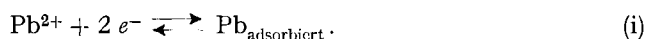


84. Polarographie an Festelektroden IV. Einfluss des Leitelektrolyten auf die submonoatomare Bleibedeckung von Silberelektroden

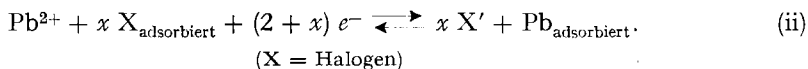
von **E. Schmidt, H. R. Gygax** und **P. Böhlen**

(2. XII. 65)

Anlässlich einer früheren Untersuchung der Abscheidung von Blei auf Silberkathoden unter dünnschichtpolarographischen Bedingungen [1] war festgestellt worden, dass der Ladungsumsatz bei der Bildung einer monoatomaren Bleischicht auf der Oberfläche der Messelektrode in chloridhaltigen Leitelektrolyten grösser ist als der theoretische Strombedarf zur Reduktion des Depolarisator-Kations nach:



Zur Deutung dieser Beobachtung wurde angenommen, dass parallel zur Entladung der Metall-Ionen ein reduktiver Abbau der im betreffenden Potentialgebiet auf der Silberunterlage existenzfähigen Halogensorptionsschicht [2] stattfindet, der die überschüssige Ladungsmenge verbraucht:



Um nachzuprüfen, ob analoge Abweichungen von der idealen Ladungsstöchiometrie auch von anderen Leit-Anionen hervorgerufen werden und ob darüber hinaus im Bereich der ungesättigten Bedeckung ($a_{\text{Pb}} < 1$) die Elektrolytzusammensetzung einen Einfluss auf die Adsorptionsisotherme des Bleiniederschlags

$$a_{\text{Pb}} = a_{\text{Pb}(y)} \quad (1)$$

$y \triangleq$ Molmenge an Bleiniederschlag pro Einheit der Elektrodenfläche

ausübt, wurde die Reduktion von Pb^{2+} an Silberelektroden vom Kammertyp in wässrigen Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung chronoamperometrisch untersucht. Dabei fand die samt Polarisationschaltung an anderer Stelle [1] beschriebene Kammerzelle Verwendung; die benutzten Leitlösungen enthielten Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, Sulfaminat oder Perchlorat als Elektrolytkomponente.

Die erhaltenen Strom-Spannungs- bzw. Strom-Zeit-Transienten

$$i = i_{(t, E)} \quad \text{mit} \quad E = E_{\text{start}} - v t \quad (2)$$

zeigen in allen Fällen die für das System Pb/Ag charakteristische Aufspaltung in ein Doppelmaximum [1], dessen potentialmässig positivere Spitze (Vorpik) dem Aufbau der monoatomaren Bleiadsorptionsschicht entspricht, während im nachfolgenden

Hauptpik das Depolarisatormetall als Bedeckung der Aktivität $a_{\text{Pb}} = 1$ abgeschieden wird (Polarogrammbeispiele vgl. Fig. 1 (KBr als Leitelektrolyt) und Fig. 2 (NH_4ClO_4 als Leitelektrolyt)). Die auf das Ruhepotential

$$rE = {}_0E_{\text{Pb}} + \frac{RT}{2F} \ln m_{\text{Pb}} \quad (3)$$

$m_{\text{Pb}} \triangleq$ Depolarisatorkonzentration

einer gesättigt bedeckten Elektrode ($a_{\text{Pb}} = 1$) im Kontakt mit dem jeweiligen Elektrolyten bezogenen Potentialwerte sämtlicher Pike sind in Tab. 1 zusammengestellt.

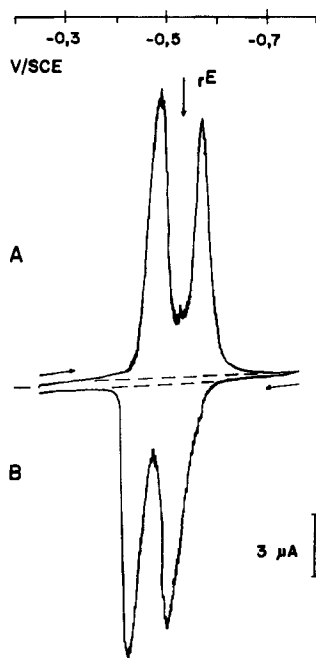


Fig. 1. Stromspannungskurve der Depolarisatorabscheidung bzw. Auflösung im System Pb|Ag in KBr-Leitlösung

