

213. Chronoamperometrische Untersuchung der Thalliumabscheidung aus methanolischer Lösung an einer Silberelektrode vom Kammertyp

von E. Schmidt und N. Wüthrich

(5. IX. 67)

Herrn Prof. Dr. K. HUBER zum 60. Geburtstag gewidmet

In einer Reihe vorangegangener Arbeiten ist dargelegt worden, dass die Abscheidung verschiedener Schwermetall-Kationen Me^{z+} aus wässriger Lösung auf Fremdmetalunterlagen mit der Ausbildung spezifischer Kationenadsorbate verbunden ist, die bei der Untersuchung der betreffenden Systeme mit elektroanalytischen Methoden (Chronoamperometrie, Festelektrodenpolarographie) das Auftreten charakteristischer Adsorptionsvorstufen im Unterspannungsbereich des FARADAYschen Vorgangs



zur Folge hat [1–5]. Die beobachtete Ladungsstöchiometrie des Depolarisatorumsatzes im Vorstufengebiet legt eine Interpretation des Adsorbats als metallische Monoschicht im Sinne von ROGERS [6] nahe; dabei hat sich jedoch gezeigt, dass die Eigenschaften der Sorptionsschicht nicht nur durch die Wechselwirkung zwischen der Unterlage und dem in der inneren Region der elektrolytischen Doppelschicht placierten Depolarisator-Ion, sondern auch durch eine Konkurrenz zwischen Depolarisator und spezifisch adsorbierbaren Fremdkomponenten der Elektrolytphase bestimmt werden, welche letztere ebenfalls Sorptionsplätze auf einer inneren HELMHOLTZ-Ebene beanspruchen und dadurch den Kationeneintritt in die starre Doppelschicht behindern. Effekte dieser Art wurden insbesondere bei der Abscheidung von Pb^{2+} an Ag in Gegenwart der für ihre Fähigkeit zur adsorptiven Bindung an Silberoberflächen bekannten Halid-Ionen (Cl^{-} , Br^{-} , J^{-}) festgestellt [4].

Es erhebt sich die Frage, ob vergleichbare Inhibitionswirkungen auf die Kationenadsorption auch von den Lösungsmitteldipolschichten ausgehen können, welche die kompakte Doppelschicht teilweise ausfüllen [7] und beim Aufbau spezifischer Adsorbatebelegungen von der adsorbierten Partikel verdrängt oder unterwandert werden müssen. Falls ihre Bindung an das Elektrodenmetall genügende Stabilität besitzt, sollte sich ihre Gegenwart in einer Solvensabhängigkeit des Depolarisator-Adsorptionsgleichgewichts äussern, die durch den Vergleich elektroanalytischer Adsorptionseffekte in verschiedenen Lösungsmitteln nachgewiesen werden könnte. Es sollte daher von Interesse sein, Adsorptionserscheinungen bei der Depolarisatorabscheidung aus nichtwässrigen Medien näher zu untersuchen und zur Prüfung auf allfällige Lösungsmittelinflüsse dem Abscheidungsverhalten in wässrigen Elektrolyten gegenüberzustellen. Im folgenden werden einige Ergebnisse von Versuchen zur Abscheidung von Thallium auf Silberelektroden aus methanolischer $NaClO_4$ -Lösung mitgeteilt; die Monoschichtbildung des Systems Tl/Ag in wässrigem Milieu ist aus früheren Untersuchungen gut bekannt [3].

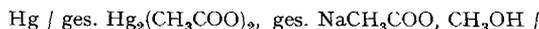
Experimentelles. – Die Versuche wurden chronoamperometrisch, d. h. durch Aufnahme vom Strom-Zeit-Kurven bei vorgegebenem Potential-Zeit-Signal, in einer Kammerapparatur mit variablem Volumen des Elektrodenraums durchgeführt, deren Funktionsweise und Handhabung an anderer Stelle beschrieben worden ist [2]. Die Kammervolumina waren so bemessen, dass der Depolarisatorinhalt des eingeschlossenen Elektrolyten bei Konzentrationen um $10^{-4} m^1$ und bei einer Elektrodenfläche von $0,785 \text{ cm}^2$ (Rauigkeitsfaktor 1,5–2) gerade in der Größenordnung des Substanzbedarfs zum Aufbau einer Depolarisatormonoschicht (ca. $3 \cdot 10^{-6} \text{ mMol cm}^{-2}$ [3] [5]) lag.

