

**Mikrokalorimetrische Untersuchungen elektrochemisch induzierter
Adsorptions- und Abscheidungsprozesse von Ionen, Komplexen
und Amphiphilen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Katrin Regine Bickel

aus

Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Korreferent: Prof. Dr. Christof Wöll

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Untersuchte Systeme.....	1
1.2	Elektrochemische Mikrokolorimetrie	3
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Elektrochemische Kalorimetrie	5
2.1.1	Reversible Wärmetönung bei elektrochemischen Prozessen.....	5
2.1.2	Irreversible Wärmeeinträge	7
2.1.3	Konzentrationsabhängigkeit von Reaktionsentropien	8
2.1.4	Transportentropie	9
2.2	Entropieänderung beim Eintritt eines Teilchens in eine Lösung	10
3	Experimentelles	15
3.1	Elektrochemische Mikrokolorimetrie	15
3.1.1	Konzepte der elektrochemischen Mikrokolorimetrie	15
3.1.2	Experimenteller Aufbau	17
3.2	Materialien	20
3.2.1	Verwendete Arbeitselektroden	20
3.3	Ablauf eines typischen Experiments und Kalibrierung.....	21
4	Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen	27
4.1	Einleitung.....	27
4.2	Kupfer- und Silberkomplexe mit Ammoniak und Ethylendiamin....	31
4.2.1	Abscheidungsentropien von Kupfer und Silber aus wässrigen Lösungen.....	31

4.2.1.1	Experimentelles	32
4.2.1.2	Ergebnisse und Diskussion.....	33
4.2.1.3	Zusammenfassung: Abscheidung von unkomplexiertem Kupfer und Silber	40
4.2.2	Kupfer-Komplexe mit Ammoniak und Ethylendiamin	41
4.2.2.1	Experimentelles	41
4.2.2.2	Ergebnisse	43
4.2.2.3	Diskussion des Verlaufs der normierten Pulswärme bei der Kupferauflösung und -abscheidung in Gegenwart von Ammoniak und Ethylendiamin.....	45
4.2.2.4	Diskussion der Abscheidungs- und Komplexierungsentropien..	52
4.2.2.5	Umrechnung auf Standardwerte und Vergleich mit der Literatur	53
4.2.3	Silber-Komplexe mit Ammoniak und Ethylendiamin	56
4.2.3.1	Experimentelles	57
4.2.3.2	Ergebnisse	60
4.2.3.3	Diskussion des Verlaufs der normierten Pulswärme bei der Silberauflösung und -abscheidung in Gegenwart von Ammoniak und Ethylendiamin.....	63
4.2.3.4	Abscheidungs- und Komplexierungsentropien und entsprechende Standardwerte	67
4.2.4	Zusammenfassung der Abscheidung aus Ammoniak- und Ethylendiaminkomplexen.....	74
4.3	Silber-Komplexe mit Cyanid	76
4.3.1	Überblick über die verschiedenen Silber-Cyanid-Komplexe und ihre Stabilitäten	77
4.3.2	Experimentelles: Verwendete Lösungen und Elektroden.....	78
4.3.3	Ergebnisse und Diskussion der Messungen bei Cyanidüberschuss	80

4.3.4	Abscheidungs- und Komplexierungsentropien der einzelnen Komplexe	84
4.3.5	Ergebnisse und Diskussion der Messungen ohne Cyanidüberschuss.....	88
4.3.5.1	Mechanismus der Silberauflösung.....	92
4.3.5.2	Mechanismus der Silberabscheidung	97
4.3.6	Zusammenfassung zur Silberauflösung und -abscheidung in Gegenwart von Cyanid.....	102
4.4	Ausblick auf zukünftige Experimente.....	104
5	Experimente zur Lithiuminterkalation in LiCoO_2	107
5.1	Einleitung.....	107
5.2	Experimentelles	108
5.3	Ergebnisse und Diskussion.....	109
5.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
6	Ad- und Desorption von Dodecylsulfat	119
6.1	Einleitung.....	119
6.2	Charakterisierung des Ad- und Desorptionsprozesses von Dodecylsulfat an Gold.....	120
6.2.1	Adsorbatstruktur und elektrochemisches Verhalten	120
6.2.2	Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit	123
6.3	Mikrokalorimetrische Untersuchungen.....	127
6.3.1	Ergebnisse	127
6.3.2	Diskussion	130
6.4	Zusammenfassung.....	134

7	Polyelektrolyt Multischichten	137
7.1	Einleitung und Motivation	137
7.2	Grundlagen zu Polyelektrolyt-Multischichten	139
7.2.1	Herstellung und Charakterisierung von PEI-(PGA/PAH) ₅ -Filmen	142
7.2.2	Herstellung der Filme	143
7.2.3	Charakterisierung	144
7.3	EC-QCM-D-Experimente	148
7.3.1	Grundlagen zu den EC-QCM-D-Experimenten	148
7.3.2	Elektrochemisches Schwellen	149
7.3.2.1	Abhängigkeit des Schwellverhaltens von der Ionenkonzentration.	150
7.3.2.2	Abhängigkeit des Schwellverhaltens von der Anionensorte	152
7.4	Mikrokalorimetrische Untersuchung.....	155
7.4.1	Experimentelle Herangehensweise und Vorversuche.....	155
7.4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	157
7.4.2.1	Vergleich von Serien- und Einzelmessungen: Einfluss der PEM-Alterung.....	157
7.4.2.2	Abhängigkeit der Entropieänderung von Anionensorte und -konzentration	162
7.5	Kombination der kalorimetrischen mit den EC-QCM-D-Daten und Diskussion	165
7.6	Zusammenfassung.....	168
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	169
A	Literaturverzeichnis.....	173

B	Abkürzungsverzeichnis	181
C	Verwendete Chemikalien	183
D	Anhang	185
E	Danksagung	191
F	Lebenslauf.....	193
G	Veröffentlichungen.....	195

1 Einleitung und Motivation

Zahlreiche physikalische, chemische und biologische Vorgänge werden entscheidend durch entropische Effekte beeinflusst. Gerade bei Prozessen in Lösungen spielen entropische Wechselwirkungen von Solvat- und Lösungsmittelmolekülen häufig eine Schlüsselrolle, da sie die freie Enthalpie der Reaktionen maßgeblich beeinflussen können oder sogar die alleinige Triebkraft darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Einfluss des Lösungsmittels am Beispiel einiger modellhafter Prozesse näher untersucht. Dazu gehören Solvations- und Komplexierungsreaktionen, aber auch die Aggregation amphiphiler Moleküle zu mizellaren oder membranartigen Strukturen. Es wurden hierbei Prozesse ausgewählt, die elektrochemisch induziert werden können, da sie so einen direkten Zugriff auf die Entropieänderung ermöglichen: Die bei elektrochemischen Reaktionen auftretenden reversiblen Wärmetönungen hängen unmittelbar mit ihren Reaktionsentropien zusammen. Diese Tatsache bildet die Grundlage für die in dieser Arbeit verwendete Methode: Die elektrochemische Mikrokolorimetrie. Mit ihr können kleinste Temperaturänderungen der Elektrode erfasst werden, sodass die Entropieänderungen von Prozessen mit sehr geringen Stoffmengenumsätzen ermittelt werden können.

1.1 Untersuchte Systeme

Zur Untersuchung von Komplexierungsprozessen wird zunächst die „klassische“ elektrochemische Abscheidung von Metallen in Gegenwart von Komplexbildnern betrachtet (Kapitel 4). Der Vergleich mit den Abscheidungsentropien unkomplexierter Metallionen ermöglicht dann die Bestimmung der entsprechenden Komplexierungsentropien, die vor allem vom Wechselspiel der Solvatisierung der freien Liganden und der Komplexe dominiert werden. Im Speziellen wird die Abscheidung des Kupfers und des Silbers jeweils aus ammoniakalischer und ethylendiaminhaltiger Lösung untersucht, um die

entropische Stabilisierung der entsprechenden Komplexe durch den Chelateffekt [1] zu beleuchten (Kapitel 4.2). Die detaillierte Analyse des zeitlichen Verlaufs des Wärmeeintrags erlaubt zusätzlich auch Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus: So können sich vor- oder nachgelagerte Adsorptions-, Dissoziations- oder Komplexierungsprozesse wesentlich auf die Nettoreaktion zu Beginn des Prozesses – und damit auch auf die Entropieänderung – auswirken. Dies wird am Beispiel der technisch relevanten Silberabscheidung aus cyanidhaltigen Lösungen gezeigt (Kapitel 4.3).

Neben Metallkomplexen in wässrigen Lösungen sind jedoch auch solche in nicht-wässrigen Lösungen von Interesse. So enthalten Elektrolyte für Lithiumionen-Akkumulatoren häufig organische Carbonate, die stabile Koordinationsverbindungen mit Lithiumionen eingehen können. Solvatisierungs- bzw. Komplexierungsvorgänge spielen daher auch bei der Gesamtentropieänderung der Interkalation der Lithiumionen in die entsprechende Elektrode eine entscheidende Rolle. Erste mikrokalorimetrische Experimente an für Lithiumionen-Akkumulatoren relevanten Elektrodenmaterialien werden in Kapitel 5 vorgestellt.

Als Modellsystem für Aggregate amphiphiler Moleküle wurde die potentialinduzierte Adsorption des Dodecylsulfats an Gold betrachtet (Kapitel 6). Diese verläuft in zwei Stufen und ist mit einem Phasenübergang des Adsorbatfilms von einer mizellaren in eine Doppelschichtstruktur verbunden. Dabei befinden sich die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten im Innern der Schicht, sodass nur die hydrophilen Sulfatgruppen der Moleküle im direkten Kontakt zum umgebenden Wasser stehen. Ziel ist hier, aus den beobachteten Entropieänderungen quantitative Rückschlüsse auf die entropische Stabilisierung von Dodecylsulfat-Aggregaten gegenüber den Monomeren in wässriger Lösung zu ziehen.

Die entropische Stabilisierung ist auch zentraler Aspekt des letzten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systems, den Polyelektrolyt Multischichten

(PEMs). Die Triebkraft ihrer Bildung ist zum einen die elektrostatische Wechselwirkung der entgegengesetzt geladenen Polymere. Zum anderen werden beim Aufbau der PEMs aber auch Gegenionen und Wassermoleküle aus den Hydratschalen der Polymerionen freigesetzt, was die Entropie des Systems erhöht und somit einen negativen Beitrag zur freien Enthalpie bringt. Die Abschätzung dieses Beitrags erfolgt durch die Untersuchung elektroaktiver PEMs, die bei der Oxidation von in der Schicht enthaltenem Hexacyanoferrat reversibel Wasser und Gegenionen einlagern. Die Kombination der Ergebnisse der elektrochemischen Mikrokalorimetrie mit Daten aus Mikroquarzzaugen-Experimenten hilft durch die Abschätzung des entropischen Einflusses der Polymer-Ionen auf das sie umgebende Wasser, Erkenntnisse über die entropische Stabilisierung des Films zu gewinnen (Kapitel 7).

1.2 Elektrochemische Mikrokalorimetrie

Die ersten Experimente zur elektrochemischen Kalorimetrie wurden 1879 von Bouty durchgeführt. Ihm gelang die Messung von Temperaturänderungen bei der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Kupfer, indem er kupferbeschichtete Thermometer als Elektroden einsetzte [2]. Weitere Versuche folgten in den 1930er Jahren durch Lange et al. [3-4] und um 1960 durch Sheffrey et al. [5-6]. Die theoretische Beschreibung der erhaltenen Wärmetönungen wurde maßgeblich von Lange, Agar und Eastman vorangetrieben [7-9]. Mit Hilfe moderner kalorimetrischer Apparaturen gelang es beispielsweise, die Entropieänderungen bei der elektrochemischen Volumenabscheidung und -auflösung von Metallen präzise zu bestimmen [10-14].