Depolarisator: $3,78 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$
 Leitsalz: $0,5 \text{ M KBr}$, $\text{pH} = 4,5$
 Elektrodenfläche: $A = 0,785 \text{ cm}^2$
 Kammerhöhe: $\delta = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$
 Durchlaufgeschwindigkeit: $v = 0,1 \text{ V pro min}$
 Zellwiderstand: $R_k = 1200 \text{ Ohm}$

A: Potentialvorschub in kathodischer Richtung

B: Potentialvorschub in anodischer Richtung

---: Grundstrom

rE : Ruhepotential einer reinen Pb-Elektrode

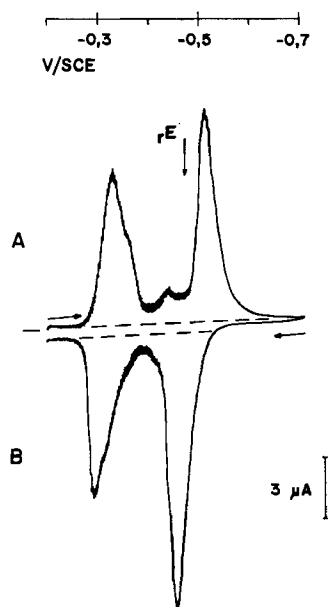


Fig. 2. Stromspannungskurve der Depolarisatorabscheidung bzw. Auflösung im System Pb|Ag in NH_4ClO_4 -Leitlösung

Depolarisator: $2,68 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$
 Leitsalz: $0,5 \text{ M NH}_4\text{ClO}_4$, $\text{pH} = 4,5$
 Elektrodenfläche: $A = 0,785 \text{ cm}^2$
 Kammerhöhe: $\delta = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$
 Durchlaufgeschwindigkeit: $v = 0,1 \text{ V pro min}$
 Zellwiderstand: $R_k = 1100 \text{ Ohm}$

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

Tabelle 1. Potentialdaten der Bleipfote in verschiedenen Leitelektrolyten

Leitelektrolyt (Molarität)	pH	Depolarisatorkonz. (Pb(NO ₃) ₂ , Mole/l)	E _r (mV vs. SCE)	Pikpotentiale in mV, bezogen auf E			
				Vorstufe		Hauptstufe	
				kath.	anod.	kath.	anod.
NH ₄ ClO ₄ (0,5)	4,5	2,45 · 10 ⁻⁴	-470	150	175	-35	0
NaF (0,3)	1	2,45 · 10 ⁻⁴	-520	135	175	-30	10
NH ₂ SO ₃ H (0,5)	0,5	2,55 · 10 ⁻⁴	-455	115	125	-35	-5
KCl (0,5)	4,5	2,55 · 10 ⁻⁴	-525	100	115	-40	-5
KBr (0,5)	4,5	2,55 · 10 ⁻⁴	-540	50	80	-30	10
KSCN (0,5)	4	2,55 · 10 ⁻⁴	-520	40	75	-30	5
KI (2)	5	2,55 · 10 ⁻⁴	-670	30	30	-25	-10

Anhand der den Chronoamperogrammen entnommenen Stromdaten wurden folgende Kenngrößen errechnet:

1. Die Scheinaktivitäten

$$a_{(y)}^* = \left(m_{Pb} - \frac{i(t)}{2 F A \delta} * \vartheta_{3(0, t/D \delta^{-2})} \right) \cdot \exp \frac{2 F}{R T} ({}_0E_{Pb} - E) \tag{4}$$

(vgl. [1], Gl. (2) und (10))

bei kathodischer und anodischer Belastung der mit Depolarisator Metall partiell bedeckten Messelektrode (kathodischer bzw. anodischer Spannungsdurchlauf), deren Mittel $(\ln a_{cath(y)}^* + \ln a_{an(y)}^*)/2$ ein Näherungsmass für die wahre Aktivität $a_{Pb(y)}$ darstellt:

$$\ln a_{Pb(y)} \approx \frac{1}{2} (\ln a_{cath(y)}^* + \ln a_{an(y)}^*) \tag{5}$$

2. Das kathodische Gesamtstromintegral

$$q_{cath} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t i(t) dt \tag{6}$$

(vgl. [1], Gl. (5))

als Funktion des Volumens V der Elektrodenkammer bzw. ihres Depolarisatorinhalts N_{Pb} mit

$$N_{Pb} = V m = m (V_0 + A \delta) \tag{7}$$

(vgl. [1], Gl. (6)).

