

**173. Polarographie an Festelektroden III.  
Gleichspannungspolarographie von Thallium an einer  
Silberelektrode vom Kammertyp**

von **E. Schmidt** und **H. R. Gygax**

(30. VII. 65)

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Blei auf Silberelektroden lassen sich anhand des Verlaufs gleichspannungspolarographischer Stromspannungskurven [1] [2] Zustände gesättigter und ungesättigter Bedeckung der Elektrodenoberfläche unterscheiden, je nachdem, ob die pro Flächeneinheit niedergeschlagene Menge  $y$  des Depolarisatormetalls einen kritischen Wert  ${}_s y$  in der Grössenordnung einer Monoschicht überschreitet oder nicht. Im Gebiet  $y \gg {}_s y$  verhält sich die Elektrode potentialmässig wie eine metallische Reinphase ( $a_{\text{Me}} = 1$ , Me = Pb), während der Bereich  $0 \ll y < {}_s y$  durch bedeckungsabhängige Aktivität  $a_{\text{Me}} < 1$  gekennzeichnet ist, die in einem breiten  $y$ -Intervall durch eine sigmoidförmige Isotherme

$$\lg a_{\text{Me}} = P + Q \lg \frac{y}{{}_s y - y} \quad (1)$$

dargestellt werden kann [2]. Die Konstante  $P$  enthält die Freie Enthalpiedifferenz  $\Delta G_{1/2}$  zwischen kompaktem Depolarisatormetall und dem Adsorbat auf der halbbedeckten Unterlage ( $y = 1/2 {}_s y$ ).

Eine analoge submonoatomare Deckschicht mit ähnlicher Aktivitätsisotherme wurde inzwischen auch bei der Reduktion von Thallium an Silberunterlagen nachgewiesen. Die Aufnahme der entsprechenden Stromspannungskurven erfolgte mit Hilfe eines potentiostatisierten Gleichspannungspolarographen unter Verwendung einer Ag-Messelektrode vom Kammertyp; als Leitelektrolyt diente KCl 0,5 M.

Arbeitsweise und Aufbau der Kammerzelle und der Meßschaltung sowie Details der Elektrodenvorbehandlung sind in einer vorangegangenen Mitteilung [2] ausführlich beschrieben worden. Das Potential der Messelektrode gegenüber einer unbelasteten Referenzelektrode (gesättigte Kalomelektrode) ist eine lineare Funktion der Zeit (Vorschubrate  $|v| = 0,1 \text{ V min}^{-1}$ ), so dass die erhaltenen Polarogramme je nach der Kalibrierung der Abscisse in Spannungs- oder Zeiteinheiten eine Interpretation als Stromspannungs- oder Stromzeit-Zusammenhänge erlauben<sup>1)</sup>.

Aus der als Zeitfunktion gemessenen Momentanstromstärke  $i_{(t)}$  errechnen sich die Momentankonzentration  ${}_0 c$  des Depolarisator-Ions an der Phasengrenze Ag/Elektrolyt sowie der Depolarisatorinhalt  $Vm$  des Kammerraums bei Versuchsbeginn nach

$${}_0 c = m - \frac{i_{(t)}}{z F A} * \vartheta_3(0, tD \delta^{-2}) \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Bei Anwendung des Benennungssystems für elektroanalytische Methoden von DELAHAY, CHARLOT & LAITINEN [3] ist das Verfahren als Chronoamperometric mit linear ansteigender Spannung zu bezeichnen.

bzw.

$$Vm = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t i_{(t)} z^{-1} F^{-1} dt, \quad (3)$$

wenn  ${}_0c \rightarrow 0$  für  $t \rightarrow \infty$  (vgl. [2]).

Größen:

- $m$ : Anfangskonzentration des Depolarisator-Ions
- $D$ : Diffusionskoeffizient des Depolarisator-Ions
- $z$ : Zahl der ausgetauschten Ladungen pro Formelumsatz
- $A$ : Elektrodenfläche
- $\delta$ : Höhe der Elektrodenkammer
- $V$ : Volumen der Elektrodenkammer

Reduzierende Ströme werden positiv gezählt.

Leitsalzlösung (KCl 0,5 M) und Depolarisator-Stammlösung (TlCl  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  M; Gehaltsbestimmung hochfrequenz-konduktometrisch durch Fällung mit Natriumtetraphenylbor [4]) wurden mit analysenreinen Substanzen und bidestilliertem Wasser angesetzt.