Während alle bisherigen Ansätze der elektrochemischen Kalorimetrie auf vergleichsweise hohe Stoffmengenumsätze angewiesen waren, können mithilfe der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten elektrochemischen Mikrokalorimetrie Temperaturänderungen der Elektrode im Bereich von Mikrokkelvin erfasst werden [15-17]. So können die Entropieänderungen von Prozessen mit

Stoffmengenumsätzen in der Größenordnung von 10^{-10} mol/cm², was im Prozentbereich einer Monolage liegt, bestimmt werden. Diese Empfindlichkeit wird durch die Kombination von pyroelektrischer Temperaturmessung an dünnen Elektroden und gepulsten elektrochemischen Prozessen erreicht: Kurze Potential- oder Strompulse (üblicherweise 10 ms) erlauben die Vernachlässigung des Wärmeaustauschs der Elektroden mit der Umgebung, sodass quasi-adiabatisch gearbeitet werden kann. Etzel et al. gelang mit dieser Methode die Messung der entropischen Stabilisierung der ersten abgeschiedenen Monolage eines Fremdmetalls auf Gold gegenüber der Volumenphase des Metalls (Kupfer- und Silber-Unterpotentialabscheidung) sowie die Untersuchung der Wasserstoffadsorption an Platin [16, 18].

Zur näheren Erklärung dieser Methode findet sich in Kapitel 2 eine Erläuterung der thermodynamischen Grundlagen, deren Anwendung zur Bestimmung reversibler Reaktionswärmen und der zugrundeliegenden Entropieänderungen bei elektrochemischen Prozessen erforderlich ist. Die verwendete Apparatur selbst wird anschließend in Kapitel 3 vorgestellt, wo sich zudem eine Beschreibung des typischen experimentellen Ablaufs sowie der Kalibrierung der Apparatur befindet. Erst anschließend werden in den Kapiteln 4 bis 7 jeweils die Experimente an den einzelnen Systemen zusammen mit der Darstellung und Diskussion ihrer Ergebnisse vorgestellt. In Kapitel 8 werden die wichtigsten Schlussfolgerungen noch einmal zusammengefasst.

2 Theoretischer Hintergrund

Im Folgenden werden die notwendigen theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit benötigt werden, dargelegt. Dies betrifft zum einen die Wärmeeinträge bei elektrochemischen Prozessen (Kap. 2.1) und zum anderen die Vorgänge beim Eintritt eines Teilchens in eine Lösung (Kap. 2.2).

2.1 Elektrochemische Kalorimetrie

Vorzeichenkonvention:

In der Elektrochemie ist es üblich, das System aus Sicht der Umgebung zu betrachten: Gibt das System Wärme an die Umgebung ab (= Erwärmung), wird diese mit einem positiven Vorzeichen versehen. Entzieht das System der Umgebung Wärme (= Abkühlung), so erhält sie entsprechend ein negatives Vorzeichen.

2.1.1 Reversible Wärmetönung bei elektrochemischen Prozessen

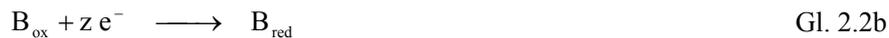
Die folgende thermodynamische Herangehensweise ist angelehnt an [19].

Es soll eine freiwillig ablaufende Redox-Reaktion der folgenden Form betrachtet werden:



Führt man diese Reaktion bei konstantem Druck durch, indem man die Edukte direkt in einem Kalorimeter mischt, so entspricht die zu- oder abgeführte Wärmemenge Δq (bezogen auf ein Mol Reaktionsumsatz) der Enthalpieänderung $\Delta_R H$ dieses Prozesses.

Nun soll eine elektrochemische Zelle mit den folgenden Halbzellenreaktionen konstruiert werden:



Verbindet man die beiden Halbzellen elektrisch, so kann die Reaktion ablaufen und es fließt ein Strom. Die elektrische Arbeit w_{el} , die dabei maximal von einem Verbraucher im Stromkreis abgegriffen werden kann, entspricht (bezogen auf ein Mol Reaktionsumsatz) der Änderung der freien Enthalpie $\Delta_R G$ des Prozesses:

$$w_{el} = -z \cdot F \cdot E_0 = \Delta_R G \quad \text{Gl. 2.3}$$

Dabei entspricht z der Wertigkeit, also der Zahl der umgesetzten Elektronen der elektrochemischen Reaktion, F der Faraday-Konstante und E_0 der Zellspannung ohne äußeren Stromfluss. Die maximale Arbeit wird bei reversibler Prozessführung erreicht. Der Unterschied zwischen der Enthalpieänderung $\Delta_R H$ und der verrichteten Arbeit w_{el} muss dem System in Form von Wärme zugeführt oder entnommen werden. Bei reversibler Prozessführung beträgt dieser Wärmeeintrag Δq_{rev} (bezogen auf ein Mol Reaktionsumsatz):

$$-\Delta q_{rev} = \Delta_R H - \Delta_R G = T\Delta_R S \quad \text{Gl. 2.4}$$

Die elektrochemische Kalorimetrie bietet daher einen Zugriff auf die Entropieänderung eines elektrochemischen Prozesses. Je nach Vorzeichen von $\Delta_R S$ kann Wärme vom System entzogen oder abgegeben werden.

Wird die ausgetauschte reversible Wärme einer Halbzelle gemessen, können so sogar Halbzellen-Entropieänderungen ermittelt werden. Dies ist bei der elektrochemischen Mikrokolorimetrie, bei der kleine Temperaturänderungen an einer Elektrode gemessen werden, der Fall.

2.1.2 Irreversible Wärmeeinträge

Für eine reversible Prozessführung müsste sich das System jederzeit im Gleichgewicht befinden. In der Praxis ist dies nicht möglich: Damit zum Beispiel eine elektrochemische Reaktion abläuft, ist eine Auslenkung vom Gleichgewichtspotential, also ein Überpotential η notwendig. Die irreversible Wärme δq_{irrev} , die dabei an die Umgebung abgegeben wird, ist proportional zu dieser Auslenkung, also zum Überpotential η [20]:

$$\delta q_{irrev} = +z \cdot F \cdot |\eta| \cdot d\xi \quad \text{Gl. 2.5}$$

Dabei ist z die Wertigkeit der elektrochemischen Reaktion, F die Faraday-Konstante und ξ die Reaktionslaufzahl. Irreversible Wärmeeinträge sind immer positiv (nach der in Kapitel 2.1.1 eingeführten Vorzeichenkonvention) und führen daher stets zu einer Erwärmung des Systems.

Zudem führt ein Stromfluss durch einen Widerstand immer zur Entstehung sogenannter Joulescher Wärme δq_{Joule} . Durch geschickte experimentelle Durchführung kann diese jedoch bei der elektrochemischen Mikrokalorimetrie vernachlässigt werden, wie in Kapitel 3.1.1 dieser Arbeit erläutert wird.

Die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme beträgt daher nach Gleichungen 2.4 und 2.5:

$$\delta q_{Umg} = \delta q_{rev} + \delta q_{irrev} = -T\Delta_R S \cdot d\xi + z \cdot F \cdot |\eta| \cdot d\xi \quad \text{Gl. 2.6}$$

$d\xi$ kann wie folgt durch die bei dem Prozess umgesetzte Ladungsmenge dQ ausgedrückt werden:

$$d\xi = \frac{dQ}{z \cdot F} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.7 in 2.6 ergibt sich durch Umformen und Integrieren der folgende Ausdruck bezogen auf die umgesetzte Ladungsmenge ΔQ :

$$\frac{\Delta q_{Umg}}{\Delta Q} = -T\Delta_R S \cdot \frac{1}{z \cdot F} + |\eta| \quad \text{Gl. 2.8}$$

bzw. durch Multiplikation mit $z \cdot F$ bezogen auf die umgesetzte Stoffmenge:

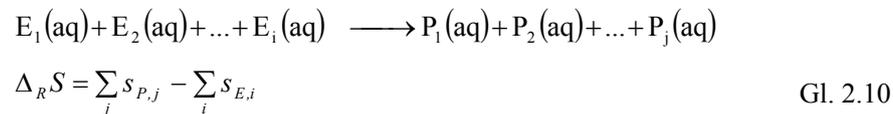
$$\frac{\Delta q_{Umg}}{\Delta Q} z \cdot F = -T\Delta_R S + z \cdot F \cdot |\eta| \quad \text{Gl. 2.9}$$

Der umsatznormierte Wärmeeintrag $\frac{\Delta q_{Umg}}{\Delta Q}$ skaliert demnach linear mit dem Überpotential η . Bei einem Überpotential von null, also bei einem reversiblen Prozess, entspricht dieser der Entropieänderung des Prozesses.

Führt man ein Experiment bei verschiedenen Überpotentialen durch und trägt den umsatznormierten Wärmeeintrag gegen das Überpotential auf, so ergibt sich folglich die Entropieänderung aus der Interpolation der Werte auf ein Überpotential von Null.

2.1.3 Konzentrationsabhängigkeit von Reaktionsentropien

Betrachtet man eine einfache Reaktion von i Edukten $E_i(\text{aq})$ zu j Produkten $P_j(\text{aq})$ in wässriger Lösung, so entspricht die zugehörige Reaktionsentropie $\Delta_R S$ der Differenz der absoluten Entropie aller Produkte und aller Edukte:



Führt man die Reaktion unter Standardbedingungen durch, also bei einer Aktivität von $a_i = 1$ aller beteiligten Spezies (und bei Standarddruck),

entspricht die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ der Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^0$ (Ein Kommentar zu Standardentropien und zu den verwendeten Standardbedingungen ist im Anhang zu finden). Für die obige Reaktion ergibt sie sich aus der Differenz der partiellen molaren Standardentropien s_i^0 der Edukte und der Produkte:

$$\Delta_R S^0 = \sum_j s_{P,j}^0 - \sum_i s_{E,i}^0 \quad \text{Gl. 2.11}$$

Betrachtet man nun die gleiche Reaktion zwar nach wie vor unter Standarddruck, aber bei Aktivitäten, die von eins abweichen, so muss berücksichtigt werden, dass sich die partiellen molaren Entropien s_i in diesem Fall wie folgt von ihren Standardwerten s_i^0 unterscheiden:

$$s_i = s_i^0 - R \cdot \ln a_i - RT \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \approx s_i^0 - R \cdot \ln a_i \quad \text{Gl. 2.12}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten kann in der Regel vernachlässigt werden. Die Reaktionsentropie für die obige Reaktion ergibt sich daher zu:

$$\Delta_R S = \sum_j s_{P,j}^0 - \sum_i s_{E,i}^0 - R \sum_j \ln a_{P,j} + R \sum_i \ln a_{E,i} = \Delta_R S^0 - R \cdot \ln \frac{\sum_i a_{E,i}}{\sum_j a_{P,j}} \quad \text{Gl. 2.13}$$

2.1.4 Transportentropie

Der reversible Wärmeeintrag bei einer elektrochemischen Reaktion enthält neben der eigentlichen Reaktionsentropie $\Delta_R S$ auch die Transportentropie $\Delta \bar{S}$ (auch „Eastman-Entropie“). Diese resultiert aus reversiblen thermischen Effekten in der Umgebung eines Teilchens beim Transport durch eine Lösung [7, 9, 13]. Der Stromfluss durch den Elektrolyten ist somit mit einer Entropieänderung verbunden. Die Gesamtentropieänderung der Halbzelle muss

daher in den Gleichungen in Kapitel 2.1.2 um diesen Wert korrigiert werden, hier beispielhaft für Gleichung 2.9 gezeigt:

$$\frac{\Delta q_{Umg}}{\Delta Q} z \cdot F = -T(\Delta_R S + \Delta \bar{S}) + z \cdot F \cdot |\eta| \quad \text{Gl. 2.14}$$

Die Transportentropie $\Delta \bar{S}$ ergibt sich aus den ionischen Transportentropien s_i^* aller Teilchen, die am Ladungstransport durch die Lösung beteiligt sind. Dies betrifft nicht nur die direkt an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Teilchen, sondern auch beispielsweise die des Leitelektrolyten. Für eine elektrochemische Reaktion mit der Wertigkeit z ergibt sich für die Transportentropie $\Delta \bar{S}$ (unter Vernachlässigung der Transportentropie der freien Elektronen in der metallischen Elektrode):

$$\Delta \bar{S} = z \cdot \sum_i \left(\frac{t_i s_i^*}{z_i} \right) \quad \text{Gl. 2.15}$$

Dabei ist t_i die Hittorfsche Überföhrungszahl des Ions i , z_i seine Ladungszahl und s_i^* die zugehörige ionische Transportentropie (vgl. z.B. [7]).