Zur Herstellung der Messelektroden wurden polykristalline Silber-Rundblöcke von 1 cm Durchmesser in PVC-Isoliermäntel eingeklebt und stirnseitig plangedreht [2]. Die Oberflächenbehandlung beschränkte sich auf eine Vorpolarisation in der Versuchslösung beim Startpotential des Chronoamperogrammdurchlaufs; auf zusätzliche Bearbeitung wie Glänzen usw. wurde verzichtet.

Als Potentialgeber und Strommessgerät diente ein potentiostatisierter Gleichspannungspolarograph (RADIOMETER PO4 mit Operationenverstärker PHILBRICK P65AU als Potentiostat); das polarisierende Spannungssignal war von der Form (1) (kathodisch-anodische Doppelrampe) mit $v = 100 \text{ mV/min}$. Die Abszisse des Stromschreibers konnte wegen (1) sowohl in Zeit- als auch (linear) in Spannungseinheiten kalibriert und die Stromkurven konnten deshalb entweder als $i-t$ - oder $i-E$ -Kurven aufgefasst werden.

$$E = \begin{cases} aE - v t & \text{für } t \leq t_u & \text{(kathodischer Ast)} \\ aE - v (2 t_u - t) & \text{für } t > t_u & \text{(anodischer Ast)} \end{cases} \quad (1)$$

Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte methanolische Quecksilberacetatelektrode (SAE)



verwendet.

Die Elektrolytlösung wurde mit absolutem Methanol (nach PESTEMER [8] durch Kochen mit amalgamierten Aluminiumschnitzeln entwässert und anschliessend fraktioniert; Wassergehalt 20–50 ppm) angesetzt und enthielt $0,7 m \text{ NaClO}_4$ (*p. a.* MERCK, bei $170\text{--}190^\circ$ entwässert) als Leitsalz und $10^{-4}\text{--}10^{-3} m \text{ Tl}^+$ (als TlNO_3 -Stammlösung zugegeben) als Depolarisator.

Die Entlüftung von Zelle und Lösung erfolgte mit methanolgesättigtem Stickstoff 99,99%.

Ergebnisse. – Die mit Hilfe eines Potentialsignals (1) an einer Ag-Kammermess-elektrode aufgenommenen zyklischen Chronoamperogramme des methanolischen $\text{Tl}^+/\text{ClO}_4^-$ -Systems, von denen Fig. 1 ein repräsentatives Beispiel zeigt, gehören in völliger Analogie zu den Stromspannungskurven wässriger Thalliumlösungen [3] zum sogenannten Vorstufentyp.

Wird an die Elektrode eine in kathodischer Richtung ansteigende Spannung (kathodischer Ast in (1)) angelegt, so durchläuft der Strom (obere Kurve in Fig. 1) zunächst, von der Grundstromlinie depolarisatorfreier Lösungen aus ansteigend, eine Folge dreier mit Ia–c bezeichneter kathodischer Maxima im Potentialbereich zwischen $-0,6$ und $-0,9 \text{ V/SAE}$ (kathodische Vorstufen), in deren Bereich auf Grund der Potentiallage auf der positiven Seite des Ruhepotentials kompakter Tl -Schichten im Kontakt mit dem vorliegenden Elektrolyten (in Fig. 1 mit E_r bezeichnet) ein Thalliumniederschlag der Aktivität $a_{\text{Me}} = 1$ nicht existenzfähig ist. Der dem Stromumsatz zugrundeliegende Elektrodenvorgang ist daher eindeutig²⁾ als Überführung der Tl -Spezies aus dem Elektrolyten in eine Adsorbatposition an der Elektrode nach (ii) anzusprechen.



