



Versuch CO1.1

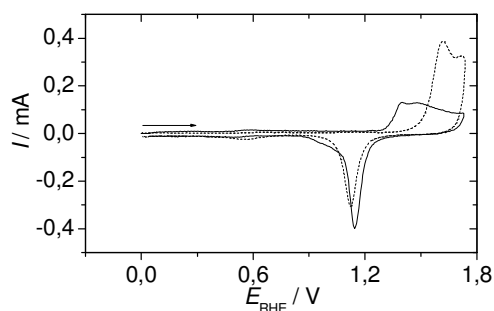
Elektrochemische Bestimmung von Bedeckungsgraden

Aufgabenstellung

Mit zyklischer Voltammetrie wird der Bedeckungsgrad θ einer Goldelektrode mit organischen molekularen Adsorbaten untersucht.

Grundlagen

Die Kenntnis des Bedeckungsgrades einer Oberfläche mit adsorbierten Teilen ist von großer Bedeutung, entsprechend zahlreich sind die Methoden zu seiner Bestimmung¹. Eine Möglichkeit der vergleichenden Bestimmung von θ in der Elektrochemie beruht auf der Auswertung von elektrischen Ladungen in zyklischen Voltamogrammen, die mit der Adsorption und so mit θ verknüpft sind. Im Deckschichtdiagramm einer Goldelektrode in Kontakt mit einer wässrigen Perchlorsäure (Bild) wird ohne Adsorbat das übliche Voltamogramm beobachtet. Eine adsorbatbedeckte Elektrode zeigt deutliche Veränderung bei der Bildung der Goldhydroxyd/-oxidbelegung wie auch bei deren Reduktion. Da bei dem anodischen Prozeß auch eine Oxidation des Adsorbates eintreten könnte wird die Reduktionsladung ausgewertet. Ihre Verminderung gibt Auskunft über das Ausmaß der nicht mehr für die Oxidbelegung zur Verfügung stehende Oberfläche, dies kann unmittelbar in ein Maß der Bedeckung (d.h. θ) umgerechnet werden.



Links: CV einer Goldelektrode (ausgezogene Linie), mit 4-Trimethylsilylethynyl-4'-thiomethylester-1,1'-biphenyl (gestrichelte Linie) in einer wässrigen Lösung von 1 M HClO₄; $dE/dt = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, positiv-gehender Potentialdurchlauf, Raumtemperatur, stickstoffgesättigt.

Links: CV einer Goldelektrode (ausgezogene Linie), mit 4-Trimethylsilylethynyl-4'-thiomethylester-1,1'-biphenyl (gestrichelte Linie) in einer wässrigen Lösung von 1 M HClO₄; $dE/dt = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, positiv-gehender Potentialdurchlauf, Raumtemperatur, stickstoffgesättigt.

Ausführung

Geräte und Chemikalien

Potentiostat mit Rechner

H-Zelle

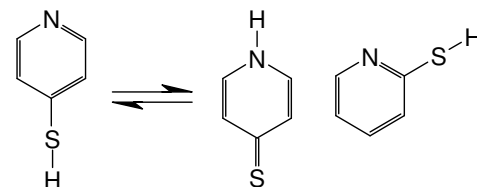
2 Goldblechelektroden

Wasserstoffbezugselektrode

Wässrige Lösung 1 M HClO₄

Wässrige Lösung von 2- und 4-Mercaptopyridin² (2Mpy, 4Mpy) 1 mM m/o 0,1 M H₂SO₄

Chromschwefelsäure



Aufbau

Zelle, Potentiostat und Rechner werden nach Anleitung verbunden und in Betrieb gesetzt.



Versuchsdurchführung

Ein CV der Goldelektrode wird in der Grundelektrolytlösung aufgezeichnet und als Referenz gespeichert. Während 3 Minuten Adsorptionszeit wird auf der Goldelektrode aus der Lösung von 2Mpy resp. 4Mpy eine Adsorbatbelegung gebildet. Mit der sorgfältig mit Wasser abgespülten Elektrode wird erneut ein CV gemessen.

Auswertung

Aus der Veränderung der Reduktionsladung kann auf die Verminderung der freien, nicht adsorbatbelegten Goldoberfläche geschlossen werden. Ein Vergleich der Resultate erlaubt Rückschlüsse auf die relative Stärke der Adsorption.

Literatur

¹ R. Holze, Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group IV: Physical Chemistry, Volume 9: Electrochemistry, Subvolume A: Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, W. Martienssen, M.D. Lechner, Hrsg., Springer-Verlag, Berlin 2007.

² N. Hassan, Dissertation, Technische Universität Chemnitz 2007.