2.2 Entropieänderung beim Eintritt eines Teilchens in eine Lösung

Zum Verständnis der Entropieänderung, die beim Eintritt eines Teilchens aus einer festen oder gasförmigen Phase in eine Lösung auftritt, ist es zweckmäÙig, zunächst reine Lösungsmittel zu betrachten: Je nach Art des Lösungsmittels können die Moleküle rein statistisch zueinander orientiert sein, oder sich z.B. durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen auf spezielle Weise zueinander anordnen. Im Fall des Wassers föhren einerseits die Polarität der Moleküle und andererseits ihre Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung zu einer verhältnismäÙig starken Nahordnung – in unpolaren, organischen Lösungsmitteln orientieren sich die

Moleküle hingegen nahezu statistisch. Wasser hat daher von vornherein eine geringe Entropie im Vergleich zu vielen anderen Lösungsmitteln.

Tritt ein Fremdteilchen in eine Lösung ein, geht dies mit verschiedenen Prozessen einher, die im folgenden Gedankenexperiment einzeln und sukzessive betrachtet werden. Dazu wird das Fremdteilchen vom gasförmigen Zustand in eine wässrige Lösung überführt.

1. Zuerst muss im Lösungsmittel ein Hohlraum in der Größe des Fremdteilchens geschaffen werden, was mit einem **Entropieverlust** verbunden ist.
2. Dann kann das Teilchen aus der Gasphase in diesen Hohlraum gesetzt werden. Natürlich geht dies mit erheblichen Mobilitätseinbußen des Teilchens einher und führt daher ebenfalls zu einem **Entropieverlust**.
3. Sitzt das Fremdteilchen nun in diesem Hohlraum, so kann es mit den Lösungsmittelmolekülen wechselwirken: Ein Ion in Wasser bildet z.B. eine Hydratschale aus, d.h. Wassermoleküle ordnen sich aufgrund ihrer Polarität um das Ion an, was ebenfalls zu einem **Entropieverlust** führt.
4. Damit die Ausbildung der Hydratschale jedoch überhaupt geschehen kann, müssen die beteiligten Wassermoleküle zumindest teilweise aus dem Wasserstoffbrücken-Netzwerk entfernt werden, in dem sie sich befinden, bevor die Wechselwirkung mit dem Fremdteilchen auftritt. Da die geordnete Struktur des Wassers dabei gestört wird, ist dies mit einer **Entropieerhöhung** verbunden.

Die Summe der Entropieänderungen dieser vier Einzelprozesse entspricht der Hydratationsentropie $\Delta_{hydr}S$ des Teilchens [21].

Zur Beschreibung des entropischen Effekts, den Salzionen auf das sie umgebende Wasser ausüben, führten Frank und Evans 1945 das Konzept der „strukturbildenden“ (oder kosmotropen) und „strukturbrechenden“ (oder

chaotropen) Ionen ein [22-23]. Dem Namen nach sollten bei dieser Klassifizierung eigentlich nur die letzten beiden Schritte des obigen Gedankenexperimentes berücksichtigt werden. Dabei ist die Trennung der einzelnen entropischen Beiträge 1 bis 4 keineswegs einfach. Theoretische Ansätze finden sich z.B. in [21, 24-25]. Gerade Prozess 1, die Bildung eines Hohlraums, wird aber bei der Klassifizierung – bewusst oder unbewusst – häufig mitberücksichtigt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vornehmlich Prozesse an der Grenzfläche fest/flüssig betrachtet. Bei der Überführung eines Teilchens von der festen in die flüssige Phase muss Prozess 2, also der eigentliche Übergang des Teilchens in die andere Phase, entsprechend abgeändert werden: In diesem Fall wird es zu einer Entropieerhöhung kommen, da das Teilchen in der Flüssigkeit eine höhere Mobilität besitzt als im festen Zustand. Allerdings wird dieser Unterschied betragsmäßig deutlich geringer sein als beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase. Aus diesem Grund ist die Gesamtentropieänderung überwiegend von den Prozessen 1, 3 und 4 bestimmt. Es ist daher zweckmäßig die oben eingeführten Begriffe auch hier in ihrer erweiterten Form zu verwenden. Ist die Summe der Entropieänderungen der Einzelschritte 1, 3, und 4 für ein Teilchen positiv, wird dieses auch in dieser Arbeit als „strukturbrechend“ (bzw. chaotrop) bezeichnet. Ist sie negativ, wird das Teilchen entsprechend als „strukturbildend“ (bzw. kosmotrop) bezeichnet.

Im Folgenden soll die sogenannte „hydrophobe Hydratation“ betrachtet werden. Dazu wird das oben geschilderte Gedankenexperiment speziell für ein hydrophobes Teilchen, z.B. ein Edelgasatom durchgespielt. Die Prozesse 1 und 2, also die Bildung des Hohlraums und der Übergang des gasförmigen Teilchens in diesen Hohlraum, sind unabhängig vom betrachteten Teilchen und führen stets zu einem Entropieverlust. Beim dritten Schritt kommen nun die Wechselwirkungen des Teilchens mit dem umgebenden Wasser hinzu. Da das hydrophobe Edelgasatom jedoch kein permanentes Dipolmoment besitzt, sind diese sehr gering, da – neben der repulsiven Pauli-Abstoßung – nur Van-der-

Waals-Wechselwirkungen auftreten können. Die Entropieänderung dieses Schrittes ist demnach klein. Der vierte Prozess, der im engen Zusammenhang mit dem dritten steht, liefert dann ebenfalls nur einen geringen Beitrag zur Entropieerhöhung. Aus diesem Grund können hydrophobe Moleküle grundsätzlich als strukturbildend angesehen werden.

Momentan wird allerdings noch diskutiert, ob sich ein „leerer“ Hohlraum im Wasser ebenso verhält wie einer, der mit einem hydrophoben Teilchen gefüllt ist, und wie genau sich die Wassermoleküle um diesen Hohlraum beziehungsweise um das hydrophobe Teilchen herum verhalten [21, 24-25]: Die Beobachtung, dass die Enthalpieänderung beim Lösen von Kohlenwasserstoffen gering ist, bedeutet, dass die Gesamtzahl der Wasserstoffbrückenbindungen im System in etwa erhalten bleiben muss [21]. Da die Wassermoleküle in unmittelbarer Nähe zum Kohlenwasserstoff jedoch in einer Raumrichtung keine Wasserstoffbrücken ausbilden können, müssen sie dies verstärkt in die anderen Raumrichtungen tun. Dies geht mit Einschränkungen ihrer (Rotations-) Freiheitsgrade einher. Dieser Bereich geringerer Entropie in der Nähe eines hydrophoben Teilchens wird oft als „Eis-artig“ [26-29] oder als „Lösungsmittelcluster“ [30] beschrieben. Wie stark die Struktur jedoch tatsächlich von der des flüssigen Wassers abweicht, ist noch strittig [21, 23, 25, 31-32].

Zuletzt soll noch der Fall betrachtet werden, bei dem ein Teilchen A in eine Lösung gelangt und dort spezifischen Wechselwirkungen mit bereits vorhandenen gelösten Teilchen B unterliegt. Ein Beispiel wäre eine Komplexbildung zum Komplex AB_2 . In diesem Fall muss das oben beschriebene Gedankenspiel für das Teilchen A, für das Teilchen B, sowie für den Komplex AB_2 durchgespielt werden und die Ergebnisse entsprechend verglichen werden. Im Fall ionischer Spezies kann dabei die Ladung bzw. Ladungsdichte der einzelnen Spezies einen Hinweis auf den zu erwartenden Effekt durch die Ausbildung der Hydratschale geben. Dies wurde beispielsweise bei der Bestimmung der Abscheidungs- und Komplexierungsentropien von Silber-Cyano-Komplexen (Kapitel 4.3 dieser Arbeit) gezeigt.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die Konzepte und der experimentelle Aufbau der elektrochemischen Mikrokalorimetrie vorgestellt. Zudem finden sich allgemeine Informationen zu den in dieser Arbeit verwendeten Materialien sowie zum Ablauf eines typischen mikrokalorimetrischen Experimentes und der Kalibrierung. Die speziell auf die einzelnen in dieser Arbeit untersuchten Systeme bezogenen experimentellen Hintergründe finden sich in den jeweiligen Kapiteln (Kap. 4 bis 7).

3.1 Elektrochemische Mikrokalorimetrie

3.1.1 Konzepte der elektrochemischen Mikrokalorimetrie

Die elektrochemische Kalorimetrie beruht auf der Messung von Wärmetönungen während elektrochemischer Prozesse. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Mikrokalorimeter handelt es sich um ein quasi-adiabatisches Kalorimeter; die Wärmeeinträge werden durch die Messung von Temperaturänderungen an der Arbeitselektrode bestimmt. Zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen, bei denen die umgesetzten Stoffmengen im Prozentbereich einer Monolage liegen und die zu erwarteten Temperaturänderungen sehr klein sind, ist eine hohe Temperaturempfindlichkeit erforderlich. Diese wird durch die Kombination der folgenden Konzepte erzielt [15-17]:

1. Es werden dünne Arbeitselektroden verwendet (z.B. Metallfolien von 50-100 μm Dicke). Diese besitzen zum einen eine geringe Wärmekapazität, sodass kleine Wärmeeinträge ausreichen, um nennenswerte Temperaturänderungen herbeizuführen. Zum anderen werden Temperaturgradienten zwischen der Vorderseite der Elektrode, an der die elektrochemische Reaktion stattfindet, und ihrer Rückseite

sehr schnell ausgeglichen. Vorder- und Rückseite sind dadurch in guter Näherung sofort im thermischen Gleichgewicht.

2. Die Temperaturmessung geschieht mittels eines hochempfindlichen pyroelektrischen Sensors, der sich im unmittelbaren Kontakt mit der Rückseite der Arbeitselektrode befindet. Dadurch erfolgt die Temperaturmessung quasi instantan.
3. Die elektrochemischen Prozesse werden durch das Anlegen kurzer Potential- oder Strompulse durchgeführt; die typische Dauer beträgt 10 ms. Da die Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten um zwei Größenordnungen kleiner als die der Arbeitselektrode ist, kann der Wärmeaustausch mit dem Elektrolyten während eines Pulses vernachlässigt werden. Es handelt sich also um ein quasi-adiabatisches Kalorimeter. Auch Joulesche Wärme spielt in diesem Zeitfenster keine Rolle, da einerseits die Ladungsumsätze klein sind und andererseits für die Joulesche Wärme der gesamte Strompfad von der Gegenelektrode bis zur Arbeitselektrode zu betrachten ist. Der elektrische Widerstand des Elektrolyten ist groß gegenüber dem der Elektroden, sodass die Joulesche Wärme vornehmlich im Elektrolyten entsteht. Da wiederum der Wärmeaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt innerhalb des Intervalls von 10 ms vernachlässigbar ist, ist dies auch der Joulesche Wärmeeintrag.

Die experimentelle Umsetzung dieser Konzepte wird im folgenden Kapitel beschrieben. Bei der elektrochemischen Mikrokolorimetrie können Wärmetönungen in der Größenordnung von 10^{-7} J bei einer Elektrodenfläche von $0,2 \text{ cm}^2$ erfasst werden. Bei einer $50 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Goldfolie entspräche dies Temperaturänderungen von ca. 10^{-5} K.

3.1.2 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel sollen der Aufbau und die Funktionsweise der elektrochemischen Mikrokolorimetrie-Apparatur in kompakter Form vorgestellt werden. Genauere Beschreibungen hierzu finden sich in [16-18].

