

NOVA ACTA LEOPOLDINA

ABHANDLUNGEN
DER DEUTSCHEN AKADEMIE DER NATURFORSCHER
LEOPOLDINA

HERAUSGEGEBEN VON
KURT MOTHES
PRÄSIDENTEN DER AKADEMIE

NEUE FOLGE

NUMMER 132

BAND 19

Die Adsorption von organischen Verbindungen
an der Trennungsfläche Metall/Elektrolytlösung
und ihre Einwirkung auf elektrochemische Vorgänge

von

A. N. FRUMKIN, Moskau, UdSSR

Mitglied der Akademie

Mit 11 Abbildungen im Text



1 9 5 7

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

Redaktion: Prof. Dr. Rudolph Zaunick, Halle/S., als Director Ephemeridum

Eingegangen bei der Akademie am 25. April 1957

Zum Druck gegeben am 31. Mai 1957

Druckfertig erklärt am 6. September 1957

Herausgeber: Prof. Dr. Kurt Mothes, Präsident der Deutschen Akademie der Naturforscher
Halle/Saale

Schriftleiter: Prof. Dr. Rudolph Zaunick, Director Ephemeridum der Deutschen Akademie der Naturforscher
Halle/Saale

Kommissionsverlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B, Ruf: 63105 / 63781

Druck: Kreuz-Verlag (VOB), Halle/Saale, Franckeplatz 1

Printed in Germany

Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 285/1266 des Amtes für Literatur und Verlagswesen
der Deutschen Demokratischen Republik

1957 III 1537

Inhalt

	Seite
I. Adsorption an den Trennungsflächen Gas/Lösung und Metall/Lösung	5
II. Die Adsorptionskinetik	10
III. Über die Beeinflussung der Kinetik elektrochemischer Vor- gänge durch adsorbierte organische Verbindungen . . .	12
Zusammenfassung	19

Vorliegende Abhandlung ist ein um die Literaturzitate vermehrter
Vortrag, gehalten in der Deutschen Akademie der Naturforscher
Leopoldina am 26. Februar 1957 in Halle

Viele organische Verbindungen werden an der Trennungsfläche Metall/Elektrolytlösung adsorbiert. Diese Erscheinungen sind schon deshalb beachtenswert, weil die Adsorption von organischen Verbindungen elektrochemische und Korrosionsvorgänge stark beeinflussen kann. Das Schrifttum hierüber ist schon sehr umfangreich; zahlreiche wesentliche Resultate sind in der letzten Zeit auch in Deutschland von K. SCHWABE, H. FISCHER, W. LORENZ u. a. erhalten worden. Es wäre zwecklos zu versuchen, eine einigermaßen vollständige Übersicht dieses Gebietes in einem Vortrage zu geben. Ich muß mich daher auf einige Arbeiten beschränken, die sowohl in meinem Laboratorium als auch von anderen russischen Forschern ausgeführt worden sind.

I.

Adsorption an den Trennungsflächen Gas/Lösung und Metall/Lösung

Für das Verständnis des Mechanismus der Adsorption an der Grenzfläche Metall/Elektrolytlösung ist ein Vergleich zwischen diesen Erscheinungen und den verhältnismäßig gut untersuchten Adsorptionsvorgängen an der Trennungsfläche Gas/Lösung nützlich. Zu diesem Zwecke müssen Resultate kapillarelektischer Messungen einerseits und Oberflächenspannungsdata sowie Voltapotentiale an der Trennungsfläche Lösung/Luft andererseits zusammengestellt werden.

Eine derartige Zusammenstellung, die von mir schon vor längerer Zeit durchgeführt worden ist¹⁾, führt zu dem Schlusse, daß der Mechanismus der Adsorption gesättigter aliphatischer Verbindungen mit sauerstoffhaltigen polaren Gruppen an beiden Trennungsflächen recht ähnlich ist: in beiden Fällen wird die polare Gruppe der Lösung zugewandt. Auch die Oberflächenaktivitäten sind in beiden Fällen nicht sehr verschieden. Es ist aber bemerkenswert, daß im Falle der Adsorption aus nahezu gesättigten Lösungen aliphatischer Säuren und Alkohole an der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung polymolekulare Schichten entstehen, die auf freien Lösungsoberflächen bekanntlich nicht beobachtet werden²⁾.

¹⁾ A. N. FRUMKIN, Die Elektrokapillarkurve: *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 7 (1928) S. 235 bis 275 (auch in: *Collect. Sympos. Annu.* 7 (1930) S. 89—104). — A. N. FRUMKIN, S. A. JOFA u. M. A. GEROWITSCH, [Zur Frage über die Potentialdifferenz an der Grenze Wasser/Gas]: [*J. physik. Chem.*] 30 (1956) S. 1455—1468 [russisch].

²⁾ A. N. FRUMKIN, A. GORODETZKAJA u. P. TSCHUGUNOFF, Über die Bildung von polymolekularen Schichten an der Trennungsfläche Quecksilber/Lösung: *Acta physicochim. URSS* 7 (1934) S. 12—21. — W. I. MELIK-GAIKASJAN, [Bildung von polymolekularen Schichten an der Grenze Quecksilber/Lösung und ihr Einfluß auf die Größe der differentiellen Kapazität der Doppelschicht]: [*J. physik. Chem.*] 26 (1952) S. 1184—1190 [russisch].

Im Falle von Verbindungen mit einer größeren Zahl von sauerstoffhaltigen polaren Gruppen, wie z. B. Saccharose, und insbesondere im Falle von Verbindungen mit polaren Gruppen, welche Stickstoff, Brom, Jod oder Schwefel enthalten, treten Verschiedenheiten auf, die auf eine Wechselwirkung der polaren Gruppe mit der Metalloberfläche hinweisen. So setzt Thioharnstoff, eine Verbindung, die an der Trennungsfläche Luft/Lösung praktisch inaktiv ist, in molarer Konzentration die Grenzflächenspannung Hg/Lösung um 40 Einheiten herab.

Wie M. A. GEROWITSCH gezeigt hat³⁾, wird eine erhöhte Adsorbierbarkeit an der Trennungsfläche Hg/Lösung beobachtet, die insbesondere zu Tage tritt, wenn die

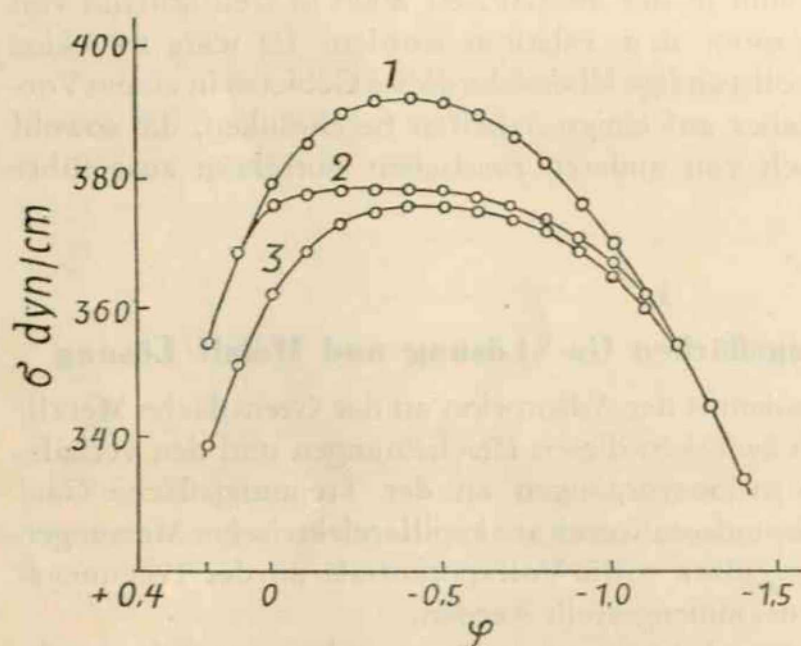


Abb. 1. Elektrokapillarkurven von Naphthalin und Dekalin in methylalkoholischer NH_4NO_3 -Lösung (M. A. GEROWITSCH). Vergleichselektrode Hg, Hg_2Cl_2 in CH_3OH mit KCl und NH_4NO_3 gesättigt

Kurve 1: Grundlösung Kurve 2: 0,3 m Dekalin
Kurve 3: 0,3 m Naphthalin

Metalloberfläche eine positive Ladung trägt, im Falle aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen. Diese erhöhte Oberflächenaktivität, die sich in einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung σ auf dem positiven Aste der Elektrokapillarkurve äußert, hängt wahrscheinlich von einer Wechselwirkung zwischen den positiven Ladungen der Metalloberfläche und den π -Elektronen des organischen Moleküls ab. Die Erhöhung der Oberflächenaktivität verschwindet beim Übergange zu gesättigten Kohlenwasserstoffen mit gleicher Zahl von Kohlenstoffatomen (**Abb. 1**).

