

PCF 1/1 – Zyklovoltammetrie

Kinetik elektrochemischer Reaktionen

Aufgabenstellung

Teil 1: Untersuchen Sie typische Ad- und Desorptionsprozesse an einer Platinelektrode in Schwefelsäure mittels zyklischer Voltammetrie.

- Identifizieren und beschreiben Sie alle ablaufenden Prozesse an der Arbeitselektrode.
- Bestimmen Sie die reale und geometrische Fläche der Platinarbeitselektrode, sowie deren Rauigkeitsfaktor R_f . Dabei sollen verschiedene Methoden zur Bestimmung der realen Oberfläche verglichen werden. (H-Adsorption, Doppelschichtkapazität)

Teil 2: Untersuchen Sie zwei unterschiedliche elektrochemisch aktive Systeme mittels Zyklovoltammetrie.

- Unterscheiden und begründen Sie das Vorliegen einer intra- (inner-sphere) oder intermolekularen (outer-sphere) Elektrodenreaktion.
- Bestimmen, vergleichen und diskutieren Sie die verschiedenen Redoxpotentiale E^0 und Geschwindigkeitskonstanten k_0 .

Einführung

Die zyklische Voltammetrie ist ein klassisches Untersuchungsverfahren der Elektrochemie, sie hat sich seit vielen Jahren als ein Standardverfahren zur Charakterisierung elektrochemischer Prozesse an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung etabliert. Bei diesem Verfahren wird das Elektrodenpotential E zyklisch zwischen zwei Grenzen mit konstanter Potentialänderungsgeschwindigkeit (scan rate) $v = dE/dt$ verändert. Die dabei verwendete Sollspannung, die dem elektrochemischen System über ein als Potentiostat bezeichnetes Messgerät

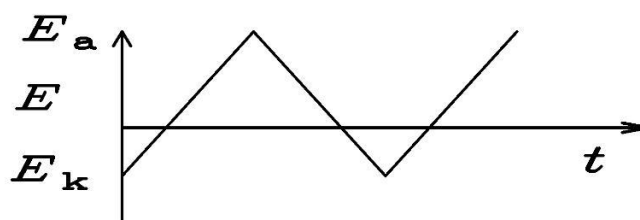


Abbildung 1: Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode bei der Dreiecksspannungsmethode.

aufgeprägt wird, hat die Form eines Dreiecks. Die Methode wird daher auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet.

Als Umkehrpotentiale der "Dreiecksspannung" werden in wässriger Lösung meist die Potentiale der beginnenden anodischen Sauerstoffentwicklung und der kathodischen Wasserstoffentwicklung gewählt oder Potentiale, die außerhalb der Redoxpeaks liegen.

Grundlagen

Das Verfahren zählt zu den instationären Methoden, da sich das Potential kontinuierlich ändert. Um die erwünschte Veränderung des Elektrodenpotentials zu erreichen, müssen an der Phasengrenze entsprechend der Nernst-Gleichung Konzentrationsveränderungen erreicht werden. Dies wird bewirkt, in dem durch die zu untersuchende Elektrode und eine weitere, als Gegen- oder Hilfselektrode bezeichnete Elektrode ein Strom geeigneter Stärke und Polarität geschickt wird, bis sich die Lösungszusammensetzung an der elektrochemischen Phasengrenze so eingestellt hat, dass das Potential der Arbeitselektrode vom Potentiostaten gegen die stromlose Bezugselektrode gemessen gleich dem Wert der Sollspannung ist. Die Verwendung von drei Elektroden (Arbeits- (AE bzw. WE), Bezugs- (BE bzw. RE) und Gegenelektrode (GE bzw. CE)) hat der Messanordnung (nicht etwa der Methode) zum Namen "Dreielektrodenanordnung" verholfen. Eine Aufzeichnung von Elektrodenpotential (ersatzweise auch der Sollspannung, beide sind im Fall idealer Regeleigenschaften des Potentiostaten gleich) und fließendem Strom liefert ein als zyklisches Voltammogramm (oder "Dreiecksspannungsdiagramm", engl. CV – cyclic voltammogram) bezeichnetes Bild. Aus ihm sind charakteristische Potentiale zu entnehmen, bei denen an der Elektrode Prozesse (z.B. Oxidation, Reduktion, Metallauflösung, Adsorption, Desorption) stattfinden. Typische Anwendungsgebiete der zyklischen Voltammetrie liegen u.a. in der Aufnahme von Deckschichtdiagrammen, der Untersuchung von Redoxsystemen und der Metallabscheidung.