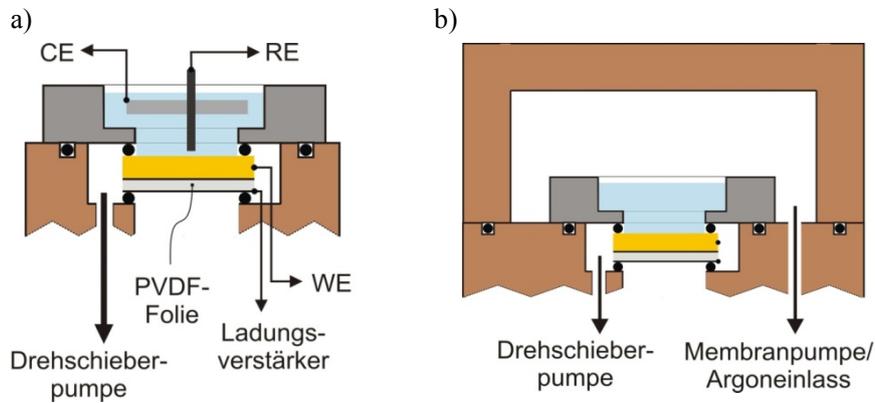


Abbildung 3.1: Aufbau der Mikrokolorimetrie-Apparatur (nicht maßstabsgetreu).

a) Ausschnitt des Zellenblocks mit elektrochemischer Zelle (Durchmesser 2,5 cm) und Temperatursensor. CE: Gegenelektrode (engl. „counter electrode“); RE: Referenzelektrode; WE: Arbeitselektrode (engl. „working electrode“, Dicke 50-150 μm , Durchmesser 0,5 cm).

b) Skizze des Zellenblocks mit Messingdeckel und Anschlüssen für die Drehschieberpumpe und für die Membranpumpe bzw. das Argongas.

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau der elektrochemischen Mikrokolorimetrie-Apparatur schematisch dargestellt. Abbildung 3.2 zeigt zusätzlich ein Foto der Apparatur und Fotos einiger ihrer Bauteile.

Der Zellenblock besteht aus Messing und besitzt eine hohe Wärmekapazität, die störende Temperaturschwankungen während der Messungen, z.B. durch Zugluft, verhindert. In den Zellenblock ist mittig eine Vertiefung eingelassen, in der sich der Temperatursensor befindet. Das Herzstück des Sensors ist die

3 Experimentelles

polarisierte PVDF-Folie (Polyvinylidenfluorid, Goodfellow), die auf beiden Seiten mit Gold beschichtet ist. Sie besitzt pyroelektrische Eigenschaften, d. h. ihre Polarisierung ändert sich mit der Temperatur. Da sich die Ladung des Metallfilms an der Folie dieser Polarisierung anpasst, fließt ein Ausgleichstrom, der mithilfe eines eigens hierzu konzipierten Ladungsverstärkers bestimmt werden kann. Die metallisierte PVDF-Folie ist auf einen Kunststoff-Sockel mit Durchgangsbohrung aufgeklebt; sie ist also freistehend. Die elektrische Kontaktierung der Ober- und Unterseite erfolgt mit Silberleitpaste an im Kunststoffsockel eingelassenen Schrauben (vgl. Abb. 3.2).

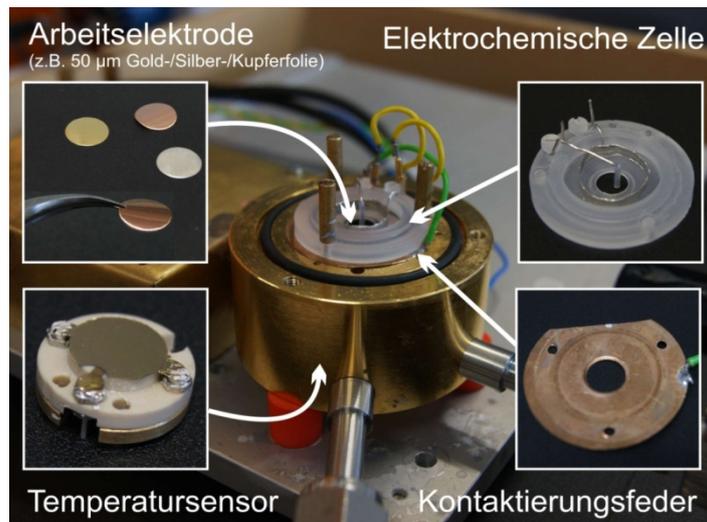


Abbildung 3.2: Foto des Zellenblocks der Mikrokalorimetrie-Apparatur mit eingebauter elektrochemischer Zelle. Die kleinen Fotos im Vordergrund zeigen typische Arbeitselektroden, die elektrochemische Zelle, den Temperatursensor sowie die Kontaktierungsfeder.

Die Arbeitselektrode, z.B. eine Metallfolie, wird direkt auf den Sensor gelegt und mittels einer Metallfeder (in Abbildung 3.1 nicht gezeigt; vgl. Abbildung 3.2) von der Oberseite elektrisch kontaktiert. Um einen guten thermischen Kontakt zwischen Arbeitselektrode und PVDF-Folie zu gewährleisten, wird im Volumen dazwischen mit einer Drehschieberpumpe ein Unterdruck erzeugt. Die elektrochemische Zelle besteht aus Teflon (Kel-F[®]) und fasst ein Flüssigkeitsvolumen von ca. 0,6 ml (vgl. Abbildung 3.2). Sie besitzt mittig eine Durchgangsbohrung, die beim Einbau in die Apparatur von unten durch die Arbeitselektrode und einen Dichtungsring verschlossen wird. Als Gegenelektrode dient ein Platinring und als Referenzelektrode – wenn im jeweiligen Text nicht anders angegeben – ein Platindraht (99,95 %, Advent). Die Arbeitselektrode und die Oberseite der PVDF-Folie sind geerdet; der Zellstrom wird an der Gegenelektrode gemessen.

Mithilfe eines eigens für diese Anwendung konzipierten Potentiostaten kann das Potential der Gegenelektrode relativ zur Referenzelektrode geregelt werden. Die Steuerung des Versuchs sowie die Aufzeichnung und Verarbeitung der Daten erfolgen mit einer PCI-Karte (National Instruments) und dem Programm IGORpro[®] v.6.05. Der Potentiostat kann auch im galvanostatischen Betrieb gefahren werden. Dabei wird durch automatische Potentialanpassung ein bestimmter, gleichbleibender Strom gehalten. Details zum elektronischen Aufbau der Apparatur finden sich in [16-18].

Zur thermischen Abschirmung wird der Zellenblock während der Messungen mit einem Messingdeckel verschlossen. Bei Bedarf kann der Deckel mithilfe eines Dichtungsringes auch luftdicht aufgesetzt werden. Durch einen Gasanschluss mit Dreiwegeventil kann das abgeschlossene Volumen dann entweder mithilfe einer Membranpumpe evakuiert oder mit Argon geflutet werden (vgl. Abb. 3.1 b).

3.2 Materialien

Alle verwendeten Gefäße und Behälter wurden vor Benutzung mit Caroscher Säure – einer 2:1 Mischung aus 96 %-iger Schwefelsäure und 30 %-igem Wasserstoffperoxid (beides Merck, p. a.) – gereinigt und anschließend sorgfältig mit Reinstwasser ($\geq 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$, Sartorius, Arium) gespült. Alle wässrigen Lösungen wurden mit Reinstwasser angesetzt. Eine Liste mit allen verwendeten Chemikalien inklusive ihrer Hersteller und Reinheitsstufen befindet sich im Anhang.

3.2.1 Verwendete Arbeitselektroden

Als Arbeitselektroden wurden verschiedene Materialien verwendet. So kamen rund ausgestanzte Metallfolien, wie Gold- (99,999; Wieland), Kupfer- (99,9995; Advent) und Silberfolien (99,95; Advent) von 50 oder 12,5 μm Dicke zum Einsatz. Es wurden aber auch quadratische, 8 x 8 mm große Saphirplättchen (Kyburtz) von 50 μm Dicke verwendet, die in einer UHV-Aufdampfkammer mit einer ca. 2 nm dicken Chrom-Haftschrift und einer ca. 200 nm dicken Goldschicht bedampft wurden. Details zur Aufdampfroutine sind in [33] zu finden.

Die Verwendung dieser „einfachen“ Elektroden führte jedoch zu parasitären Signalen in den Temperaturtransienten. Dies ist vermutlich auf kleine Deformationen der Arbeitselektrode zurückzuführen, die durch Änderungen der Oberflächenspannung des Materials bei Anlegen eines Potentialpulses induziert werden. Die Übertragung dieser Deformationen auf die PVDF-Folie – die neben pyroelektrischen auch piezoelektrische Eigenschaften aufweist – führt zu einem dem Temperatursignal überlagerten Strom. Jedoch zeigte sich, dass die parasitären Signale durch die Verwendung eines steifen Zwischenplättchens, wie z. B. eines weiteren Saphirplättchens, unterdrückt werden können, da die Arbeitselektrode dadurch mechanisch vom Sensor entkoppelt wird. Daher wurden die 12,5 μm dicken Goldfolien und die

bedampften Saphirplättchen stets mit einer Unterlage verwendet, wie einem weiterem Saphirplättchen oder einem Siliziumplättchen (75-120 μm Dicke, Siltronix). Für einen besseren Wärmekontakt zwischen Unterlage und Arbeitselektrode wurde zwischen ihnen ein dünner Ölfilm aufgetragen. Im Fall der 50 μm dicken Metallfolien waren die parasitären Signale in der Regel deutlich kleiner als die gemessenen Temperaturunterschiede, sodass diese auch ohne Unterlage eingesetzt werden konnten.

Vor der Verwendung wurden die Arbeitselektroden wie folgt gereinigt und vorbehandelt:

- **Goldfolien und bedampfte Saphir-Plättchen:**

Die Goldfolien und bedampften Saphirplättchen wurden in Caroscher Säure gereinigt und anschließend sorgfältig mit Reinstwasser abgespült. Anschließend wurden sie in einer Butangasflamme getempert. Neben der Reinigungswirkung konnte so auch die Oberflächenqualität verbessert werden: Durch das Tempern wurde der Anteil der Gold(111)-Facetten an der Oberfläche der polykristallinen Elektroden erhöht. Dies war vor allem bei den Untersuchungen der Dodecylsulfat-Filme wichtig.

- **Kupfer- und Silberfolien:**

Die Kupfer- und Silberfolien wurden wenige Sekunden in Carosche Säure gehalten, sodass die oberste Schicht der Elektroden inklusive des Oxidfilms und etwaiger Verunreinigungen aufgelöst wurde. Anschließend wurden sie sorgfältig mit Reinstwasser abgespült.

3.3 Ablauf eines typischen Experiments und Kalibrierung

Nachdem die gewünschte Arbeitselektrode und die elektrochemische Zelle auf dem Zellenblock montiert waren, wurde die zu untersuchende Elektrolytlösung

eingefüllt. Vor den kalorimetrischen Messungen wurde stets ein Zyklovoltammogramm aufgenommen, um einen Überblick über das elektrochemische System zu gewinnen, vor allem hinsichtlich der Oberflächenqualität der Arbeitselektrode und etwaiger Verunreinigungen. In Abbildung 3.3 ist beispielhaft ein Zyklovoltammogramm einer Hexacyanoferratlösung dargestellt. Der positive Strompeak entspricht dabei der Oxidation, der negative der Reduktion des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Redoxpaars.

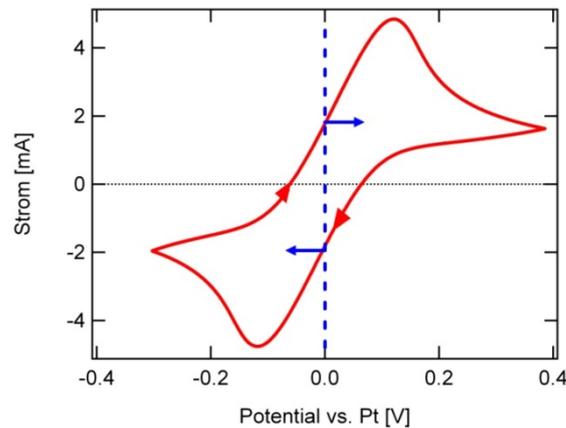


Abbildung 3.3: Zyklovoltammogramm einer Hexacyanoferrat-Lösung. Die blaue, gestrichelte Linie kennzeichnet das Startpotential für die kalorimetrischen Messungen; die Pfeile deuten Potentialpulse an. Als Elektrode diente eine 12,5 μm dicke Goldfolie mit einem 50 μm dicken Saphirplättchen als Unterlage. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und 0,1 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verwendet. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 50 mV/s.