3. Das im Bereich des Vorpiks umgesetzte und zur Erzeugung der gesättigten Bedeckung ($a_{Pb} = 1$) erforderliche Sättigungsstromintegral q_s .

4. Die als Ableitung des Stromdichte-Integrals nach der Bleibedeckung y definierte effektive Ladungszahl:

$$z_{(q)} = \frac{d}{A F dy} \int_0^t i(t) dt = \frac{dq}{A F dy} \tag{8}$$

Bei vollständigem Auselektrolysieren der Elektrodenkammer ($t \rightarrow \infty$) gilt:

$$y \equiv N_{Pb}/A, \tag{9}$$

so dass aus (8) unter Berücksichtigung von Gl. (6) und (7) folgt:

$$z_{(q)} = \frac{dq_{\text{cath}}}{m F A d\delta}, \quad (10)$$

und $z_{(q)}$ durch graphische Differentiation einer Auftragung von q_{cath} gegen δ zugänglich wird.

Grössen der Gl. (4) bis (10):

A : Elektrodenoberfläche, identisch mit Kammerquerschnitt

δ : Kammerhöhe

V_0 : Kammerrestvolumen

D : Diffusionskoeffizient des Depolarisator-Kations

Die Bestimmung von $z_{(q)}$ ergibt, ähnlich wie in Gegenwart von Chlorid, auch in Rhodanid-, Bromid- und Jodid-Lösung eine ausgeprägte Überhöhung $z_{(q)} > 2$ innerhalb der Vorpik-Region, während im Falle der Perchlorat-, Sulfaminat- und Fluorid-Elektrolyte im gesamten Bedeckungsgebiet der gemäss (i) erwartete Wert $z = 2$ gemessen wird (Tab. 2). Die experimentellen Stromintegrale q_{cath} liegen demgemäss bei den erstgenannten Systemen beträchtlich über dem Strombedarf q_{theor} zur stöchiometrischen Reduktion des Depolarisatorzusatzes N_{Pb} :

$$q_{\text{theor}} = 2 N_{\text{Pb}} F = 2 F A y < q_{\text{cath}}. \quad (11)$$

Tabelle 2. Messwerte der effektiven Ladungszahl $z_{(q)}$

Leitelektrolyt	$z_{(q)}$ in der Vorpikregion	$z_{(q)}$ in der Hauptpikregion
NH_4ClO_4	$1,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
NaF	$1,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	$1,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
KI	$2,4 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
KCl	$2,6 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
KSCN	$2,6 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
KBr	$2,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$

Bestimmt man unter Verwendung der gemessenen q_{cath} den Wert der Sättigungsbedeckung $y_{(a-1)} \equiv {}_s y$, beispielsweise durch Rückintegration der auf $q_{\text{cath}} = 0$ extrapolierten Effektivwerte $z_{(q)}$ gemäss

$${}_s y = (A F)^{-1} \int_0^{sq} \frac{dq}{z_{(q)}} \quad (12)$$

(vgl. (8)),

so lassen die nach

$$sq_{\text{theor}} = 2 F A {}_s y \quad (13)$$

errechneten theoretischen Stromintegrale beim Sättigungspunkt $y = {}_s y$ einen auffälligen Anioneneinfluss erkennen und nehmen in der Reihenfolge

Fluorid, Sulfaminat, Chlorid, Perchlorat $>$ Jodid $>$ Rhodanid $>$ Bromid (14)

von ca. 0,45 mA s cm⁻² bis auf ca. 0,3 mA s cm⁻² ab (Tab. 3).

Tabelle 3. Vergleich der gemessenen Sättigungsstromintegrale sq mit dem theoretischen Strombedarf sq_{theor} zur Erzeugung der Sättigungsbedeckung s_y

Leitelektrolyt	sq_{gemessen} (mAs · cm ⁻²)	sq_{theor} nach Gl. (12) und (13) (mAs · cm ⁻²)
NaF	0,47 ± 0,02	0,47 ± 0,02
NH ₂ SO ₃ H	0,47 ± 0,02	0,47 ± 0,02
KCl	0,55 ± 0,02	0,45 ± 0,02
NH ₄ ClO ₄	0,44 ± 0,02	0,44 ± 0,02
KI	0,48 ± 0,02	0,42 ± 0,02
KSCN	0,50 ± 0,02	0,38 ± 0,02
KBr	0,47 ± 0,02	0,29 ± 0,02

