

## 226. Die Ermittlung der Oberflächenkonzentration von Ionenadsorbaten mit Hilfe einer Zwei-Elektroden-Dünnenschichtmethode

von E. Schmidt und H. Siegenthaler

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität, Bern

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(12. IX. 69)

**Zusammenfassung.** Es wird ein Verfahren zur Untersuchung von Ionenadsorbaten an ideal polarisierbaren Elektroden beschrieben, bei dem eine zusätzliche, bezüglich der adsorbierbaren Spezies reversibel arbeitende Generatorelektrode im Kontakt mit der Elektrolytphase steht und in dieser eine konstante Aktivität der betreffenden Komponenten aufrecht erhält. Änderungen der Oberflächenkonzentration setzen sich dann in FARADAY'sche Ströme an der Generatorelektrode um, die leicht gemessen und zur Ermittlung von  $\Gamma$ -Isothermen herangezogen werden können. Zur praktischen Durchführung derartiger Versuche empfiehlt sich die Anwendung einer Dünnenschichtmethode.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde die Oberflächenkonzentration von Pb an Ag-Elektroden in Perchloraatlösung bestimmt. Die erhaltenen  $\Gamma$ -Werte lassen sich als eindeutige Funktion der Differenz zwischen den Potentialen der adsorbatbildenden und der Generator-Elektrode darstellen und entsprechen damit dem bekannten Metallmonoschichtmodell.

Der Gleichgewichtszustand eines Adsorbats der Ionenspezies  $M^z$  an einer ideal polarisierbaren Elektrode U im Kontakt mit einem das Salz  $MX_z$  enthaltenden Elektrolyten (Phasen I bzw. II der Kette (i) in Fig. 1) wird durch einen Zusammenhang zwischen seiner relativen Grenzflächenkonzentration  $\Gamma_M$  und den beiden unabhängigen Potentialgrößen des Systems, nämlich

$E$  (Potential von U, bezogen auf die hinsichtlich des Gegenions  $X^{z/|z|}$  reversible Elektrode X/U (III/I') der Kette (i)) und

$\mu$  (chemisches Potential von  $MX_z$  im Inneren des Elektrolyten),

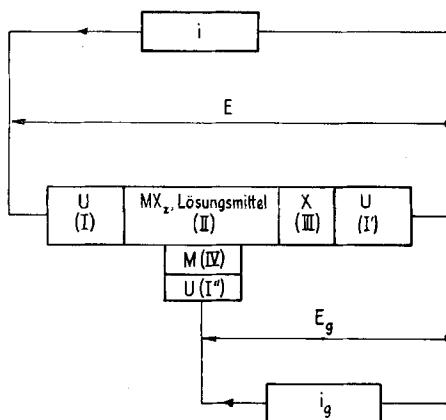


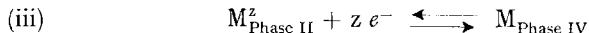
Fig. 1. Phasenschema  
Kette (i): Phasen I/II/III/I'; Kette (ii): Phasen I''/IV/II/III/I'

beschrieben, wobei  $\Gamma_M$  als partielle Ableitung der Grenzflächenspannung  $\sigma$  nach  $\mu$  definiert ist und eine auf das Lösungsmittel bezogene Überschussmenge von  $M^z$  in der Interphase I/II angibt [1]:

$$\begin{aligned} \Gamma_M &\equiv -(\partial\sigma/\partial\mu)_E, \\ &= A^{-1} ({}_{\text{s}}n_M - {}_{\text{s}}n_w x_{MX_z}/x_w), \\ &= \Gamma_{M(E, \mu)} \quad \text{bei } p, T = \text{const.} \end{aligned} \quad (1)$$

Es zeigt sich, dass sich durch Kombination der adsorbatbildenden Elektrode mit einer Bildungskette des Salzes  $MX_z$  ein interessanter und recht einfacher Weg zur elektroanalytischen Ermittlung von Funktionsdifferenzen der Isothermen  $\Gamma_{M(E, \mu)}$  eröffnet. Die Wirkungsweise einer solchen Methode, der Aufbau einer als Dünnschichtverfahren arbeitenden Versuchsanordnung, sowie deren Anwendung auf die Untersuchung eines Metalladsorbats werden im folgenden dargelegt.

**1. Messprinzip.** – Die Elektrolytphase der Kette (i) stehe ausser mit der adsorbatbildenden Elektrode U noch im Kontakt mit einer weiteren Elektrode M (Phase IV der Kette (ii), nachfolgend als «Generatorelektrode» bezeichnet), die dem FARADAY-schen Vorgang (iii) entsprechend als reversible  $M^z$ -Ionenelektrode fungiert, und deren



(ebenfalls auf die Elektrode X/U bezogenes) Gleichgewichtspotential  $E_g$  mit  $\mu$  daher unter Voraussetzung konstanter Aktivitäten von X und M in den Phasen III und IV durch

$$E_g = \text{const} + \mu/z F = E^0 + \frac{R T}{z F} \ln a_{MX_z} \quad (2)$$

( $a_{MX_z}$ : Salzaktivität von  $MX_z$  im Elektrolyten)

verknüpft ist.

In ihrer Gegenwart verhält sich der Elektrolyt wie ein bezüglich  $M^z$  offenes System, indem ein bei allfälligen Zustandsänderungen als Folge einer Änderung von  $\Gamma_M$  und  $a_{MX_z}$  auftretender Bedarf an  $M^z$  durch einen  $M^z$ -Durchtritt gemäss (iii) gedeckt wird, der so lange vorstatten geht, bis sich das Systemgleichgewicht wieder eingestellt hat.