¹⁾ Das Symbol m bezeichnet die Volumenkonzentration [$\text{mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$].

Nach Überschreiten des Ruhepotentials wird die Nukleation und Abscheidung von Phasen-Thallium gemäss (i) möglich, was zu einem Stromanstieg zum Maximum II (kathodischer Hauptpik) führt. Der folgende Stromabfall in der negativen Flanke dieses Piks ist durch die Erschöpfung der in der Elektrodenkammer enthaltenen Depolarisatormenge bedingt³⁾.

Beim Umkehren des Potentialvorschubs (anodischer Ast in (1)) im Anschluss an den kathodischen Stromdurchgang resultiert ein Kurvenzug mit entgegengesetztem Stromvorzeichen (untere Kurve in Fig. 1), der im Gebiet des anodischen Hauptpiks II der Ablösung des Phasen-Thalliums von der Silberunterlage, und in der anodischen Vor-

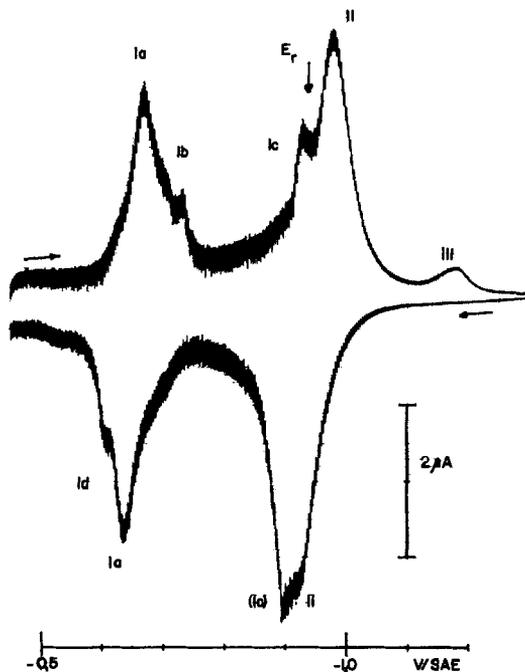


Fig. 1. Stromspannungskurve der Abscheidung und Auflösung von Thallium an Silberelektroden in methanolischer Perchlorsäurelösung

Obere Kurve: Abscheidendurchlauf, untere Kurve: Auflösedurchlauf

I: Vorstufen (Depolarisatoradsorption)

II: Hauptpik (FARADAY'sche Elektrodenreaktion)

E_r : Ruhepotential von Thallium in der vorliegenden Lösung

Thalliumkonzentration: $3,0 \cdot 10^{-4} m$, Perchlorkonzentration: $0,7 m$

stufenregion I der Desorption der Thalliumadsorbatschicht entspricht. Die Kurvenform ist, wenn man von den Differenzen im Gebiet der Maxima Ib und Ic absieht, qualitativ die gleiche wie im kathodischen Potentialdurchlauf; die Potentialverschiebungen, die die Pike Ia, Ic und II erfahren, dürften in diffusionsbedingten, von

²⁾ Legierungsbildung findet im System Tl/Ag nicht statt.

³⁾ Der irreversible Nachpik III ist ein Kontaminationseffekt und tritt besonders nach längerem Stehen der unbelasteten Elektrode in schlecht entlüfteten Lösungen auf (Sauerstoffadsorption?).