Die Oberflächenaktivität von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit analoger Struktur wird um einen ungefähr 21 gleichen Faktor bei Hinzufügung jedes Benzolringes vergrößert, wie es durch **Abb. 2** illustriert wird. Handelt es sich um die Adsorption von aromatischen Verbindungen, die polare Gruppen enthalten, z. B. von

³⁾ M. A. GEROWITSCH, [Adsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Ringen an der Grenze Quecksilber/Lösung]: Doklady Akad. Nauk SSSR 96 (1954) S. 543—546 [russisch]. — M. A. GEROWITSCH, [Die Besonderheiten des elektrokapillaren Verhaltens aromatischer Verbindungen]: Doklady Akad. Nauk SSSR 105 (1955) S. 1278 bis 1281 [russisch]. — M. A. GEROWITSCH u. G. F. RYBALCHENKO, [Das kapillarelektische Verhalten von alicyclischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen]: [J. physik. Chem.] 1957 [im Druck] [russisch].

Phenolen, so muß neben dieser erhöhten Adsorbierbarkeit des Benzolringes wohl noch der Umstand in Betracht gezogen werden, daß wegen der flachen Lagerung des Benzolringes die Bedingungen für die Wechselwirkung der polaren Gruppe mit dem Metall viel günstiger sind als in dem Falle, wenn die polare Gruppe von der Metalloberfläche durch orientierte Kohlenwasserstoffketten getrennt ist. Soviel man auf Grund ziemlich spärlicher elektrokapillarer Messungen urteilen kann, sind die Bedingungen der Adsorption organischer Moleküle am flüssigen Gallium⁴⁾ sowie an Thallium-Amalgamen⁵⁾ in Elektrolytlösungen von denen am Quecksilber nicht sehr verschieden.

Die Existenz eines intensiven elektrischen Feldes an der Trennungsfläche Metall/Lösung behindert die Adsorption organischer Verbindungen, die von der Metalloberfläche desorbiert werden, sobald der Potentialsprung in der Ionendoppelschicht eine genügende Größe erreicht⁶⁾. Große organische Kationen, wie z. B. $N(C_4H_9)_4^+$, verhalten sich ähnlich, obwohl die Desorption der Kationen von einer negativ geladenen Oberfläche im Vergleich mit der Desorption von neutralen Molekülen erst bei höheren negativen Potentialen erfolgt⁷⁾. So wird z. B. das $N(C_4H_9)_4^+$ -Kation

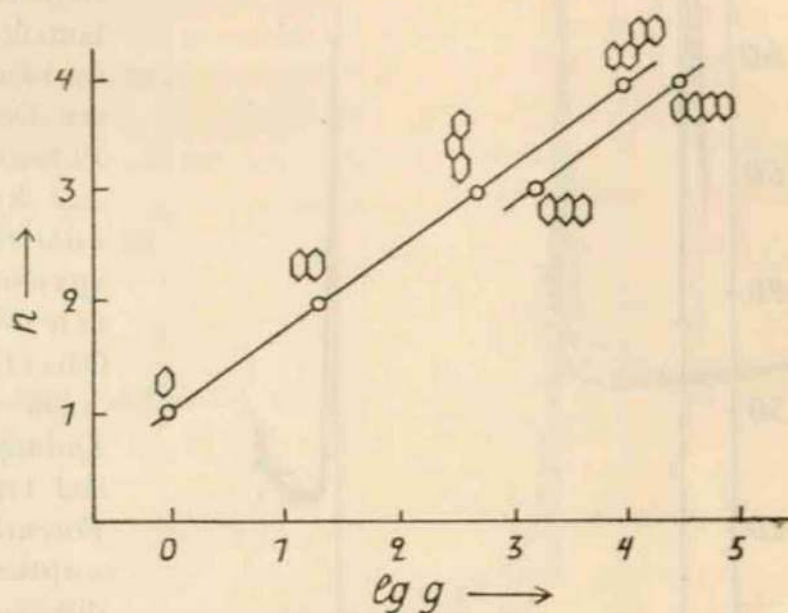


Abb. 2. Abhängigkeit der Oberflächenaktivität aromatischer Kohlenwasserstoffe in äthylalkoholischer Lösung von der Zahl der Benzolringe im Molekül n (M. A. GEROWITSCH). Die Oberflächenaktivität wird definiert als der reziproke Wert der Konzentration, die einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung Quecksilber/Lösung um 6,2 Einheiten entspricht

⁴⁾ A. N. FRUMKIN u. A. GORODETZKAJA, Capillarelektische Erscheinungen und Häutchenbildung am flüssigen Gallium: Z. physik. Chem. (A) 136 (1928) S. 215—227. — A. MURTAZAJEW u. A. GORODETZKAJA, Die Elektrokapillarkurve des Galliums: Acta physicochim. URSS 4 (1936) S. 75—84.

⁵⁾ A. N. FRUMKIN u. A. GORODETZKAJA, Capillarelektische Erscheinungen an Amalgamen, 1. Thalliumamalgame: Z. physik. Chem. (A) 136 (1928) S. 451—472.

⁶⁾ A. N. FRUMKIN, Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutalmolekülen durch ein elektrisches Feld: Z. Physik 35 (1926) S. 792—802. — J. A. V. BUTLER, The effect of an electric field on the adsorption of organic molecules, and the interpretation of electrocapillary curves: Proc. Roy. Soc. [London] (A) 122 (1929) S. 399—416.

⁷⁾ E. P. ANDREJEWA, [Die Wasserstoffüberspannung an einer Quecksilberelektrode in sauren Lösungen, die oberflächenaktive organische Stoffe enthalten]: [J. physik. Chem.] 29 (1955) S. 699—709 [russisch].

bei einer 5×10^{-4} normalen Konzentration in Gegenwart von norm. HCl erst bei $-1,56$ (gegen N. K. E.) desorbiert, während die Desorption von Amylalkohol bei einer $0,01$ molaren Konzentration in Gegenwart von norm. NaCl schon bei $-1,02$

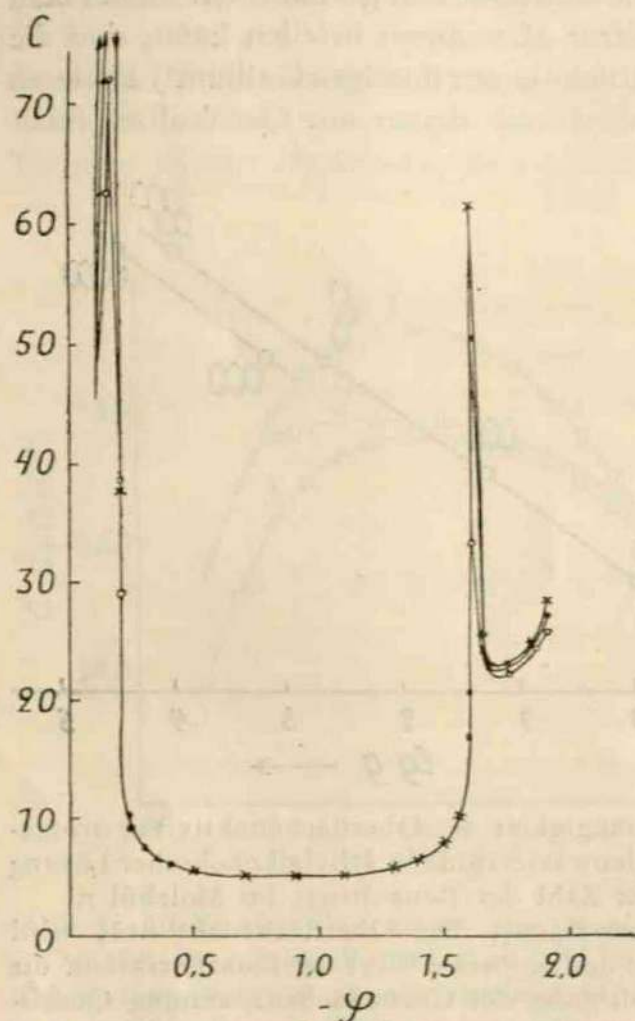


Abb. 3. Abhängigkeit der differentiellen Kapazität (in $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) von Quecksilber in einer $1 \text{ n K}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ n (TBA)}_3\text{SO}_4$ -Lösung vom Potential φ (gegen N. K. E.). Die experimentellen Werte wurden mit Wechselstrom von 400, 1000 und 5000 Hz (von oben nach unten) erhalten (N. W. NIKOLAJEWA und B. B. DAMASKIN)

erfolgt. Die Desorption organischer Moleküle, insbesondere wenn die Kohlenwasserstoffkette genügend lang ist und die Gleichgewichtslösung nicht zu verdünnt ist, erfolgt in einem engen Potentialbereiche. Im Falle höherer Glieder homologer Reihen kann in der Oberflächenschicht bei einem genau definierten Desorptionspotential ein richtiger Phasenübergang erfolgen: an Stelle der kondensierten Schicht von adsorbierten Molekülen tritt sprunghaft eine von adsorbierten Molekülen praktisch freie Oberfläche auf.