Die zugehörige Stoff- und Strombilanz gestaltet sich sehr einfach, wenn  $E_g$  konstant gehalten wird. Wegen des resultierenden  $\mu = \text{const}$  bleibt dann<sup>2)</sup> sowohl die Zusammensetzung des Elektrolytinneren (d.h.  $x_{MX_z}$ ) als auch die der Interphase an

<sup>1)</sup> Übrige Grössen:  $x_{MX_z}$ : Molenbruch von  $MX_z$  im Elektrolytinneren;  $x_w$ : Molenbruch des Lösungsmittels im Elektrolytinneren;  ${}_{\text{s}}n_M$ : Molmenge  $M^z$  in der Interphase I/II;  ${}_{\text{s}}n_w$ : Molmenge des Lösungsmittels in der Interphase I/II;  $A$ : Grenzfläche I/II.

Unter  ${}_{\text{s}}n_M$  wird eine  $M^z$ -Bruttomenge verstanden, d.h. alle durch Solvatation, Komplexbildung, Umladung usw. in der Interphase aus  $M^z$  entstandenen M-Spezies werden als freies  $M^z$  gezählt. Eine analoge Festsetzung, bezogen auf die Spezies  $MX_z$ , gilt für den Molenbruch  $x_{MX_z}$  im Lösungssinnern. Da  $\Gamma_M$  als Relativgröße definiert ist, wird eine fixe Abgrenzung zwischen Interphase und Elektrolytinnerem, und damit auch ein Absolutwert von  ${}_{\text{s}}n_{MX_z}$  bzw.  ${}_{\text{s}}n_w$ , nicht festgelegt; es können daher bei Bedarf beliebige Anteile des (potentialgradientenfreien) Elektrolytinneren der Interphase zugerechnet werden.

<sup>2)</sup> Streng gilt dies nur, wenn der Elektrolyt einzige  $MX_z$  als gelöste Komponente enthält.

den Phasengrenzen II/III und II/IV unverändert, so dass sich die Aufnahme und Abgabe von  $M^z$  auf die Interphase I/II und damit auf das dort vorhandene  $M^z$ -Adsorbat beschränkt. Zugleich enthält der mit (iii) verbundene Stromfluss  $i_g$  in die Elektrode IV/I" keine nicht-FARADAY'schen Anteile und ist daher der umgesetzten  $M^z$ -Menge äquivalent.

Verbringt man nun bei auf diese Art stabilisiertem  $\mu$  durch willkürliche Änderung des Adsorbatelektrodenpotentials  $E$  das System im Verlauf der Zeit  $a^t \leq t \leq e^t$  aus einem Anfangszustand mit  $E = aE$  in ein neues Gleichgewicht mit  $E = eE$ , so gilt, wenn die Summe aus den Molmengen der Referenzkomponenten in der Interphase ( $s n_w$ ) und im Lösungssinneren dabei konstant bleibt, unter Berücksichtigung von (1) mit  $x_{MX_z} = \text{const}$

$$\pm (z F)^{-1} \int_{a^t}^{e^t} i_g dt = s n_M (eE, a\mu) - s n_M (aE, a\mu) \quad ^2) \\ = A (\Gamma_M (eE, a\mu) - \Gamma_M (aE, a\mu)) . \quad (3)$$

Offensichtlich stellt das experimentell leicht zugängliche Zeitintegral über den an der Generatorelektrode auftretenden Polarisationsstrom ein direktes Mass für die  $\Gamma_M$ -Differenz der beiden Gleichgewichtszustände dar und liefert bei Variation von  $eE$  bzw.  $aE$ , von einer Integrationskonstanten abgesehen, einen Schnitt durch die Isotherme (1.3) bei konstantem  $\mu = a\mu$ .

Sofern das System neben  $MX_z$  eine weitere Komponente  $M'X$  als Leitsalz in hinreichendem Überschuss gegenüber  $MX_z$  enthält, ergibt sich bei Wahl eines hinreichend positiven oder negativen<sup>3)</sup>  $aE$  aus (3) sogar der Absolutwert von  $\Gamma_M$ , denn da  $M^z$  in diesem Fall aus der diffusen Doppelschicht verdrängt wird [2], stimmt  $\Gamma_M$  in erster Näherung mit der (absoluten) Oberflächenkonzentration  $y_M$  des spezifisch adsorbierten  $M^z$ -Anteils überein, und unter der trivialen Voraussetzung

$$\lim_{E \rightarrow \pm \infty} y_M (aE, a\mu) = 0 \quad ^4) \quad (4)$$

folgt

$$\lim_{E \rightarrow \pm \infty} (\Gamma_M (eE, a\mu) - \Gamma_M (aE, a\mu)) \approx y_M (aE, a\mu)$$

bzw., mit (3),

$$(z F A)^{-1} \int_{a^t}^{e^t} i_g dt \approx y_M (eE, a\mu) \approx \Gamma_M (aE, a\mu) \quad (5)$$

für  $E \rightarrow \pm \infty$  bei  $t = a^t$ ,  $aM'X \gg aMX_z$ . <sup>4)</sup>

**2. Versuchsanordnung.** – Als reine Bilanzbeziehungen implizieren (3) bzw. (5) grundsätzlich weder Annahmen hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs der Gleichgewichtseinstellung noch hinsichtlich der Geometrie des Elektrolytraums, in dem FARADAY-scher Durchtritt und Adsorbatbildung sich abspielen. Bei einer experimentellen Ermittlung der betreffenden Stromintegrale wird man jedoch im Interesse der Versuchsgenauigkeit die zusätzliche Forderung erheben müssen, dass sich die durch den Adsorptionsvorgang hervorgerufenen Störungen der  $M^z$ -Verteilung im Elektrolyten möglichst rasch und mit ausreichender Amplitude zur Generatorelektrode fortpflanzen,

<sup>3)</sup> Die Vorzeichenfestsetzung hängt davon ab, ob  $M^z$  Kation oder Anion ist.