Die Kammerpolarogramme des Depolarisatorsystems Tl<sup>+</sup>/Tl am Silber zeigen im anodisch-kathodischen (Abscheide-) wie auch im kathodisch-anodischen (Ablöse-) Durchlauf drei scharfe Strommaxima. Der in Fig. 1 mit II bezeichnete Pik ist auf Grund seiner Potentiallage beim Ruhepotential  ${}_rE$  einer reinen Thalliumelektrode (Gl. 4) als Hauptpik zu identifizieren, in dessen Bereich die Messelektrode eine gesät-

$${}_rE = {}_0E_{Tl} + \frac{RT}{F} \ln m. \quad (4)$$

tigte Thalliumdeckschicht ( $a_{Tl} = 1$ ) trägt. Die beiden positiveren Maxima (Vorstufen Ia und Ib) entsprechen dem in zwei diskrete Aktivitätsniveaus unterteilten ungesättigten Bedeckungszustand  $a_{Tl} < 1$ . Qualitativer Kurvenverlauf und Strombilanz sind in verschiedenen Grundelektrolyten (KCl, NaF, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-COONa) identisch, das kathodische bzw. anodische Gesamtstromintegral  $q$  stimmt in den Grenzen der Messfehler mit dem theoretischen Wert nach (3) überein (Fig. 2). Ein Ladungsüberschusseffekt in Gegenwart von Halogeniden tritt im Gegensatz zu Beobachtungen bei der Abscheidung von Blei an Silber nicht in Erscheinung.

Die prozentuale Aufteilung der Stromsumme  $q$  auf Vor- und Hauptstufen ist ähnlich wie beim Blei eine Funktion der in der Elektrodenkammer zur Verfügung stehenden Depolarisatormenge  $N_{Tl}$ , indem im Gebiet beider Vorstufen maximal eine Sättigungsmenge  ${}_s y A$  umgesetzt wird, während der Überschuss  $N_{Tl} - {}_s y A$  auf den Hauptpik entfällt. Wenn  $N_{Tl} < {}_s y A$  ist, unterbleibt die Ausbildung des Hauptpiks. Dem ermittelten Wert von  ${}_s y$  nach zu urteilen, liegt das Tl beim Erreichen des Sättigungszustandes als metallische Monoschicht vor (Tabelle), die sich hauptsächlich (zu ca. 80%) im positiveren Vorstufenpik kathodisch bildet bzw. anodisch wieder auflöst. Die Form des letzteren Piks ist, vom Stromvorzeichen abgesehen, im kathodischen und anodischen Kurvendurchlauf dieselbe, was für die zeitliche Stabilität der Monoschicht spricht und einen merklichen diffusionsbedingten Stoffaustausch mit der Silberunterlage ausschliesst. Dieser müsste die Thalliumaktivität im Metallniederschlag und damit auch die Potentialabhängigkeit des Ablösestroms beeinflussen. Da sich Thallium und Silber im festen Zustand praktisch nicht mischen [5], erscheint ein derartiges Verhalten plausibel.