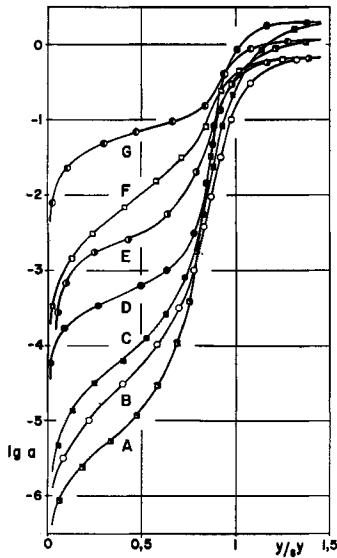


Fig. 3. Aktivitätsisothermen des Bleiniederschlags auf einer Silberelektrode in Gegenwart verschiedener Leitelektrolyte

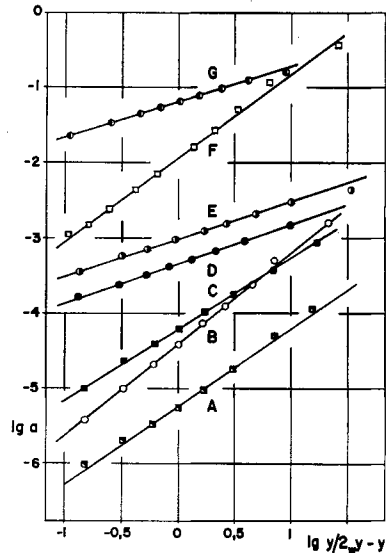


Fig. 4. Darstellung von $\log a_{\text{Pb}}$ (vgl. Gl. (15)) als Funktion von $\log y/2w_y - y$ für verschiedene Leitelektrolyte

Die Aktivitätsisothermen stellen Mittelwerte der Scheinaktivitäten gemäss Gl. (5) dar. Bei der Ausführung der Faltungsintegration in Gl. (4) wurde der Strom hinsichtlich des Ladungsüberschusses korrigiert.

Kurve	Leitsalz (Molarität)	Depolarisatorkonz. (Pb(NO ₃) ₂ , Mole/l)	Kammerhöhe (cm)	Zellwiderstand R_k (Ohm)
A	NH ₄ ClO ₄ (0,5 M)	2,68 · 10 ⁻⁴	0,012	1100
B	NaF (0,3 M)	2,55 · 10 ⁻⁴	0,012	1700
C	NH ₂ SO ₃ H (0,5 M)	2,55 · 10 ⁻⁴	0,016	1500
D	KCl (0,5 M)	2,55 · 10 ⁻⁴	0,017	1500
E	KBr (0,5 M)	3,78 · 10 ⁻⁴	0,015	1590
F	KSCN (0,5 M)	2,55 · 10 ⁻⁴	0,018	1270
G	KI (2 M)	2,55 · 10 ⁻⁴	0,019	1200

Durchlaufgeschwindigkeit: $v = 0,1$ V pro min; Elektrodenfläche: $A = 0,785$ cm².

Die in Fig. 3 als Funktion des Bedeckungsgrades $\Theta = y/sy$ aufgetragenen logarithmischen Aktivitätsisothermen¹⁾ sämtlicher Niederschläge besitzen Sigmoidgestalt und ergeben bei Normierung auf den Wendepunkt $\Theta = {}_w\Theta$ und doppeltlogarithmischer Darstellung Gerade von der Form

$$\log a_{\text{Pb}} = P + Q \log \frac{\Theta}{2 {}_w\Theta - \Theta} = P + Q \log \frac{y}{2 {}_w y - y} \quad (15)$$

(Fig. 4). Dem Steigungswert Q nach (vgl. Tab. 4) sind die in Perchlorat-, Fluorid-, Sulfaminat- und Rhodanid-Lösung bestimmten Aktivitätskurven approximativ als LANGMUIR-Isothermen anzusprechen ($Q_{\text{Langmuir}} = 1$); allerdings ist diese Interpretation im Falle des Rhodanids mit grosser Vorsicht zu bewerten, da die der Rechnung zugrunde liegenden Stromspannungskurven in der Nähe des Vorpikis eine Unregelmässigkeit zeigen (Fig. 5), die sich nicht mit einem LANGMUIR-Modell vereinbaren lässt. Die Q -Werte im Chlorid-, Bromid- und Jodid-Medium erreichen etwa den halben LANGMUIR-Wert.

