

## REAKTIONSSCHRITTE DER $Tl(Hg)/Tl$ -ELEKTRODE IN 3M-KSCN

G. SALIÉ

Forschungsinstitut Meinsberg,  
Entwicklungslabor der Technischen Universität Dresden, Meinsberg, DDR

Zum Andenken an den verstorbenen Prof. Dr. R. Brdička,  
Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.

Eingegangen am 16. Juni 1970

Bei der  $Tl(Hg)/Tl^+$ -Reaktion konnten Reaktionszwischenzustände mit partiellem Ladungsübergang festgestellt werden. Dabei zeigte sich, daß der partielle Ladungsübergangskoeffizient  $\lambda_1$  der untersuchten Systeme im Bereich 0,6–0,8 liegt ( $NaClO_4, aq^{1-3}; NaNO_3, aq^3; K_2SO_4, aq^*$ ;  $NaClO_4, CH_3OH^{**}; NaClO_4, DMF^{**}$ ). Die weitgehende Unabhängigkeit des Koeffizienten  $\lambda_1$  von Anion und Lösungsmittel legt nahe, daß eine direkte (kovalente) Bindung  $Tl \cdots Hg$  im Zwischenzustand eine wesentliche Rolle spielt. Weitere Aufschlüsse über diese Frage und über die Lokalisierung der  $Tl$ -Zwischenzustände in der Doppelschicht verspricht die Untersuchung der  $Tl(Hg)/Tl^+$ -Reaktion in Gegenwart von Anionen, die sowohl an Hg erheblich adsorbiert werden, als auch mit  $Tl^+$ -Ionen Komplexe bilden. Im folgenden wird über Impedanzmessungen an  $Tl(Hg)/TlSCN, 3M-KSCN$  berichtet.\*\*\*

Die experimentellen Bedingungen und die Auswertung der Meßdaten sind analog wie in<sup>5</sup>.

Zur Bestimmung der „Doppelschichtkapazität“ bei Anwesenheit des Reaktionssystems  $C_D = (\partial q/\partial e)_T$  wird die Parallelkapazität  $C_p$  der gemessenen Phasengrenzimpedanz auf  $\omega \rightarrow \infty$

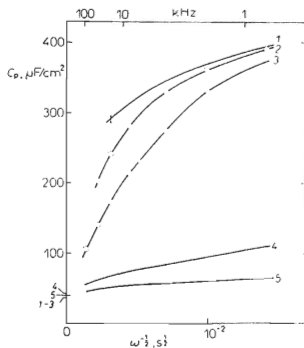


ABB. 1

Parallelkapazität  $C_p$  der Phasengrenzimpedanz von  $Tl(Hg)/TlSCN, 3M-KSCN$

$C_R, C_0$  (mol/l): 1  $5,03 \cdot 10^{-2}, 2,49 \cdot 10^{-4}$ ;  
2  $1,97 \cdot 10^{-2}, 2,49 \cdot 10^{-4}$ ; 3  $0,98 \cdot 10^{-2}, 2,49 \cdot 10^{-4}$ ;  
4  $5,9 \cdot 10^{-4}, 5,00 \cdot 10^{-3}$ ; 5  $2,13 \cdot 10^{-4}, 2,49 \cdot 10^{-4}$ . Die Doppelschichtkapazität der reinen Grundlösung (3M-KSCN) bei den entsprechenden Potentialen der Meßreihen 1 bis 5 ist an der  $C_p$ -Achse markiert.

\* Fußnote 2, S. 421 in<sup>4</sup>.

\*\* Unveröffentlicht.

\*\*\* Die Impedanzmessungen wurden im Bereich Physikalische Chemie der Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, ausgeführt.

extrapoliert. Nach Abb. 1 sind wesentliche Abweichungen von der Kapazität der reinen Grundlösung  $C_D(\Gamma = 0) = (\partial q / \partial \varepsilon)_{\Gamma=0}$  nicht zu erwarten.\*

Die Frequenz- und Konzentrationsabhängigkeit des reziproken Verlustfaktors  $1/\tan \delta^*$  der Reaktionsimpedanz illustrieren Abb. 2 und 3. Bei genügend kleinen Frequenzen gilt<sup>1</sup>

$$(1/\tan \delta^*)_{\omega \rightarrow 0} = 1 + \vartheta \sqrt{\omega}.$$

Nach dem in<sup>2</sup> gegebenen Verfahren erhält man aus dem Anstieg  $\vartheta$  die Potentialabhängigkeitskoeffizienten  $f_i$  der Reaktion (s. Tab. I in<sup>5</sup>). Es ist

$$\frac{\partial \log \vartheta}{\partial \log (c_0/c_R)} = f_i \quad (\text{bei } c_R \ll c_0), \quad (1a)$$

$$\frac{\partial \log \vartheta}{\partial \log (c_0/c_R)} = -f_n \quad \text{bei } c_R \gg c_0, \quad (1b)$$

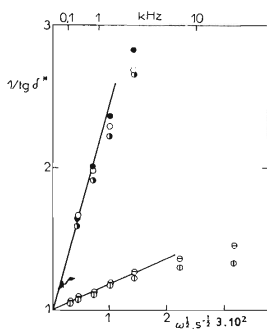


ABB. 2

Reziproker Verlustfaktor  $1/\text{tg } \delta^*$  der Reaktionsimpedanz von  $\text{Ti(Hg)/TlSCN}$ ,  $3\text{M-KSCN}$   
 $c_0 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $c_R = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  1;  $2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  2;  $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  3

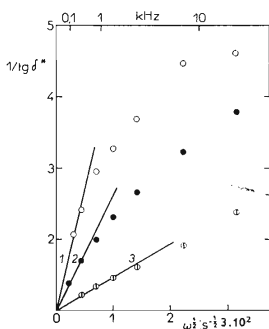


ABB. 3

Reziproker Verlustfaktor  $1/\text{tg } \delta^*$  der Reaktionsimpedanz von  $\text{Ti(Hg)/TlSCN}$ ,  $3\text{M-KSCN}$

$c_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (●, ○, ⊙);  $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (⊕, ⊖);  $c_R = 5,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  (○);  $0,100 \text{ mol/l}$  (●);  $0,515 \text{ mol/l}$  (⊙);  $0,105 \text{ mol/l}$  (⊕);  $0,453 \text{ mol/l}$  (⊖).