Anschließend wurde das gewünschte Startpotential manuell eingestellt. Im Fall des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Redoxpaars ist dieses im Zyklovoltammogramm in Abbildung 3.3 markiert. Davon ausgehend wurden rechnergesteuerte Potential- oder Strompulse angelegt. Die Gesamtdauer der Datenaufnahme eines solchen Pulsexperiments betrug in der Regel eine Sekunde mit folgendem zeitlichen Ablauf:

1. Während der ersten 10 ms erfolgte eine „Nullmessung“ am Ausgangspotential.
2. Anschließend wurde für 10 ms ein Potential- oder Strompuls in der gewünschten Höhe angelegt.
3. Nach dem Puls wurde die Gegenelektrode durch einen elektronischen Schalter abgeklemmt, sodass von diesem Zeitpunkt an kein äußerer Strom mehr fließen konnte. Es stellte sich daher das „offene Zellpotential“, also das Gleichgewichtspotential ein.

In Abbildung 3.4 sind die Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (rot) zweier Pulsexperimente gezeigt. In diesem Fall handelte es sich um Strompulse von ± 4 mA zur Oxidation (a) bzw. Reduktion (b) des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Redoxpaars. Die Temperaturänderung während der Pulse, die proportional zum Wärmeeintrag ist, ist näherungsweise linear. Im Folgenden wird dieser Wärmeeintrag als „Pulswärme“ bezeichnet. Im Fall der Oxidation (Abbildung 3.4 a) kühlt sich die Elektrode ab, was nach Gleichung 2.4 auf eine Erhöhung der Entropie zurückzuführen ist. Bei der Reduktion (b) erwärmt sie sich, es kommt also zu einem Entropieverlust. Nach dem Puls führt der Wärmeaustausch mit der Umgebung zur Relaxation des Temperatursignals zurück zur Umgebungstemperatur.

Nach Gleichung 2.8 ist die ladungsnormierte Pulswärme proportional zum anliegenden Überpotential. Die ladungsnormierte Pulswärme einer Serie von Strompulsen mit unterschiedlichen Amplituden ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Der Ordinatenschnittpunkt der resultierenden Geraden entspricht nach Gleichung 2.8 dem reversiblen Wärmeeintrag der Reaktion, der aus der Entropieänderung resultiert.

In Abbildungen 3.4 und 3.5 wurde die Temperaturänderung bzw. die Pulswärme bisher nur in willkürlichen Einheiten (w. E.) angegeben. Um den Wärmeeintrag in Joule zu ermitteln, musste der Sensor-Elektroden-Aufbau

3 Experimentelles

kalibriert werden. Die Kalibrierung sollte in-situ erfolgen, da die Empfindlichkeit der Temperaturmessung von der verwendeten Elektrode, dem Sensor sowie von ihrem Wärmekontakt abhängt. Insbesondere letzterer kann sich beim Auf- und Abbau der elektrochemischen Zelle leicht verändern.

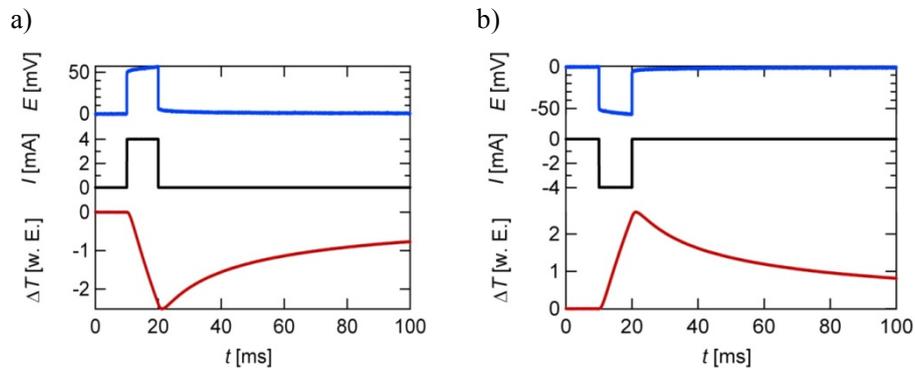


Abbildung 3.4: Typische Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (rot) eines Pulsexperiments. Als Elektrode diente eine $12,5 \mu\text{m}$ dicke Goldfolie mit einem $50 \mu\text{m}$ dicken Saphirplättchen als Unterlage. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus $0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $0,1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verwendet. a) Strompuls von $+4 \text{ mA}$; b) Strompuls von -4 mA .

Für die Kalibrierung wird ausgenutzt, dass aus der Literatur die reversiblen Wärmeeinträge einiger weniger Reaktionen für hohe Umsätze bekannt sind. Dazu gehören:

- Die Redoxreaktion des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Redoxpaars in einer Lösung aus $0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $0,1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: $-45,1 \text{ kJ/mol}$ [10].
- Die Silberabscheidung und -auflösung aus einer $0,02 \text{ M AgClO}_4$ -Lösung in 1 M HClO_4 : -28 kJ/mol [12].

Nimmt man an, dass die molaren Entropieänderungen der Reaktionen bei kleinen und großen Umsätzen gleich groß sind, ermöglicht dies die in-situ-

Kalibrierung des Elektroden-Sensor-Aufbaus. Im Fall einer Elektronentransferreaktion, wie beim $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Redoxpaar, sollten z.B. Adsorptionsprozesse keine wesentliche Rolle spielen, sodass die obige Annahme eine gute Näherung darstellt. Es wurde daher bevorzugt mit diesem Redoxpaar kalibriert. Nur bei der Verwendung von Silberelektroden musste auf die Silberabscheidung und -auflösung in perchlorsaurer Lösung zurückgegriffen werden, da sich der Potentialbereich der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Redoxreaktion mit dem der Silberauflösung überschneidet. Es wurden teilweise jedoch auch analoge Experimente auf Goldelektroden durchgeführt, auf denen vor den eigentlichen Experimenten einige 100 Monolagen Silber abgeschieden wurden. In diesem Fall konnte vor der Silberabscheidung ebenfalls mit der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Lösung kalibriert werden, wobei keine signifikanten Unterschiede der Messergebnisse festgestellt wurden. Im Fall der Kalibrierung mit der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Redoxreaktion wurde zudem die Abscheidung von Kupfer und Silber aus nitrat-haltigen Lösungen untersucht (vgl. Kap. 4.2, Tab. 4.2). Die erhaltenen Werte wichen dabei um wenige J/molK von den theoretisch erwarteten ab, sodass der Fehler der Kalibrierung höchstens in dieser Größenordnung liegen kann.

Die Wiederholbarkeit der Kalibrierung während einer Messung, also ohne zwischenzeitlichem Auf- und Abbau der elektrochemischen Zelle, wurde in einer vorangegangenen Arbeit von Etzel auf weniger als 0,5 kJ/mol (ca. 1 J/molK) beziffert [18]. Das zeigt, dass sich der Wärmekontakt zwischen Elektrode und Sensor während einer Messung nicht signifikant ändert.

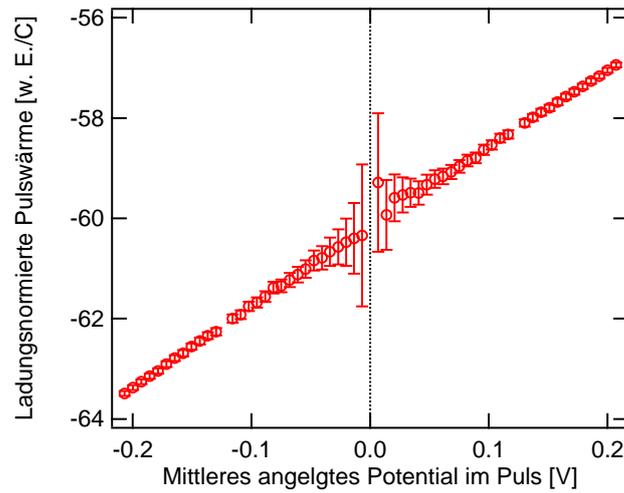


Abbildung 3.5: Ladungsnormierte Pulswärme einer Serie von Strompulsen aufgetragen gegen das mittlere angelegte Potential während des Pulses. Als Elektrode diente eine 12,5 μm dicke Goldfolie mit einem 50 μm dicken Saphirplättchen als Unterlage. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und 0,1 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verwendet. Die Fehlerbalken resultieren aus dem Rauschen des Temperatursignals und wirken sich bei kleinen Pulsen, bei denen auch die Pulswärmen geringer sind, am stärksten aus.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

4.1 Einleitung

Die Kenntnis von Komplexierungsentropien ist zum Verständnis der Thermodynamik von Komplexen und deren Reaktionen, wie z.B. der entropischen Stabilisierung von Chelatkomplexen, unerlässlich. Die elektrochemische Mikrokolorimetrie bietet einen direkten Zugriff auf die Komplexierungsentropie $\Delta_{kompl}S$ einfacher Metallkomplexe: $\Delta_{kompl}S$ entspricht gerade der Differenz aus der Abscheidungsentropie $\Delta_{dep}S_1$ eines Metalls aus einem Komplex und der Abscheidungsentropie $\Delta_{dep}S_2$ des unkomplexierten Metalls bzw. des zugehörigen Aqua-Komplexes. Abbildung 4.1 veranschaulicht diesen Zusammenhang anhand eines Entropiediagramms. Anzumerken ist, dass die Lage der Entropieniveaus in Abbildung 4.1 willkürlich eingezeichnet wurde – die Abscheidungs- und Komplexierungsentropien können je nach Metall und Ligand auch umgekehrte Vorzeichen haben.

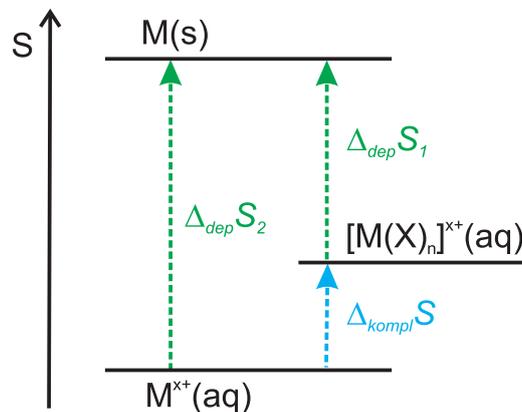


Abbildung 4.1: Schema zur Bestimmung der Komplexierungsentropie $\Delta_{kompl}S$ des Komplexes $[M(X)_n]^{x+}(aq)$ aus den Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_1$ des Metalls aus dem Komplex und $\Delta_{dep}S_2$ des unkomplexierten Metalls $M^{x+}(aq)$.

Literaturdaten von Komplexierungsentropien weisen – sofern vorhanden – häufig eine große Streuung auf, was wohl vor allem daran liegt, dass $\Delta_{kompl}S$ nur indirekt über die freie Komplexierungsenthalpie $\Delta_{kompl}G$ und die Komplexierungsenthalpie $\Delta_{kompl}H$ bestimmt werden kann. Letztere erhält man aus klassischen kalorimetrischen Experimenten, erstere kann z.B. elektrochemisch durch Messung des Gleichgewichtspotentials bestimmt werden. Wird $\Delta_{kompl}G$ bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen, können auch aus dem temperaturabhängigen und -unabhängigen Anteil nach der Gibbs-Helmholtz Gleichung (Gl. 4.1) jeweils die Komplexierungsentropie und -enthalpie ermittelt werden. Die untersuchten Temperaturbereiche unter- bzw. überschreiten bei derartigen Experimenten jedoch selten den Bereich von 0-50°C, sodass diese Methode zur Bestimmung von $\Delta_{kompl}S$ eine begrenzte Genauigkeit besitzt.

$$\Delta_{kompl}G = \Delta_{kompl}H - T \cdot \Delta_{kompl}S \quad \text{Gl. 4.1}$$

Seit den 1990er Jahren wird eine weitere Methode, die isotherme Titrationskalorimetrie routinemäßig angewandt [34-35]. Dabei kann die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung und damit $\Delta_{kompl}G$ sowie $\Delta_{kompl}H$ in nur einer Messung bestimmt werden, sodass auch $\Delta_{kompl}S$ zugänglich wird. Diese Methode ist vor allem im biochemischen Bereich weit verbreitet und besitzt eine zufriedenstellende Genauigkeit. Matulis et al. stellten jedoch signifikante Unterschiede der gemessenen Daten gleicher Systeme an unterschiedlichen Messapparaturen fest [34], was sie vor allem auf unterschiedliche Kalibrierungsmethoden zurückführten (im Extremfall unterschieden sich z.B. gemessene Enthalpien um 30 kJ/mol). Ein weiterer Nachteil der isothermen Titrationskalorimetrie ist die Notwendigkeit von Anpassungsalgorithmen zur Berechnung der Enthalpieänderung aus den gemessenen Wärmeeinträgen, die je nach Komplexität des untersuchten Systems unter Umständen angepasst werden muss [35].

