

Inhalt

Vorwort	IX
-------------------	----

Teil I

	Die Adsorption organischer Verbindungen an flüssigen Elektroden	1
1.	Methoden zur Untersuchung der Adsorption organischer Stoffe an flüssigen Elektroden	1
1.1.	Methoden zur Messung der Oberflächenspannung	1
1.2.	Methoden zur Messung der Doppelschichtkapazität	8
1.3.	Thermodynamische Berechnungsmethoden der Adsorption organischer Stoffe auf der Basis von Messungen der Oberflächenspannung und der Kapazität der elektrischen Doppelschicht	18
	<i>Literatur</i>	23
2.	Experimentelle Werte der Adsorption organischer Stoffe an flüssigen Elektroden	28
2.1.	Elektrokapillarmessungen an Quecksilber in Anwesenheit organischer Verbindungen	28
2.2.	Einfluß der Adsorption organischer Stoffe auf die Kapazität der Quecksilberelektrode	35
2.3.	Zusammenhang zwischen der Frequenzabhängigkeit der differentiellen Kapazität und der Adsorptionskinetik organischer Verbindungen	42
2.4.	Die Adsorption organischer Stoffe an anderen flüssigen Elektroden . . .	47
	<i>Literatur</i>	50
3.	Quantitative Theorie über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Adsorption organischer Stoffe an der Quecksilberelektrode	55
3.1.	Wahl der elektrischen Veränderlichen	55
3.2.	Allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die nicht von der konkreten Form der Adsorptionsisotherme abhängig sind	62
3.2.1.	Abhängigkeit der Adsorptionsenergie vom Elektrodenpotential	62
3.2.2.	Gesetzmäßigkeiten der C, φ -Gleichgewichtskurven bei hohen Konzentrationen des organischen Stoffes	65
3.3.	Auswahl und Begründung der Gleichung für die Adsorptionsisotherme	70
3.4.	Aussehen der Differentialkapazitätskurven in Anwesenheit organischer Stoffe, deren Adsorption die FRUMKINSche Isotherme befolgt	81
3.4.1.	Aussehen der C, φ -Kurven unter Gleichgewichtsbedingungen	81

VI *Inhaltsverzeichnis*

3.4.2.	Aussehen der C, φ -Kurven, die sich nicht in der Gleichgewichtslage befinden	87
3.5.	Quantitative Interpretation der vollständigen Differentialkapazitätskurve in Anwesenheit eines organischen Stoffes	94
3.6.	Ursachen und Konsequenzen der Abhängigkeit der Attraktionskonstanten vom Elektrodenpotential.	102
	<i>Literatur</i>	111
4.	Nichtthermodynamische Berechnungsmethoden der Adsorption organischer Stoffe an Elektroden	115
4.1.	Methode des zweidimensionalen Drucks	115
4.2.	Bestimmung der Attraktionskonstanten bei verschiedenen Elektrodenpotentialen	120
4.2.1.	Bestimmung der Attraktionskonstanten beim Potential der maximalen Adsorption aus der Form der Adsorptionsisotherme	120
4.2.2.	Bestimmung der Attraktionskonstanten bei Pik-Potentialen in C, φ -Kurven unter Gleichgewichtsbedingungen	122
4.2.3.	Bestimmung der Attraktionskonstanten bei Pik-Potentialen aus C, φ -Kurven, die sich nicht in der Gleichgewichtslage befinden	127
4.3.	Bestimmungsmethoden des adsorptionsbedingten Potentialsprungs, des Grenzwertes der adsorbierten Menge des organischen Stoffes sowie der freien Adsorptionsenergie	132
4.4.	Adsorptionsberechnungen aus der Abhängigkeit der differentiellen Kapazität von der Konzentration des organischen Stoffes nach PARSONS	138
4.5.	Bestimmungsmethode nach DEVANATHAN	142
	<i>Literatur</i>	146
Teil II		
	Adsorption organischer Verbindungen an Festelektroden	149
5.	Untersuchungsmethoden der Adsorption organischer Stoffe an festen Elektroden	152
5.1.	Adsorptionsbestimmung aus der Änderung der Oberflächenspannung	152
5.2.	Besonderheiten der Messung der Doppelschichtkapazität an festen Metallen	159
5.3.	Adsorptionsuntersuchungen mittels elektrochemischer Oxydation und Reduktion der adsorbierten organischen Stoffe	167
5.3.1.	Methode der elektrochemischen Oxydation (Reduktion) in der Adsorptionsschicht.	167
5.3.2.	Potentiostatische und galvanostatische Impulsmethoden	170
5.4.	Untersuchungsmethoden der Adsorption organischer Stoffe auf der Basis der adsorptiven Verdrängung	173
5.5.	Adsorptionsuntersuchung organischer Stoffe mit Hilfe radioaktiver Indikatoren	177
5.6.	Adsorptionsbestimmung aus der Gewichtszunahme des Adsorbens oder der Abnahme des adsorbierten Stoffes in der Lösung	180
5.7.	Weitere Methoden der Adsorptionsuntersuchung an festen Elektroden	182
	<i>Literatur</i>	184