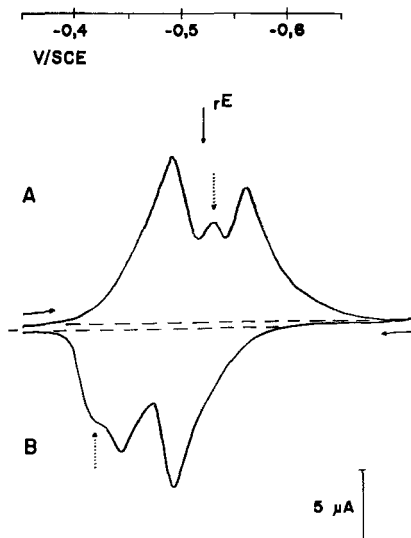


Fig. 5. Stromspannungskurve der Depolarisatorabscheidung bzw. Auflösung im System $\text{Pb}|\text{Ag}$ in KSCN -Leitlösung

A: Potentialvorschub in kathodischer Richtung

B: Potentialvorschub in anodischer Richtung

---: Grundstrom

,E: Ruhepotential einer reinen Pb -Elektrode

---->: Unregelmässigkeit

Depolarisator: $2,55 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$

Leitsalz: $0,5 \text{ M KSCN}$, $\text{pH} = 4$

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

Kammerhöhe: $\delta = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$

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

Zellwiderstand: $R_k = 1270 \text{ Ohm}$

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

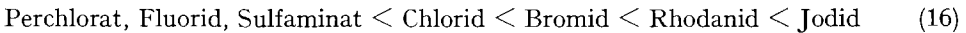
Tabelle 4. Die Parameter P und Q der Aktivitätsisothermen nach Gl. (15)

Leitelektrolyt	P	Q
NH_4ClO_4	$-5,3 \pm 0,1$	$1,05 \pm 0,05$
NaF	$-4,4 \pm 0,1$	$1,15 \pm 0,05$
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	$-4,2 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,05$
KCl	$-3,4 \pm 0,1$	$0,50 \pm 0,05$
KBr	$-3,0 \pm 0,1$	$0,50 \pm 0,05$
KSCN	$-1,9 \pm 0,1$	$1,10 \pm 0,05$
KI	$-1,2 \pm 0,1$	$0,45 \pm 0,05$

¹⁾ Die Abszissenkalibrierung in Einheiten von Θ wurde gewählt, da diese Grösse näherungsweise dem experimentell einfach zu ermittelnden Verhältnis der Stromintegrale $q(y)/sq$ gleich ist, wenn $z(q)$ im Vorstufenbereich als konstant angesehen werden darf:

$$\Theta = y/sy \approx q(y)/sq, \text{ für } z(q) \approx \text{konst. in } \langle 0 | q \rangle.$$

Die Ordinatenkonstante P wächst in Abhängigkeit vom Leit-Anion in einer der Sequenz (14) ähnlichen Reihenfolge



um insgesamt 4 logarithmische Einheiten an, was einer Vertikalverschiebung der Aktivitätsisotherme und damit einer Positivierung der Freien Reaktionsenthalpie ΔG der Adsorption



mit steigendem P entspricht. Das reduktiv erzeugte Blei wird demnach um so weniger fest adsorbiert, je weiter man in der Folge (16) von links nach rechts fortschreitet.

Die aus den genannten Resultaten hervorgehende Beeinflussung der Bleiadsorption durch das Leitsalz kann in Übereinstimmung mit dem in (ii) formulierten Bruttovorgang durch die Annahme einer Anionenbedeckung der Messelektrode erklärt werden, welche im Potentialintervall des Vorpiks sukzessive durch ein Bleiadsorbat ersetzt wird und mit letzterem um die zur Verfügung stehenden Oberflächenpositionen konkurriert. Je fester die Anionenschicht an die Unterlage gebunden wird, desto weniger leicht erfolgt ihre Substitution durch die Bleibedeckung (Verschiebung der a_{Pb} -Isotherme, vgl. Reihe (16)) und desto grösser ist der Oberflächenanteil, der beim Erreichen des Pb-Sättigungspotentials durch Reste der Anionenbelegung blockiert bleibt (Abnahme der maximalen Bleibedeckung y gemäss Reihe (14)); die Konservierung eines Teils der nichtmetallischen Vorbedeckung beim Übergang zum gesättigten Bleiniederschlag wird, zumindest im Falle der sorptionsaktiven Halogene Cl, Br und J, durch die Beobachtung anderer Autoren [3] wahrscheinlich gemacht, dass auch auf reinen Bleielektroden, ähnlich wie auf Ag, im Gleichgewicht mit den betreffenden Halogenidlösungen oberflächliche Chlor-, Brom- und Jod-Schichten stabil sind. Der bei den vorliegenden Versuchen auftretende integrale Ladungsüberschuss

$$\Delta q = s q_{\text{gemessen}} - 2 F A s y \quad (17)$$

wäre dann der Differenz zwischen den Halogenbedeckungen einer Blei- und Silber-Elektrode beim Sättigungspotential proportional.