der Stromrichtung abhängigen Unterschieden des Konzentrationsprofils im Elektrolyten oder in Irreversibilitäten der adsorptiven bzw. der FARADAY'schen Durchtrittsreaktion ihre Ursache haben. Der anodische Hauptpik kann infolge seiner Positivierung mit dem anodischen Pik I_c verschmelzen. Man beobachtet eine für Stromspannungskurven vom Vorstufentyp charakteristische Abhängigkeit der Kurvenform von der in der Kammer eingeschlossenen Depolarisatormenge N_{Tl} , indem Pikhöhe und -fläche mit zunehmendem N_{Tl} endlichen Sättigungswerten zustreben, während der Hauptpik unbegrenzt anwächst. Umgekehrt werden durch sukzessive Reduktion von N_{Tl} (Verringerung der Kammerhöhe bei konstanter Elektrodenfläche A und konstanter Thallium-Anfangskonzentration m_{Tl}) zuerst der Hauptpik, dann die Adsorptionsmaxima in der Reihenfolge ihrer Pikipotentiale zum Verschwinden gebracht (Fig. 2). Die vorhandene Thalliummenge wird demnach bis zu einem Sättigungsquantum N_s zur Ausbildung der Adsorbatschicht verbraucht, während auf den Hauptpik nur der Depolarisatoranteil $N_{Tl} - N_s$ entfällt. Der Hauptpik tritt daher nur dann auf, wenn $N_{Tl} > N_s$.

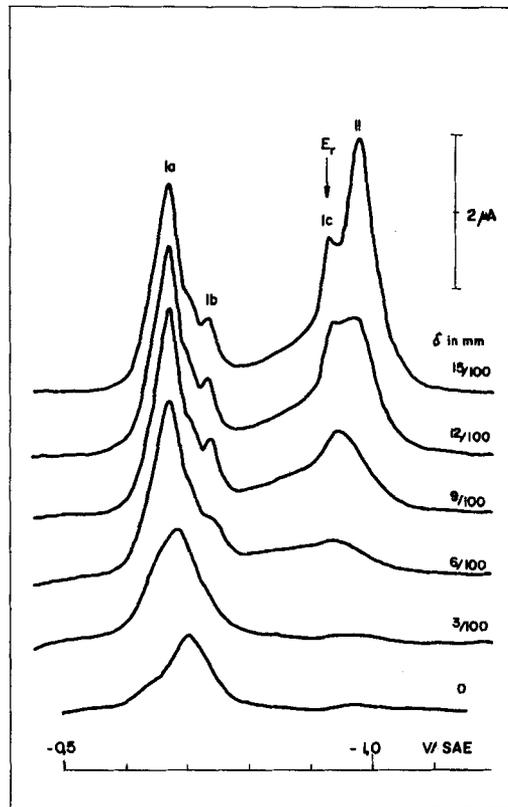


Fig. 2. Stromspannungskurven der Thalliumabscheidung an Silberelektroden in methanolischer NaClO_4 -Lösung bei verschiedenen Kammerhöhen

Thalliumkonzentration: $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, Perchloratkonzentration: $0,7 \text{ m}$

Das Volumen ist als Kammerhöhe δ bei konstanter Grundfläche ($0,785 \text{ cm}^2$)

angegeben, bei der Kammerhöhe $\delta = 0$ wird das Restvolumen [2] auselektrolysiert

Die im gesamten Vorstufengebiet zwischen dem Startpotential und dem Sattel zwischen Ic und II umgesetzte Strommenge beträgt $0,30 \pm 0,03 \text{ mA} \cdot \text{s}$ pro Quadratcentimeter der Elektrodenoberfläche, was bei einer 1:1-Ladungsstöchiometrie der Adsorption, d. h. bei $z = 1$ in (i) einer Oberflächenkonzentration der Sättigungsschicht von

$$y_s = (3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-2}$$

äquivalent ist. Dass das stöchiometrische Verhältnis zwischen adsorbierter Thalliummenge und aufgenommener Ladung tatsächlich den der Bruttoneutralisation des Tl^+ entsprechenden Wert erreicht, konnte durch Messung des Gesamtstromintegrals q anodischer Kurvendurchläufe als Funktion des Kammervolumens V_k und der Thalliumkonzentration bestätigt werden; aus dem Quotienten

$$dq/dN_{\text{Tl}} = dq/dm_{\text{Tl}} V_k = z F$$

ergab sich eine Ladungszahl

$$z = 0,99 \pm 0,05$$

als Mittel über den ganzen Bedeckungsbereich.

