

## 127. Polarographie an Festelektroden II. Gleichspannungspolarographie von Blei an einer Silberelektrode vom Kammertyp

von E. Schmidt und H. R. Gygax

(13. V. 65)

**1. Einleitung.** – Wie aus einer früheren Mitteilung [1] hervorgeht, treten bei der polarographischen Abscheidung von Blei auf Silberelektroden neben der normalen Metallreduktionsstufe mit diffusionsbedingtem Grenzstrom (Hauptstufe) charakteristische Vorstufen in Erscheinung, in deren Potentialgebiet Bleiniederschläge der Aktivität  $a_{\text{Pb}} = 1$  aus thermodynamischen Gründen nicht beständig sind. Es liegt daher nahe, im betreffenden Bereich die Ausbildung einer ungesättigten Sorptionschicht des an der Silberoberfläche nach (i) abgeschiedenen Bleis mit variabler Akti-



vität  $a_{\text{Pb}} \ll 1$  anzunehmen und letztere als Funktion einer Konzentrationsgrösse  $y$  zu formulieren (vgl. dazu [2] [3]):

$$a_{\text{Pb}} = \begin{cases} \gamma y / s y & \text{für } y < s y \\ 1 & \text{für } y \geq s y \end{cases} \quad (1)$$

worin  $y$  die pro Flächeneinheit adsorbierten Mole Pb bedeutet.  $\gamma$  stellt einen Aktivitätskoeffizienten dar, während  $s y$  den Sättigungswert von  $y$  angibt, nach dessen Überschreiten die Bedeckung sich elektrochemisch wie die zugehörige Reinphase verhält (Vollbedeckung).  $s y$  liegt beim System Ag/Pb in der Grössenordnung einer Monoschicht (gemessene Stromintegrale nach [1]:  $0,4 - 0,5 \text{ mA} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

Im folgenden wird über Versuche berichtet, durch gleichspannungspolarographische Messungen mit Hilfe einer Indikatorelektrode vom Kammertyp [4] weitere Aufschlüsse hinsichtlich der Depolarisationsvorgänge in der Vorstufenregion zu erlangen, sowie Zahlenwerte der Grösse  $a_{\text{Pb}}$  in Abhängigkeit von der Bedeckung zu ermitteln.

**2. Messmethode.** – Fig. 1 zeigt im Schema die Funktionsweise der verwendeten Messanordnung.

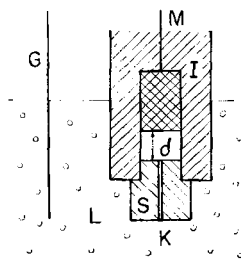


Fig. 1. Schematische Darstellung der Kammerelektrode

Die plangeschliffene Festelektrode M, an deren Oberfläche der Depolarisatorumsatz gemäss (i) stattfindet, wird in die Bohrung eines Isoliermantels I eingepasst, welcher mit einem durchbohrten Stopfen S aus nichtleitendem Material verschlossen ist. Letzterer trennt von der Hauptmenge L der Depolarisatorlösung ein kleines Volumen in Form einer zylindrischen Kammer der Höhe  $\delta$  ab, das mit der Gegenelektrode G nur über den Kanal K in leitender Verbindung steht. Länge und Querschnitt von K sind so dimensioniert, dass bei hinreichend geringem Elektrolytwiderstand der diffusionsmässige Stoffaustausch zwischen Kammer und Aussenlösung vernachlässigbar klein bleibt.

Da Konvektionen im gesamten Innenraum der Elektrode mit Sicherheit auszuschliessen sind, lässt sich der Depolarisatortransport zur Oberfläche von M als lineare Diffusion in einer planaren Schicht der Dicke  $\delta$  mit konstanter Anfangskonzentration  $m$  beschreiben, wobei der Fluss an einer der begrenzenden Ebenen (Stirnfläche des Stopfens S) verschwindet. Unter Ausschluss kinetischer Komplikationen ergibt die Theorie [5] für die Konzentration der oxydierten Form des untersuchten Depolarisatorsystems ( $Pb^{2+}$  im System (i)) an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt:

$${}_0c = m - \frac{i(t)}{z F A \delta} * \vartheta_3(0, iD\delta^{-2}), \tag{2}$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \vartheta_3(v, x) &= (x \pi)^{-1/2} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \exp[-(v+k)^2 x^{-1}] \\ &= 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-\pi^2 k^2 x] \cos 2\pi k v \quad (\text{vgl. [6]}), \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

wenn  $i(t)$  (positiv für Reduktionsvorgänge) die gemessene Momentanstromstärke und  $A$  die mit dem Kammerquerschnitt identische Elektrodenfläche bezeichnet. Die übrigen Symbole<sup>1)</sup> haben ihre übliche Bedeutung, Zahlenwerte der Theta-Funktion finden sich beispielsweise im Tabellenwerk von JAHNKE & EMDE [7]. Unter der Be-

$$i(t) \rightarrow 0 \quad \text{für } t \rightarrow \infty \tag{4.1}$$

dingung (4.1) geht der Faltungsausdruck in (3) für grosse Argumente von  $\vartheta_3$  in das Zeitintegral von  $i(t)$  über:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{i(t) * \vartheta_3}{\int_0^t i(t) dt} = 1 \tag{4.2}$$

und strebt bei verschwindendem  ${}_0c$  gegen den Grenzwert

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t i(t) dt = m z F A \delta \equiv q, \quad \text{wenn } {}_0c \rightarrow 0 \quad \text{für } t \rightarrow \infty. \tag{5}$$

Die Gleichung (5) stellt eine Beziehung zwischen dem Stromintegral  $q$  und der in der Elektrodenkammer eingeschlossenen Depolarisatormenge  $m A \delta$  her und ermöglicht, genügend kleine Geschwindigkeit des Potentialvorschubs vorausgesetzt, die coulometrische Analyse des untersuchten Systems anhand der polarographischen Stromzeitfunktion.