Neben der Bestimmung von Komplexierungsentropien ist die mikrokalorimetrische Untersuchung von Abscheidungsreaktionen aus Komplexen auch aus einem anderen Grund von Interesse: Die Kenntnis der Abscheidungsentropie ermöglicht unter Umständen die Identifikation der am Ladungstransfer beteiligten Komplexspezies. Dadurch können Informationen über den Reaktionsmechanismus solcher Prozesse erhalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektrochemische Silberabscheidung unter anderem aus cyanidhaltigen Lösungen untersucht. Die ersten Patente zur elektrochemischen Silberabscheidung wurden in den 1830er Jahren von den Elkingtons angemeldet [36]. Die kommerzielle Verwendung dieser Technologie wurde jedoch erst 1840 durch Wright ermöglicht, der den positiven Einfluss von Cyanid auf das Abscheidungsergebnis erkannte und sein Wissen den Elkingtons verkaufte. Diese ließen sich dieses verbesserte Verfahren noch im selben Jahr patentieren [37].

Die heute verwendeten Elektrolyte für die Silberabscheidung unterscheiden sich verblüffend wenig von denen, die die Elkingtons bereits vor über 170 Jahren verwendeten [38]. Obwohl die Umweltverträglichkeit von industriellen Prozessen in unserer Gesellschaft zunehmend wichtiger wird, konnte sich noch keiner der anderen vorgeschlagenen Elektrolyte – wie z.B. nitrat-, iodid- oder thiosulfathaltige Lösungen – gegenüber den hochgiftigen Cyanidbädern durchsetzen. Gründe hierfür sind zum einen, dass Silber aus den meisten Elektrolyten dendritisch abgeschieden wird [39], was dazu führt, dass der Film keinen Glanz aufweist, schlecht haftet und im Extremfall das Elektrodenmetall nicht vollständig bedeckt. Zum anderen standen höhere Kosten, eine kürzere Lebensdauer der Elektrolyte oder ein schnelleres Anlaufen der Silberfilme aus solchen alternativen Elektrolyten deren industrieller Anwendung bisher im Wege [38].

Die gezielte Entwicklung neuer, umweltverträglicher Silberabscheidungs-elektrolyte wäre einfacher, wenn der Mechanismus der Abscheidung aus

Cyanidlösungen besser verstanden wäre. Dieser war zwar bereits Gegenstand zahlreicher Studien, beginnend mit den Arbeiten von Gerischer und Vielstich in den 1950er Jahren [40-41]. Auch in den 1980er und 1990er Jahren gewann das Thema erneut an wissenschaftlichem Interesse [42-46]. Dennoch konnte der Mechanismus bis heute noch immer nicht endgültig aufgeklärt werden. Insbesondere sind die Fragen nach der direkt am Ladungstransfer beteiligten Komplexspezies und nach dem Einfluss paralleler Koadsorptionsprozesse noch unbeantwortet [39, 47]. Ziel dieser Arbeit war es, mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie weitere Informationen über den Mechanismus der Silberabscheidung aus cyanidhaltigen Elektrolyten zu erhalten.

Zunächst wurde die Methode zum Studium der Metallabscheidungsentropien aus einfachen Kupfer- und Silberkomplexen mit Ammoniak und Ethylendiamin angewandt (Kap. 4.2). Mit den Abscheidungsentropien der unkomplexierten Ionen (Kap. 4.2.1) wurde die Komplexierungsentropie gemäß dem Schema in Abbildung 4.1 aus den Abscheidungsentropien der Komplexe berechnet (Kap. 4.2.2 und 4.2.3). So konnte die entropische Stabilisierung des Kupfer-Diethylendiaminkomplexes, bei dem es sich um einen Chelatkomplex handelt, gegenüber dem Kupfer-Tetramminkomplex direkt gemessen werden (Kap. 4.2.2). Im Fall des Silbers, bei dem je nach Konzentration unterschiedliche Ethylendiaminkomplexe vorliegen, wurden die Abscheidungsentropien in verschiedenen Konzentrationsbereichen gemessen. Durch geeignete Kombination der erhaltenen Werte konnten die Komplexierungsentropien der einzelnen Komplexspezies abgeleitet werden (Kap. 4.2.3).

Kapitel 4.3 befasst sich schließlich mit der elektrochemischen Silberabscheidung aus cyanidhaltigen Lösungen. Dabei werden zunächst die Ergebnisse der Messungen bei CN^- -Überschuss und ihre quantitative Auswertung dargestellt (Kap. 4.3.3 und 4.3.4). Auch hier wird durch Kombination der Ergebnisse unterschiedlicher Konzentrationsbereiche auf die Komplexierungsentropien der einzelnen Komplexe geschlossen. Kapitel 4.3.5

beschreibt anschließend die Temperaturtransienten bei der Silberabscheidung und -auflösung ohne CN^- -Überschuss. Aus diesen werden Informationen über den Abscheidungsmechanismus abgeleitet.

Kapitel 4.4 enthält abschließend einen Ausblick auf zukünftige Experimente in weiteren Arbeiten, wie die mikrokalorimetrische Untersuchung von mittels Alkanthiolen an Oberflächen gebundenen Komplexen.

4.2 Kupfer- und Silberkomplexe mit Ammoniak und Ethylen-diamin

4.2.1 Abscheidungsentropien von Kupfer und Silber aus wässrigen Lösungen

Die Messung der Abscheidungsentropien von Kupfer und Silber aus wässriger Lösung war notwendig, um Referenzwerte für die Messung der Komplexbildungsentropien zu erhalten. Die Zuverlässigkeit der mikrokalorimetrischen Messung von Abscheidungsentropien (Silber aus perchlorsäurehaltigen Elektrolyt) ist bereits bekannt [10, 16, 18]. Dennoch sollte anhand dieser Messungen zusätzlich überprüft werden, inwieweit mit einfachen Näherungen die Bestimmung der Standardabscheidungsentropie $\Delta_{dep}S^0$ aus der Abscheidungsentropie $\Delta_{dep}S$ aus einer 10 mM Lösung des jeweiligen Metalls möglich ist. Dazu müssen zum einen die Entropiebeiträge aller beteiligten Spezies gemäß Gleichung 2.12 auf eine theoretische Aktivität von eins umgerechnet, zum anderen alle Werte um den Beitrag der Transportentropie korrigiert werden (vgl. Kap. 2.1.4). Die so korrigierten Werte können dann mit den theoretisch erwarteten Werten verglichen werden, die sich aus der Differenz der Standardentropie des Metallatoms im Feststoff

und der (absoluten) partiellen molaren Standardentropie des Metallions in wässriger Lösung ergeben (vgl. Fußnote ¹).

4.2.1.1 Experimentelles

Es wurden Silbernitrat- bzw. Kupfersulfatlösungen verwendet, denen ein einfaches Leitsalz (KNO_3 oder NaNO_3) im Überschuss zugesetzt wurde. Dadurch wurde die Abschätzung des Beitrags der Transportentropie auf die Gesamtentropieänderung vereinfacht: Bei den in den folgenden Kapiteln gezeigten Experimenten in Gegenwart von Komplexbildnern (Kap.4.2.2 und 4.2.3) wurde ebenfalls in einem Überschuss an KNO_3 oder NaNO_3 gemessen, sodass der größte Teil des Ladungstransports immer durch die gleichen Ionen stattfand und die Hittorfschen Überführungszahlen der anderen Ionen, und damit ihre Beiträge zu Transportentropie möglichst gering waren (vgl. Gl. 2.15).

Der reversible Wärmeeintrag bei der Abscheidung von Kupfer aus einer KNO_3 -haltigen Lösung wurde mehrmals bestimmt. Die Silberabscheidung wurde hingegen nur je einmal aus einem NaNO_3 - und einem KNO_3 -haltigen Elektrolyten untersucht. Durch die Verwendung unterschiedlicher Lösungen sollten zusätzlich Informationen über den Einfluss des Leitsalzes auf die ermittelten Entropieänderungen erhalten werden.

Als Elektrodenmaterial dienten entweder 50 μm dicke, mit Gold bedampfte Saphirplättchen oder eine 12,5 μm dicke Goldfolie, jeweils mit einem 50 μm dicken Saphirplättchen als Unterlage. Die Herstellung, Reinigung und Vorbehandlung der Proben ist in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Vor den

¹ In Tabellenwerken sind häufig die konventionellen partiellen molaren Standardentropien von Ionen angegeben, die sich auf den Wert von Protonen beziehen. Sie müssen um den Wert des Protons von $-22,2 \text{ J/molK}$ korrigiert werden, um entsprechend die absoluten partiellen molaren Standardentropien zu erhalten (vgl. z. B. [21]). Im folgenden Text sind immer die absoluten Werte gemeint, wenn von den partiellen molaren Standardentropien die Rede ist.

Messungen wurden jeweils einige 100 Monolagen des entsprechenden Metalls elektrochemisch abgeschieden. Anschließend wurde der entsprechende Elektrolyt in die elektrochemische Zelle gefüllt und ausgehend vom Gleichgewichtspotential eine Serie von Potential- oder Strompulsen mit steigenden Pulsamplituden angelegt. Zur Kalibrierung (vgl. Kap. 3.3) wurde eine Lösung aus 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]$ /0,1 M $K_3[Fe(CN)_6]$ verwendet.

4.2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.2 zeigt die Ergebnisse zweier typischer mikrokalorimetrischer Messungen der Volumenabscheidung und -auflösung von Kupfer und Silber. Der Wärmeeintrag während eines Pulses (im Folgenden als „Pulswärme“ bezeichnet) wurde kalibriert, auf den Ladungsumsatz normiert und gegen die angelegte Potentialpulsamplitude, also gegen das Überpotential, aufgetragen (vgl. Kap. 3.3). Bei den positiven Potentialpulsen wurde Kupfer elektrochemisch aufgelöst und bei den negativen abgeschieden. Nach Gleichung 2.8 sollte sich bei dieser Auftragung eine Gerade ergeben, wobei der Ordinaten-schnittpunkt dem reversiblen Wärmeeintrag entspricht (vgl. Kap. 2.1.2):

$$\frac{\Delta q_{Umg}}{\Delta Q} = -T\Delta_R S \cdot \frac{1}{z \cdot F} + |\eta| \quad \text{Gl. 2.8}$$

Die Interpolation auf ein theoretisches Überpotential von null liefert nach Gleichung 2.8 die reversibel ausgetauschte Wärme pro Mol geflossener Elektronen (vgl. Kap. 2.1.2). Im Fall des Kupfers, bei dem zwei Elektronen pro oxidiertem/reduziertem Kupferatom/-ion fließen, müssen diese Werte noch mit zwei multipliziert werden, um die auf ein Mol Kupfer bezogenen normierten Wärmen zu erhalten. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Silberabscheidung wurde hierauf in dieser Abbildung jedoch verzichtet.

