springer Verl., Berlin 1947.
- [5] *Op. cit.* [3], S. 307.
- [6] *Op. cit.* [3], S. 159.
- [7] *H. Margenau & G. M. Murphy*, «Mathematics of Physics and Chemistry», Van Nostrand CO., Princeton 1962.
- [8] *Op. cit.* [3], Bd. I, S. 540, Satz 36.
- [9] *G. Doetsch*, «Handbuch der Laplace-Transformation», Bd. III, S. 156, Birkhäuser-Verlag, Basel 1950–1956.
- [10] *G. Doetsch*, *Math. Z.* 28, 567 (1928).