6.	Adsorption organischer Stoffe an Metallen mit hoher und mittlerer Wasserstoffüberspannung	191
6.1.	Potentialabhängigkeit der Adsorption	191
6.2.	Einfluß der Auflösung und elektrolytischen Fällung der Metalle auf die Konzentration des adsorbierten Stoffes	203
6.2.1.	Metallauflösung	203
6.2.2.	Elektrolytische Metallabscheidung	207
6.3.	Gemeinsame Adsorption von Anionen und Kationen	208
6.4.	Abhängigkeit der Adsorption organischer Stoffe von der Konzentration Adsorptionsisotherme. Adsorptionskinetik	214
6.5.	Einfluß der mechanischen und thermischen Vorbehandlung auf die Adsorptionseigenschaften der Elektroden	220
6.6.	Abhängigkeit der Adsorption organischer Stoffe von ihrer Struktur	227
6.7.	Einfluß von Adsorptions- und Zwischenprodukten auf die Adsorption der organischen Stoffe	231
6.8.	Chemische Veränderungen des adsorbierten Stoffes an der Elektrodenoberfläche	235
6.9.	Einfluß der Adsorption organischer Stoffe auf die Metallkorrosion	238
	<i>Literatur</i>	247
7.	Adsorption organischer Verbindungen an Platinmetall-Elektroden	255
7.1.	Mechanismus der Adsorption organischer Verbindungen an Platinmetallen. Natur der adsorbierten Teilchen	255
7.1.1.	Verhalten von Elektroden aus Platinmetallen in Lösungen von gesättigten Alkoholen, Aldehyden und Säuren	258
7.1.2.	Verhalten von Elektroden aus Platinmetallen in Kohlenwasserstoff-Lösungen	278
7.1.3.	Besonderheiten der Adsorption organischer Verbindungen an Platinmetallen	290
7.2.	Einfluß der Wasserstoff- und Sauerstoffadsorption auf die Adsorption organischer Verbindungen	294
7.3.	Abhängigkeit der Adsorption organischer Verbindungen vom Elektrodenpotential und vom pH der Lösung	303
7.4.	Abhängigkeit der Adsorption von der Konzentration des organischen Stoffes. Adsorptionsisotherme	308
7.5.	Kinetik der Adsorption organischer Verbindungen	312
7.6.	Zusammenhang zwischen Adsorption und Kinetik der anodischen Oxydation organischer Stoffe an Platinelektroden	318
7.7.	Adsorption organischer Stoffe bei hohen anodischen Potentialen	328
	<i>Literatur</i>	331
8.	Anhang	340
	<i>Literatur</i>	352