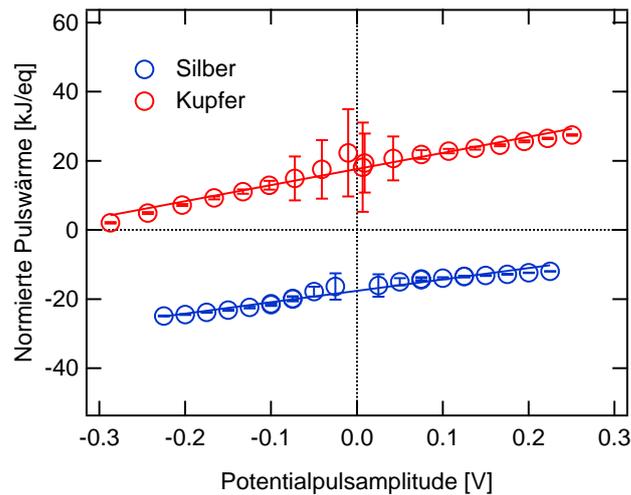


Abbildung 4.2: Ladungsnormierte Pulswärme zweier typischer mikrokalorimetrischer Messungen der Volumenabscheidung von Kupfer und Silber in Abhängigkeit der angelegten Potentialpulsamplitude. Zu den Fehlerbalken: s. Kap. 3.3.

Aus dem reversiblen Wärmeeintrag kann nach Gleichung 2.8 bzw. 2.9 die Abscheidungsentropie $\Delta_{dep}S$ abgeleitet werden. Diese ist im Fall des Kupfers positiv, im Fall des Silbers negativ. Der Unterschied lässt sich durch die Ausprägung der Hydratschalen der beiden Ionen erklären: Bei der Abscheidung des Metalls wirkt die Freisetzung der Wassermoleküle aus der Hydratschale dem Entropieverlust durch das „Festsetzen“ des Metallions an der Elektrode entgegen. Beim einfach geladenen Silberion führt das zu einer betragsmäßigen Verringerung des Entropieverlusts, während es beim zweifach geladenen und dadurch stärker hydratisierten Kupferion sogar zu einer Überkompensation und damit zu einer Vorzeichenumkehr der Abscheidungsentropie führt.

Zum Vergleich mit den theoretischen Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S^0$ müssen die experimentellen Werte $\Delta_{dep}S_{exp}$ zunächst auf Standardbedingungen

umgerechnet werden (vgl. dazu Kap. 2.1.3, Kommentar zu den Standardbedingungen: s. Anhang). Dazu werden die Abscheidungsentropien gemäß Gleichung 2.13 für alle beteiligten Spezies (außer Wasser) auf eine Aktivität von eins umgerechnet. Außerdem müssen die experimentellen Werte um den Entropiebeitrag der Transportentropie $\Delta\bar{S}$ korrigiert werden. Beispielhaft ist diese Korrektur und Umrechnung für die Kupfer-Abscheidungsentropie im Anhang zu finden.

Dazu werden zunächst die Aktivitäten der einzelnen Ionen mit der Davies-Gleichung [48], einer Erweiterung der Debye-Hückel-Gleichung für höhere Konzentrationen, abgeschätzt.

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad \text{Gl. 4.2}$$

(γ_i : Aktivitätskoeffizient; z_i : Ladungszahl; I : Ionenstärke; A : temperaturabhängiger Parameter (0,51 für Wasser bei 25 °C)). Die so erhaltenen Aktivitäten sind in der ersten Spalte von Tabelle 4.1 aufgelistet.

Mithilfe der Ionenbeweglichkeiten u_i , den Konzentrationen c_i und den Ladungszahlen z_i (vgl. Tab. 4.1) können die Hittorfschen Überführungszahlen t_i aller Ionen i wie folgt berechnet werden:

$$t_i = \frac{u_i \cdot c_i \cdot |z_i|}{\sum_i u_i \cdot c_i \cdot |z_i|} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Auch diese sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Mithilfe der ionischen Transportentropien s_i^* kann nun gemäß Gleichung 2.15 der Beitrag der Transportentropie $\Delta\bar{S}$ abgeschätzt werden (vgl. Tabelle 4.1).

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Tabelle 4.1: Konzentrationen c_i , Aktivitäten a_i nach Gleichung 4.2, ionische Transportentropien s_i^* [7, 12], Ionenbeweglichkeiten [49] und aus Gleichung 4.3 resultierende Hittorfsche Überföhrungszahlen t_i der Ionen in den verschiedenen L6sungen A, B und C.

A: 10 mM CuSO₄ + 0,5 M KNO₃

B: 10 mM AgNO₃ + 0,5 M KNO₃

C: 10 mM AgNO₃ + 0,5 M NaNO₃

Aus diesen Werten wurde der Beitrag der Transportentropie zur Entropieänderung der Reaktionen nach Gleichung 2.15 abgeschätzt.

	c_i [mol/l]	a_i	s_i^* [J/molK]	u_i [10 ⁻⁸ m ² /Vs]	t_i (A)	t_i (B)	t_i (C)
Cu ²⁺	0,01	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-1,79	5,56	$1 \cdot 10^{-2}$	-	-
SO ₄ ²⁻	0,01	$2,9 \cdot 10^{-3}$	27	8,29	$2 \cdot 10^{-2}$	-	-
Ag ⁺	0,01	$7,4 \cdot 10^{-3}$	19,7	6,42	-	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
NO ₃ ⁻	0,5 (A)	0,37 (A)	3,85	7,40	0,48	0,49	0,59
	0,51 (B)	0,38 (B)					
	0,61 (C)	0,45 (C)					
K ⁺	0,5	0,37	7,12	7,62	0,49	0,50	-
Na ⁺	0,5	0,44	10,45	5,19	-	-	0,40
→ resultierende Transportentropie $\Delta\bar{S}$ [J/molK]					11,8	5,6	6,6

Die experimentell ermittelten Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}$ sowie die um die Transportentropie korrigierten Werte $\Delta_{dep}S_{korr}$ und die daraus nach Gleichung 2.13 abgeleiteten Standardabscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ sind in Tabelle 4.2 aufgeföhrt. Zum Vergleich sind weiterhin die theoretisch erwarteten Werte eingetragen. Diese ergeben sich aus der Differenz der absoluten molaren Entropie des entsprechenden Metalls (33,15 J/molK für Cu und 42,55 J/molK für Ag, [49]) und der absoluten ionischen Entropie des hydratisierten Metallions (144,0 J/molK für Cu²⁺(aq), 50,52 J/molK für Ag⁺(aq) [21]).

Die in Tabelle 4.2 angegebenen Ungenauigkeiten bei den Entropiewerten der Kupferabscheidung repräsentieren die Standardabweichungen der einzelnen Messwerte. Im Fall von Silber wurde in jeder L6sung nur ein Experiment (mit

einer bzw. drei Einzelmessungen) durchgeführt, sodass eine statistische Auswertung nicht möglich war. Es wird aber auch für die Silberabscheidung eine Ungenauigkeit in der gleichen Größenordnung, wie sie bei der Kupferabscheidung beobachtet wurde, erwartet. Daher wurde – aufgrund der Erfahrungen bezüglich der Güte der Kalibrierung (vgl. Kap. 3.3) und der üblichen Standardabweichungen der mikrokalorimetrisch ermittelten Werte – eine Ungenauigkeit von ± 8 J/molK angenommen.

Bei den auf Standardwerte umgerechneten Entropieänderungen $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ sind die tatsächlichen Ungenauigkeiten jedoch deutlich größer, da bei der Umrechnung Fehler durch die angewandten Näherungen entstehen. Zum einen liegen die verwendeten Lösungen mit Ionenstärken von 0,51 bis 0,61 mol/l am Rande des Gültigkeitsbereichs der Davies-Gleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten, sodass diese fehlerbehaftet sein könnten. Der Fehler der Aktivitäten sollte sich aufgrund des Überschusses an Leitsalz nur gering auf die Transportentropie auswirken. Zum anderen sind die ionischen Transportentropien ebenfalls konzentrationsabhängig [7]; die verwendeten Werte (vgl. Tab. 4.1) sind für 0,01 M Lösungen gültig. Der Anteil der Transportentropie an der gemessenen Entropieänderung könnte daher ein weiterer Grund für die Abweichungen von den theoretisch erwarteten Werten sein.

Die um ca. 8 J/molK unterschiedlichen Werte der aus den experimentellen Daten berechneten Standardreaktionsentropie der Silberabscheidung aus den beiden unterschiedlichen Elektrolyten kann als Hinweis auf die Ungenauigkeit dieser Näherungen gedeutet werden. Allerdings müsste eine Serie von Messungen mit unterschiedlichsten Konzentrationen des Leitsalzes durchgeführt werden, um diese Einflüsse zuverlässig einschätzen zu können. Dies wäre jedoch sehr aufwendig und im Rahmen dieser Studie daher nicht vorgesehen.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Tabelle 4.2: Experimentell ermittelte Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}$, um den Beitrag der Transportentropie korrigierte Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{korr}$ und daraus berechnete Standardabscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}^0$. Außerdem sind die theoretischen Werte für die Standardabscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{theor}^0$ angegeben.

	0,01 M CuSO ₄ 0,5 M KNO ₃	0,01 M AgNO ₃ 0,5 M KNO ₃	0,01 M AgNO ₃ 0,6 M NaNO ₃
Zahl d. Exp. (u. Einzelmessungen)	3 (1 + 2 + 1)	1 (1)	1 (3)
$\Delta_{dep}S_{exp}$ [J/molK]	123,4 ± 4,0	-66,0 ± 8,0	-58,9 ± 8,0
$\Delta_{dep}S_{korr}$ [J/molK]	135,2 ± 4,0	-60,4 ± 8,0	-52,3 ± 8,0
$\Delta_{dep}S_{exp}^0$ [J/molK]	183,8 ± 4,0	-19,6 ± 8,0	-11,5 ± 8,0
$\Delta_{dep}S_{theor}^0$ [J/molK]	177,15	-7,95	

Abschließend soll noch einmal auf die beiden Geraden in Abbildung 4.2 eingegangen werden: Die normierten Pulswärmen hängen wie nach Gleichung 2.9 erwartet linear von der angelegten Potentialpulsamplitude ab. Die reversiblen Wärmeeinträge, die den jeweiligen Ordinaten-schnittpunkten dieser Geraden entsprechen, wurden bereits diskutiert. Nach Gleichung 2.9 müssten die Steigungen der Geraden außerdem der Faraday-Konstante von 96485 C/mol entsprechen. Tatsächlich betragen sie jedoch nur ca. 46700 C/mol im Fall des Kupfers und ca. 32000 C/mol im Fall des Silbers, was nur ca. 48 % bzw. 33 % der Faraday-Konstanten entspricht. Diese Diskrepanz beruht auf der Tatsache, dass es im Elektrolyten, wie in jedem stromdurchflossenen Leiter, zu einem Potentialabfall ΔU kommt und die Referenzelektrode nicht beliebig nah an die Arbeitselektrode gebracht werden kann. Das tatsächlich wirkende Überpotential während jedes Pulses ist daher um den Betrag des Spannungsabfalls zwischen Referenz- und Arbeitselektrode geringer als die angelegte Potentialpulsamplitude.

Nach dem Ohmschen Gesetz hängt der Potentialabfall ΔU wie folgt vom Elektrolytwiderstand R und vom Strom I ab:

$$\Delta U = R \cdot I \quad \text{Gl. 4.4}$$

R ergibt sich dabei wie folgt aus dem spezifischen Widerstand ρ des Elektrolyten:

$$R = \frac{l}{A} \cdot \rho \quad \text{Gl. 4.5}$$

Dabei sind A die Querschnittsfläche des Widerstandes, hier also näherungsweise die Arbeitselektrodenfläche von $0,2 \text{ cm}^2$, und l die Länge des Widerstandes, also der Abstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Letzterer lag bei ca. 2 mm. Aus Gleichungen 4.4 und 4.5 kann unter Verwendung eines typischen spezifischen Widerstandes ρ von $2 \cdot 10^5 \text{ } \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ [49] der Potentialabfall bei jedem Puls abgeschätzt werden.

Da der mittlere Strom bei diesen Experimenten, der sich aus der Division der während eines Pulses umgesetzten Ladungsmenge durch die Pulsdauer (10 ms) ergab, näherungsweise linear mit der Potentialpulsamplitude anstieg, muss sich auch ΔU so verhalten. Korrigiert man Abbildung 4.2 entsprechend um ΔU (nicht gezeigt), so ändert sich daher die Geradensteigung. Für die höchsten angelegten Pulsamplituden von ± 250 bis 300 mV erhält man tatsächliche wirkende Überspannungen von nur ca. ± 100 bis 130 mV . Die Steigungen der Geraden wären damit ca. doppelt so groß und entsprächen somit – im Rahmen der Näherungen bei dieser Abschätzung – der Faraday-Konstante.