<sup>4)</sup> Zur Vereinfachung sei angenommen, dass  $M$  und  $M'$  das gleiche Gegenion  $X^z/|z|$  besitzen. Das Plusvorzeichen des Potentials gilt für ein Kation, das Minuszeichen für ein Anion  $M^z$ .

so dass scharfe, gut integrierbare  $i_g$ -Transienten resultieren. Dies lässt sich durch Anwendung einer Kammer- bzw. Dünnenschichtmethode in Form der von ANDERSON & REILLEY [3] vorgeschlagenen *Zweielektroden*-Technik auf das vorliegende Messproblem erreichen.

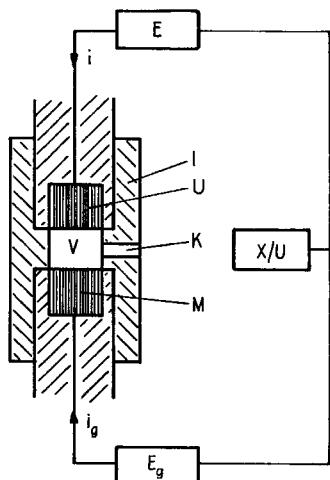


Fig. 2. Schema einer Zweielektroden-Dünnenschicht-Messanordnung

Adsorbatbildende und Generatorelektrode stehen sich dabei planparallel in relativ kleinem Abstand ( $10^{-3} \text{ cm} < \delta < 10^{-2} \text{ cm}$ ) gegenüber (Fig. 2) und trennen, in Verbindung mit einer isolierenden Wand (I), von der Hauptmenge der Elektrolytphase ein begrenztes Volumen ( $V$ ) in Form einer flachen Kammer ab, welches mit dem Rest des Elektrolyten nur über einen Leitkanal (K) in Verbindung steht. Querschnitt und Länge des Kanals sind so dimensioniert, dass der diffusionsmässige Austausch von  $M^z$  zwischen Kammer und Aussenlösung annähernd unterbunden wird. Sorgt man durch genügende Konzentration des Fremdelektrolyten  $M'X$  dafür, dass der elektrolytische Kontakt zur Gegenelektrode  $X/U$  erhalten bleibt, so ist zwar ein Stromfluss zwischen letzterer und den Elektroden U und M möglich, der adsorptionsbedingte  $M^z$ -Umsatz beschränkt sich aber auf das Innere von  $V$ , wo sich dank der geringen Tiefenausdehnung des Raums zwischen beiden Elektroden etwaige Abweichungen der Komponentenverteilung vom Gleichgewichtszustand schnell ausgleichen können. Wird für  $M^z$  in Gegenwart des Leitsalzüberschusses ein reiner (linearer) Diffusionstransport angenommen, so ergibt die Durchrechnung [4] für die den  $M^z$ -Fluss zur Generatorelektrode aus dem Fluss zur Adsorbatelektrode erzeugende Übergangsfunktion<sup>5)</sup> eine Anstiegszeit von  $t_{90\%} \approx \delta^2/D$ , was mit den obengenannten  $\delta$  und Diffusionskoeffizienten um  $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  einem Wert von  $10^{-1}$  bis  $10 \text{ s}$  entspricht. Innerhalb der üblichen Messzeit elektroanalytischer Gleichspannungsmethoden ( $\sim 10^2 \text{ s}$ ) vermag die Generatorelektrode demnach einmaligen Störungen des Systems ohne weiteres noch zu folgen und sichere  $i_g$ -Messungen zu gewährleisten.

<sup>5)</sup> Als Übergangsfunktion eines Regelkreises wird das Antwortsignal bei Erregung durch den Einheitssprung (step response) bezeichnet.

Es sei bemerkt, dass der Strom  $i_g$  nicht vollständig durch den Leitkanal zur Gegenelektrode abfließt, sondern zum Teil durch den aus dem Polarisationskreis in die Adsorbatelektrode eintretenden Strom  $i$  kompensiert wird, der die bei der Ad- bzw. Desorption von  $M^z$  in der Interphase benötigten Gegenladungen liefert. Der Leitkanal nimmt lediglich den durch eine eventuelle, der  $M^z$ -Sorption parallele Ad- oder Desorption der Spezies  $M'$  bzw.  $X$  verursachten Strom  $|i + i_g|$  auf<sup>6)</sup>; da der Einbau von  $X$  und  $M$  in die Interphase in der Regel nicht im Verhältnis ihrer Überführungszahlen erfolgt, bedingt  $|i + i_g|$  streng genommen eine Konzentrationsänderung von  $M'X$  im Kammerraum, doch kann diese in Anbetracht der vorausgesetzten genügend hohen Anfangskonzentration unbedenklich vernachlässigt werden. Das gleiche gilt für die (wegen  $x_{MX}/x_w \ll 1$  nur geringe) Auswirkung einer Änderung des Lösungsmittelgehalts der Interphase auf die Zusammensetzung des Kammerelektrolyten.