Angaben über Schichtstruktur und Bindungsverhältnisse im Blei-Anion-Mischadsorbat sind vorerst nicht möglich, ebensowenig wurden stöchiometrische Beziehungen zwischen beiden Schichtkomponenten nachgewiesen. Ihre Aktivitäten a_{Pb} und a_{X} sind jedoch nicht unabhängig voneinander, sondern über das vorgegebene Elektrodenpotential verknüpft, da bei beiderseits reversibler Durchtrittsreaktion gilt:

$$E = {}_0E_{\text{Pb}} + \frac{R T}{2 F} \ln [{}_0c_{\text{Pb}}/a_{\text{Pb}}] = {}_0E_{\text{X}} + \frac{R T}{F} \ln [a_{\text{X}}/{}_0c_{\text{X}}] \quad (18)$$

(X einwertig).

Die auf Grund der chronoamperometrischen Versuchsmethode bei variablem Potential $E = E_{\text{start}} - v t$ aufgenommenen a_{Pb} -Isothermen der Fig. 3 und 4 beziehen sich daher nicht auf konstante Aktivität des Adsorptionspartners, sondern gelten nur für eine bestimmte Relation zwischen a_{Pb} und a_{X} , welche sich mit den unter den gewählten Versuchsbedingungen zulässigen Vereinfachungen:

$${}_0c_{X'} = m_{X'} = \text{konst.}$$

$${}_0c_{Pb} \approx m_{Pb}, \quad \text{wenn } N_{Pb} \gg {}_s y A$$

aus (18) zu

$$a_X^2 \cdot a_{Pb} = m_{Pb} \cdot m_{X'}^2 \cdot \exp \frac{F}{RT} ({}_0E_{Pb} - {}_0E_{X'}) = \text{konst.} \quad (19)$$

ergibt.

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

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss verschiedener wässriger Leitelektrolyte auf die Abscheidung von submonoatomaren Bleischichten an Silberelektroden wird chronoamperometrisch mit Hilfe einer Kammerzelle untersucht, wobei die Strombilanz des Elektrodenvorganges durch coulometrische Auswertung der Chronoamperogramme kontrolliert wird.

Bei Gegenwart von Chlorid, Bromid, Rhodanid und Jodid ist die zur Bildung der monoatomaren Bleischicht nötige Strommenge grösser als der theoretische Wert. Der Ladungsüberschuss wird auf den gleichzeitig mit der Reduktion des Blei-Ions stattfindenden teilweisen Abbau der Halogensorptionsschicht zurückgeführt.

Infolge dieses Anioneneinflusses nehmen die Sättigungswerte der Stromintegrale in der Reihenfolge:

Fluorid, Sulfaminat, Chlorid, Perchlorat > Jodid > Rhodanid > Bromid von ca. 0,45 mA s cm⁻² auf ca. 0,3 mA s cm⁻² ab.

Die Bleiaktivität lässt sich für alle Leitelektrolyte als Bedeckungsisotherme vom Sigmoidtyp darstellen. In einer der obigen Reihe ähnlichen Sequenz:

Perchlorat, Fluorid, Sulfaminat < Chlorid < Bromid < Rhodanid < Jodid verschieben sich die Aktivitätsisothermen um 4 logarithmische Einheiten gegen positivere Werte, was einer Abnahme der Bindungsfestigkeit des submonoatomar abgeschiedenen Bleis an die Silberunterlage entspricht.

Institut für Anorganische, Analytische
und Physikalische Chemie der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Helv.* **48**, 1178 (1965).
- [2] V. J. VESELOVSKY, *Acta physicochim. URSS* **11**, 815 (1939).
- [3] YA. M. KOLOTYRKIN, *Trudy nauchno-issled. fiz.-khim. Inst.* **1959**, 50, zit. nach *Chem. Abstr.* **56**, 12656b (1962).