1) Unter der Formulierung  ${}_1F(t) * {}_2F(t)$  wird das Faltungsintegral  $\int_0^t {}_1F(u) {}_2F(t-u) du$  verstanden.

**3. Experimentelles.** – 3.1. *Zelle und Schaltung.* Im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Kammergeometrie hat sich die in Fig. 2 dargestellte Bauform der Kammerzelle als zweckmässig erwiesen.

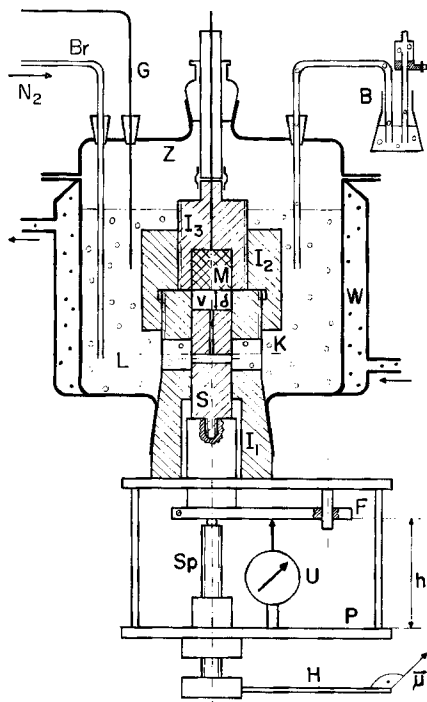


Fig. 2. Messzelle mit Kammereinheit

Silber
  Metall
  PVC
  Glas

Der Isoliermantel (vgl. Abschnitt 2) der Kammereinheit besteht aus Polyvinylchlorid (PVC) und setzt sich aus einem Ständer  $I_1$ , einem Führungsring  $I_2$  und einem Verschlussstück  $I_3$  zusammen, die sämtlich durch Flachgewinde miteinander verschraubt werden. Ein in  $I_3$  mittels Araldit-Giessharz eingeklebter Silberblock M von 10,0 mm Durchmesser fungiert als Messelektrode. Der Ständer  $I_1$  trägt ein Pyrexgefäss Z, welches die zu untersuchende Lösung L enthält und dessen Kopfstück mit Schliffhülsen zum Einführen der Messelektrode M, einer arbeitenden Gegenelektrode G (Silberdraht) und der Bezugslektrode B (gesättigte Kalomelektrode mit Kapillarbrücke), sowie mit einer Spülgasbrause Br zum Entlüften des Elektrolyten mittels Stickstoff (99,99-proz.) versehen ist. Ein thermostatisierter Wassermantel W stellt die Temperatur der Zelle auf  $25^\circ \pm 0,1^\circ$  ein.

Der ebenfalls aus Polyvinylchlorid angefertigte Stopfen S (Durchmesser 10,0 mm), der die Kammer V gegen die Aussenlösung abschliesst, lässt sich durch Drehen der Spindel Sp vertikal im Ständer verschieben, so dass die Kammerhöhe im Intervall  $0 < \delta < 0,3$  mm kontinuierlich verstellbar werden kann. Zur Messung von  $\delta$  wird der Abstand  $h$  zwischen dem Stopfenfuß F und der fixierten Grundplatte P bestimmt (Ablesegenauigkeit der Messuhr U:  $\pm 0,001$  mm), wobei die der Stellung  $\delta = 0$  entsprechende Distanz am einfachsten durch Auftragen des zum Bewegen der Spindel erforderlichen Drehmoments  $\bar{\mu}$  gegen  $h$  zu ermitteln ist;  $\bar{\mu}$  zeigt, am Hebel H gemessen, einen deutlichen Anstieg, sobald der Stopfen die Oberfläche von M berührt (Fig. 3).

Die mechanische Präzision der Einstellvorrichtung gestattet, Änderungen von  $\delta$  um 0,005 mm noch sicher zu reproduzieren. Individuelle Abweichungen von der idealen Zylinderform, z. B.

ungenügende Planparallelität der Basisflächen, können allerdings zur Folge haben, dass sich das wahre Kammervolumen  $V$  vom theoretischen Wert  $A\delta$  um die Differenz

$$V_0 = V - A\delta \tag{6}$$

unterscheidet und gegebenenfalls einer coulometrischen Nacheichung unter Zuhilfenahme geeigneter Testsysteme ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) bedarf. Im vorliegenden Fall ist  $V_0$  konstant (Fig. 3) und wird als Restvolumen bei  $\delta = 0$  aufgefasst.

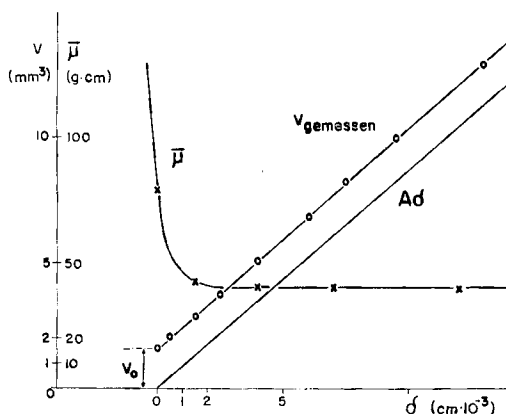


Fig. 3. Coulometrische Eichung des Kammervolumens

Elektrodenfläche:  $A = 0,785 \text{ cm}^2$ . ——— theoretisches Volumen bei gegebener Kammerhöhe; —○— coulometrisch gemessene Volumina; —×— Drehmoment  $\vec{\mu}$  am Hebel H (vgl. Fig. 2)