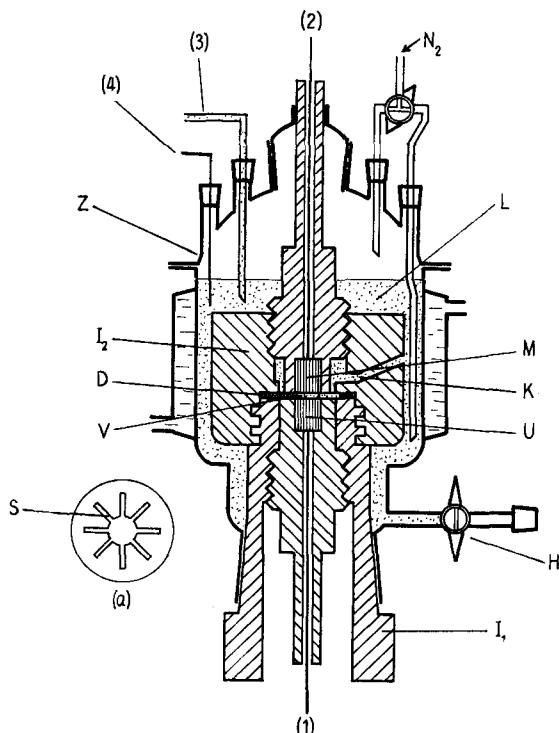


Fig. 3. Zweiselektroden-Dünnsschichtzelle

Anschlüsse der Elektroden: (1) Adsorbatelektrode, (2) Generatorelektrode, (3) Salzbrücke zur Referenzelektrode, (4) Arbeitende Gegenelektrode

(a) Distanzscheibe

Aufbau einer Zweiselektroden-Dünnsschichtzelle für Untersuchungen mit festen Elektrodenmaterialien  $U$  und  $M$  (s. Fig. 3). Die beiden Elektroden werden, mit isolierenden Kunststoff-Fassungen versehen, in einen aus PVC verfestigten Ständer ( $I_1$ ,  $I_2$ ) eingesetzt und mittels einer Polyester-Distanzscheibe (D) auf dem gewünschten Abstand  $\delta$  gehalten. Der Ständer trägt gleichzeitig ein

<sup>6)</sup>  $i$  und  $i_g$  tragen entgegengesetzte Vorzeichen, wenn ausschliesslich  $M^z$  ad- oder desorbiert wird.

thermostatisiertes Glasgefäß (Z) zur Aufnahme des Elektrolyten. Die Elektrodenkammer (V) wird durch eine Öffnung in der Mitte der Distanzscheibe definiert, wobei mehrere radiale Einschnitte (s. Fig. 3a) die Verbindung zum Leitkanal (K) herstellen.

Zur Montage wird zunächst die Scheibe mittels des Führungsstückes ( $I_2$ ) fixiert, dann die untere Elektrode eingebaut und schliesslich, nach Einfüllen des Elektrolyten (L), die Kammer durch Einschrauben der zweiten Elektrode verschlossen. Zum Auswechseln der Elektroden und/oder der Distanzscheiben während des Versuchs kann der Elektrolyt über den Hahn H in ein Vorratsgefäß abgesaugt werden.

Eine ganz ähnliche Konstruktion hat sich bereits bei Einglektroden-Dünnsschichtversuchen [5] bewährt.

Fig. 4 zeigt eine Verstärkerschaltung zur unabhängigen Polarisation der beiden Dünnsschichtelektroden. Der Verstärker 1 wirkt als Potentiostat und bezieht die Potentiale von U und M auf das Potential der unbelastet geschalteten Referenzelektrode X/U, während der Strom von einer beliebigen arbeitenden Gegenelektrode ausserhalb der Kammer aufgenommen wird. Die Polarisationsspannungen  $E$  bzw.  $E_g$  werden von den Potentiometern P bzw.  $P_g$  abgegriffen; da ihre Werte durch den OHM'schen Spannungsabfall an P,  $P_g$  und im Leitkanal verfälscht werden, müssen die betreffenden Widerstände möglichst niedrig sein ( $1 \text{ k}\Omega$ ), sofern man nicht vorzieht, den  $R \cdot i$ -Fehler der beiden Spannungsquellen durch Einführen von Impedanzwandlern gänzlich zu eliminieren.

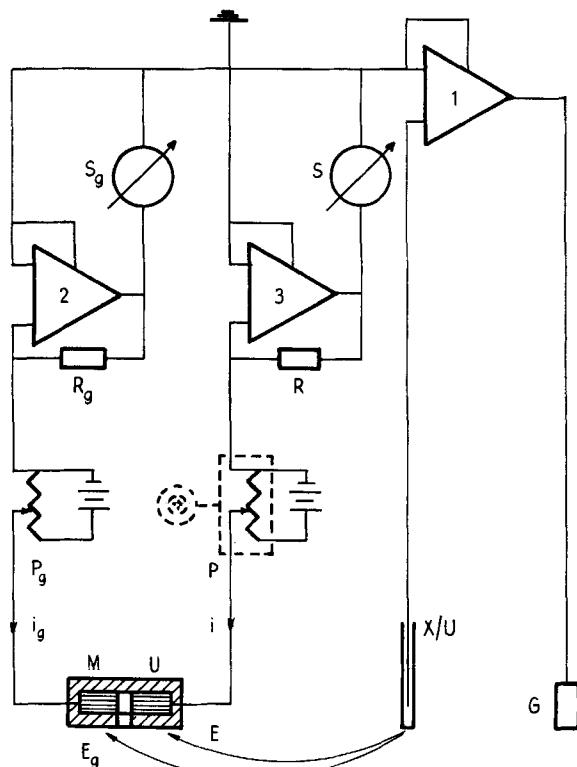


Fig. 4. Polarisationsschaltung der Zweielektroden-Messanordnung

P ist mit einem Vorschubmotor verbunden, der die zeitliche Variation von  $E$  erlaubt.

Zur Strommessung setzt der Verstärker 2 den Strom  $i_g$  in ein Spannungssignal  $R_g \cdot i_g$  um, welches vom Schreiber  $S_g$  als Zeitfunktion aufgezeichnet wird. Das zur  $I^2$ -Berechnung nach (3) bzw.