Wie aus Fig. 3 hervorgeht, stimmen die oben beschriebenen Formmerkmale der Stromspannungskurve in den wesentlichen Einzelheiten mit denjenigen von in wässrigen $\text{Tl}^+/\text{ClO}_4^-$ -Lösungen aufgenommenen Chronoamperogrammen überein, die lediglich im Gebiet zwischen den Piken Ib und Ic zwei zusätzliche flache, schlecht reproduzierbare Maxima aufweisen. Normiert man beide Kurven auf das jeweilige Ruhepotential⁴⁾, so besitzen die (kathodischen) Maxima Ic, bezogen auf E_r , in beiden Medien etwa identische Pikpotentiale, während die Stufen Ia und Ib um ca. 0,02 V gegeneinander verschoben sind (Pikpotentiale von Ia: + 0,27 V/ E_r in Wasser, + 0,25 V/ E_r in Methanol; die Pike Ib sind um ca. 0,05 V negativer).

Der Lösungsmiteleinfluss auf die Thalliumadsorption am Silber erweist sich damit als weitaus schwächer als derjenige spezifisch adsorbierbarer Anionen, der beispielsweise beim Zusatz von $4 \cdot 10^{-3} \text{ m NaCl}$ zur methanolischen Perchloratlösung in

1. einer Verschärfung des Piks Ia in Verbindung mit der Einebnung des Piks Ib, und
2. einer Negativierung des Maximumpotentials von Ia um ca. 0,08 V auf + 0,17 V/ E_r zum Ausdruck kommt. (Interessanterweise sind diese deutlichen Anzeichen einer Sorptionskonkurrenz Tl^+/Cl^- am Ag in Methanol, im Gegensatz zu den analogen Erscheinungen im System $\text{Pb}^{2+}, \text{Cl}^-/\text{Ag}/\text{Wasser}$, weder mit einer nachweisbaren Änderung der Ladungsstöchiometrie (Überschusseffekt [4]) noch mit einer Reduktion der Sättigungsbedeckung y_s verbunden.) Die Negativierung des Vorpiks Ia im methanolischen Perchlorat gegenüber dem wässrigen Elektrolyten bleibt ihrem Betrag nach auch nach dem Chloridzusatz annähernd erhalten (Pikpotential Ia in wässriger Chloridlösung: + 0,185 V/ E_r) und kann daher kaum einer lösungsmittelabhängigen Strukturänderung der spezifischen Adsorptionsschicht bzw. einer stärkeren Konkurrenzierung des Thalliumadsorbats durch das Methanol zugeordnet werden. Da ausserdem die Hypothese einer im Vergleich zum Wasser festeren Bindung des Methanols an die Metalloberfläche im Widerspruch steht zu Erfahrungen aus Messun-

⁴⁾ Die Potentialabszissen in Wasser und Methanol sind als Spannungsskalen in verschiedenen Lösungsmitteln um eine unbekanntete Konstante linear gegeneinander verschoben.