Aus Zykelvoltammogrammen lassen sich Informationen über die Thermodynamik von Redoxsystemen, Energieniveaus von HOMOs und LUMOs und die Kinetik von heterogenen Elektronentransferreaktionen sowie angekoppelten chemischen Reaktionen erhalten. Eine genauere Analyse der Bilder, vor allem nach einer systematischen Variation der verschiedenen einstellbaren experimentellen Parameter, erlaubt außerdem den Zugang zu einer Vielzahl weiterer Daten des elektrochemischen

Systems. Weiterhin wird die zyklische Voltammetrie zur Aufklärung komplexer Reaktionsfolgen angewendet; diese Aufgabenstellung wird auch z.B. mit der rotierenden Scheibe-Ring-Elektrode und der Methode der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie bearbeitet. Die Dreieckspannungsmethode eignet sich, vor allem wegen des geringen Aufwands, auch für kinetische Messungen an Redoxsystemen.

Um die kinetischen Daten j_0 und α zu bestimmen, muss der Stofftransport zu einer ruhenden Elektrode in ungerührter Lösung rechnerisch behandelt werden. Dieser erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Einzelheiten zu diesen sehr umfangreichen Rechnungen sind in der Literatur nachzulesen. An dieser Stelle wird lediglich ein Zusammenhang zwischen den experimentellen Beobachtungen und den zu bestimmenden Größen hergestellt.

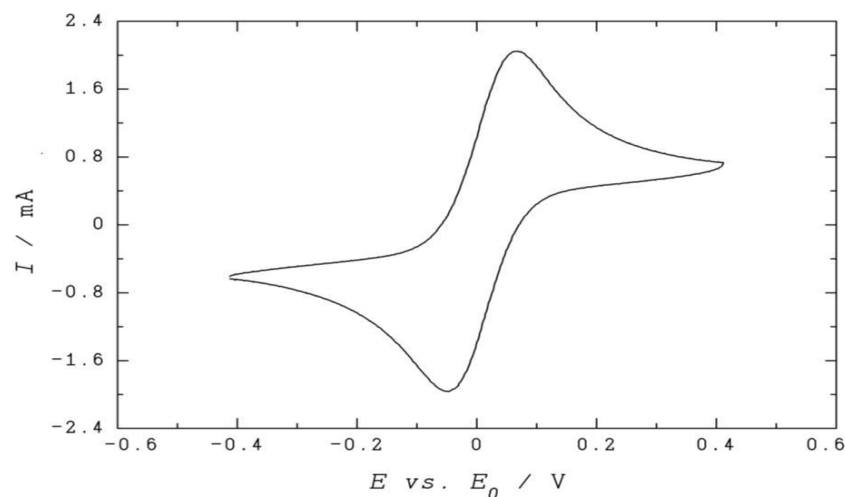


Abbildung 2: Beispielhaftes Zyklovoltammogramm eines Redoxsystems bei einmaligem Potentialdurchlauf.

Hashtags zur Vorbereitung

Umrechnung elektrischer in thermodynamische Größen, Nernst-Gleichung, Referenzelektroden, Zyklovoltammetrie, Nicholson-Parameter, inner/outer-sphere Elektrodenreaktion, Wasserstoffadsorption auf Platin

Kontrollfragen

1. Nennen Sie mindestens 3 weitere elektrochemische Messmethoden neben der Zyklovoltammetrie. In welche Oberkategorie gehört die zyklische Voltammetrie?
2. Erläutern Sie die Unterschiede und den Aufbau von Elektroden 1. und 2. Art. Nennen Sie mindestens 3 Elektroden 2. Art, ihre jeweiligen Bestandteile/Zusammensetzung und elektrochemisches Potential.
3. Erläutern Sie kurz den Aufbau und den Vorteil einer Dreielektrodenanordnung.
4. Können Sie Redoxpotentiale aus den Zyklovoltammogrammen der entsprechenden gelösten Substanzen entnehmen? Erläutern Sie warum nicht bzw. falls ja, wie diese bestimmt werden.
5. Wie und warum unterscheiden sich geometrische und wahre Elektrodenoberfläche?
6. Erläutern Sie die Begriffe reversibler, quasi-reversibler und irreversibler Elektronendurchtritt (elektrochemisch). Wie unterscheiden sich typischerweise die Zyklovoltammogramme voneinander?
7. Beschreiben Sie die inner- und outer-sphere Elektrodenreaktion.