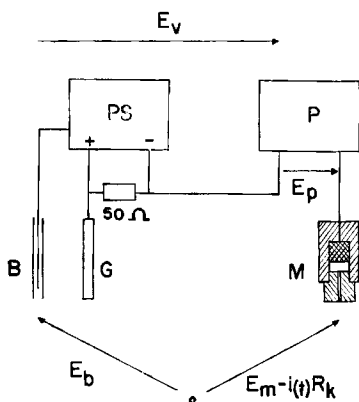


Fig. 4. Potentiostatische Schaltung

→ Zählrichtung der Potentiale  
 $E_z$

Die Aufnahme der Polarogramme erfolgt nach einem Kompensationsverfahren (Schaltung vgl. Fig. 4), bei welchem ein Potentiostat PS (Schaltung nach GREENOUGH, WILLIAMS & TAYLOR [8]) den Bezugsausgang des Polarographen P (RADIOMETER PO4) unabhängig vom Spannungsdrift der arbeitenden Gegenelektrode auf konstantem Potential  $E_0$  gegenüber der unbelasteten Referenzelektrode B hält<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Ein ähnliches Schaltungsprinzip wurde von ARTHUR & VANDERKRAM vorgeschlagen [9].

Wenn  $E_p$  und das Bezugsелектроденpotential  $E_b$  bekannt sind, berechnet sich das Potential der Messelektrode gegenüber dem Nullpunkt der gewählten Spannungsskala<sup>3)</sup> nach

$$E_m = E_v + E_b + E_p + i_{(t)} R_k \quad (7)$$

aus der Nennspannung  $E_p$  des Polarographen. Der Korrekturterm  $i_{(t)} R_k$  berücksichtigt den OHM-schen Spannungsabfall im Kammerkanal K (Fig. 2); die gemessenen Widerstandswerte  $R_k$  liegen bei Leitsalzkonzentrationen um 0,5 M zwischen 1000 und 2000 Ohm.

$E_p$  ist auf Grund der konstanten Potentialvorschubrate der Spannungsquelle eine lineare Funktion der Zeit:

$$|dE_p/dt| = v = \text{const.} \quad (8)$$

Die registrierten Kurven sind demnach sowohl als Strom-Spannungs- wie auch als Strom-Zeit-Beziehungen zu interpretieren, je nachdem, ob die Abszisse in Spannungs- oder Zeit-Einheiten kalibriert wird.

3.2. *Bearbeitung der Messelektrode.* Zwecks Erneuerung der Oberfläche des Elektrodenmetalls M wird das Verschlußstück  $I_3$  vor jedem Versuch aus dem Führungsring  $I_2$  entfernt und auf einer Spezialdrehbank stirnseitig plangedreht (780 Umdr./min, Schnittwinkel  $12^\circ$ , Schnitttiefe 0,02–0,03 mm, automatischer Planzug 17 mm/min, Spitze des Drehstahls leicht abgerundet). Die Araldit- und Polyvinylchlorid-Drehspäne sollen die frische Schnittfläche am Metall nicht berühren und werden im Stickstoffstrom sorgfältig abgesaugt. Anschliessend bleibt die Elektrode 10 min lang im Kontakt mit der Versuchslösung und wird vor dem Einschrauben in  $I_2$  auf das Startpotential des Spannungsdurchlaufs gebracht.

3.3. *Lösungen.* Leitelektrolyt: KCl 0,5 M. – Depolarisator-Stammlösung:  $\text{PbCl}_2$ ,  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  M, Gehalt durch Hochfrequenztitration mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  m/120 bestimmt. – Die Lösungen sind mit analysenreinen Substanzen und bidestilliertem Wasser angesetzt und, falls nichts anderes vermerkt, auf pH 4 bis 4,5 angesäuert.

**4. Ergebnisse und Diskussion.** – Bei der Abscheidung von Blei auf Silberelektroden ist das für Kammerpolarogramme charakteristische Strommaximum (vgl. [4]) im kathodischen Durchlauf (Fig. 5a) zu einem Doppelpik deformiert. Die positivere der beiden Spitzen liegt im selben Potentialintervall (– 0,45 bis – 0,55 V/SCE) wie die analoge Vorstufe der Gleichspannungspolarographie im einseitig-unendlichen Diffusionsraum [1] und wird dem Aufbau der ungesättigten Bedeckung  $y <_{s,y}$  zugeschrieben, während der nachfolgende Hauptpik einer Reduktion zum Metall der Aktivität Eins entspricht. Beim Umkehren des Spannungsvorschubs resultieren zwei Ablösemaxima ähnlicher Höhe und Potentiallage (Fig. 5b).

Diese Deutung des Kurvenverlaufs durch ein Bedeckungsmodell nach (1) wird durch folgende experimentelle Befunde gestützt:

1) Das Flächenverhältnis beider Pike als Mass ihres relativen Strombedarfs hängt von der im Kammerraum zur Verfügung stehenden Bleimenge  $N_{\text{Pb}}$  ab und verschiebt sich mit abnehmender Anfangskonzentration und Kammerhöhe zugunsten der Vorstufe, da ein konstanter Anteil  $_{s,y} z F A$  des Gesamtstromintegrals  $q$  zur Sättigung der Elektrode im Vorpik in Anspruch genommen wird (Tabelle). Ein Hauptpik tritt nur dann auf, wenn  $N_{\text{Pb}}$  den für die Vollbedeckung erforderlichen Mindestwert übersteigt, andernfalls erschöpft sich der Depolarisatorinhalt der Kammer vor dem Erreichen der Sättigungsschwelle und die Ausbildung der Hauptstufe unterbleibt (Fig. 6).