Da die adsorbierten Moleküle die Ladungsdichte bei gegebenem Potential stark beeinflussen, treten in den Potentialbereichen, in denen die Desorption erfolgt, scharfe Maxima der differentiellen Kapazität auf, z. B. wenn die differentielle Kapazität als Funktion des Potentials φ mit Hilfe von Wechselstrom bestimmt wird⁸⁾. Als Beispiel seien die Maxima angeführt (Abb. 3), die im Falle der Desorption von TBA, d. h. $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, auftreten⁹⁾. Im Falle von TBA-Sulfat und TBA-Cl beobachtet man spitze Maxima; im Falle von TBA-Br und insbesondere von TBA-J erfolgt die Desorption bei kathodischer Polarisierung sprunghaft (Abb. 4), und die differentielle Kapazität wird bei einem scharf definierten

⁸⁾ M. PROSKURNIN u. A. N. FRUMKIN, [Eine neue Bestimmung der Kapazität der elektrischen Doppelschicht]: Trans. Faraday Soc. 31 (1935) S. 110—115 [englisch]. — D. C. GRAHAME, The electrical double layer and the theory of electrocapillarity: Chem. Rev. 41 (1947) S. 441—450. — W. I. MELIK-GAIKASJAN, [Untersuchung der Kinetik der Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen an einer Quecksilberelektrode]: [J. physik. Chem.] 26 (1952) S. 560—580 [russisch].

⁹⁾ N. W. NIKOLAJEWA u. B. B. DAMASKIN, unveröffentlichte Versuche.

Potentialwert unendlich groß. Maxima der differentiellen Kapazität werden auch im Falle der Adsorption von oberflächenaktiven Verbindungen an festen Metallen beobachtet¹⁰); es handelt sich also hier nicht um eine Erscheinung, die für flüssiges Hg spezifisch ist. Nach W. L. CHEIFETZ und B. S. KRASSIKOW¹¹) verläuft aber die Desorption bei festen Metallen weniger vollkommen als bei Quecksilber; ein Teil der adsorbierten Moleküle wird von der Oberfläche auch außerhalb des eigentlichen Adsorptionsbereiches zurückgehalten.

Da die Adsorbierbarkeit vom Potentialsprunge in der Doppelschicht stark abhängt, muß man, um eine Voraussage über die Möglichkeit der Adsorption eines organischen Moleküls an einer Metalloberfläche bei einem gegebenen Potentialwerte zu machen, darüber unterrichtet sein, wie dieses Potential in bezug auf den Nullpunkt der Ladung des betreffenden Metalls gelegen ist. So wird z. B. bei einem $-1,4$ v. (gegen N. K. E. gemessen) gleichen Potentiale Isoamylalkohol von der Trennungsfläche Hg/Lösung praktisch vollkommen desorbiert, während an der Oberfläche von flüssigem Gallium, dessen Nullpunkt um ungefähr $0,4$ v. negativer als der Quecksilbernulldpunkt liegt, bei demselben Potential eine beträchtliche Adsorption beobachtet wird, welche zu einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung um 25 Einheiten führt⁴).

Die Adsorptionsisotherme organischer Verbindungen an der Grenzfläche Hg/Lösung unterscheidet sich beim Nullpunkte der Ladung nicht wesentlich von der Isotherme, die im Falle der Adsorption an der freien Flüssigkeitsoberfläche

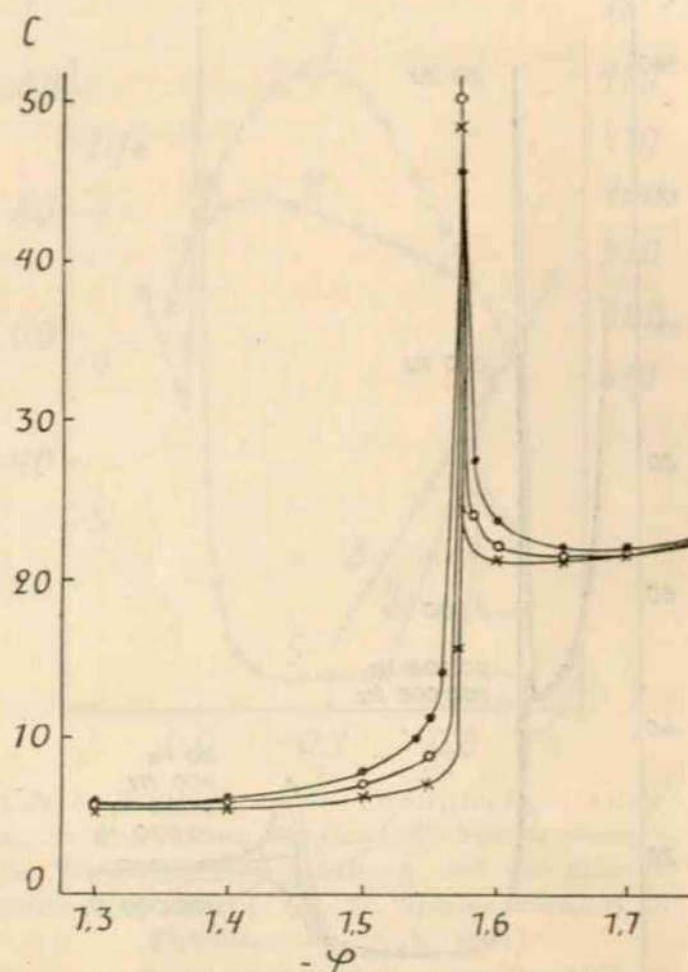


Abb. 4. Abhängigkeit der differentiellen Kapazität vom Potential in der Nähe des kathodischen Desorptionspotentials

(N. W. NIKOLAJEWA und B. B. DAMASKIN)

—•—: $10^{-3}n$ $(TBA)_2SO_4$ + 1 n KCl } 1000 Hz
 —○—: $10^{-3}n$ $(TBA)_2SO_4$ + 1 n KBr }
 —×—: $10^{-3}n$ $(TBA)_2SO_4$ + 1 n KJ }

¹⁰) T. I. BORISOWA, B. V. ERSCHLER u. A. N. FRUMKIN, [Die Bestimmung der Nullpunkte fester Metalle mit Hilfe der Messung der Kapazität der Doppelschicht]: [J. physik. Chem.] 22 (1948) S. 925—929 [russisch].

¹¹) W. L. CHEIFETZ u. B. S. KRASSIKOW, [Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf die Überspannung der Wasserstoffabscheidung an Platin]: Doklady Akad. Nauk SSSR 94 (1954) S. 101—104 [russisch].

beobachtet wird. Aber beim Anwachsen der Ladung der Hg Oberfläche nimmt die Adsorptionsisotherme eine ausgesprochene S-artige Form an, auch bei Substanzen, die wie z. B. tertiärer Amylalkohol, an einer ungeladenen Oberfläche nahezu