Durchführung

Geräte und Chemikalien

- Potentiostat (z.B. Biologic SP-50, SP-50e oder SP-200)
- PC als Steuereinheit (mit Software EC-Labs von Biologic)
- 1 Platin Gegenelektrode
- 1 Platin Scheibenelektrode
- 1 Glassy Carbon (GC) Scheibenelektrode
- 1 Ag/AgCl in 3 M KCl Referenzelektrode
- 0,5 M Schwefelsäure
- 1 M KCL
- $K_3[Fe(CN)_6]$ ($M = 329,26 \text{ g/mol}$)
- Entionisiertes Wasser
- $Fe_2(SO_4)_3 \cdot x H_2O$ ($M = 399,88 \text{ g/mol}$)

Vorbereitung und Allgemeines

- Berechnen Sie die Einwaage und stellen Sie die entsprechenden Lösungen her:
 - 2 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 1 M KCL (250 mL)
 - 1,7 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ in 0,5 mM H_2SO_4 (250 mL)
- Vor der CV-Messung wird die jeweilige Elektrolytlösung (die zwei zuvor genannten und 0,5 M H_2SO_4) mind. 15 Minuten mit Stickstoff gespült, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Die Messungen selbst werden in ruhender Lösung durchgeführt.
- Während der Messung soll das Volumen über dem Elektrolyten mit Stickstoff gespült werden.
- Notieren Sie vor jeder Messung das OCP (Ruhepotential)

Teil 1: Ad- und Desorptionsprozesse an einer Platinelektrode

Die Messzelle wird mit Schwefelsäure gefüllt, als Arbeits- und Gegenelektrode werden Platin-Elektroden und eine Ag/AgCl Referenzelektrode eingesetzt.

Starten Sie die Software EC-Labs von Biologic und stellen Sie die Verbindung zum Potentiostaten her (Grüner Punkt neben dem Gerätenamen). Starten Sie eine neue Messmethode mit CV (cyclic voltammetry) und geben Sie die entsprechenden Parameter im Reiter „parameter settings“ ein. **Beachten Sie den Potentialunterschied gegenüber der reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE - reversible hydrogen electrode)!** Das Modifizieren der Werte wird durch den Button mit dem Schlüsselsymbol freigeschaltet. Beachten Sie, dass der Wert für Repeat der Zahl der Wiederholungen nach dem ersten Scan entspricht. Für 10 Zyklen müsste also Repeat=9 eingestellt. Wenn sie alle Einstellungen angepasst haben wird die Messung mit dem grünen Pfeil gestartet. Es öffnet sich ein Fenster, um den Speicherort und Namen der Datei anzulegen. Fügen

