

ENTLADUNG DES AMMONIUMIONS AN BLEIELEKTRODE*

Von

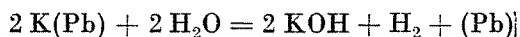
N. LOHONYAI, É. BAKOS**, K. SCHÄCHTER*** und J. JUHÁSZ-KIS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 24. Juli, 1975)

Vorgelegt von Dr. J. Nagy

An der Oberfläche der kathodisch polarisierten Bleielektrode scheiden sich aus Alkalimetallion sowie Tetraalkyl-Ammoniumion enthaltenden wäßrigen Lösungen parallel zur Wasserstoffentwicklung auch die betreffenden Ionen ab. Die Abscheidung der Alkalimetalle an der Bleielektrode ist auf verschiedene Weise zu beobachten. Wird eine wäßrige Lösung von Kaliumchlorid elektrolysiert, erhält die Oberfläche der Bleikathode Spiegelglanz. Wird die Kathode aus der Lösung herausgenommen und mit Wasser gewaschen, verliert ihre Oberfläche — infolge des Zerfalls der Blei-Kalium-Legierung — binnen einigen Sekunden ihren Glanz. Das aus dem Blei ausgelöste Kalium ist leicht nachweisbar, zum Beispiel dadurch, daß die vorher kathodisch polarisierte, dann abgespülte und gereinigte Bleielektrode das Phenolphthaleinpapier rot färbt, als Ergebnis der folgenden Reaktion [1]:



Die Ausscheidung der Alkalimetalle sowie des Tetraalkyl-Ammoniumradikals aus deren wäßrigen Lösungen an Blei- (sowie an anderen) Metall Elektroden wurde zuerst von *Kabanow* und Mitarbeitern — in erster Linie — mit elektrochemischen Methoden bewiesen. Wird zum Beispiel bei Ein- und Ausschaltung des kathodischen Stromes das Potential der Bleielektrode oszilloskopisch beobachtet, erscheint bei dem der Ausscheidung der Alkalimetalle entsprechenden Potentialwert am Bildschirm des Oszilloskops eine Stufe. Die entstehende Blei-Alkalimetall-Legierung wurde auch röntgenographisch nachgewiesen [2–5]. Die Ausscheidung dieser Metalle aus ihren wäßrigen Lösungen wird auch dadurch begünstigt, daß sie mit dem Blei eine Metallverbindung bilden. Infolgedessen sind sie fähig — auch bei einem Potentialwert, der mit über 1 Volt positiver ist als ihr Normalpotential — auszuschcheiden.

* Herrn Prof. Dr. G. Schay zum 75. Geburtstag gewidmet.

** Forschungsinstitut der Ungarischen Post.

*** Akademische Arbeitsgemeinschaft der Forschungsgruppen für Chemie der Technischen Universität Budapest.

Wird die Bleielektrode in einem weniger negativen Potentialbereich als das der Legierungsbildung polarisiert, entwickelt sich nur Wasserstoff an der Oberfläche der Bleikathode und die Überspannung ändert sich nach dem Tafelschen Zusammenhang. Unter solchen Bedingungen bleibt die Oberfläche des Bleies rein. Wenn die Bleielektrode über das Potential der Legierungsbildung polarisiert wird, so, daß ihre Oberfläche mit Alkalimetall-Legierung überzogen wird, ist ein Zusammenhang Tafelschen Typs für eine solche Elektrode nicht mehr gültig; die Überspannung der Wasserstoffentwicklung wird größer als an der Oberfläche des reinen Bleies und die Überspannung ändert sich auch in der Zeit [5].

Infolge der Entladung dieser Ionen tritt auf der Oberfläche der kathodisch polarisierten Bleielektrode eine ungewöhnliche korrosive Erscheinung auf, infolge deren die Oberfläche der Bleikathode rauh wird, bzw. auf der Oberfläche ein pulveriger Überzug entsteht. Die Kathode wird eigentlich nicht bei der kathodischen Polarisation zerstört, sondern nach der Ausschaltung des Polarisationsstromes, als sich die infolge der Verminderung des negativen Potentials ausgeschiedenen Metallionen aus der Kathode zurücklösen. Als Ergebnis des Auslösungsvorganges bleibt aktives Blei schwammiger Struktur mit großer Oberfläche zurück, das leicht korrodiert.

Unsere, in diesem Beitrag beschriebenen Versuche wurden durchgeführt, um festzustellen, ob auch das Ammoniumion an der Oberfläche der Bleikathode auszuscheiden fähig ist. *Kabanow* und Mitarbeiter führten die Untersuchungen vor allem in alkalischen Lösungen durch, wo die Wasserstoffentwicklung verhältnismäßig geringer ist, und die Metallausscheidung leichter beobachtet werden kann. In alkalischen Lösungen zerfällt aber das Ammoniumion auf Ammiak, deshalb erfaßten die erwähnten ausgedehnten Untersuchungen von *Kabanow* und Mitarbeitern das Ammoniumion nicht [2–5].