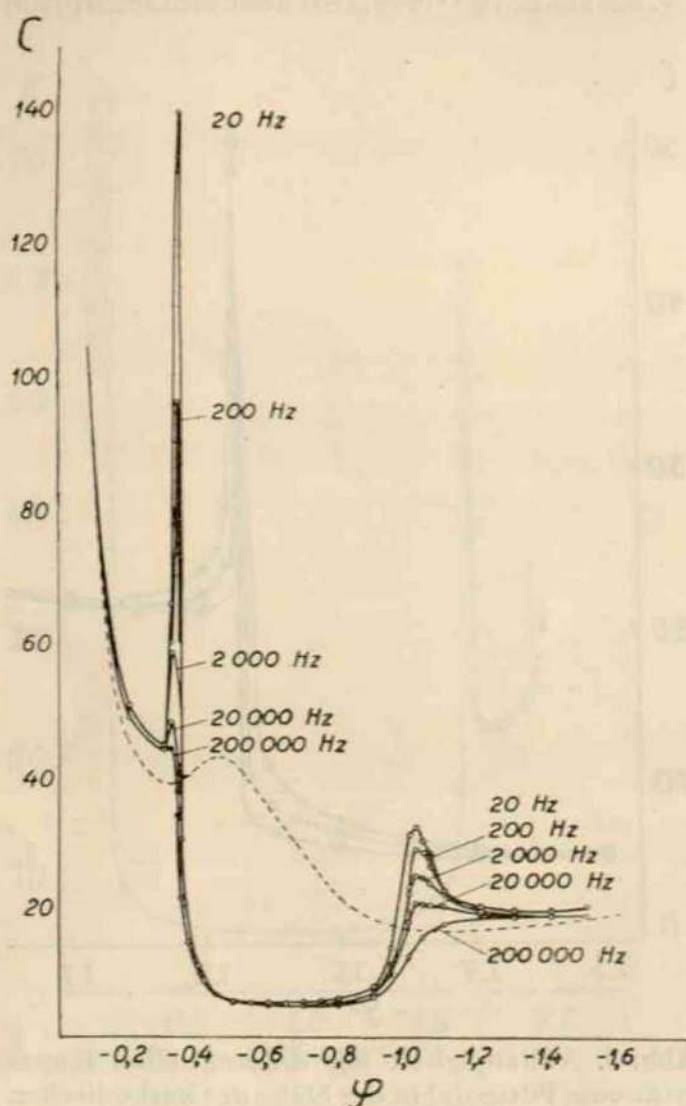


Abb. 5. Abhängigkeit der differentiellen Kapazität von Hg in 1 n KCl + 10^{-2} m $C_5H_{11}(OH)$ vom Potential mit Wechselstrom verschiedener Frequenz aufgenommen
(W. I. MELIK-GAIKASJAN)

Gestrichelte Kurve: Differentielle Kapazität von Hg in 1 n KCl

normale, der LANGMUIRSchen Beziehung folgende Isothermen ergeben⁶). Dies bedeutet, daß das elektrische Feld innerhalb der Doppelschicht die Adsorption von organischen Molekülen bei kleinen Besetzungsgraden stärker behindert als bei großen, was dadurch erklärt werden kann, daß die Oberflächenbeanspruchung durch jedes adsorbierte Molekül beim Anwachsen des Besetzungsgrades abnimmt.

II.

Die Adsorptionskinetik

Die Höhe der Maxima der differentiellen Kapazität, die bei den Desorptionspotentialen auftreten, hängt, wenn die differentielle Kapazität mit Hilfe von Wechselstrom bestimmt wird, von der Frequenz des Wechselstromes ab, da bei höheren Frequenzen die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts dem Spannungswechsel nicht folgen kann (Abb. 5). Aus der Abhängigkeit der Höhe des Maximums von der Frequenz kann man Schlüsse über die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes des Adsorptionsvorganges ziehen¹²). Nach dieser

¹²) A. N. FRUMKIN u. W. I. MELIK-GAIKASJAN, [Bestimmung der Kinetik der Adsorption organischer Verbindungen durch Messung der Kapazität und Leitfähigkeit an der Grenze Elektrode/Lösung mit Wechselstrom]: Doklady Akad. Nauk SSSR 77 (1951) S. 855—858 [russisch]. — TALIVALDIS BERZINS u. PAUL DELAHAY, Electrochemical method for the kinetic study of fast adsorption processes: J. phys. Chem. 59 (1955) S. 906—909.

¹³) W. I. MELIK-GAIKASJAN, [Untersuchung der Kinetik der Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen an einer Quecksilberelektrode]: [J. physik. Chem.] 26 (1952) S. 560—580 [russisch].

Methode fand W. I. MELIK-GAIKASJAN¹³⁾, daß die Geschwindigkeit der Adsorption von aliphatischen Alkoholen an der Hg-Oberfläche durch die Geschwindigkeit der Diffusion bestimmt wird, während das eigentliche Adsorptionsstadium so schnell verläuft, daß es Messungen unzugänglich ist. Nach W. LORENZ und F. MÖCKEL¹⁴⁾, die von einer ähnlichen Methode Gebrauch machten, sind die Austauschgeschwindigkeiten zwischen Lösung und adsorbierten Schichten sehr groß, können jedoch in einigen Fällen bestimmt werden. So müßte sich nach beiden Autoren das Gleichgewicht zwischen adsorbierter Schicht und einer 0,2 molaren Phenol-Lösung während einiger Millionstel einer Sekunde einstellen, wenn die Diffusion unendlich schnell erfolgen würde.

Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich bei festen Metallen scheinbar viel langsamer ein. A. T. WAGRAMJAN und S. A. SOLOWJEW¹⁵⁾ beobachteten ein Anwachsen der Polarisierung bei der Abscheidung von Zn aus einer Octylalkohol enthaltenden 2 norm. ZnSO₄-Lösung, wenn die Elektrolyse für eine gewisse Zeit unterbrochen wurde. Dieses Anwachsen war desto stärker ausgesprochen, je länger die Unterbrechung dauerte, und erreichte einen Grenzwert erst nach 30 Sekunden. Die Ursachen dieser Verlangsamung der Einstellung des Gleichgewichtes sind noch nicht ganz klar. Möglicherweise ist dafür ein für die Fixierung des Alkoholmoleküls notwendiger langsam verlaufender chemischer Vorgang verantwortlich; auch spielt wahrscheinlich die Inhomogenität der Metalloberfläche eine Rolle.

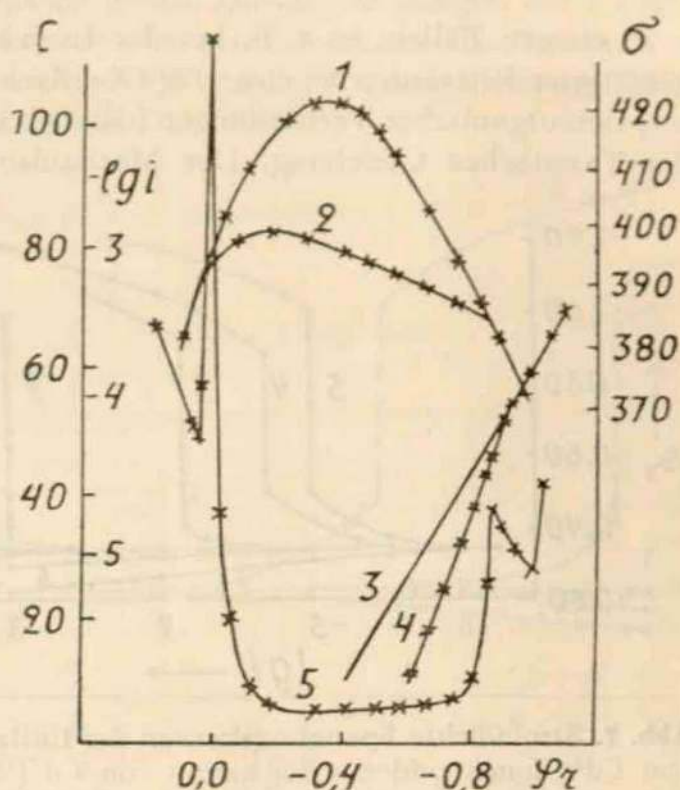


Abb. 6. Bestimmung des Desorptionspotentials durch Messungen der Grenzflächenspannung σ , der Wasserstoffüberspannung und der differentiellen Kapazität C (N. W. NIKOLAJEWA, A. N. FRUMKIN und S. A. JOFA)

Kurve 1: Elektrokapillarkurve von 2 n HCl

Kurve 2: dasselbe, 2 n HCl + 0,01 m C₆H₁₃OH

Kurve 3: Stromdichte - Spannungskurve der H₂-Entwicklung aus 2 n HCl

Kurve 4: dasselbe, 2 n HCl + 0,01 m C₆H₁₃OH

Kurve 5: differentielle Kapazität von Hg in 2 n HCl + 0,01 m C₆H₁₃OH

Potential ϕ_r bezogen auf eine H₂-Elektrode in 2 n HCl

¹⁴⁾ WOLFGANG LORENZ u. FRIEDRICH MÖCKEL, Adsorptionsisotherme und Adsorptionskinetik kapillaraktiver organischer Molekeln an der Quecksilberelektrode: Z. Elektrochem. 60 (1956) S. 507—515.

¹⁵⁾ A. T. WAGRAMJAN u. S. A. SOLOWJEW, [Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Kathodenpassivierung]: [J. physik. Chem.] 24 (1950) S. 1252—1261 [russisch].

III.

