

Das Phänomen der Unterpotenzialabscheidung - Vergleich von radiochemischen und elektrochemischen Experimenten am Beispiel der Abscheidung von Pb an Ag

H. Hummrich, J.V. Kratz

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die elektrochemische Abscheidung eines Metalls A auf einer Elektrode B findet im Sub-Monolagenbereich bei im Vergleich zum Nernstpotenzial positiveren Potenzialen statt, sofern die Wechselwirkung von A mit B thermodynamisch günstiger ist als die von A mit A.

In einem Cyclovoltammogramm ist diese Unterpotenzialabscheidung (upd) durch einen Strompeak sichtbar, der bei der Abscheidung der ersten Monolage auf der Elektrode auftritt und gegenüber dem Peak der Abscheidung der Hauptmenge (Bulk) positiv verschoben ist. Die eingesetzte Metallkonzentration liegt dabei im mmol-Bereich. Unter Verwendung von Radiotraceren kann man dagegen Experimente in stark verdünnten Lösungen durchzuführen. Selbst bei vollständiger Abscheidung des Tracers erhält man in der Regel Bedeckungsgrade, die sehr viel kleiner als eine Monolage sind. Der Nachweis des abgeschiedenen Metalls erfolgt über die Strahlung.

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der elektrochemisch und radiochemisch gemessenen Unterpotenziale wurde die Abscheidung von Pb an Ag untersucht.

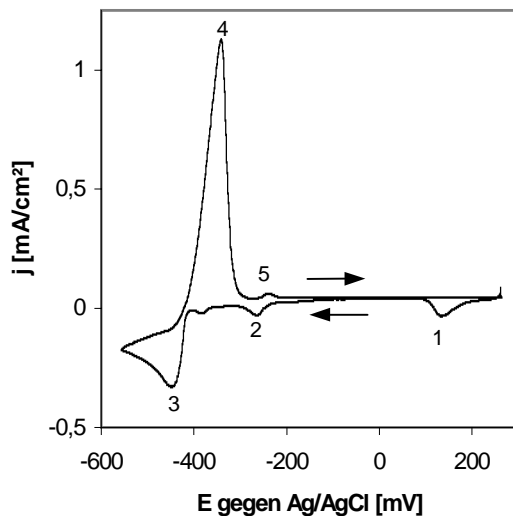


Abb. 1: Cyclovoltammogramm der Pb-Abscheidung an Ag. 10^{-4} mol/L Pb^{2+} in 0,1 M $HClO_4$. Scan: 10 mV/s, (1) Abscheidung von gelöstem Ag^+ , (2): Abscheidung der Pb-Monolage, (3) Bulk-Abscheidung (4) Bulk-Auflösung (5) Auflösung der Pb-Monolage

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurde ein BANK M-Lab-100 Potentiostat eingesetzt. Die Fläche der Ag-Elektrode betrug 2cm^2 . Die Pt-Gegenelektrode wurde durch eine Glasfritte räumlich abgetrennt, um eine Reaktion des zu untersuchenden Metallions an der Gegenelektrode zu verhindern. Der Elektrolyt (Volumen = 25ml) wurde vor der Messung durch Einleiten von N_2 sauerstofffrei gemacht. Im Cyclovoltammogramm (Abb.1) erkennt man sowohl die Abscheidung und Auflösung der Bulkmenge als auch die der Monolage.

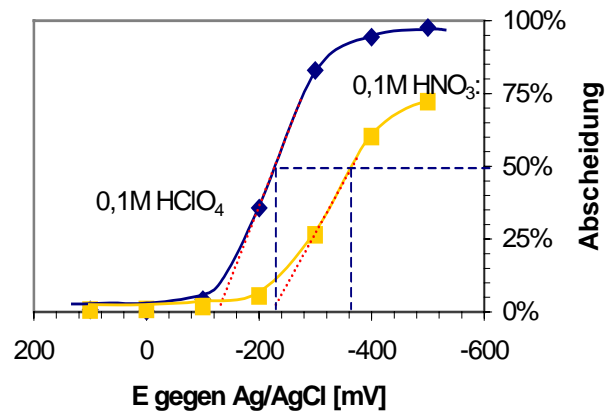


Abb. 2: Abscheidekurven für ^{212}Pb an Ag aus 0,1 M $HClO_4$ und 0,1M HNO_3 . Die Schnittpunkte der Tangenten mit der x-Achse geben das kritische Potenzial, die der gestrichelten Linien das Potenzial bei der Abscheidung von 50% an

Für die radiochemischen Experimente wurde ^{212}Pb eingesetzt. Die benetzte Fläche der Ag-Elektrode betrug 1cm^2 , es wurde eine Pt-Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode eingesetzt. Der Elektrolyt (Volumen = 1ml) wurde während der Elektrolyse gerührt. Bei der verwendeten Anordnung war die für das gegebene Potenzial maximal mögliche Abscheidung nach 5-10 min. erreicht. Beginnend bei hohen Potenzialen wurde 10 min elektrolysiert, dann wurde die Arbeitselektrode entnommen und die abgeschiedene Aktivität γ -spektrometrisch ermittelt. Danach wurde die Elektrolyse bei einem niedrigeren Potenzial fortgesetzt usw.

Ab einem kritischen Potenzial (E_{crit}) setzt die Abscheidung ein und nähert sich schließlich 100% (Abb. 2). Neben E_{crit} kann aus der Kurve das Potenzial für die Abscheidung von 50% des untersuchten Ions ($E_{50\%}$) entnommen werden.

Tab.1: Vergleich von upd-Potenzialen für die Abscheidung von Pb an Ag aus 0,1M $HClO_4$

| | E vs. Ag/AgCl [mV] |
|-----------------------------|--------------------|
| <i>Cyclovoltammetrie</i> | |
| Abscheidung der Pb-Monolage | -280 |
| Auflösung der Pb-Monolage | -254 |
| <i>Radiotracermethode</i> | |
| $E_{50\%}$ (Pb/Ag) | - 230 |
| E_{crit} (Pb/Ag) | - 130 |

Das Potenzial der Auflösung der Pb-Monolage (-254mV) stimmt mit dem von Kolb [1] in 1M $NaClO_4$ (pH3) gemessenen Wert überein (-255mV). Aus Tab.1 ist zudem ersichtlich, dass der $E_{50\%}$ -Wert nicht allzu weit von den cyclovoltammetrischen upd-Potenzialen entfernt liegt.

[1] D.M Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. **54**, 25 (1974)