2) Kathodische Vorbelastung der Messelektrode im Potentialgebiet der Vorstufe unmittelbar vor dem Einsetzen in die Kammer hat eine Erhöhung des Stromintegrals der Hauptstufe zur Folge. Die gegenüber Vergleichsaufnahmen an einer nach 3.2 behandelten Elektrode gemessene Flächenzunahme (Fig. 7a und 7b) ist dem

<sup>3)</sup> Alle Potentialangaben beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode.

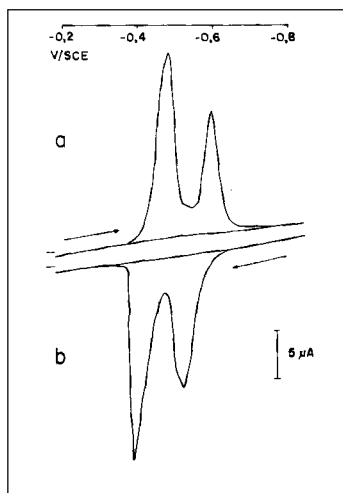


Fig. 5. Stromspannungskurve der Depolarisatorabscheidung bzw. -auflösung im System Pb/Ag

a) Potentialvorschub in kathodischer Richtung;  
 b) Potentialvorschub in anodischer Richtung.  
 Depolarisator:  $2,61 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{PbCl}_2$ ; Leitsalz: 0,5 M KCl;  
 Elektrodenfläche:  $A = 0,785$  cm<sup>2</sup>; Kammerhöhe:  $\delta = 0,01$  cm; Durchlaufgeschw.:  $v = 0,2$  V pro min; Zellwiderstand:  $R_k = 1100$  Ohm. Bei den angegebenen Potentialen wurde die OHM'sche Spannungskorrektur nicht berücksichtigt.

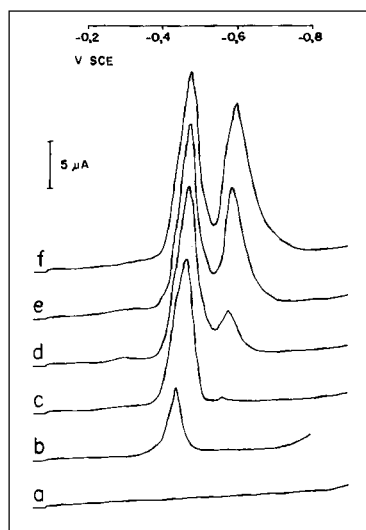


Fig. 6. Stromspannungskurven der Abscheidung von Pb an Ag in Abhängigkeit von der Kammerhöhe (Potentialvorschub in kathodischer Richtung)

a) Grundstrom; b) 0 cm; c) 0,004 cm; d) 0,008 cm;  
 e) 0,012 cm; f) 0,016 cm.

Bei Kurve b entspricht das Kammervolumen dem Restvolumen  $V_0$  (vgl. (6)).

Depolarisator:  $2,43 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{PbCl}_2$ ; Leitsalz: 0,5 M KCl;  
 Elektrodenfläche:  $A = 0,785$  cm<sup>2</sup>; Durchlaufgeschw.:  
 $v = 0,2$  V pro min; Zellwiderstand:  $R_k = 1430$  bis  
 1630 Ohm.

Integral über den beim Einstellen des Startpotentials beobachteten anodischen Strom (Fig. 7c) äquivalent. Offenbar gelangt durch die Vorpolarisation eine zusätzliche Depolarisatormenge in den Kammerraum, was nur durch die Annahme einer nach (1) beim betreffenden Polarisationspotential existenzfähigen ungesättigten Bleischicht auf der Silberoberfläche erklärt werden kann.

Die Aufspaltung in Vor- und Hauptpik ist im untersuchten Aciditätsgebiet (pH 1 bis 5) nicht an eine bestimmte Zusammensetzung des Grundelektrolyten gebunden, sondern wurde ausser in KCl- u. a. auch in  $\text{KClO}_3$ -,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ -,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ - und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen nachgewiesen. Wie die coulometrische Auswertung der Polarogramme ergibt, ist das Leit-Anion dabei zumindest im Falle des Chlorids imstande, als elektroaktive Spezies am Ladungsaustausch teilzunehmen und damit die schein-

## Anteil der Vorstufe am Gesamtstromintegral

Versuchsbedingungen: Depolarisator:  $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}^{2+}$ ; Leitsalzkonz.:  $0,5 \text{ M KCl}$ ; Silberoberfläche:  $A = 0,785 \text{ cm}^2$ ; Durchlaufgeschw.:  $v = 0,2 \text{ V pro min}$ ; Kammerhöhe:  $0 \ll \delta \ll 0,018 \text{ cm}$

Gesamtstromintegral von Vor- und Hauptpik ( $\text{mA} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Stromintegral des Vorpik ( $\text{mA} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	%-Anteil des Vorpik
1,158	0,531	45,7
1,067	0,523	49,2
0,955	0,520	54,5
0,834	0,510	61,2
0,739	0,500	67,7
0,612	0,491	80,3
0,510	0,484	95,0
0,377	0,377	100
0,232	0,232	100
0,127	0,127	100

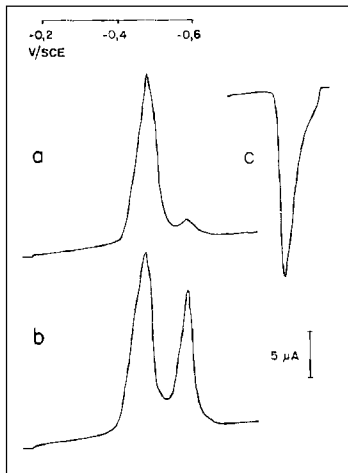


Fig. 7. Einfluss der kathodischen Vorpolarisation im Vorpik auf das Stromintegral der Abscheidung von Pb auf Ag

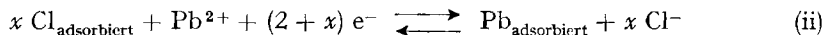
a) Vergleichspolarogramm mit einer nach 3.2 behandelten Messelektrode; b) Polarogramm nach Vorpolarisation der Messelektrode bei  $-0,48 \text{ V/SCE}$  vor dem Einschrauben in die Kammer; c) Anodischer Ablösestrom beim Einstellen des Startpotentials  $-0,48 \text{ V/SCE}$  nach Einschrauben der vorpolarisierten Messelektrode in die Kammer.