Über die Beeinflussung der Kinetik elektrochemischer Vorgänge durch adsorbierte organische Verbindungen

In einigen Fällen, so z. B. bei der Entwicklung von Wasserstoff in Gegenwart gesättigter Fettsäuren an einer Hg-Oberfläche, äußert sich die Einwirkung der Adsorption organischer Verbindungen lediglich in einer Vergrößerung der Konstante a der TAFELschen Gleichung. Der Mechanismus des elektrochemischen Vorganges

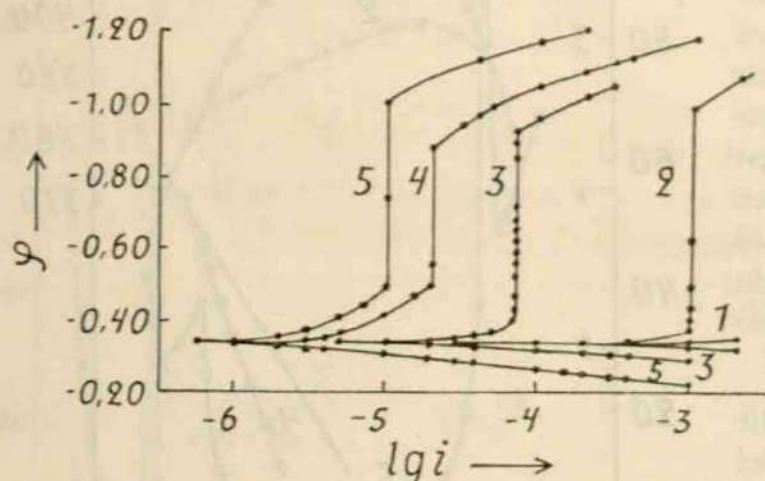


Abb. 7. Stromdichte-Spannungskurven der Entladung von Cd^{2+} -Ionen und der Ionisation von Cd^1 (W. W. LOSEW) Cd-Amalgam in $0,1 \text{ n CdSO}_4 + \text{n MgSO}_4 + 0,01 \text{ n H}_2\text{SO}_4 + \text{x m (TBA)}_2\text{SO}_4$

- Kurve 1: $x = 0$
 Kurve 2: $x = 10^{-5}$
 Kurve 3: $x = 5 \times 10^{-5}$
 Kurve 4: $x = 2 \times 10^{-4}$
 Kurve 5: $x = 1 \times 10^{-3}$

alkohol) enthaltenden Lösung, sowie mit Hilfe von Kapazitätsmessungen.

Eine andere Reaktion, deren Geschwindigkeit durch die Adsorption organischer Substanzen herabgesetzt wird, ohne daß dabei eine Veränderung des Mechanismus der Reaktion hervortritt, ist der Austausch von Zink zwischen Zinkamalgam und Zinksulfat-Lösung. In Abwesenheit eines Inhibitors ist diese Reaktion ein schnell verlaufender Vorgang, der von B. W. ERSCHLER¹⁷⁾, J. E. B. RANGLES¹⁸⁾ und H.

bleibt also in Gegenwart der adsorbierten Schicht im wesentlichen unverändert, obwohl seine Geschwindigkeit herabgesetzt wird¹⁶⁾. Bei Hexylalkohol wird nicht nur die Konstante a , sondern auch die Konstante b verändert, die TAFELsche Gleichung behält aber ihre Gültigkeit. Die durch die Adsorption bewirkte Steigerung der Wasserstoffüberspannung η verschwindet in beiden Fällen beim Desorptionspotential, wie dieses durch Abb. 6 (S. 11) illustriert wird. Das Desorptionspotential wurde in diesem Falle ermittelt aus dem Vergleich von Elektrokapillarkurven der Grundlösung und der die oberflächenaktive Substanz (norm. Hexyl-

¹⁶⁾ N. W. NIKOLAJEWA, A. N. FRUMKIN u. S. A. JOFA, [Der Einfluß von oberflächenaktiven Verbindungen auf die Kinetik der Entladung des Wasserstoffs an der Quecksilber-Elektrode]: [J. physik. Chem.] 26 (1952) S. 1326—1336 [russisch].

¹⁷⁾ B. W. ERSCHLER u. K. I. ROSENTHAL, [Die Anwendung der Polarisation mit Wechselstrom zur Untersuchung der Entladung von metallischen Ionen]. In: [Arbeiten der 3. elektrochemischen Tagung 1950] (Moskau 1953) S. 446—450 [russisch].

¹⁸⁾ J. E. B. RANGLES u. K. W. SOMERTON, Kinetics of rapid electrode reactions, 4. Metal ion exchange reaction at amalgam electrodes: Trans. Faraday Soc. 48 (1952) S. 951—955.

GERISCHER¹⁹⁾ nach der Wechselstrom-Methode untersucht wurde. Wie W. A. PLESKOW²⁰⁾ zeigte, wird diese Reaktion durch TBA-Kationen stark gehemmt. Eine Zugabe von TBA-Sulfat in einer 5×10^{-5} molaren Konzentration setzt die Austauschstromdichte um einen 2500 gleichen Faktor herab. Die die Neigungen der kathodischen und anodischen Polarisationskurven charakterisierenden Koeffizienten α und β , die in Gegenwart des Inhibitors, wie es W. W. LOSEW²¹⁾ gezeigt hat, mit Hilfe von radioaktivem Zink direkt ermittelt werden können, bleiben aber fast unverändert. LOSEW fand $\alpha = 0,37$, $\beta = 0,58$, während in Abwesenheit des Inhibitors nach GERISCHER¹⁹⁾ $\alpha = 0,28$, $\beta = 0,72$ gilt.

Adsorbierte Schichten können aber auch stärker ausgesprochene Veränderungen des Mechanismus von elektrochemischen Vorgängen hervorrufen. So wird in einigen Fällen in Gegenwart von adsorbierten Schichten ein vom Potential fast unabhängiger kinetischer Grenzstrom beobachtet. Dieses ist wohl kaum anders zu deuten, als daß das Eindringen der reagierenden Ionen aus dem Lösungsvolumen in die ad-

sorbierte Schicht jetzt geschwindigkeitsbestimmend geworden ist. Beispiele derartiger Systeme sind insbesondere von M. A. LOSCHKAREW²²⁾ aufgefunden worden, dem wir auch die theoretische Behandlung dieser Erscheinungsgruppe zu verdanken haben. Bei der Entladung von Cd^{2+} -Ionen an der Oberfläche eines Cd-Amalgams wird

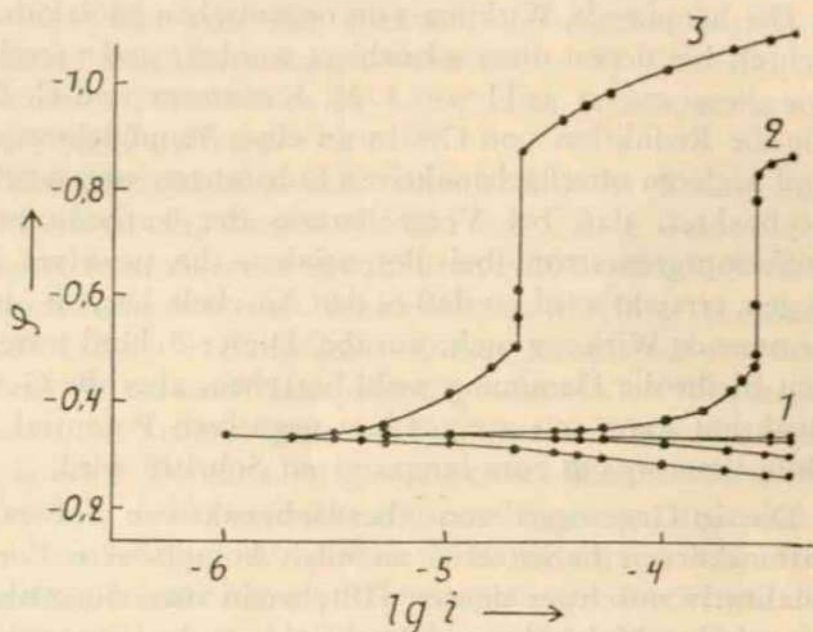


Abb. 8. Stromdichte-Spannungskurven der Entladung von Cd^{2+} -Ionen und der Ionisation von Cd (W. W. LOSEW)
 Kurve 1: Cd-Amalgam in 0,1 n CdSO_4 + 0,01 n H_2SO_4
 Kurve 2: dasselbe + 2×10^{-4} m $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$
 Kurve 3: dasselbe + 2×10^{-4} m $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$ + 4 n MgSO_4

¹⁹⁾ HEINZ GERISCHER, Kinetik der Entladung einfacher und komplexer Zink-Ionen: Z. physik. Chem. 202 (1953) S. 302—317.