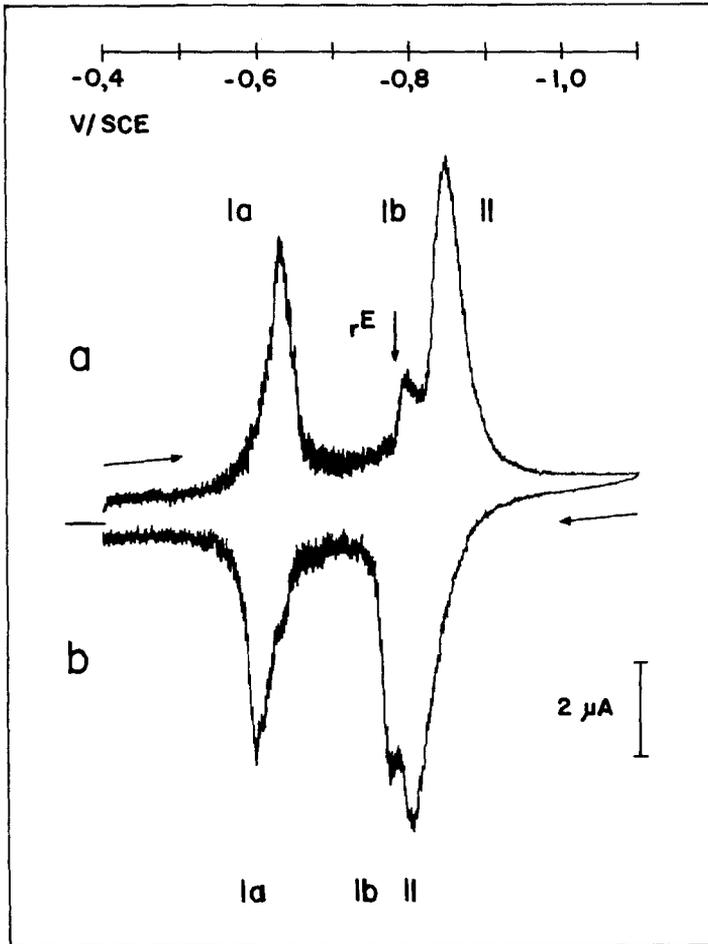


Fig. 1. Stromspannungskurve der Depolarisatorabscheidung bzw. Auflösung im System Tl|Ag  
 a: Potentialvorschub in kathodischer Richtung; b: Potentialvorschub in anodischer Richtung.

Ia, Ib: Tl-Vorstufen; II: Tl-Hauptstufe  
 $rE$ : Ruhepotential einer reinen Tl-Elektrode

Depolarisator	: $5,55 \cdot 10^{-4} \text{ M TlCl}$	Kammerhöhe	: $\delta = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$
Leitsalz	: $0,5 \text{ M KCl}$	Durchlaufgeschw.:	$v = 0,1 \text{ V pro min}$
Elektrodenfläche:	$A = 0,785 \text{ cm}^2$	Zellwiderstand	: $R_k = 1050 \text{ Ohm}$

Bei den angegebenen Potentialen wurde die OHM'sche Spannungskorrektur nicht berücksichtigt.

Die unter Benutzung der Beziehung (2) aus den Stromzeitkurven ermittelten Scheinaktivitäten  $a_{\text{Tl}}^*$  [2]:

$$a_{\text{Tl}}^* = {}_0c_{\text{Tl}} \exp \frac{F}{RT} ({}_0E_{\text{Tl}} - E) = {}_0c_{\text{Tl}} m^{-1} \exp \frac{F}{RT} ({}_rE - E) \quad (\text{vgl. (4)}) \quad (5)$$

differieren in den anodischen und kathodischen Vorstufen bei gleichem Bedeckungsgrad nur um ca. 0,1 logarithmische Einheit und ermöglichen somit die Abschätzung

Vergleich der Sättigungsbedeckungen von Pb und Tl mit 2-dimensional dichtesten Kugelpackungen

	A	B	C
	$s^y$ Mole · cm <sup>-2</sup>	Atome · cm <sup>-2</sup>	2-dimensional dichteste Kugelpackung im Kristall
Pb	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$1,57 \cdot 10^{15}$	$0,95 \cdot 10^{15}$ Atome · cm <sup>-2</sup> △ { 111 } im Pb-Kristall bei 25°
Tl	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$1,87 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{15}$ Atome · cm <sup>-2</sup> △ { 0001 } im α-Tl-Kristall bei 25°

Es beziehen sich die Kolonne C auf die geometrische Oberfläche, die Kolonnen A und B auf die wahre Oberfläche, wobei wahre Oberfläche = geometrische Oberfläche × Rauigkeitsfaktor.

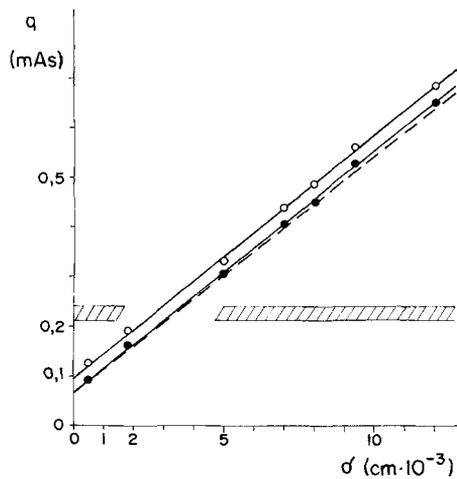


Fig. 2. Vergleich der gemessenen Gesamtstromintegrale  $q$  mit dem theoretischen Wert bei der Abscheidung bzw. Auflösung von Tl aus  $6,12 \cdot 10^{-4} M$  TlCl in  $0,5 M$  KCl