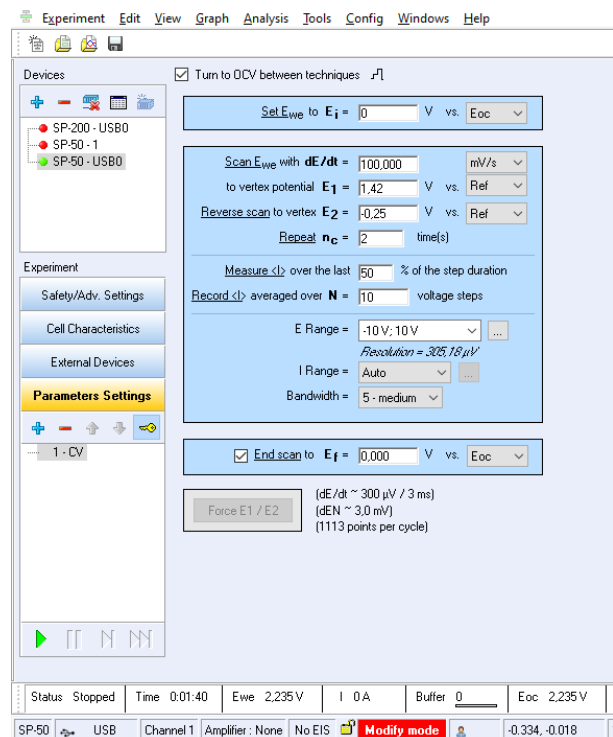


Abbildung 3: Symbolbild für die Einstellung der Parameter in EC-Labs

Sie einen neuen Ordner für die Praktikumsgruppe ein und benennen Sie Ihre Messungen eindeutig für die spätere Auswertung. **!Achtung, die Messung startet sofort, nach dem Speichern des Namens!**

Schritt 1: Um eine reproduzierbar aktive Oberfläche der Arbeitselektrode zu erhalten, wird diese zuerst durch 50 schnelle Zyklen ($v = 1 \text{ V/s}$) im Bereich $20 < E_{\text{RHE}} < 1660 \text{ mV}$ aktiviert. (Startpotential 20 mV vs. RHE, anodische Richtung)

Ein typisches CV für Platin in saurer Lösung zeigt folgende Abbildung:

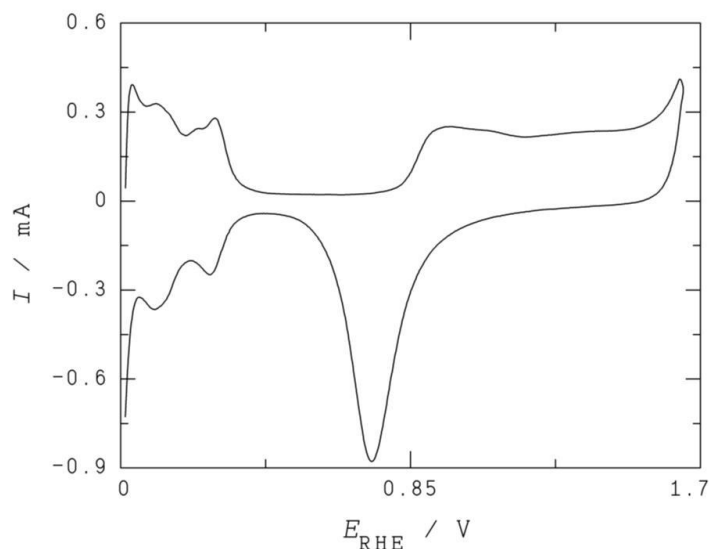


Abbildung 4: Zyklovoltammogramm von Platin in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$, N_2 -gespült.

Schritt 2: Zeichnen Sie Bereich von ca. $20 \text{ mV} < E_{\text{RHE}} < 800 \text{ mV}$ getrennt auf. (Startpotential 20 mV vs. RHE, anodische Richtung, 100 mV/s , 5 Zyklen)

Schritt 3: Zeichnen Sie den Doppelschichtbereich (ca. $400 \text{ mV} < E_{\text{RHE}} < 650 \text{ mV}$, individuell selbst festlegen!, 5 Zyklen) auf. Die Potentialänderungsgeschwindigkeit wird variiert: 50, 100, 200, 400, 600, 800 mV/s.

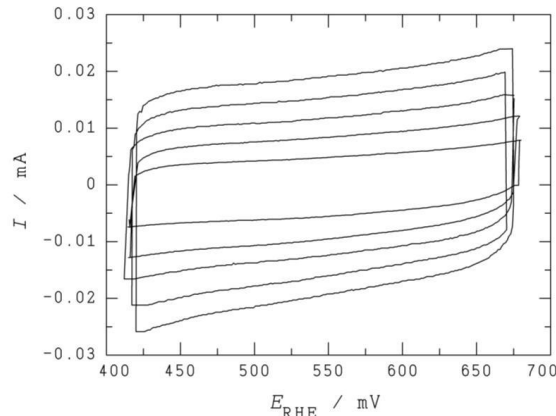


Abbildung 5: CVs im Doppelschichtbereich bei verschiedenen Potentialänderungsgeschwindigkeiten

Schritt 4: Zeichnen Sie ein komplettes Deckschichtdiagramm von Platin in Schwefelsäure auf. ($20 \text{ mV} < E_{\text{RHE}} < 1660 \text{ mV}$, 100 mV/s, 3 Zyklen). Lagern Sie die Pt-Elektrode nach den Messungen in dest. Wasser.