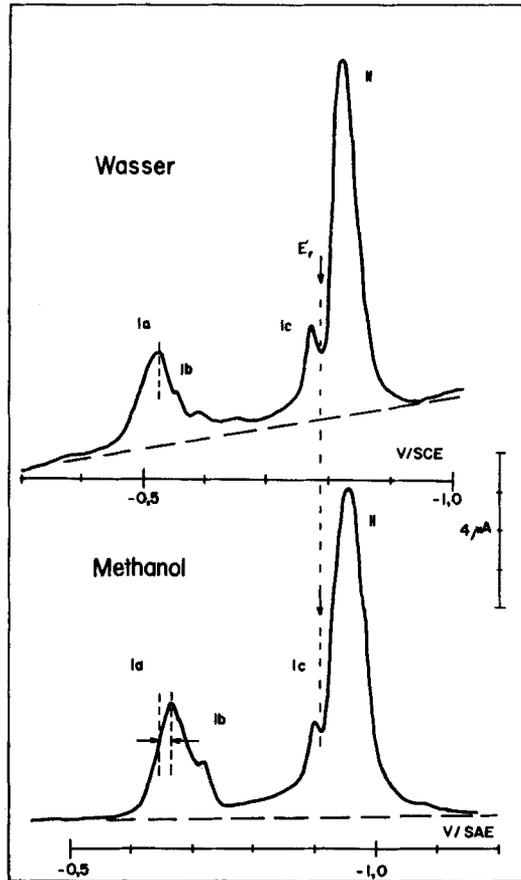


Fig.3. Vergleich der kathodischen Stromspannungskurven von Thallium an Silberelektroden in wässriger und methanolischer Perchloratlösung
Thalliumkonzentration: ca. $7 \cdot 10^{-4}$ m, Perchloratkonzentration 0,5 bzw. 0,7 m
Bezeichnung der Pike wie in Fig.1

gen an Quecksilberelektroden, denen zufolge Wasser aus $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ -Elektrolyten unter negativer Polarisierung positiv adsorbiert wird [9], sollte die Potentialdifferenz eher durch Unterschiede in den von der nichtspezifisch adsorbierten Doppelschichtladung hervorgerufenen Potentialabfällen über das Lösungsmitteldielektrikum im Gebiet zwischen innerer und äusserer HELMHOLTZ-Ebene zu erklären sein, zumal bei Doppelschichtkapazitäten der adsorbatfreien Elektrode um $20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ Ladungsumsätze von $0,4 \mu\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ genügen, um Potentialverschiebungen von 0,02 V zu bewirken. Angesichts der Tatsache, dass sich die makroskopischen Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Methanol um den Faktor 2 voneinander unterscheiden⁵⁾, erscheint der beobachtete Wert der Pikverschiebung sogar bei rein elektrostatischer

⁵⁾ Die Serienkapazitäten der kompakten Doppelschichten von Wasser- und Methanolelektrolyten am Quecksilber in Abwesenheit spezifischer Adsorption stehen im selben Verhältnis zueinander [9].

Interpretation recht gering; die einfachste Deutung des experimentellen Befundes besteht daher in der Annahme, dass die GALVANI-Potentialdifferenzen Adsorbat/Elektrolyt ($\Delta\varphi_{\text{ads/el}}$) und Thalliumreinphase/Elektrolyt ($\Delta\varphi_{\text{Tl/el}}$) in der als Potential der Kette

Ag/Tl-Adsorbat/Elektrolyt/Tl-Reinphase

aufgefassten Spannungsdifferenz zwischen Pik- und Ruhepotential

$$E = \Delta\varphi_{\text{Ag/ads}} + \Delta\varphi_{\text{ads/el}} - \Delta\varphi_{\text{Tl/el}}$$

zwar lösungsmittelabhängig sind, sich jedoch weitgehend neutralisieren. Bei in erster Näherung solvensunabhängigem Potentialsprung Silberelektrode/Adsorbat ($\Delta\varphi_{\text{Ag/ads}}$) wäre die Potentialverschiebung beim Wechsel des Lösungsmittels dann der Variabilität des nicht kompensierten Anteils der Differenz $\Delta\varphi_{\text{ads/el}} - \Delta\varphi_{\text{Tl/el}}$ zuzuschreiben.

In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung erreicht die maximale Belegungsdichte der Tl-Adsorbatmonoschicht in Wasser und Methanol annähernd den gleichen Wert (y_s in Wasser: $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-2}$, in Methanol: $(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-2}$), was eine Beteiligung des Lösungsmittels am zweidimensionalen Aufbau der innersten Region (partielle Solvation des Adsorbats) auf Grund des unterschiedlichen Platzbedarfs von H_2O und CH_3OH ebenfalls recht unwahrscheinlich macht.