Depolarisator:  $2,61 \cdot 10^{-4} \text{ M PbCl}_2$ ; Leitsalz:  $0,5 \text{ M KCl}$ ; Elektrodenfläche:  $A = 0,785 \text{ cm}^2$ ; Kammerhöhe:  $\delta = 0,0025 \text{ cm}$ ; Durchlaufgeschw.:  $v = 0,2 \text{ V pro min}$ .

bare Stromausbeute der Bleireduktion vor allem in der Vorstufenregion zu erhöhen. Trägt man das Gesamtstromintegral  $q$  gegen die Kammerhöhe  $\delta$  auf (Fig. 8), so liegt die nach (9) aus dem Differentialquotienten  $\partial q / \partial \delta$  errechnete Ladungszahl  $z$  in

$$z = z F m V = z F m (V_0 + A\delta) \quad (\text{vgl. (6)}) \quad (9)$$

Gegenwart von Chlorid wesentlich über dem für den Vorgang (i) erwarteten Wert von  $z = 2$ , solange die Bedeckung den Sättigungszustand  $y/x, y = 1$  noch nicht erreicht hat (Fig. 9). Da die Silberelektrode im Gleichgewicht mit chloridhaltigen Medien auch unterhalb des Ruhepotentials der Halbkette  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$  ( $E < E_{\text{AgCl}}$ ) submonomolekulare Chlor- bzw. Silberchlorid-Sorptionsschichten trägt [10], lässt sich der zusätzliche Stromfluss auf einen reduktiven Abbau der Anfangshalogenbedeckung unter dem Einfluss der Depolarisatorabscheidung bzw. auf partiellen Austausch gegen ein Blei-Adsorbat nach (ii) zurückführen; die totale, zwischen Startpotential ( $-0,1 \text{ V/SCE}$ )



und Hauptpik umgesetzte Halogenmenge ist eine Funktion der Chloridkonzentration im Elektrolyten und beträgt in 0,5 M KCl rund ein Drittel der von VESELOVSKY [10] angegebenen Chlorsorptionskapazität ( $0,9 \cdot 10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>) einer blanken Ag-Oberfläche.

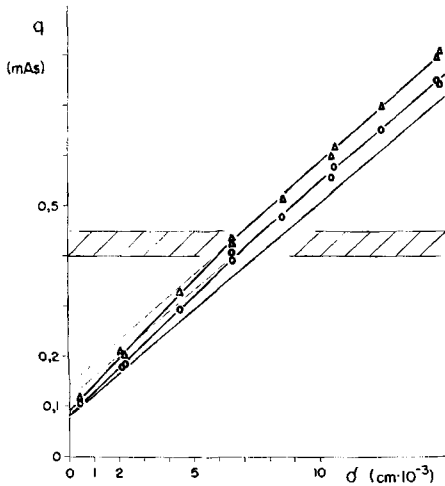


Fig. 8. Vergleich der gemessenen Gesamtstromintegrale  $q$  mit dem theoretischen Wert bei der Abscheidung bzw. Auflösung von Pb aus  $2,51 \cdot 10^{-4}$  M  $PbCl_2$  in 0,5 M KCl

—○— kathodische Messwerte von  $q$ ; —△— anodische Messwerte von  $q$ ; — theoretische Werte von  $q$ ;  $////$  Sättigungsgebiet, beginnende Ausbildung der Hauptstufe.

Der positive Ordinatenabschnitt ist durch das Kammerrestvolumen  $V_0$  (vgl. (6), bzw. (9)) bedingt.

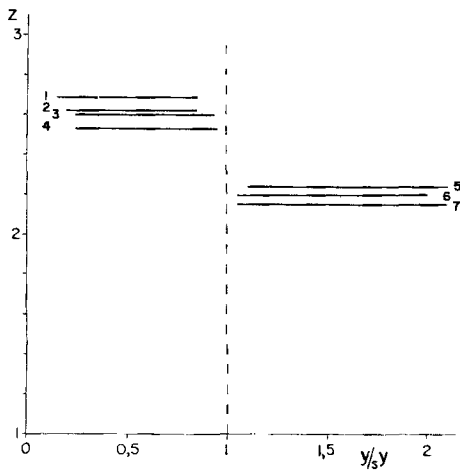


Fig. 9. Effektive Ladungsaufnahme pro Gramm-atom Pb als Funktion des Bedeckungsgrades  $y|_s y$  in 0,5 M KCl

1)  $7,15 \cdot 10^{-5}$  M  $Pb^{2+}$ ; 2)  $1,53 \cdot 10^{-4}$  M  $Pb^{2+}$ ; 3)  $2,61 \cdot 10^{-4}$  M  $Pb^{2+}$ ; 4)  $2,54 \cdot 10^{-4}$  M  $Pb^{2+}$ ; 5)  $5,12 \cdot 10^{-4}$  M  $Pb^{2+}$ ; 6)  $4,42 \cdot 10^{-4}$  M  $Pb^{2+}$ ; 7)  $2,61 \cdot 10^{-4}$  M  $Pb^{2+}$ .  
--- Sättigungsschwelle.

Der Sättigungswert  $y_s y$  wurde aus Aktivitätsmessungen nach Fig. 10 errechnet.