²⁰⁾ W. A. PLESKOW u. N. B. MILLER, [Untersuchung des Austausches von Ionen zwischen Elektrode und Lösung mittels radioaktiver Indikatoren]. In: [Arbeiten der 3. elektrochemischen Tagung 1950] (Moskau 1953) S. 165—180 [russisch].

²¹⁾ W. W. LOSEW, [Untersuchung der Prozesse der Ionisierung und der Ionenentladung der Metalle mit Hilfe radioaktiver Indikatoren]: Doklady Akad. Nauk SSSR 100 (1955) S. 111—114 [russisch].

²²⁾ M. A. LOSCHKAREW, O. ESSIN u. W. SSOTNIKOWA, [Polarisation bei der Fällung von Zinn aus sauren Lösungen seiner einfachen Salze]: [J. Chim. gén.] 9 (1939) S. 1412 bis 1422 [russisch]. — M. A. LOSCHKAREW u. A. A. KRJUKOWA, [Über eine neue Form der

in Gegenwart von $N(C_4H_9)_4^+$ in einem bestimmten Potentialintervall nach W. W. LOSEW²³) ein derartiger potentialunabhängiger „Durchdringungsstrom“ beobachtet, während bei anderen Potentialen, obwohl die Reaktion stark gehemmt ist, die normale Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential erhalten bleibt (Abb. 7). Die hemmende Wirkung des oberflächenaktiven Kations kann vergrößert werden durch Zugabe eines indifferenten Elektrolyten zur Lösung, welcher das organische Kation in die Oberfläche aussalzt (Abb. 8).

Die hemmende Wirkung von organischen Molekülen wird bei Potentialen beobachtet, bei denen diese adsorbiert werden, und verschwindet bei ihrer Desorption, wie dieses zuerst wohl von I. M. KOLTHOFF und C. BARNUM²⁴) festgestellt wurde, die die Reduktion von Cystin an einer Tropfenelektrode in Gegenwart von Campher und anderen oberflächenaktiven Substanzen untersucht haben. Es wird aber öfters beobachtet, daß bei Vergrößerung der kathodischen Polarisation der normale Diffusionsgrenzstrom bei Potentialen, die positiver als das Desorptionspotential liegen, erreicht wird, so daß es den Anschein hat, als ob die adsorbierte Schicht keine hemmende Wirkung mehr ausübe. Dieser Schluß wäre aber fehlerhaft. In Wirklichkeit bleibt die Hemmung wohl bestehen, aber die Geschwindigkeit der gehemmten Reaktion kann mit steigendem negativen Potential so stark anwachsen, daß der Diffusionsvorgang zum langsamsten Schritte wird.

Die in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen aufgenommenen Polarisationskurven haben eine ziemlich komplizierte Form, die sich aber wenigstens qualitativ unschwer deuten läßt, wenn man die Abhängigkeit der Adsorption der organischen Moleküle vom Potential berücksichtigt und die naheliegenden Annahmen macht, daß erstens bei konstanter adsorbierter Menge die Stromstärke in normaler Weise von der Polarisation abhängt und daß zweitens bei der Vergrößerung der ad-

chemischen Polarisation]: [J. physik. Chem.] 23 (1949) S. 209—220 [russisch]; [Der Einfluß von organischen Zusätzen auf die Überspannung bei Abscheidung von Wasserstoff und Chrom und auf die Umladung von Titan- und Vanadiumionen]: Ebenda 23 (1949) S. 1457—1463 [russisch]; [Der Einfluß von Adsorptionsfilmen auf die Entladung von einwertigen Metallen auf Quecksilber]: Ebenda 26 (1952) S. 731—736 [russisch]; [Polarisation und Adsorptionserscheinungen an Elektroden] Doklady Akad. Nauk SSSR 62 (1948) S. 97—100 [russisch]; [Der Einfluß von Tribenzylamin auf den Prozeß der Elektrokristallisation von Zinn]: Ebenda 87 (1951) S. 1097—1100 [russisch]. — M. A. LOSCHKAREW, [Zur Theorie der chemischen Adsorptionspolarisation]: Ebenda 72 (1950) S. 729 bis 732 [russisch]. — A. A. KRJUKOWA u. M. A. LOSCHKAREW, [Der Einfluß von adsorbierten Ionenschichten auf die Kinetik der Elektrodenprozesse auf Quecksilber]. In: [Arbeiten der 3. elektrochemischen Tagung 1950] (Moskau 1953) S. 276—293 [russisch].

²³) W. W. LOSEW, [Der Einfluß der oberflächenaktiven Stoffe auf die Elektrodenprozesse bei Cadmiumamalgam]: Doklady Akad. Nauk SSSR 107 (1956) S. 432—435 [russisch]. — W. W. LOSEW, [Der Einfluß des indifferenten Elektrolyten auf die Elektrodenprozesse bei Cadmium- und Zinkamalgamen in Gegenwart von oberflächenaktiven Stoffen]: Ebenda 111 (1956) S. 626—629 [russisch].

²⁴) I. M. KOLTHOFF u. CYRUS BARNUM, The reduction of cystine at the dropping mercury electrode: J. Amer. chem. Soc. 63 (1941) S. 520—526.

sorbierten Menge die Reaktionsgeschwindigkeit monoton abnimmt. Mathematisch ausgedrückt führen diese Annahmen zu einer Beziehung von der Form²⁵⁾

$$i = k f(I) c \exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} \left(\varphi + \frac{n-\alpha}{\alpha} \psi_1 \right) \right] \quad (I)$$

wo i die Stromdichte, c die Konzentration der reagierenden Moleküle in der Lösung, n die Zahl der Ladungen, die ein Molekül trägt, I die adsorbierte Menge, φ die Potentialdifferenz Metall-Lösung, ψ_1 das Potential in einem dem Radius des reagierenden Teilchens gleichen Abstände von der Elektrodenoberfläche, k und α Konstanten ($0 < \alpha < 1$) bedeuten. Die Anwendung der Gleichung (I) setzt voraus, daß das Eindringen der reagierenden Partikeln in die adsorbierte Schicht nicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt auftritt.

Die Einwirkung der adsorbierten Schichten auf elektrochemische Reaktionen hängt bestimmt von vielen Faktoren ab, von denen hier nur einige wesentliche besprochen werden können. Setzt man zu einer verdünnten HCl-Lösung KCl oder BaCl_2 hinzu, so wird die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung an einer kathodisch polarisierten Hg-Elektrode verlangsamt. Dieser hemmende Einfluß kann, wie es aus der Theorie der Wasserstoffüberspannung bekannt ist²⁶⁾, quantitativ gedeutet werden, wenn man die Veränderung der Struktur der Doppelschicht und namentlich die Verschiebung des ψ_1 -Potentials gegen positivere Werte in Betracht zieht. Es fragt sich, ob man diese rein elektrostatischen Vorstellungen auf organische Inhibitoren übertragen kann. Anscheinend ist dieses im Falle organischer Kationen in einer gewissen Näherung erlaubt. In der Tat: organische Kationen, die das ursprünglich negative ψ_1 -Potential positiv machen, hemmen — wie schon erwähnt — die Entladung von Zn^{2+} -, Cd^{2+} - sowie von H^+ -Kationen²⁷⁾, während sie die Reduktion von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Anionen beschleunigen²⁸⁾. In einer verdünnten Lösung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ bei Potentialen, die negativer als der Nullpunkt der Ladung von Hg φ_N liegen, ist nämlich die Reduktion von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ein langsamer Vorgang, da die Annäherung von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ an die Elektrodenoberfläche durch die elektrostatische Abstoßung behindert wird²⁹⁾. In einem gewissen Potentialbereich fällt die Stromstärke

²⁵⁾ A. N. FRUMKIN, [Die Adsorption organischer Stoffe und die Elektrodenprozesse]: Doklady Akad. Nauk SSSR 85 (1952) S. 373—376 [russisch].

²⁶⁾ A. N. FRUMKIN, [Der Einfluß von Elektrolyten auf die Wasserstoffüberspannung und die Theorie der verlangsamen Entladung]: [J. physik. Chem.] 24 (1950) S. 244—253 [russisch].

²⁷⁾ S. JOFA, B. KABANOW, E. KUCHINSKY u. F. CHISTYAKOW, [Überspannung an Quecksilber in Gegenwart von oberflächenaktiven Elektrolyten]: Acta physicochim. URSS 10 (1939) S. 317—332 [englisch]. — L. W. VANJUKOWA u. B. N. KABANOW, [Wasserstoffüberspannung an Blei in Gegenwart oberflächenaktiver organischer Verbindungen]: [J. physik. Chem.] 14 (1940) S. 1620—1625 [russisch].