- — kathodische Messwerte von  $q$
- — anodische Messwerte von  $q$
- theoretische Werte von  $q$
- /// Sättigungsgebiet, beginnende Ausbildung der Hauptstufe II

Der positive Ordinatenabschnitt ist durch das Kammerrestvolumen  $V_0$  gemäss  $V = V_0 + A\delta$  bedingt (vgl. [2]).

der Gleichgewichtsaktivität  $a_{Tl}$  als geometrisches Mittel von  $a^*$ -Wertepaaren aus dem anodischen und kathodischen Kurventeil:

$$\lg a_{Tl(y)} \approx \frac{1}{2} (\lg a_{(y)an}^* + \lg a_{(y)cath}^*) \tag{6}$$

Die resultierende logarithmische Aktivitätsisotherme (Fig. 3) besitzt im Bedeckungsbereich des ersten Vorstufenmaximums (Pik Ia) die Gestalt einer Sigmoiden mit der Grenzabszisse  $y \equiv s^y = 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ mMol cm}^{-2}$ , wobei die Streuung um die Gerade

$$\log a_{Tl} = -2,95 + 0,55 \log \frac{y}{s^y - y} \equiv P + Q \log \frac{y}{s^y - y} \tag{7}$$

im Intervall  $0 < y < 0,75 s^y$  bemerkenswert gering bleibt (Fig. 4).

Aus dem Ordinatenabschnitt  $P = -2,95$  ergibt sich nach (8) die Freie Adsorptionenthalpie der Halbbedeckung  $y = 1/2_s y'$  zu

$$\Delta G_{1/2} = -4,0 \text{ kcal Mol}^{-1}.$$

$$\Delta G_{1/2} = 2,303 R T P \quad \text{vgl. [2], Gl. (18)} \quad (8)$$

Der Steigungsfaktor  $Q = 0,55$  beträgt nur etwa die Hälfte des  $Q$ -Werts einer LANGMUIR-Isotherme ( $Q_{\text{Langmuir}} = 1$ ), so dass die thermodynamischen Bedingungen der LANGMUIR-Adsorption, nämlich Unabhängigkeit der Sorptionenthalpie vom Bedeckungsgrad und Verschwinden der Wechselwirkung zwischen den Adsorbatpartikeln, im System Ag/Tl zumindest teilweise verletzt sein müssen.

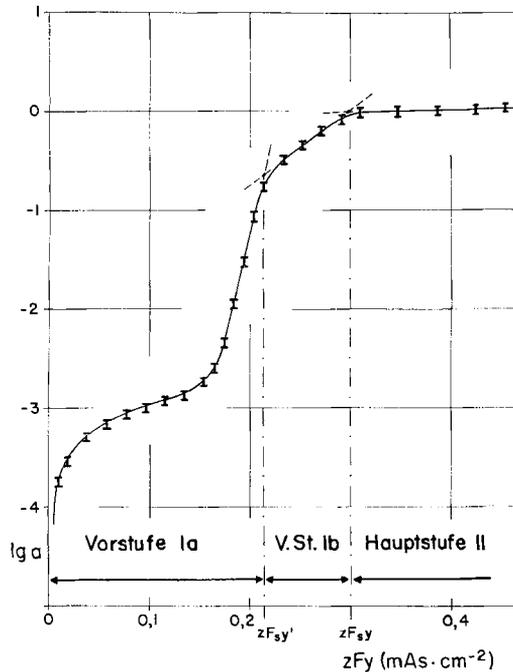


Fig. 3. Aktivitätsisotherme des Thalliumniederschlages auf einer Silberelektrode

$$zF_{s y'} = 0,215 \text{ mAs} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \hat{\Delta}_s y' = 2,23 \cdot 10^{-9} \text{ Mole} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$zF_{s y} = 0,30 \text{ mAs} \cdot \text{cm}^{-2} \quad \hat{\Delta}_s y = 3,11 \cdot 10^{-9} \text{ Mole} \cdot \text{cm}^{-2}$$