Zur Ermittlung der thermodynamischen Aktivität  $a_{Pb}$  des Bleiniederschlags in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad wird der Stromspannungskurve eine Funktion (10) zugeordnet, die sich aus dem Elektrodenpotential  $E$  und der jeweiligen Elektro-

$$a^* = {}_o c_{Pb} \exp \frac{2F}{R} ({}_o E_{Pb} - E) \tag{10}$$

denkonzentration des Blei-Ions  ${}_o c_{Pb}$  berechnet.  ${}_o c_{Pb}$  ist über eine Faltungsintegration des gemessenen Stroms  $i_{(t)}$  nach Gleichung (2) zugänglich. Soweit der lösungsseitige Depolarisatortransport die Gesamtgeschwindigkeit des Vorgangs (i)



bestimmt, ist  $a^*$  mit  $a_{\text{Pb}}$  identisch, da  $E$  dann den durch die NERNST'sche Gleichung vorgeschriebenen reversiblen Wert

$$E_{\text{rev}} = {}_oE_{\text{Pb}} + \frac{RT}{2F} \ln {}_o c_{\text{Pb}}/a_{\text{Pb}} \quad (11)$$

annimmt:

$$a^* = a_{\text{Pb}} \quad \text{für } E = E_{\text{rev}}. \quad (12)$$

Wenn irreversible, d. h. durch Hemmungen des ad-Atomtransports und des Ladungsdurchtritts verursachte Überspannungsanteile die Einstellung des Gleichgewichtspotentials (11) verhindern, definiert Gl. (10) eine Scheinaktivität, die je nach Stromrichtung positiv oder negativ vom wahren Wert  $a_{\text{Pb}}$  abweicht. Bei gegebenen  ${}_o c_{\text{Pb}}$  und  $a_{\text{Pb}}$  gelten wegen

$$E \ll E_{\text{rev}} (a_{\text{Pb}}, {}_o c_{\text{Pb}}) \quad \text{für } i \gg 0 \text{ (kathodischer Ast)} \quad (13.1)$$

und

$$E \gg E_{\text{rev}} (a_{\text{Pb}}, {}_o c_{\text{Pb}}) \quad \text{für } i \ll 0 \text{ (anodischer Ast)} \quad (13.2)$$

die Ungleichungen

$$a^* \gg a_{\text{Pb}} \quad \text{für } i \gg 0, \quad E \neq E_{\text{rev}} \quad (14.1)$$

und

$$a^* \ll a_{\text{Pb}} \quad \text{für } i \ll 0, \quad E \neq E_{\text{rev}}, \quad (14.2)$$

die unter Berücksichtigung des eindeutigen Zusammenhangs zwischen  $a_{\text{Pb}}$  und der Bedeckung  $y$  (vgl. (1)) ein Intervall

$$a_{\text{cath}(y)}^* \gg a_{\text{Pb}(y)} \gg a_{\text{an}(y)}^* \quad (14.3)$$

abgrenzen, innerhalb dessen der einem bestimmten Wert von  $y$  zugehörige Aktivitätswert liegt.  $a_{\text{cath}(y)}^*$  und  $a_{\text{an}(y)}^*$  bezeichnen die beim gleichen Bedeckungsgrad gemessenen  $a^*$  im kathodischen (Vorwärts-) bzw. anodischen (Rückwärts-) Durchlauf desselben Polarogramms.

Für eine Abschätzung von  $a_{\text{Pb}}$  nach Gleichung (14.3) eignen sich in erster Linie Stromspannungs- bzw. Stromzeit-Kurven, die mit möglichst geringer Kammerhöhe  $\delta$  und Potentialvorschubrate  $v$  (vgl. (8)) aufgenommen wurden. Einmal erleichtert sich dadurch die numerische Berechnung des Integralausdrucks in (2) insofern, als für grosse Argumente  $Dt \delta^{-2}$  die Theta-Funktion gegen Eins geht und die Faltung  $i * \vartheta_3$  demnach innerhalb eines weiten Bereichs der Versuchszeit  $0 \leq t \leq t_k$  einer Quadratur der  $i$ - $t$ -Kurve entspricht:

$$\int_{t_k}^t i_{(t-u)} \vartheta_3(Du \delta^{-2}) du \approx [i * 1]_{(t_k)} = \int_0^{t_k} i dt \quad (15)$$

Zum anderen nimmt die Stromdichte und damit auch die irreversible Überspannung mit sinkendem Quotienten (8) monoton ab, so dass die Differenz zwischen  $a^*$  und dem gesuchten  $a_{\text{Pb}}$  im Grenzfall  $v \rightarrow 0$  verschwindet.

In Fig. 10 sind die durch Auswertung einer in 0,5 M KCl-Leitlösung aufgenommenen Stromspannungskurve erhaltenen Scheinaktivitäten als Funktion der Bleibedeckung dargestellt. Die zur Berechnung der Konzentrationsgrösse  ${}_o c_{\text{Pb}}$  benutzten Stromdaten wurden dabei bezüglich des oben erwähnten Ladungsüberschusseffektes korrigiert<sup>4)</sup>, während unter dem als Abszisse aufgetragenen Produkt  $z F y$  das gemessene, unkorrigierte Stromdichteintegral zu verstehen ist.

<sup>4)</sup> Gl. (2) bezieht sich nur auf den Diffusionsstrom des Depolarisator-Kations.

Der Wert des Formalpotentials  ${}_0E_{Pb}$  ergibt sich nach (16) aus Ruhepotential-

$${}_0E_{Pb} = {}_rE - \frac{RT}{2F} \ln m \quad (\text{für } i = 0) \quad (16)$$

messungen ( ${}_rE$ ) an kathodisch verbleiten Elektroden ( $a_{Pb} = 1$ ) im gleichen Elektrolyten.