Teil 2: Unterscheidung zwischen intra- (inner-sphere) und intermolekularen (outer-sphere) Elektrodenreaktionen mittels Zyklovoltammetrie

Schritt 1: mechanische Vorbehandlung der Glassy Carbon Arbeitselektrode. Schleifen Sie die Oberfläche der Elektrode mittels $0,3 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ -Paste (ca. 2 min per Hand in achtförmigen Kreisbewegungen). Spülen Sie die Elektrode mit dest. Wasser und anschließender Reinigung in dest. Wasser im Ultraschallbad (1 min), abschließend wird die Elektrode noch mal mit dest. Wasser abgespült.

Schritt 2: elektrochemische Vorbehandlung der GC Arbeitselektrode. Platzieren Sie die GC Elektrode in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung (zuvor gespült mit N_2) und zeichnen Sie solange Zyklovoltammogramme ($-0,5 \text{ V}$ bis $+1,5 \text{ V}$ vs. RHE, 50 mV/s) auf bis eine stabile Stromantwort zu erkennen ist (ca. 20 Zyklen).

Schritt 3: Ersetzen Sie die H_2SO_4 mit der hergestellten 1,7 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ in 0,5 mM H_2SO_4 Lösung (zuvor gespült mit N_2). Zeichnen Sie das entsprechende CV auf GC auf (5 Zyklen, Startpotential $+1 \text{ V}$ und Umkehrpotential $-0,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (3 M KCl), 50 mV/s).

Schritt 4: Ersetzen Sie die GC Arbeitselektrode mit der Pt-Scheibenelektrode und zeichnen Sie das entsprechende CV auf (5 Zyklen, Startpotential $+0,6 \text{ V}$ und

Umkehrpotential +0,2 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl), 50 mV/s). Lagern Sie die GC Elektrode in der Zwischenzeit in dest. Wasser.

Schritt 5: Ersetzen Sie die vorherige Lösung mit der hergestellten 2 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ in 1 M KCL Lösung (zuvor gespült mit N_2). Spülen Sie vorher die Messzelle und alle Elektroden gründlich mit dest. Wasser. Zeichnen Sie die entsprechende CV mit der Pt-Scheibenelektrode auf (5 Zyklen, Startpotential +0,5 V und Umkehrpotential 0 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl), 200 mV/s).

Schritt 6: Ersetzen Sie die Pt Arbeitselektrode mit der GC Scheibenelektrode und zeichnen Sie das entsprechende CV auf (5 Zyklen, Startpotential +0,5 V und Umkehrpotential 0 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl), 200 mV/s). Lagern Sie die Pt-Elektrode in der Zwischenzeit in dest. Wasser.

Auswertung

Hinweise: Beachten Sie die [Hinweise zur Erstellung eines Protokolls](#). Experimentell ermittelte sowie berechnete Ergebnisse sind möglichst tabellarisch zusammenzufassen. Achten Sie auf nachvollziehbare Rechenwege!

*Machen Sie sich mit den Gefährdungshinweisen (H- und P-Sätze) aller im Versuch zu verwendenden Chemikalien bzw. der entstehenden Produkte vertraut (die H- und P-Sätze müssen **nicht** explizit im Protokoll angegeben werden). Beurteilen Sie die Gefährdung und nennen Sie die notwendigen Schutzmaßnahmen.*

Vergleichen Sie ihre Ergebnisse mit aus der Literatur zugänglichen Resultaten.

Zur grafischen Auswertung nutzen Sie bitte OriginPro (kostenfreie [Home Use Lizenz](#) ist über die Webseite des URZ erhältlich)! Hilfreiche Tutorials zur Benutzung von OriginPro finden Sie zum Beispiel [hier](#)! Bei Fragen und Problemen sprechen Sie bitte rechtzeitig mit dem Betreuenden.