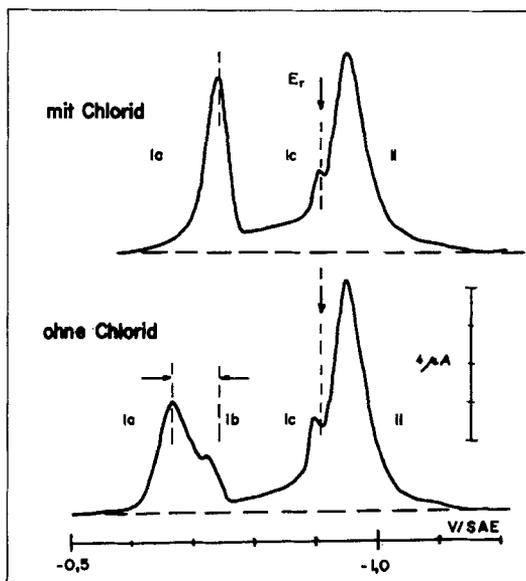


Fig. 4. Vergleich der kathodischen Stromspannungskurven von Thallium an Silberelektroden in methanolischer Perchloratlösung mit und ohne Chloridzusatz

Thalliumkonzentration: ca. $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, Perchloratkonzentration: $0,7 \text{ m}$

Konzentration des Chloridzusatzes: $4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Bezeichnung der Pike wie in Fig. 1

Dem Ergebnis der vorliegenden Versuche nach zu urteilen spielt der Übergang vom Wasser- zum Methanol-Medium sonach bezüglich des elektroanalytischen Adsorptionsverhaltens von Thallium an Silberelektroden eine nur untergeordnete

Rolle, indem sich die Solvenswirkung auf die Gebiete nichtspezifischer Adsorption in der Doppelschicht beschränkt, während die Eigenschaften der innersten Schichtbezirke als Sitz der spezifischen Adsorbate in erster Näherung in beiden Lösungsmitteln die gleichen sind. Die Zulässigkeit einer Verallgemeinerung dieses Befundes auf andere Systeme bleibt zu prüfen.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Unter Anwendung einer chronoamperometrischen Dünnschichtmethode wurde die Abscheidung von Thallium auf Silberelektroden aus methanolischen Perchloratlösungen auf Kationenmonoschichtbildung hin untersucht. Die erhaltenen Stromspannungskurven unterscheiden sich nur wenig von den Chronoamperogrammen entsprechender wässriger Lösungen, woraus geschlossen wird, dass die innerste Region der starren Doppelschicht der Silberelektrode in Gegenwart des Thalliumadsorbats in Wasser und Methanol im wesentlichen die gleichen Eigenschaften besitzt.

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] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *Helv.* **48**, 1584 (1965).
- [4] E. SCHMIDT, H. R. GYGAX & P. BÖHLEN, *Helv.* **49**, 733 (1966).
- [5] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, *J. electroanalyt. Chemistry* **12**, 300 (1966).
- [6] J. T. BYRNE & L. B. ROGERS, *J. electrochem. Soc.* **98**, 457 (1951).
- [7] N. F. MOTT & R. J. WATTS-TOBIN, *Electrochim. Acta* **4**, 79 (1961).
- [8] M. PESTEMER, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951).
- [9] D. C. GRAHAME, *Z. Elektrochemie* **59**, 740 (1955).

214. Recherches sur les arômes

15^e communication [1]

Sur l'arôme du cacao II

par M. Stoll, P. Dietrich, E. Sundt et M. Winter

(15 IX 67)

La fraction basique mentionnée dans la dernière communication [2] sur l'arôme de cacao torréfié (tableau I, fraction E) contient dans ses queues de distillation une base inconnue dont l'odeur rappelle fortement celle de la noisette. Mélangée aux parties acides du cacao, cette base noisette fournit une partie typique de l'arôme de cacao. Afin de pouvoir identifier cette base, nous avons traité un second lot de fèves de cacao Arriba. Mais au lieu de traiter à l'alcool les fèves torréfiées, pelées, râpées et dégraissées,