(5) benötigte Integral ist durch graphische Integration der entstehenden Strom-Zeit-Kurve leicht zu ermitteln.

Falls gewünscht, kann der Adsorbatstrom  $i$  auf analoge Weise vom Verstärker 3 und dem Schreiber S gemessen werden.

Wenn man entsprechende Diffusionspotentiale vernachlässigt oder nach Möglichkeit beseitigt, darf an die Stelle von X/U jede beliebige Referenzelektrode, z. B. eine gesättigte Kalomelelektrode, treten. Die dadurch definierten Potentiale von U und M unterscheiden sich von den auf die gegenionenreversible Elektrode X/U bezogenen in Gegenwart eines hohen, konstanten Leitsalzüberschusses nur um einen konstanten Summanden.

**3. Untersuchung der Bleiadsorption an Silberelektroden.** – Als Anwendungsbeispiel des beschriebenen Verfahrens sei die  $\Gamma$ -Bestimmung einer Metallmonoschicht an einer ideal polarisierbaren Festelektrode vorgenommen. Adsorbate dieses Typs treten bekanntlich bei der Reduktion abscheidungsfähiger Metallionenspezies  $\text{Me}^{z+}$  zum zugehörigen Metall Me an Fremdunterlagen in Erscheinung und wurden bereits mehrfach elektroanalytisch untersucht [5] [6].

Den bisherigen Versuchen zur Zuordnung einer  $\Gamma$ -Isothermen lag dabei die Annahme zugrunde, dass die sich bildenden  $\text{Me}^{z+}$ -Belegungen gewisse Eigenschaften neutraler Me-Schichten besitzen, indem der jeweilige  $\Gamma E \mu$ -Zusammenhang die spezielle Form

$$\Gamma = \Gamma_{(\mu - zFE)} \quad (6.1)$$

bzw., nach  $E$  aufgelöst,

$$E = E^0 + \frac{R T}{z F} \ln(a_{\text{MeX}_z}/a_{(\Gamma)}) \quad (6.2)$$

(mit  $a_{\text{eX}_z}$  als Aktivität der gelösten Salzkomponenten  $\text{MeX}_z$  und  $a_{(\Gamma)}$  als nur von  $\Gamma$  abhängiger Metallaktivität)

aufweist; da  $\Gamma$  und die Oberflächenladung  $q$  in einem solchen Fall der Stöchiometriebeziehung (7) folgen [2], können  $\Gamma$ -Differenzen ohne besonderen Aufwand aus der

$$(\partial q / \partial \Gamma)_E = z F \quad (z: \text{Ionenladung von } \text{Me}^{z+}) \quad (7)$$

Ladungsaufnahme der adsorbatbildenden Elektrode selbst, also ohne Zuhilfenahme einer Generatorelektrode, ermittelt werden, so dass die alleinige Bestimmung des (grundstromkorrigierten) Integrals über den Adsorptionsstrom  $i$  zur Errechnung der  $\Gamma$ -bzw.  $y$ -Isothermen genügt. Die Zulässigkeit einer solchen Behandlung lässt sich dabei durch  $q/\Gamma$ -Messungen mit Hilfe einer Einelektroden-Dünnschichttechnik überprüfen [5] [6].

Eine direkte Oberflächenkonzentrationsmessung mit der vorliegenden Zweielektrodenmethode erlaubt demgegenüber jedoch, den Ansatz (6.1–2) unmittelbar, ohne Umweg über den  $q/\Gamma$ -Koeffizienten (7), zu verifizieren. Führt man in (6.1–2) den Ausdruck (2) für das Generatorelektrodenpotential ein (wobei  $M \triangleq \text{Me}$ ), so folgt

$$\Gamma_{\text{Me}} = a_{((E_g - E) zF/RT)} = f_{(E_g - E)} \quad (8)$$

mit  $a^{-1}$  als Inverser der Aktivitätsgrösse  $a$ ; bei Gültigkeit des Metallmonoschichtkonzepts muss sich demnach das gemessene  $\Gamma$  als eindeutige Funktion der Differenz zwischen Generator- und Adsorptionselektrodenpotential darstellen lassen, unabhängig vom Absolutwert von  $E_g$  bzw. von der durch  $E_g$  festgelegten  $\text{MeX}_z$ -Aktivität.

Diesbezügliche *Zweielektroden-Messungen* wurden am System Pb/Ag vorgenommen. Die Elektrolytphase enthielt ca.  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\triangleq \text{M}^2$ ) in wässriger Lösung als adsorbierbare

Substanz, sowie 0,5 M NaClO<sub>4</sub> ( $\triangle M'X$ ) als Leitsalz (pH 3–4,5, angesäuert mit HClO<sub>4</sub>); die Adsorbatelektrode bestand aus polykristallinem Silber ( $\triangle U$ ), als Generatorelektrode diente reines Blei ( $\triangle M$ ), das als typisches Normalmetall im Sinne der Klassifikation von PONTELLI [7] sein Potential gegenüber Lösungen seiner Salze rasch und reversibel einstellt und bei Strombelastung nur geringe Überspannung zeigt [8]<sup>7)</sup>.

Die Versuchsanordnung entsprach der in Fig. 3 dargestellten Dünnschichtzelle, wobei als Referenzelektrode zur Steuerung des Potentiostaten (vgl. Fig. 4) in Ermangelung perchlorat-reversibler Elektroden eine NaCl-gesättigte Kalomelektrode Verwendung fand. Die Oberflächenvorbehandlung der Elektroden U und M beschränkte sich auf Abdrehen und kurzzeitige Vorpolarisation beim Start- bzw. Generatorpotential zu Beginn jedes Polarisationsversuchs.