Experimenteller Teil

Um zu beweisen, daß das Ammoniumion bei dem Erreichen eines gewissen Potentials an der Bleikathode ausscheidet, wurde die Änderung des Elektropotentials von Blei nach der Ausschaltung des Polarisationsstromes gemessen. Im wesentlichen haben wir dieselbe Methode zum Beweis der Ausscheidung des Aluminiumions an der Bleikathode verwendet [1]. Nach dieser Methode wurde die Bleielektrode in der entsprechenden Lösung kathodisch polarisiert, dann wurde bei Ausschaltung des Polarisationsstromes die Änderung der Spannung in der Zeit mit Oszilloskop beobachtet.

Die Polarisationsuntersuchungen wurden in 0.1 M Ammoniumsulfat-Lösung durchgeführt. Als untersuchte Elektrode wurde ein reines glattes Bleiblech von 1 cm × 2 cm Größe (Gesamtoberfläche 4 cm²) verwendet, das mit Dentacryl in einem Kunststoffrohr befestigt war. Das Blei der Qualität

»chemisch rein« enthielt nach der Spektralanalyse nur einige Hundertstel Prozente Wismut, einige Tausendstel Prozente — oder noch weniger — Kupfer, Silber, Antimon und Silizium. Als Gegenelektrode diente eine Platinblech-Elektrode und als Bezugslektrode eine in dieselbe Lösung getauchte Blei—Bleisulfat-Elektrode. Die letztere war mit der untersuchten Elektrode durch eine Luggin-Kapillare verbunden. Das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential dieser Elektrode beträgt $-0,315$ V. Das Schaltungsschema der Meßanordnung ist in Abb. 1 zu sehen. Um den Sauerstoff

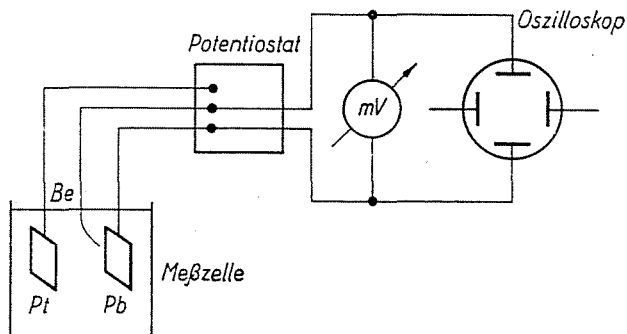


Abb. 1. Schema des Meßgeräts
BE — Bezugslektrode

der Luft vor der Messung zu entfernen, wurde Stickstoff großer Reinheit durch die Lösung durchgeleitet.

Das Potential der untersuchten Elektrode wurde mit einem Potentiostat Typ PS 2.3 des Forschungsinstituts Meinsberg eingestellt und mit einem Nanoampermeter-Millivoltmeter Typ TR 1456 der Firma »Radelkis« gemessen. Nach der Ausschaltung des Potentiostats wurde das Potential der Bleielektrode mit einem Oszilloskop »EMG« 1546 Typ TR 4401 beobachtet, bzw. photographiert.

Während der Untersuchungen wurde das Potential des Bleis durch die Einschaltung des Potentiostats auf einen gewissen negativen Wert eingestellt und einige Minuten lang kathodisch polarisiert. An der Elektrode wurde in Abhängigkeit von der Stromstärke eine starke Wasserstoffentwicklung beobachtet. Nach der Ausschaltung des Stromes wurde die Änderung des Potentials der Bleielektrode als Funktion der Zeit am Bildschirm des Oszilloskops im Vergleich zu einer in dieselbe Lösung getauchten Blei-Bleisulfat-Elektrode beobachtet. Am Oszilloskop wurde also die kathodische Überspannung abgelesen. Das Potential des Bleies erreichte in einigen Zehntelsekunden den um 0 V liegenden stationären Wert.

Wenn das Potential von Blei mit verhältnismäßig kleiner — unter -1 V — kathodischer Überspannung polarisiert wurde, erreichte das Poten-

tial nach Ausschaltung des Stromes — wie es in Abb. 2 zu sehen ist — stetig zunehmend den stationären Wert. Wenn die Polarisation auf einen negativeren Wert als -1 V eingestellt wurde, nahm das Potential nach Ausschalten des Stromes nicht stetig zu, sondern es war um den Potentialwert von ungefähr

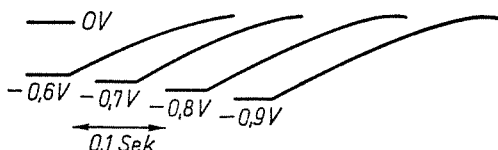


Abb. 2. Änderung des Potentials der auf verschiedene Potentiale ($-0,6$ V \rightarrow $-0,9$ V) polarisierten Bleielektrode nach Ausschaltung des Stromes

$-0,95$ V eine Stufe zu beobachten (Abb. 3). Bei Polarisation auf ein negativeres Potential als -1 V trat die Stufe immer bei $-0,95 \pm 0,02$ V auf, die Länge der Stufe war aber wie es in Abb. 4 zu sehen ist — von der Zeitdauer der Polarisation abhängig.