1. Export notwendiger Daten

Nutzen Sie die Exportfunktion (Ctrl+T) der Software EC-Labs, um Ihre Messdaten als Textdateien für die weitere Auswertung zu exportieren. Die grafische Auswertung (Peakhöhe, Peakfläche, Regressionskurve) sollte mittels Origin erfolgen. Sichern Sie Ihre Messdaten auf Ihrem eigenen USB-Stick oder per E-Mail.

Die Auswertung sollte mit dem letzten vollständigen sinnvollen Messzyklus erfolgen.

2. Aufnahme des Deckschichtdiagramms einer Pt-Elektrode

Bereich $20 < E_{RHE} < 1620 \text{ mV}$

Das Potential soll den Bereich zwischen beginnender Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung durchlaufen. Im anodischen Durchlauf wird zunächst die Wasserstoffbelegung der Oberfläche desorbiert. Die zwei ausgeprägten Stromspitzen entsprechen mindestens zwei Arten atomar adsorbierten Wasserstoffs H_{ad} . Im Bereich ca. $350 < E_{RHE} < 800 \text{ mV}$ fließt ein geringer Strom für die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht. Etwa bei $E_{RHE} = 800 \text{ mV}$ beginnt die Ausbildung einer Platinoxidschicht. Um $E_{RHE} = 1600 \text{ mV}$ setzt die Sauerstoff-Entwicklung ein. Im kathodischen Rücklauf wird die Oxidschicht mit einer Überspannung von mehreren 100 mV reduziert. Ab $E_{RHE} = 350 \text{ mV}$ belegt sich die Oberfläche wieder mit atomarem Wasserstoff.

Bereich $20 < E_{RHE} < 800 \text{ mV}$

Die vergrößerte Aufnahme dieses Teils des Deckschichtdiagrammes ermöglicht die Bestimmung der tatsächlichen Oberfläche der Elektrode und des Rauigkeitsfaktors R_f . Dazu wird die anodische Wasserstoffladung Q_H , welche der Fläche unter der Kurve (Wasserstoff-Desorptionsbereich) von ca. $20 < E_{RHE} < 360 \text{ mV}$ entspricht, bestimmt. Nutzen Sie eine entsprechend sinnvolle Basislinie für die Integration, um den Anteil des kapazitiven Ladestroms zu korrigieren. Nutzen Sie eine Auftragung über der Zeit oder beim CV nur die Darstellung des anodischen Stroms.

Bestimmen Sie die tatsächliche Oberfläche unter der Annahme, dass im Bereich von $20 < E_{RHE} < 360 \text{ mV}$ 90% der Platin-Oberflächenatome ein Wasserstoff tragen (Bedeckungsgrad von 0,9) und einer Ladungsdichte von $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ (ergibt sich aus der Zahl der Platin-Atome pro Flächeneinheit $= 1,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ und der Elementarladung $= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

Der Rauigkeitsfaktor ist der Quotient aus wahrer und geometrischer Oberfläche.

Bereich $400 < E_{RHE} < 650 \text{ mV}$ (Doppelschichtbereich)

Bei beispielsweise $E_{RHE} = 500 \text{ mV}$ werden die zu den jeweiligen Spannungsanstiegsgeschwindigkeiten gehörenden Stromwerte für die Doppelschichtbeladung ermittelt und gegen v aufgetragen. Man erhält eine Gerade, d.h. die Ladeströme sind proportional zur Anstiegsgeschwindigkeit des Potentials. Die Doppelschicht entspricht also dem vereinfachten Bild eines aufgeladenen

Plattenkondensators. Im Fall von Pt beträgt die berichtete spezifische Doppelschichtkapazität: $C_{DL} = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.^[1]

- Identifizieren und beschreiben Sie alle ablaufenden Prozesse an der Arbeitselektrode welche im CV erkennbar sind.
- Bestimmen Sie die reale und geometrische Fläche der Platinarbeitselektrode, sowie deren Rauigkeitsfaktor R_f . Vergleichen Sie die Ergebnisse der verschiedenen Methoden zur Oberflächenbestimmung (H-Adsorption, Doppelschichtkapazität)