Nach dem Einbau der Elektroden in die Kammer wurde der vorgeschiedene  $E_g$ -Wert<sup>8)</sup> sowie ein bestimmter Anfangswert des Adsorbatelektrodenpotentials  $E$  vorgegeben und Gleichgewichtseinstellung abgewartet. Sodann wurde  $E$  in Abständen von mehreren Min. langsam um jeweils 10 bis 20 mV erniedrigt (kathodischer Durchlauf) oder erhöht (anodischer Durchlauf) und der resultierende  $i_g$ -Transient registriert (Fig. 5). Geschwindigkeit des Potentialvorschubs und Breite der Vor-

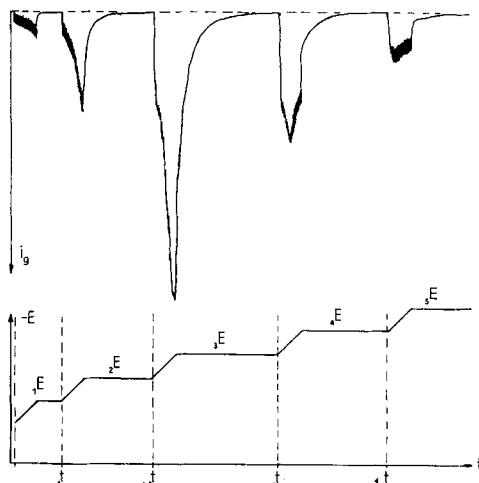


Fig. 5.  $i_g$ -Kurve eines kathodischen Durchlaufs

schubintervalle waren so bemessen, dass sich das System zu den Zeiten  ${}_1t, {}_2t, \dots, {}_nt$  bei den Potentialen  ${}_1E, {}_2E, \dots, {}_nE$  praktisch im Gleichgewicht befand; die Integrale über  $i_g$  in den Grenzen  $({}_k t, {}_{k+1} t)$  lieferten dann gemäß (3) die Zu- oder Abnahme der Pb-Oberflächenkonzentration  $\Gamma_{\text{Pb}}$  beim Übergang von  ${}_k E$  nach  ${}_{k+1} E$ . Insgesamt wurde ein Potentialgebiet von ca. 200 mV oberhalb des Pb-Gleichgewichtspotentials  $E_g$  überstrichen, an dessen oberer (positiver) Grenze  $\Gamma_{\text{Pb}}$  bzw.  $y_{\text{Pb}}$  gemäß (4) vernachlässigt werden konnte, während an der unteren (ca. +0,02 V gegen  $E_g$ ) praktisch die vollständige vor dem Einsetzen der Bleiabscheidung gemäß



erreichbare Adsorbatbedeckung (Sättigungsbedeckung) vorlag.

<sup>7)</sup> LORENZ [9] gibt eine Austauschstromdichte frisch geschnittener Pb-Oberflächen in 0,05 M Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/1M KNO<sub>3</sub> von ca. 100 mA · cm<sup>-2</sup> an.

<sup>8)</sup> Eine genaue Anpassung von  $E_g$  an die vorgegebene Pb<sup>2+</sup>-Konzentration erübrigts sich, da sich in der Kammer auf alle Fälle auf Grund von (iii) der zu  $E_g$  gehörige Konzentrationswert einstellt. Der durch Konzentrationsdifferenzen zwischen Kammerraum und Aussenlösung hervorgerufene Pb<sup>2+</sup>-Fluss durch den Leitkanal ist zu vernachlässigen.

*Oberflächenkonzentration von Blei an Silberelektroden*  
Leitsalz: 0,5 M NaClO<sub>4</sub>

$E_g = -0,519 \text{ V/SCE}$ $E/\text{SCE}$ [V]	$\Gamma_{\text{Pb}} [\text{mMol cm}^{-2}]$	$E_g = -0,499 \text{ V/SCE}$ $E/\text{SCE}$ [V]	$\Gamma_{\text{Pb}} [\text{mMol cm}^{-2}]$	$E_g = -0,459 \text{ V/SCE}$ $E/\text{SCE}$ [V]	$\Gamma_{\text{Pb}} [\text{mMol cm}^{-2}]$
-0,290	$0,07 \cdot 10^{-6}$	-0,280	$0,07 \cdot 10^{-6}$	-0,242	$0,08 \cdot 10^{-6}$
-0,310	$0,08 \cdot 10^{-6}$	-0,298	$0,09 \cdot 10^{-6}$	-0,260	$0,10 \cdot 10^{-6}$
-0,330	$0,10 \cdot 10^{-6}$	-0,316	$0,11 \cdot 10^{-6}$	-0,278	$0,13 \cdot 10^{-6}$
-0,350	$0,20 \cdot 10^{-6}$	-0,334	$0,24 \cdot 10^{-6}$	-0,296	$0,22 \cdot 10^{-6}$
-0,370	$0,82 \cdot 10^{-6}$	-0,352	$0,74 \cdot 10^{-6}$	-0,314	$0,75 \cdot 10^{-6}$
-0,390	$1,42 \cdot 10^{-6}$	-0,370	$1,20 \cdot 10^{-6}$	-0,332	$1,45 \cdot 10^{-6}$
-0,410	$1,87 \cdot 10^{-6}$	-0,388	$1,59 \cdot 10^{-6}$	-0,350	$1,74 \cdot 10^{-6}$
-0,430	$2,03 \cdot 10^{-6}$	-0,406	$1,85 \cdot 10^{-6}$	-0,366	$1,86 \cdot 10^{-6}$
-0,450	$2,13 \cdot 10^{-6}$	-0,424	$1,99 \cdot 10^{-6}$	-0,381	$1,94 \cdot 10^{-6}$
-0,470	$2,27 \cdot 10^{-6}$	-0,442	$2,11 \cdot 10^{-6}$	-0,399	$2,01 \cdot 10^{-6}$
-0,490	$2,43 \cdot 10^{-6}$	-0,460	$2,27 \cdot 10^{-6}$	-0,411	$2,13 \cdot 10^{-6}$
-0,510	$2,55 \cdot 10^{-6}$	-0,478	$2,41 \cdot 10^{-6}$	-0,427	$2,24 \cdot 10^{-6}$
				-0,447	$2,38 \cdot 10^{-6}$