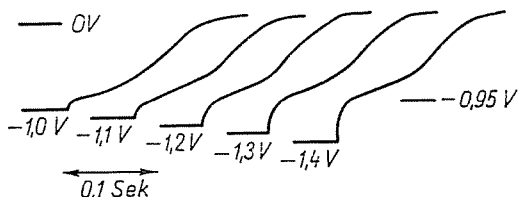


Abb. 3. Änderung des Potentials der auf verschiedene Potentiale ($-1,0$ V \rightarrow $-1,4$ V) polarisierten Bleielektrode nach Ausschaltung des Stromes

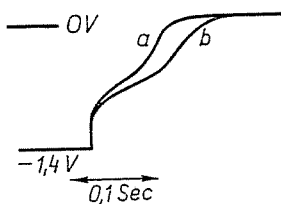


Abb. 4. Änderung des Potentials der auf $-1,4$ V polarisierten Bleielektrode nach Ausschaltung des Stromes: a) nach einer Polarisation von einigen Sekunden; b) nach einer Polarisation von einigen Minuten

Wurde im Versuch als Bezugslektrode eine Normalkalomelektrode verwendet, ließen sich dieselben Erscheinungen beobachten, die Stufe trat aber — dem Potentialunterschied der Normalkalomelektrode und der Bleisulfatelektrode entsprechend — um $-1,5$ V auf.

Auswertung der Versuchsergebnisse

Die auf dem Oszilloskop beobachteten Kurven sind dadurch zu erklären, daß sich das Ammoniumion an der auf ein negativeres Potential als $-0,95$ V polarisierten Bleikathode entlädt. Nach Ausschalten des Polarisationsstromes bleibt das Potential solange in der Umgebung von $-0,95$ V (bzw. im Falle einer Normalkalomelbezugselektrode $-1,5$ V), bis das Ammoniumradikal sich aus dem Blei auslöst. Nach kürzerer Polarisationszeit erfolgt das Inlösunggehen des Ammoniumradikals schneller, bei längerer Polarisationszeit später. Infolge der Polarisation wird die glatte Bleioberfläche aufgeraut und nach einigen Tagen bildete sich an dieser rauhen Oberfläche ein weißer Belag.

*

Unser Dank gilt dem Herrn dr. J. Nagy, dem Vorstand des Lehrstuhles für seine Unterstützung.

Zusammenfassung

Die kathodische Polarisation des Bleies wurde in einer $0,1$ M Ammoniumsulfat-Lösung untersucht. Es wurde festgestellt, daß das Potential einer Elektrode, die auf ein negativeres Potential als $-0,95$ V (auf Blei-Bleisulfat-Elektrode bezogen) bzw. als $-1,5$ V (auf Normalkalomelektrode bezogen) polarisiert wird, nach Ausschaltung des Polarisationsstromes seinen stationären Wert nicht stetig zunehmend erreicht, sondern eine Stufe zu beobachten ist. Die Stufe wird von den Verfassern dadurch erklärt, daß sich während der kathodischen Polarisation das Ammoniumradikal — den Alkalimetallen ähnlich — an der Bleielektrode ausscheidet und mit dieser eine Verbindung bildet. Nach der Ausschaltung des Stromes bleibt das Potential infolge des Inlösunggehens des Ammoniumradikals auf einem ständigen Wert und erreicht seinen stationären Wert nur nach dem Inlösunggehen des Ammoniumradikals wieder.

Literatur

1. LIPOVETZ, I.—LOHONYAI, N.: Periodica Polytechnica, **13**, 359 (1969).
2. KABANOW, B. N.—ZAK, A. I.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **72**, 531 (1950).
3. KABANOW, B. N.—LAJKIS, D. I.—KISELEWA, I. G.—ASTAHOW, I. I.—ALEKSANDROWA, D. P.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **144**, 1085 (1962).
4. KISELEWA, I. G.—TOMASCHOWA, N. N.—KABANOW, B. N.: Shur. Fis. Him., **38**, 1188 (1964).
5. ALEKSANDROWA, D. I.—KISELEWA, I. G.—KABANOW, B. N.: Shur. Fis. Him., **38**, 1493 (1964).

dr. Nándor LOHONYAI dr. Júlia JUHÁSZ-KIS dr. Klára SCHÄCHTER dr. Éva BAKOS	}	H-1521 Budapest Forschungsinstitut der Ungarischen Post, Budapest 95. Pf. 2., Ungarn
---	---	---