²⁸⁾ N. W. NIKOLAJEWA u. B. B. DAMASKIN, [Vortrag anlässlich der 4. elektrochemischen Tagung] (Moskau 1956) [im Druck].

²⁹⁾ T. A. KRJUKOWA, [Die Reduktion von Persulfat an der Quecksilbertropfkathode und der Einfluß des elektrischen Feldes der Oberflächenladungen der Elektrode auf den elektrochemischen Vorgang]: Doklady Akad. Nauk SSSR 65 (1949) S. 517—520 [russisch].

mit wachsender Polarisation dementsprechend ab. Diese Behinderung wird durch Vergrößerung der Kationenkonzentration in der Lösung aufgehoben (Abb. 9). In Gegenwart oberflächenaktiver Kationen wächst die Oberflächenkonzentration von $S_2O_8^{2-}$ und folglich die Geschwindigkeit des Elementaraktes an, schon wenn diese Kationen in geringer Konzentration anwesend sind, so daß das Diffusionsstadium, wie aus Abb. 10 ersichtlich, geschwindigkeitsbestimmend wird.²⁸⁾ Derartige „ ψ_1 -Effekte“ (nach der Bezeichnung von L. E. GIERST³⁰⁾), welche von COULOMBSchen Kräften abhängig sind, werden schon bei kleinen Bedeckungen der

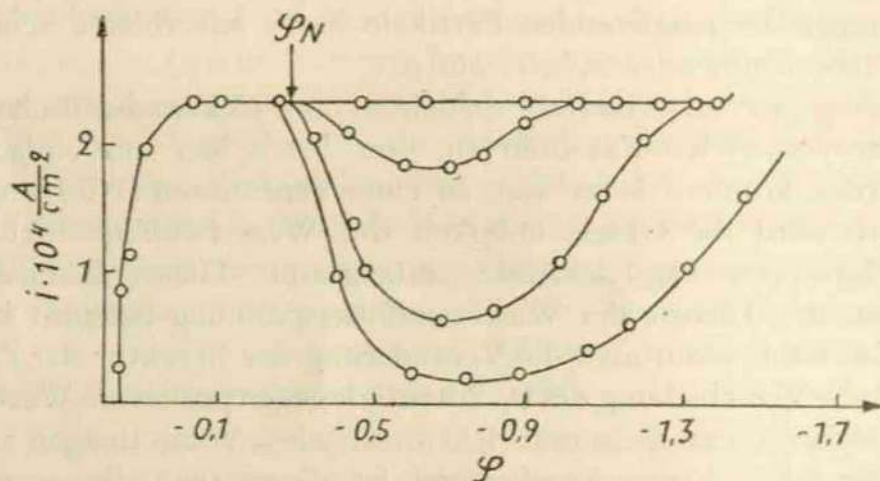


Abb. 9. Stromdichte Spannungscurven der kathodischen Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ -Ionen.

Von unten nach oben: $10^{-3} \text{ n } K_2S_2O_8$; $10^{-3} \text{ n } K_2S_2O_8 + 8 \cdot 10^{-3} \text{ n } Na_2SO_4$; $10^{-3} \text{ n } K_2S_2O_8 + 10^{-1} \text{ m } Na_2SO_4$; $10^{-3} \text{ n } K_2S_2O_8 + \text{n } Na_2SO_4$.

φ_N = Nullpunktpotential von Hg

Oberfläche durch adsorbierte Kationen merklich. Die beschleunigende Wirkung von $N(C_4H_9)_4^+$ -Ionen verschwindet bei dem Desorptionspotential, bei dem die großen organischen Kationen durch Wassermoleküle und anorganische Kationen von der Oberfläche verdrängt werden (Abb. 10).

Obwohl, wie aus den Darlegungen folgt, die elektrostatischen Effekte im Falle von organischen Kationen klar zu Tage treten, müssen auch andere Faktoren berücksichtigt werden. Es folgt aus Gleichung (I), daß im Falle der Reduktion eines neutralen Moleküls, wenn n also gleich Null ist, eine Steigerung der Stromstärke beim Anwachsen von ψ_1 zu erwarten wäre, vorausgesetzt daß die gesamte Wirkung

— A. N. FRUMKIN u. G. M. FLORIANOWITSCH, [Elektroreduktion von Anionen]: Ebenda 80 (1951) S. 907—910 [russisch]. — A. N. FRUMKIN, Adsorptionserscheinungen und elektrochemische Kinetik: Z. Elektrochem. 59 (1955) S. 807—818, Diskussion [schriftlich eingesandt] S. 818—822.

³⁰⁾ L. E. GIERST, Unterscheidung der verschiedenen Elektrodenmechanismen durch Messung der Übergangszeit bei konstantem Strom in ruhender Lösung: Z. Elektrochem. 59 (1955) S. 784—787.

von adsorbierten Kationen auf elektrostatische Einflüsse zurückgeführt werden kann. M. A. LOSCHKAREW und A. A. KRJUKOWA, welche diesen Schluß nachprüften³¹⁾, fanden aber daß oberflächenaktive Kationen, wie z. B. Tribenzylammonium, die Reduktion von Cystin an einer Tropfkathode verlangsamen. Die hemmende Wirkung kann also in diesem Falle nicht auf eine Änderung des φ_1 -Potentials zurückgeführt werden, vielmehr handelt es sich hier um eine Auswirkung der Bedeckung der Oberfläche durch große organische Kationen. In noch höherem Maße gilt dies für den Fall der Hemmung elektrochemischer Vorgänge durch adsorbierte Neutalmoleküle. Die Rolle der adsorbierten Schicht kann darin bestehen, daß sie die Annäherung der reagierenden Moleküle an die Elektrodenoberfläche behindert oder daß sie die Bedingungen für das Zustandekommen des Elektronenüberganges ungünstig macht, indem z. B. der Abstand zwischen entgegengesetzten Ladungen in der Doppelschicht vergrößert wird.

Nach J. HEYROVSKÝ³²⁾ soll die Hemmung bei Vorgängen ausbleiben, die sich auf den Übergang eines Elektrons zurückführen lassen; KRJUKOWA und LOSCHKAREW³¹⁾ beobachteten aber eine bedeutende Hemmung der Entladung von einwertigen Ag^+ - und Tl^+ -Kationen durch Campher und Tribenzylammoniumsulfat.

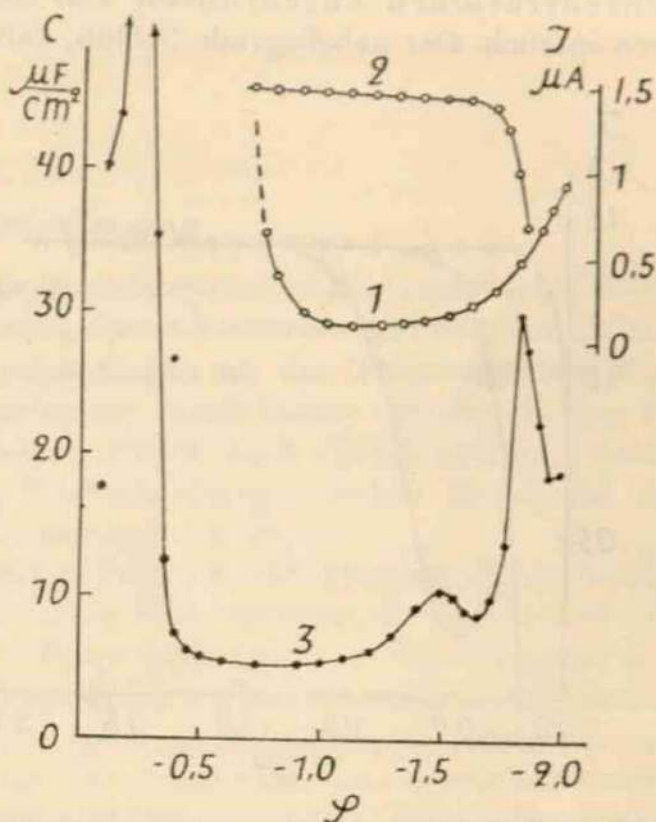


Abb. 10. Stromspannungskurven der kathodischen Reduktion von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Ionen (N. W. NIKOLAJEWA und B. B. DAMASKIN)

Kurve 1: 10^{-3} n $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Kurve 2: 10^{-3} n $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 10^{-5} n $(\text{TbA})_2\text{SO}_4$

Kurve 3: differentielle Kapazität von Hg in 10^{-2} n Na_2SO_4 + 10^{-5} n $(\text{TBA})_2\text{SO}_4$

³¹⁾ A. A. KRJUKOWA u. M. A. LOSCHKAREW, [Über die Natur der hemmenden Wirkung der aktiven Oberflächenstoffe auf die Elektrodenprozesse]: [J. physik. Chem.] 30 (1956) S. 2236—2243 [russisch].