Bemerkungen: 1. Die Werte sind kathodischen  $E$ -Durchläufen entnommen. 2. Die angegebenen  $\Gamma_{\text{Pb}}$  beziehen sich auf die geometrische Oberfläche der Elektrode und enthalten daher einen unbekannten Rauhigkeitsfaktor. Streubereich der Stromintegralmessung:  $\pm 5\%$ . 3. Die angegebenen  $E_g$  entsprechen Pb<sup>2+</sup>-Konzentrationen von  $2,3 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,3 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,3 \cdot 10^{-3}$  mMol · cm<sup>-3</sup>.

In der Tabelle sind die bei *drei*  $E_g$  ermittelten und den einzelnen Adsorbatelektrodenpotentialen  ${}_k E$  unter Berücksichtigung von (4) zugeordneten  $\Gamma_{\text{Pb}}$ -Werte zusammengestellt. Der Hauptteil des Bedeckungsumsatzes wird in einem engen Potentialbereich bei ca.  $0,15 \pm 0,02 \text{ V}/E_g$  getätigkt, der in der Nähe von  $E_g$  erreichte Sättigungswert von  $\Gamma_{\text{Pb}}$  liegt bei ca.  $2,4 \cdot 10^{-6}$  mMol · cm<sup>-2</sup>.

Die angegebenen Pb<sup>2+</sup>-Konzentrationen wurden aus den  $E_g$ -Werten durch Vergleich mit Ruhopotentialmessungen in Pb<sup>2+</sup>/NaClO<sub>4</sub>-Lösungen bekannter Konzentration erhalten; durch die Anwesenheit des konstanten Leitsalzüberschusses vereinfacht sich (2) dabei zu

$$E_g - \frac{R T}{z F} \ln c_{\text{Pb}^{2+}} = \text{const} \quad \text{für} \quad c_{\text{Pb}^{2+}} \ll c_{\text{NaClO}_4} = \text{const.}$$

Die Oberflächenkonzentrationswerte der drei Messreihen ordnen sich, wie Gl. (8) verlangt, beim Auftragen gegen  $(E_g - E)$  im Rahmen der Versuchsgenauigkeit auf einem gemeinsamen sigmoidähnlichen Kurvenzug an, dem sich auch früher, über eine Ladungsmessung an der Adsorbatelktrode selbst, bestimmte  $\Gamma$ -Daten [5] [10] anpassen lassen (Fig. 6).

Mit diesem Befund kann das Metallmonoschichtmodell im Fall des vorliegenden Systems als gesichert gelten.

**4. Ausblick.** Es scheint, dass in der Zweielektrodentechnik ein Verfahren zur Oberflächenkonzentrationsmessung zur Verfügung steht, das sich in bezug auf seine Leistungsfähigkeit mit anderen, insbesondere radiochemischen Methoden durchaus vergleichen lässt und ihnen hinsichtlich der Bescheidenheit des apparativen Aufwands sicherlich überlegen ist. Ihr Anwendungsbereich wird nur durch die Realisierbarkeit passender Generatorelektroden begrenzt, doch sollte es gelingen, hinreichend reversibel arbeitende Elektroden ausser für Normalmetalle ähnlich dem Pb auch für eine

Reihe von Anionen zu finden, die sich zum Einsatz in der beschriebenen Messanordnung eignen. Die Verwendung pH-reversibler Elektroden, beispielsweise zum Studium der Bildung oxidischer Oberflächenschichten auf Inertmetallen, wäre ebenfalls zu prüfen.

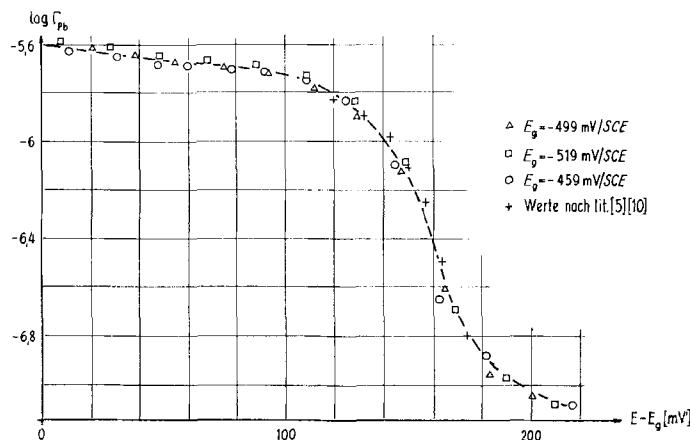


Fig. 6. Auftragung von  $\log \Gamma_{Pb}$  gegen  $(E - E_g)$   
( $\Gamma_{Pb}$  in  $\text{mMol} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