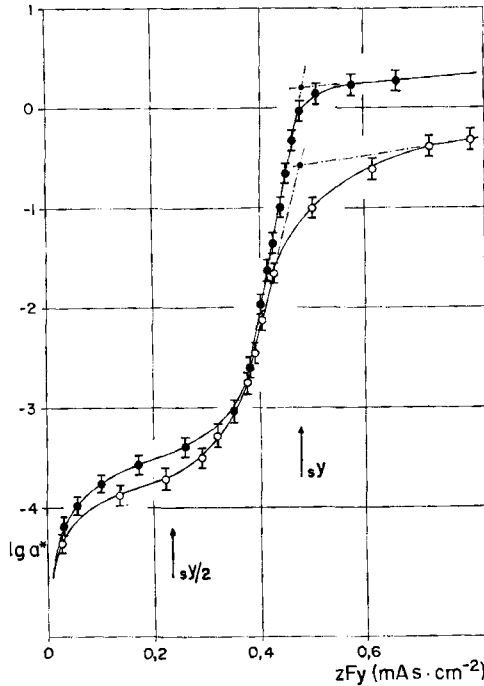


Fig. 10. Scheinaktivitäten  $a_{cath}^*$  und  $a_{an}^*$  des Bleiniederschlags auf einer Ag-Elektrode

—●—  $a_{cath}^*$ ; —○—  $a_{an}^*$ ; ⊥ Messfehlerspanne.

Depolarisator:  $3,71 \cdot 10^{-4} M PbCl_2$ ; Leitsalz:  $0,5 M KCl$ ; Elektrodenfläche:  $A = 0,785 cm^2$ ; Kammerhöhe:  $\delta = 0,01 cm$ ; Durchlaufgeschw.:  $v = 0,1 V$  pro min; Zellwiderstand:  $R_k = 1300 Ohm$ .

Im Bereich der ungesättigten Bleiabscheidung ( $\log a_{Pb} \ll 0$ ) ist der Einfluss irreversibler Reaktionsschritte so gering, dass sich  $a_{cath}^*$  und  $a_{an}^*$  nur um maximal 0,2 logarithmische Einheiten unterscheiden und der Ladungsaustausch (i) als polarographisch reversibel gelten kann, zumal die Differenz  $|\log a_{cath(y)}^* - \log a_{an(y)}^*|$  etwa mit der Fehlerbreite der Spannungsmessung ( $\pm 3 mV$ ) übereinstimmt (eine logarithmische Einheit der Aktivität  $\hat{=} 29,5 mV$  bei zweiwertiger Bruttoreaktion und  $25^\circ C$ ). Der Abstand beider Kurvenzüge vergrößert sich in der Umgebung von  $\log a^* \approx 0$  bis auf etwa eine logarithmische Einheit, woraus auf eine Zunahme der Abscheidungshemmungen nach Überschreiten der Sättigungsbedeckung ( $a_{Pb} = 1$ ) geschlossen wird. Das Entladungsgleichgewicht der Blei-Ionen stellt sich demnach an der Fremdunderlage (Ag) rascher ein als an einer thermodynamisch mit Blei identischen Oberfläche; da Oberflächendiffusion und Gittereinbau am reinen Blei nach Impedanzmessungen von LORENZ [11] praktisch ungehemmt ablaufen, dürfte

die Ursache der beobachteten Irreversibilität im Durchtrittsschritt (iii) zu suchen sein.



Die Adsorptionsisotherme, die dem  $y/\log a^*$ -Diagramm der Fig. 10 zugrunde liegt, überstreicht im untersuchten Bedeckungsintervall vier Zehnerpotenzen der Aktivität und ist durch deutliche Sigmoidform mit einem Plateau  $-4 < \log a^* < -3$  zwischen den Abszissen  $z F y = 0,08 \text{ mA} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$  und  $z F y = 0,35 \text{ mA} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$  gekennzeichnet. Eine derartige Kurvengestalt entspricht dem von BYRNE & ROGERS [3] diskutierten Bedeckungsmodell mit energetisch homogener Unterlage, nach welchem das chemische Potential des Metalladsorbats  $\mu_{\text{Me}}$  in einen konstanten Sorptions-term  $\mu_{\text{Me}}^*$  und einen Konfigurationsentropie-Beitrag zerlegt wird:

$$\mu_{\text{Me}} = {}_o\mu_{\text{Me}} + R T \ln a_{\text{Pb}} = \mu_{\text{Me}}^* + R T \ln \frac{y}{{}_s y - y} \quad (17)$$

Gl. (17) beschreibt als Isotherme vom LANGMUIR'schen Typ eine Sigmoide

$$[\log a_{\text{Pb}}]_{(y)} = \frac{\mu_{\text{Me}}^* - {}_o\mu_{\text{Me}}}{2,303 R T} + \log \frac{y}{{}_s y - y} \quad (18)$$

mit dem Wendepunkt

$${}_w y = {}_s y / 2, \quad (18.1)$$

deren additive Konstante die Freie Enthalpieänderung

$$\Delta G_{1/2} = \mu_{\text{Me}}^* - {}_o\mu_{\text{Me}} \quad (19)$$

der Metalladsorption an eine halbbedeckte Unterlage (iv) misst.



Fig. 10 erfüllt die Bedingung (18.1) mit hinreichender Genauigkeit, wenn  ${}_s y$  als Schnittpunkt der Ordinate  $\log a^* = 0$  mit den extrapolierten Steilanstiegen der Kurven  $\log a_{\text{cath}}^*$  und  $\log a_{\text{an}}^*$  ermittelt wird ( $z F {}_s y = 0,50 \pm 0,05 \text{ mA} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$  aus 6 Messungen).