3. Inner-/Outer-Sphere Elektrodentransferreaktion

- Ermitteln Sie die kathodischen und anodischen Peakpotentiale (E_{pc} , E_{pa}) aus den CVs für die Redoxpaare auf der GC und Pt Elektrode.
- Ermitteln Sie das formale Redoxpotential E^0
- Berechnen Sie die Peakpotentialdifferenz ΔE_p für das jeweilige Redoxpaar auf GC und Pt.
- Konvertieren Sie ΔE_p in den Nicholson Parameter ψ unter Nutzung folgender Beziehung:

ΔE_p in mV	ψ	ΔE_p in mV	ψ
61,6	6,0	220	0,10
62,5	5,0	288	$5 \cdot 10^{-2}$
63,8	4,0	382	$2 \cdot 10^{-2}$
66	3,0	454	$1 \cdot 10^{-2}$
70,3	2,0	525	$5 \cdot 10^{-3}$
82,8	1,0	620	$2 \cdot 10^{-3}$
90,6	0,75	691	$1 \cdot 10^{-3}$
105	0,5	763	$5 \cdot 10^{-4}$
123	0,35	857	$2 \cdot 10^{-4}$
144	0,25	929	$1 \cdot 10^{-4}$

Diese Tabelle beruht auf dem Simulationspaket DigiSim 3.0 (Bioanalytical Systems)

Annahmen: Ein-Elektron Reduktion, $D_O = D_R$, $\alpha_c = 0.5$, $E_\lambda - E^0 = -1 \text{ V}$

- Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstanten k_0 mit Hilfe der Nicholson-Gleichung:

$$\psi = \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{\alpha/2} \cdot \frac{k_0}{(n\pi D_{ox} Fv/RT)^{1/2}}$$

Mit $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}}$ kann die Gleichung vereinfacht werden. Alternativ sind die Diffusionskoeffizienten wie folgt bekannt: $D_{\text{red}} = 5,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $D_{\text{ox}} = 4,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [2]

- f. Unterscheiden Sie zwischen dem inner- und outer-sphere Mechanismus aufgrund der Abhängigkeit von k_0 vom Elektrodenmaterial.

4. Fehlerdiskussion

Führen Sie eine Fehlerdiskussion durch, um Messfehler zu identifizieren, zu quantifizieren, zu bewerten und um die Genauigkeit des Ergebnisses zu beurteilen. Geben Sie Messergebnisse mit ihren entsprechenden Fehlern an.

Hinweise dazu finden Sie beispielsweise in folgendem Dokument.

<https://www.tu-chemnitz.de/physik/FPRAK/Grundsatz/Literatur/HinweiseFehlerbetrachtung.pdf>

Biologic SP-50(e) bzw. SP-200:

	Control	Measurement
Voltage		
Ranges	$\pm 10 \text{ V}$	$\pm 2.5 \text{ V}, \pm 5 \text{ V}, \pm 10 \text{ V}$
Accuracy	$< 0.1 \% \text{ FSR}^* (20 \text{ mV})$	$< 0.1 \% \text{ FSR}^* (20 \text{ mV})$
Current		
Ranges	SP-50: $\pm 10 \mu\text{A}$ to $\pm 1 \text{ A}$ (6 ranges). SP-200: $\pm 10 \text{ nA}$ to $\pm 1 \text{ A}$ (8 ranges). Automatic current range available.	
Accuracy	$< 0.1 \% \text{ FSR}^*$ (example: range $\pm 1 \text{ A} \rightarrow 2 \text{ A} \cdot 0.001 = 2 \text{ mA}$)	

*FSR=Full Scale Range

Die Versuchsbeschreibung ist adaptiert nach

R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2001 und

S. Tanimoto, A. Ichimura, J. Chem. Educ. 2013, 90, 778–781

Literatur

[1] T. Pajkossy, D.M. Kolb, Electrochimica Acta 46 (2001) 3063–3071

[2] R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, Teubner-Verlag, Stuttgart 2001

R. Holze: Leitfaden der Elektrochemie, Teubner-Verlag, Stuttgart 1998.

C.H. Hamann und W. Vielstich: Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 2005.