³²⁾ J. HEYROVSKÝ, F. ŠORM u. J. FOREJT, Capacity phenomena displayed at mercury capillary electrodes: Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12 (1947) S. 11—38. — J. HEYROVSKÝ u. M. MATYAŠ, Polarisation effects of surface films at the dropping and streaming mercury electrodes: Collect. czechoslov. chem. Commun. 16/17 (1952) S. 455—464. — J. HEYROVSKÝ, The effect of gelatin in oscillographic polarography: Collect. czechoslov. chem. Commun. 19 Suppl. 2 (1954) S. 58—67. — J. HEYROVSKÝ, [Mechanismus der Elektrodenvorgänge]: Chem. Zvesti 8 (1954) S. 617—625 [tschechisch]. — J. HEYROVSKÝ, [Kapazitätsercheinungen und der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe in der oszillographischen Polarographie]: Ebenda 8 Suppl. (1954) S. 759—766 [tschechisch].

Da die hemmende Wirkung durch adsorbierte Moleküle hervorgerufen wird, ist es naheliegend, daß diese mit steigender Adsorbierbarkeit anwächst, wenn Lösungen gleicher Konzentration verglichen werden. Es wäre zweckmäßiger, den Vergleich zwischen verschiedenen Inhibitoren bei gleichen Oberflächenkonzentrationen auszuführen. Das diesbezügliche Versuchsmaterial ist aber noch spärlich. Der naheliegende Schluß, daß einer größeren Adsorptionsarbeit eine

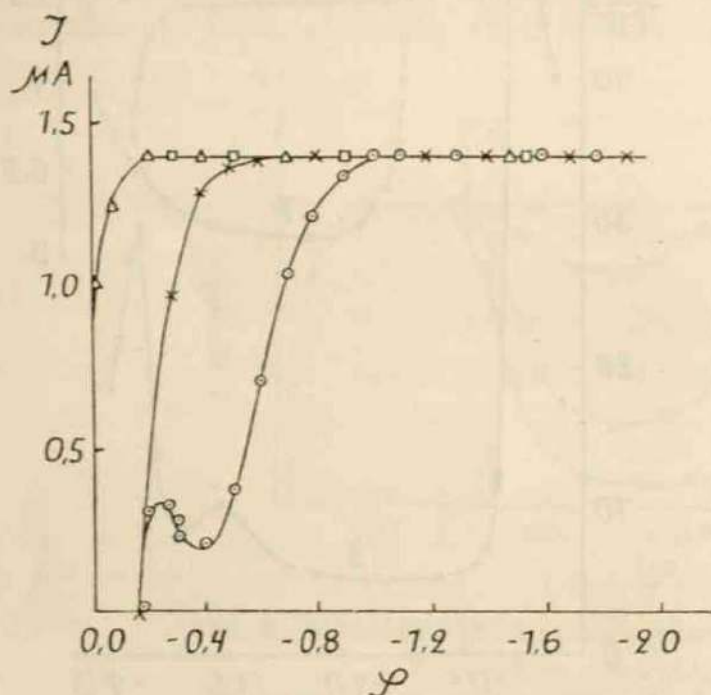


Abb. 11. Stromspannungskurven der kathodischen Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ -Ionen (N. W. NIKOLAJEWA)

- Δ—: $10^{-3} \text{ n } K_2S_2O_8 + \text{n } Na_2SO_4$
- ◻—: $10^{-3} \text{ n } K_2S_2O_8 + \text{n } Na_2SO_4 + 10^{-3} \text{ n } (TBA)_2SO_4$
- ×—: $10^{-3} \text{ n } K_2S_2O_8 + \text{n } KBr$
- : $10^{-3} \text{ n } K_2S_2O_8 + \text{n } KBr + 10^{-3} \text{ n } (TBA)_2SO_4$

sungen folgt, werden oberflächenaktive Anionen an Hg in Gegenwart von aktiven Kationen, wie z. B. von $N(C_4H_9)_4^+$, auch dann adsorbiert, wenn die Hg-Oberfläche negativ geladen ist. Dieser adsorptionsvermittelnde Einfluß von oberflächenaktiven Kationen äußert sich auch in der Kinetik von elektrochemischen Vorgängen. Die Geschwindigkeit der Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ an einer negativ geladenen Hg-Oberfläche wird nämlich durch oberflächenaktive Anionen an sich nicht merklich beeinflusst, aber in Gegenwart von $N(C_4H_9)_4^+$ bewirkt die Zugabe von KBr, wie aus Abb. 11 ersichtlich, einen ausgesprochenen Abfall der Stromstärke im Potential-

stärkere hemmende Wirkung entspricht, scheint jedenfalls nicht richtig zu sein. So wird Campher, welcher den Austausch von Cd zwischen Lösung und Amalgam stark hemmt, von der Amalgamoberfläche wenigstens z. T. durch Gelatine verdrängt, wobei aber die Austauschstromdichte anwächst, wie es L. S. SAGAJNOWA und A. G. STROMBERG³³⁾ fanden.

Ich möchte noch ein Beispiel der Beziehungen anführen, die bei gleichzeitiger Adsorption von oberflächenaktiven Anionen und organischen Kationen auftreten. Derartige Beziehungen sind auch deshalb beachtenswert, weil man es bei der praktischen Anwendung von Inhibitoren öfters mit einer kombinierten Wirkung verschiedener oberflächenaktiver Substanzen zu tun hat. Wie aus kapillarelektischen Mes-

³³⁾ L. S. SAGAJNOWA u. A. G. STROMBERG, [Der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe (Campher und Gelatine) auf die Elektrodenprozesse an der Cadmiumamalgam-Elektrode]: Doklady Akad. Nauk SSSR 105 (1955) S. 747—750 [russisch].

bereich von ungefähr $-0,3$ bis $-0,9$ (gegen N. K. E. gemessen)⁶). Durch die oberflächenaktiven Kationen, die sonst auf die Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ reaktionsbeschleunigend einwirken, werden also in die Oberflächenschicht Br^- -Anionen eingezogen, die eine reaktionshemmende Wirkung ausüben.

Zusammenfassung

Für das Verständnis des Mechanismus der Adsorption an der Grenzfläche Metall/Elektrolytlösung ist ein Vergleich zwischen diesen Erscheinungen und den verhältnismäßig gut untersuchten Adsorptionsvorgängen an der Trennungsfläche Gas/Lösung nützlich. Es besteht ein weitgehender Parallelismus zwischen beiden Erscheinungsgruppen obwohl in bestimmten Fällen auch charakteristische Unterschiede auftreten, die z. B. durch die Wechselwirkung zwischen Metall und den π -Elektronen des adsorbierten Moleküls bedingt sein können.

Die Existenz eines intensiven elektrischen Feldes an der Trennungsfläche Metall/Lösung behindert die Adsorption organischer Verbindungen, die von der Metalloberfläche desorbiert werden, sobald der Potentialsprung in der Ionendoppelschicht eine genügende Größe erreicht. Große organische Kationen verhalten sich ähnlich, obwohl die Desorption der Kationen von einer negativ geladenen Oberfläche erst bei höheren negativen Potentialen erfolgt. Die Adsorption von organischen Verbindungen an der Trennungsfläche Metall/Lösung kann im Falle von flüssigen sowie von festen Metallen am wirksamsten durch Messung der differentiellen Kapazität verfolgt werden; diese Messungen erlauben es auch die Adsorptionskinetik zu ermitteln.

Die Beeinflussung elektrochemischer Vorgänge durch adsorbierte organische Verbindungen kann sich auf sehr verschiedene Weise äußern. In einigen Fällen wird nur eine Vergrößerung der Konstante a der TAFELSchen Gleichung beobachtet. In anderen Fällen tritt aber in Gegenwart von adsorbierten Schichten ein vom Potential fast unabhängiger kinetischer Grenzstrom auf. Die in Gegenwart von adsorbierten organischen Kationen beobachteten Hemmungseffekte können in vielen, aber durchaus nicht in allen Fällen durch die Änderung der Struktur der Doppelschicht erklärt werden. Besonders beachtenswert sind die Erscheinungen, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von organischen Kationen und oberflächenaktiven Anionen auftreten.