#### I Messfehlerspanne

Depolarisator :  $6,12 \cdot 10^{-4} \text{ M TlCl}$

Kammerhöhe :  $\delta = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Leitsalz :  $0,5 \text{ M KCl}$

Durchlaufgeschw.:  $v = 0,1 \text{ V pro min}$

Elektrodenfläche:  $A = 0,785 \text{ cm}^2$

Zellwiderstand :  $R_k = 1000 \text{ Ohm}$

In submonoatomaren Thallium-Aufdampfschichten auf Silber-Einkristallen sind Störungen der homogenen Sorptionsschicht infolge Assoziation zu geordneten Monoschichtinseln auf elektronenoptischem Wege nachgewiesen worden [6], und es ist nicht von der Hand zu weisen, dass ein Zusammenschluss zu Partikelverbänden höheren Ordnungsgrads auch in elektrolytisch erzeugten Thalliumüberzügen und in Gegenwart der Elektrolytphase stattfinden kann. Die Diskrepanz zwischen dem ge-

messenen  $Q$  und dem im Falle einer LANGMUIR-Adsorption erwarteten Wert wäre dann auf die Erniedrigung der Konfigurationsentropie des Adsorbats zurückzuführen.

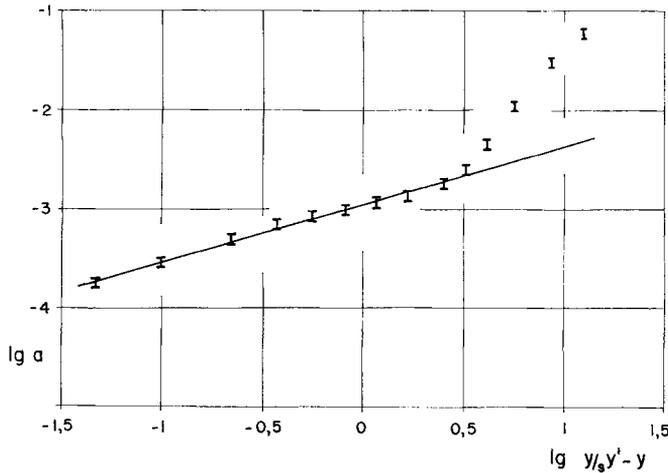


Fig. 4. Darstellung von  $\lg a_{Tl}$  (vgl. Gl. 6) als Funktion von  $\lg y/(y_s y' - y)$

— Gerade  $P+Q \lg y/(y_s y' - y)$

Depolarisator	: $6,12 \cdot 10^{-4} M$ $TlCl$	Kammerhöhe	: $\delta = 8,0 \cdot 10^{-3}$ cm
Leitsalz	: $0,5 M$ $KCl$	Durchlaufgeschw.	: $v = 0,1$ V pro min
Elektrodenfläche:	$A = 0,785$ cm <sup>2</sup>	Zellwiderstand	: $R_k = 1000$ Ohm

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG durchgeführt. – Wir danken Herrn Prof. Dr. K. HUBER für das unseren Versuchen entgegengebrachte Interesse.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Abscheidung von Thallium auf Silberelektroden aus wässriger Lösung wird analog der Abscheidung von Blei auf Silberelektroden gleichspannungspolarographisch mit Hilfe einer Messelektrode vom Kammertyp untersucht. Die Ausbildung der ungesättigten (submonoatomaren) Deckschicht erfolgt bei genügend langsamem Potentialanstieg polarographisch reversibel, wobei sich die Thalliumaktivität als Bedeckungsisotherme vom Sigmoidtyp darstellen lässt. Die Aktivitätsisotherme des Thalliums ist derjenigen des Bleis vergleichbar. Die Strombilanz des Elektrodenvorganges 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] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Helv.* **48**, 1178 (1965).
- [3] P. DELAHAY, G. CHARLOT & H. A. LAITINEN, *J. electroanal. Chemistry* **1**, 425 (1960).
- [4] A. K. MUKHERJI & B. R. SANT, *Analyt. Chemistry* **31**, 608 (1959).
- [5] M. HANSEN & K. ANDERKO, *Constitution of Binary Alloys*, S. 60, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York 1958.
- [6] R. C. NEWMAN, *Philos. Mag.* [8] **2**, 750 (1957).