Beim Auftragen mehrerer Serien von aus verschiedenen Versuchsreihen stammenden Mittelwerten (20) gegen den Logarithmus  $\log y/({}_s y - y)$  resultieren im Be-

$$\log a_{\text{Pb}} \approx 1/2 (\log a_{\text{an}}^* + \log a_{\text{cath}}^*) \quad (\text{vgl. 14.3}) \quad (20)$$

reich kleiner und mittlerer Bedeckungen ( $y < 0,75 {}_s y$ ) in guter Näherung Geraden mit den Ordinatenabschnitten

$$-4,70 > \Delta G_{1/2} > -4,85 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

(vgl. Fig. 11). Hinweise auf eine Bedeckungsabhängigkeit von  $\mu_{\text{Me}}^*$  bzw.  $\Delta G_{1/2}$ , d. h. eine energetische Inhomogenität der Silberoberfläche gegenüber dem Bleinieder-schlag, ergeben sich daraus, dass die Steigung  $d \log a / d \log y/({}_s y - y)$  nicht den theoretischen Wert Eins erreicht; doch ist diese Diskrepanz möglicherweise durch die Vernachlässigung des Ladungsüberschusseffektes bei der Auswertung von  $y$  bedingt. Ob die (schlecht reproduzierbare) Steigungsänderung in der Nähe der Vollbedeckung ( $y > 0,75 {}_s y$ ;  $\log y/({}_s y - y) > 0,4$ ) ein zweites, diskretes Potentialniveau der Bleischichtbildung anzeigt oder ob sie lediglich durch die Unsicherheit der Flächenmessung im Sattel zwischen Vor- und Hauptpik hervorgerufen wird, lässt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht entscheiden.

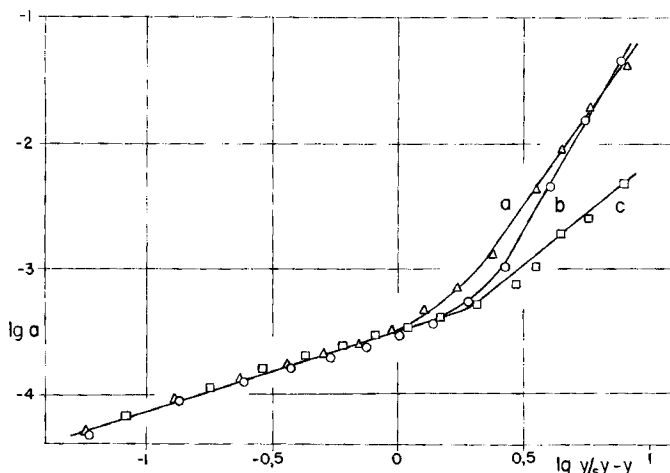


Fig. 11. Darstellung des Mittelwertes  $\log a_{\text{Pb}} \approx \frac{1}{2} (\log a_{\text{an}}^* + \log a_{\text{cath}}^*)$  (vgl. (20)) als Funktion von  $\log y/sy - y$  (3 Messreihen)  
 Depolarisator:  $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ M PbCl}_2$ ; Leitsalz:  $0,5 \text{ M KCl}$ ; Elektrodenfläche:  $A = 0,785 \text{ cm}^2$ ; Kammerhöhe:  $\delta = 0,01 \text{ cm}$ ; Zellwiderstand:  $R_k = 1250 \text{ Ohm}$ .

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG durchgeführt. – Wir danken Herrn Prof. Dr. K. HUBER für wertvolle Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft. – Die Kammereinheit wurde in der mechanischen Werkstatt des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Bern hergestellt. Unser besonderer Dank gilt den Herren K. HÄNNI und W. RUTISHAUSER für ihre unentbehrliche Mitwirkung bei der Konstruktion.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Abscheidung von Blei auf Silberelektroden aus wässriger Lösung wird mittels Gleichspannungspolarographie unter Verwendung einer Messelektrode vom Kammer-typ untersucht. Die Ausbildung der ungesättigten (submonomolekularen) Bedeckung erfolgt bei hinreichend geringer Potentialvorschubrate polarographisch reversibel, wobei sich die Bleiaktivität als Bedeckungsisotherme vom LANGMUIR'schen Typ darstellen lässt. Die Strombilanz des Elektrodenvorgangs wird durch coulometrische Auswertung der Polarogramme geprüft.

Institut für Anorganische,  
 Analytische und Physikalische Chemie  
 der Universität Bern

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHMIDT, P. MOSER & W. RIESEN, *Helv.* **46**, 2285 (1963).
- [2] L. B. ROGERS & A. F. STEHNEY, *J. electrochem. Soc.* **95**, 25 (1949).
- [3] J. T. BYRNE & L. B. ROGERS, *J. electrochem. Soc.* **98**, 457 (1951).
- [4] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Chimia* **16**, 165 (1962).
- [5] G. DOETSCH, *Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation*, Springer-Verlag, Berlin 1937, S. 361.
- [6] G. DOETSCH, *Tabellen zur Laplace-Transformation*, Springer-Verlag, Berlin 1947, S. 183.
- [7] E. JAHNKE & F. EMDE, *Funktionentafeln*, Dover Publ., New York 1945, S. 45.
- [8] M. L. GREENOUGH, W. E. WILLIAMS & J. K. TAYLOR, zitiert nach J. J. LINGANE, *Electro-analytical Chemistry*, Interscience Publ., New York 1953, S. 243.
- [9] P. ARTHUR & L. H. VANDERKRAM, *Analyt. Chemistry* **33**, 765 (1961).
- [10] V. J. VESELOVSKY, *Acta physicochim. URSS* **11**, 815 (1939).
- [11] W. LORENZ, *Z. physikal. Chem.* **79**, 377 (1959).