\* Eine gewisse Unsicherheit in der Bestimmung von  $C_D(\Gamma)$  ist für die Auswertung der Spektren bei  $\omega \rightarrow 0$  unerheblich. — In den Fällen, wo das Reaktionssystem  $C_D$  merkbar beeinflusst ( $\text{Pb}^{2+}$  in  $\text{Br}^{-5}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in  $\text{SCN}^-$ ), ist eine Erniedrigung der Kapazität zu beobachten.

wobei  $f_1$  zu dem an die reduzierte Komponente (Tl in Hg) grenzenden Schritt und  $f_n$  zu dem an die oxydierte Komponente (Tl(I) in Lösung) grenzenden Schritt gehört. Aus Abb. 2 und 3 ist mit (1)

$$f_n \approx 0 \quad \text{und} \quad f_1 > 0$$

direkt abzulesen. Nimmt man an, daß die Reaktion in 2 Schritten abläuft ( $n = 2$ ), so müßten wegen  $f_2 \approx 0$  für Konzentrationen  $c_R \ll c_0$  die Impedanzspektren vom Randles-Typ mit  $1/\tan \delta^* \leq 1$  sein. Experimentell ist dagegen auch für  $c_R \ll c_0$  der reziproke Verlustfaktor größer als 1 (Abb. 2). Die Impedanzspektren lassen sich deshalb erst mit 3 Reaktionsschritten und 2 Zwischenzuständen erklären.

Eine quantitative Betrachtung erfordert die Berücksichtigung der erheblichen Nichtlinearität der Reaktion (d.h. die Geschwindigkeiten der Schritte hängen nicht linear von den Flächendichten der Zwischenzustände ab). Die Nichtlinearität (mindestens des oxydationsseitigen Schrittes) ist bereits qualitativ an der Abhängigkeit des Verlustfaktors von  $c_0/c_R$  und  $c_0$  zu erkennen (s. Abb. 3). Bei einer linearen Reaktion ist  $\tan \delta^*$  eine Funktion von  $c_0/c_R$  allein.

Für den Zwischenzustand  $\Gamma_2$  kann  $\Gamma_2/c_0 \geq 5 \cdot 10^{-5}$  cm bei  $c_0 = 10^{-3}$  M abgeschätzt werden.

An In(Hg)/In<sup>3+</sup>-Elektroden in SCN<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup>-haltigen Lösungen sind negative Impedanzen beobachtet worden<sup>6-8</sup>. Derartige Erscheinungen haben wir auch an kathodisch polarisierten Zn(Hg)/Zn<sup>2+</sup>-Elektroden (3M-KSCN; im Grenzstromgebiet, Minimum der Impedanz etwa bei -1400 mV gegen GKE) festgestellt, nicht aber bei Tl(Hg)/TlSCN, 3M-KSCN. Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden.

In Gegenwart von SCN<sup>-</sup>-Ionen ist für die Tl(Hg)/Tl<sup>+</sup>-Reaktion ein zusätzlicher Zwischenzustand ( $\Gamma_2$ ) feststellbar, der durch einen potentialunabhängigen Schritt ( $f_3 = 0$ ) aus der oxydierten Form (Tl(I) in Lösung) gebildet wird. Es ist anzunehmen, daß dieser Zwischenzustand ( $\Gamma_2$ ) aus Tl<sup>+</sup>-Ionen besteht, die komplex an adsorbierte SCN<sup>-</sup>-Ionen gebunden sind.\* Die Zwischenkonfiguration  $\Gamma_1$ , die näher zur Metallseite der Doppelschicht liegt als  $\Gamma_2$ , ist offenbar mit dem in ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Grundelektrolyten auftretenden Zwischenzustand vergleichbar. Das erhärtet die Ansicht, daß die partiell geladene Zwischenkonfiguration der Tl(Hg)/Tl<sup>+</sup>-Reaktion durch eine kovalente Bindung zwischen Tl und Hg verursacht wird.

Eine ausführlichere Behandlung dieses Systems wird anderwärts erfolgen.

*Prof. Dr K. Schwabe, Leiter des Forschungsinstituts Meinsberg, möchte ich für großzügige Unterstützung aufrichtig danken,*

#### LITERATUR

1. Lorenz W., Salié G.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 218, 259 (1961).
2. Salié G., Lorenz W.: Z. Physik. Chem. (Neue Folge) 29, 408 (1961).
3. Salié G., Lorenz W.: Ber. Bunsenges. 68, 197 (1964).
4. Salié G.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 240, 421 (1969).
5. Salié G.: Ref. Z. Physik. Chem. (Leipzig) 244, (1970).
6. Tanaka N., Takeuchi T., Tamamushi R.: Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1435 (1964).
7. Tamamushi R., Matsuda K.: J. Electroanal. Chem. 12, 436 (1966).
8. Timmer B., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H.: J. Electroanal. Chem. 19, 73 (1968).

\* Ähnlich wie bei Pb(Hg)/Pb<sup>2+</sup> und Cd(Hg)/Cd<sup>2+</sup> in Br<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> (Lit.<sup>4,5</sup>).