Ein Vorzug des Verfahrens ist darin zu suchen, dass durch die Benutzung der Dünnschichtanordnung das Problem der oberflächenaktiven Verunreinigungen hier eine weitaus geringere Rolle spielt als bei Methoden mit semi-infiniter Elektrolytphase, da infolge der transportmässigen Abtrennung des Kammerraums nur die im eingeschlossenen Elektrolytvolumen enthaltene Menge adsorbierbarer Störsubstanzen wirksam wird. Bei Dünnschichttiefen um  $\delta \approx 10^{-2} \text{ cm}$  erzeugen selbst Verunreinigungen in Konzentrationen um  $10^{-6} \text{ M}$  bei kompletter Adsorption Bedeckungen von nicht mehr als 1% einer Monoschicht, die das Adsorbatbildungsverhalten der Elektrode gegenüber den Hauptbestandteilen des Elektrolyten kaum merklich beeinflussen dürften. Aufwendige Massnahmen zur Vorreinigung des Elektrolyten können daher in der Regel unterbleiben. Redoxsysteme müssen allerdings strikt ausgeschlossen werden, da sich sonst zwischen Adsorbat- und Generatorelektrode FARADAYSche steady-state-Ströme ausbilden, die den adsorptionsbedingten Strom überdecken<sup>9)</sup>.

Von der an sich naheliegenden Möglichkeit, durch Messung des Adsorptionsstroms  $i$  an der ideal polarisierbaren Elektrode parallel zur  $I^1$ -Bestimmung Aufschlüsse über deren Ladungsisotherme  $q_{(E, \mu)}$  und die Ladungs-Bedeckungs-Koeffizienten  $(\partial q / \partial \Gamma)_E$  bzw.  $(\partial q / \partial \Gamma)_\mu$  zu erhalten, wurde bis jetzt noch nicht systematisch Gebrauch gemacht; entsprechende Versuche sind im Gang.

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

<sup>9)</sup> Aus dem gleichen Grund darf auch das adsorbierbare Ion  $M^z$  im fraglichen Potentialbereich keinen Wertigkeitswechsel erleiden.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. PARSONS, «Modern Aspects of Electrochemistry», I, S.103ff., Butterworths, London 1954;
  - P. DELAHAY, «Double Layer and Electrode Kinetics», S.17ff., Interscience Publ., New York 1965.
  - [2] E. SCHMIDT, Helv. 52, 1763 (1969).
  - [3] L. B. AANDERSON & C. N. REILLEY, J. electroanal. Chemistry 10, 295, 538 (1965).
  - [4] E. SCHMIDT & H. SIEGENTHALER, in Vorbereitung; H. SIEGENTHALER, Dissertation, Bern 1968.
  - [5] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, Helv. 48, 1178 (1965); H. R. GYGAX, Dissertation, Bern 1966.
  - [6] E. SCHMIDT & H. R. GYGAX, J. electroanal. Chemistry 12, 300 (1966).
  - [7] R. PIONTELLI, J. Chim. physique 46, 288 (1949).
  - [8] H. FISCHER, «Elektrokristallisation von Metallen», S.607, Springer Verl. Berlin 1954.
  - [9] W. LORENZ, Z. physik. Chem. (Neue Folge) 19, 377 (1959).
  - [10] E. SCHMIDT, H. R. GYGAX & P. BOEHLIN, Helv. 49, 733 (1966); P. BOEHLIN, Lizentiatsarbeit, Bern 1966.
- 

## 227. Zusammensetzung und strukturelle Eigenschaften des „zweiwertigen“ Kobaltcyanids

von H. U. Güdel und A. Ludi

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie  
der Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(12. IX. 69)

**Summary.** The products obtained by mixing aqueous solutions of cobalt (II) chloride and potassium or hydrogen cyanide are nonstoichiometric compounds  $\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  with  $x$  between 2.2 and 2.4 and  $y$  between 1.75 and 2.15. They have a cubic face-centered unit cell with  $a = 10.20 \pm 0.02 \text{ \AA}$  and  $Z$  between 6.8 and 7.1 ( $Z = \text{number of units } \text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O} \text{ per cell}$ ). Infrared spectra show that there is zeolitic as well as coordinated water present. The coordination units derived from reflectance spectra in the ultraviolet and visible region are  $\text{Co}^{\text{III}}\text{C}_6$  and  $\text{Co}^{\text{II}}\text{N}_{6-x}\text{O}_x$ . There exists a close structural relationship between  $\text{Co}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$  and the stoichiometric compound  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ . Comparison of calculated with experimental density shows that there must be holes in the threedimensional Co-C-N-Co-framework, which can be occupied by water molecules.

**1. Einleitung.** – Die Produkte, die beim Vermischen wässriger Lösungen von Kobaltchlorid und Kaliumcyanid entstehen, sind seit mehr als 150 Jahren Gegenstand chemischer Untersuchungen [1]. Die rosafarbenen bis braunen Niederschläge werden stets als «zweiwertige Kobaltcyanide» beschrieben, und zwar sollen verschiedene Hydratstufen existieren. Wasserfreies Kobaltcyanid entsteht nach RÄY und SAHU [2] aus einem 2,5-Hydrat durch mehrstündiges Erhitzen auf 260 bis 280°C. Die altbekannte tiefblaue Farbe dieser Verbindung hat bis heute keine befriedigende Erklärung gefunden. Die erste röntgenographische Untersuchung von WEISS und ROTHENSTEIN [3] zeigte, dass das zweiwertige Kobaltcyanid eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit einer Kantenlänge von 10,12 Å besitzt. Es liess sich deshalb ohne weiteres, wie die meisten Cyanide der 3d-Übergangsmetalle, in die Familie der Verbindungen mit «Berlinerblaustruktur» einordnen. Die beiden Autoren übernahmen das von KEGGIN und MILES [4] für Berlinerblau aufgestellte Strukturmodell und postulierten