Da der Spannungsabfall lediglich die Geradensteigungen, nicht aber ihre Ordinaten Schnittpunkte beeinflusst, wirkt sich der Spannungsabfall nicht auf die Messung des reversiblen Wärmeeintrags und damit auch nicht auf die Entropieänderung des Prozesses aus, sodass er hier nicht berücksichtigt werden muss.

4.2.1.3 Zusammenfassung: Abscheidung von unkomplexiertem Kupfer und Silber

Es wurden die Abscheidungsentropien von Kupfer und Silber aus nitrathaltigen Lösungen bestimmt, deren Kenntnis für die Bestimmung der Komplexierungsentropien in den folgenden Kapiteln notwendig ist (vgl. $\Delta_{dep}S_{kor}$ in Tab. 4.2). Die Korrektur um den Beitrag der Transportentropie und die Umrechnung auf Standardbedingungen lieferten Werte, die nah an den theoretisch erwarteten lagen. Abweichungen können durch die Näherung erklärt werden, die bei der Abschätzung der Aktivitäten und der Transportentropie angewandt wird, sowie auf den absoluten Fehler der Kalibrierung.

Im Fall der im folgenden Kapitel behandelten Abscheidungsentropien aus Komplexen sind bei der Umrechnung auf Standardwerte größere Fehler zu erwarten: In diesem Fall enthalten die Lösungen wesentlich mehr verschiedene Ionenspezies, deren Konzentrationen oft durch mehrstufige Gleichgewichte bestimmt sind. Dies erschwert die Abschätzung der jeweiligen Ionenaktivitäten erheblich.

Da die Näherungen, die bei der Transportentropie-Korrektur und bei der Umrechnung auf Standardbedingungen verwendet werden, für Lösungen mit und ohne Komplexbildner ähnliche Auswirkungen auf die Ergebnisse besitzen sollten, empfiehlt sich die Verwendung der experimentell ermittelten Standardabscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ anstelle der theoretischen Werte $\Delta_{dep}S_{theor}^0$ als Referenzwert für die Bestimmung der Standardkomplexierungsentropien $\Delta_{compl}S^0$. Dadurch hebt sich ein Teil der Fehler bei der Differenzbildung gemäß dem Schema in Abbildung 4.1 auf.

4.2.2 Kupfer-Komplexe mit Ammoniak und Ethylendiamin

Kupfer bildet mit Ammoniak und zahlreichen Aminen stabile Komplexe. Der tiefblaue Kupfertetramminkomplex ist wohl jedem Chemiker bekannt; seine Bildung dient als empfindlicher Nachweis für Kupfer [1]. In dieser Arbeit wurde dieser Komplex mit dem des zweizähligen Ethylendiamin (Abkürzung: „en“), $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, verglichen. Letzterer sollte aufgrund des Chelateffektes entropisch stabilisiert sein, da im Ammoniakkomplex vier Moleküle, und im Ethylendiaminkomplex nur zwei Moleküle am Kupfer gebunden werden. Diese Stabilisierung kann über die Abscheidungsentropie direkt gemessen werden.

Kupfer ist sowohl im Tetrammin- als auch im Diethylendiaminkomplex jeweils quadratisch planar koordiniert [50]. Zwei Wassermoleküle ober- und unterhalb dieser Ebene ergänzen den Komplex zu einem Oktaeder [50]. Tatsächlich lauten die Summenformeln der beiden Komplexe demnach $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Im Folgenden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch die üblichen Summenformeln ohne die Wasserliganden verwendet.

4.2.2.1 Experimentelles

Die ammoniakalischen Lösungen wurden für jedes Experiment frisch angesetzt, da der Kupfer(II)-Komplex in dieser Lösung mit der Zeit zu elementarem Kupfer und dem Kupfer(I)-Komplex disproportioniert. Im Fall des Ethylendiamins war dies nicht notwendig, da das Disproportionierungsgleichgewicht stark auf der Seite des Kupfer(II)-Komplexes liegt. Es wurden 10 mM CuSO_4 -Lösungen mit einem Überschuss an KNO_3 als Leitsalz verwendet, denen jeweils 0,2 M Ammoniak bzw. 0,1 M Ethylendiamin zugesetzt wurden. Die Konzentration an koordinierenden Gruppen betrug in beiden Lösungen demnach 0,2 M. In diesem Konzentrationsbereich liegt Kupfer nahezu vollständig komplexiert – also als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bzw. $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ – vor, wie sich aus den Stabilitätskonstanten der Komplexe

berechnen lässt. Zur Berechnung wurden zwei Sätze an Stabilitätskonstanten aus der Literatur verwendet, deren experimentelle Bedingungen denen dieser Arbeit nahe kamen (nitrathaltiger Elektrolyt und Messung bei Raumtemperatur, vgl. Tab. 4.3 [50]). Zwischen den mit den unterschiedlichen Sätzen an Literaturdaten berechneten Konzentrationsverhältnisse wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt. Unter Verwendung dieser Daten wurde ermittelt, dass das Kupfer im verwendeten Ammoniakelktrolyt zu 96 % als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und zu 4 % als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ vorlag. Die Konzentrationen aller anderen Spezies konnten vernachlässigt werden. Im Fall des verwendeten Ethylendiaminelektrolyten lag das Kupfer zu quasi 100 % als $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ vor.

Als Arbeitselektroden dienten bei diesen Experimenten 12,5 μm dicke Kupfer- oder Goldfolien mit 50 μm dicken Saphirplättchen als Unterlagen. Bei den Goldsubstraten wurden vor der eigentlichen Messung einige 100 Monolagen Kupfer elektrochemisch abgeschieden. Die Reinigung und Vorbehandlung der Proben ist in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Im Fall der Goldfolie erfolgte die Kalibrierung wie üblich mit einer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Lösung, im Fall der Kupferfolie wurde mithilfe der Kupferabscheidung aus der in Kapitel 4.2.1 untersuchten nitrathaltigen Kupferlösung kalibriert.

Tabelle 4.3: Stabilitätskonstanten der Kupferkomplexe mit Ammoniak und Ethylendiamin. K_x ist dabei die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion: $\text{Cu}^{2+} + x \text{L} \rightarrow [\text{CuL}_x]^{2+}$.

	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
$\rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + x \text{NH}_3 \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$				
25°C, in 1 M NH_4NO_3 [50]	4,27	7,82	10,72	12,90
20°C, in 2 M NH_4NO_3 [50]	4,34	8,00	11,07	13,23
$\rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + x \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2 \quad [\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2)_x]^{2+}$				
0,5 M KNO_3 , 25 °C [51]	10,76	20,04	-	-
0,5 M KNO_3 , 30 °C [52]	10,55	9,60	-	-

4.2.2.2 Ergebnisse

Analog zur in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Vorgehensweise wurden in jedem Experiment ausgehend vom Gleichgewichtspotential Serien von Potential- oder Strompulsen mit beiden Vorzeichen und steigender Amplitude angelegt. Abbildung 4.3 zeigt die auf die umgesetzte Stoffmenge normierten Pulswärmen in Abhängigkeit der angelegten Potentialpulsamplituden zweier typischer mikrokalorimetrischer Experimente mit ammoniak- bzw. ethylen-diaminhaltigem Elektrolyt. Zum Vergleich ist außerdem das in Kapitel 4.2.1 gezeigte Experiment der Kupferabscheidung in Abwesenheit von Komplexbildnern eingetragen. Da die Normierung der Pulswärmen hier jedoch in Bezug auf die Menge an oxidierten/reduzierten Kupferatomen/-ionen bezogen wurde, sind die Werte bei der Kupferabscheidung ohne Komplexbildner entsprechend doppelt so groß wie die in Abbildung 4.2 (Kap. 4.2.1), wo auf die Zahl der geflossenen Elektronen normiert wurde.

Ein Blick auf Abbildung 4.3 zeigt, dass die reversiblen umsatznormierten Wärmeeinträge, die sich aus der Interpolation auf eine Potentialamplitude von null ergeben, für alle Experimente positiv sind. Das bedeutet, dass die Reduktion, also die Abscheidung von Kupfer, für alle drei Fälle mit einem Entropiegewinn verbunden ist. Die Freisetzung der Liganden und das Abstreifen der Hydratschale der Komplexe überkompensiert also – wie dies auch beim unkomplexierten Kupfer der Fall war – den Entropieverlust durch das „Festsetzen“ des Kupfers an der Elektrode. Es zeigt sich außerdem, dass die Entropieänderung im Fall des Kupfertetramminkomplexes am größten ist. Somit ist die Entropieerhöhung bei der Freisetzung von Ammoniak also größer als die bei der Wasserfreisetzung. Dies könnte zum Beispiel mit der Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden zusammenhängen, die beim Wasser stärker ausgeprägt ist.

Vergleicht man den reversiblen Wärmeeintrag bei der Auflösung und Abscheidung von Kupfer aus dem Tetramminkomplex mit dem aus dem

Diethylendiaminkomplex, zeigt sich, dass dieser für letzteren Komplex erheblich kleiner ist. Das bedeutet, dass die Freisetzung von zwei Ethylendiaminmolekülen verglichen mit der Freisetzung von vier Ammoniakmolekülen mit einer geringeren Entropieerhöhung verknüpft ist. Die als „Chelateffekt“ bekannte entropische Stabilisierung des Diethylendiaminkomplexes gegenüber dem Tetramminkomplex konnte hier direkt gemessen werden.

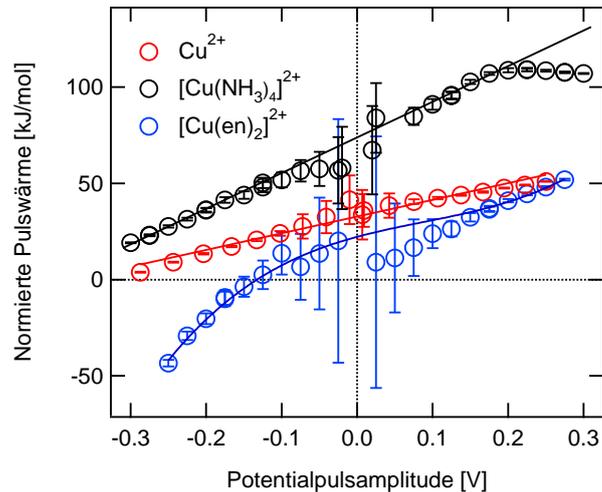


Abbildung 4.3: Normierte Pulswärmen typischer mikrokalorimetrischer Experimente der Kupferabscheidung aus den verschiedenen Elektrolyten aufgetragen gegen die Potentialpulsamplitude. Es wurden 10 mM CuSO₄-Lösungen mit einem Überschuss an KNO₃ als Leitsalz verwendet; bei der schwarz eingezeichneten Messreihe wurde außerdem 0,2 M Ammoniak, und bei der blau eingezeichneten Messreihe 0,1 M Ethylendiamin zugesetzt.

Ein Blick auf Abbildung 4.3 zeigt auch, dass die Kupferabscheidung und -auflösung aus den beiden Komplexen offenbar komplizierter als die des unkomplexierten Metallions ist: Während die normierte Wärme bei letzterem linear vom angelegten Überpotential abhängt, knickt die Gerade im Fall des

Tetramminkomplexes bei großen positiven Pulsamplituden ab. Beim Diethylendiamin-Komplex ist der Verlauf der normierten Pulswärmen unsymmetrisch: Während es bei positiven Pulsen zu einer näherungsweise linearen Zunahme kommt, fällt die normierte Wärme bei negativen Pulsen mit steigender Pulsamplitude zunehmend stärker ab. Im Folgenden soll daher zunächst der Verlauf der normierten Pulswärmen in Abbildung 4.3 diskutiert werden, bevor genauer auf die resultierenden reversiblen Wärmeeinträge und Entropieänderungen eingegangen wird.

Es sollte angemerkt werden, dass eine Interpretation der normierten Pulswärmen bei sehr kleinen Potentialpulsamplituden in Gegenwart von Ethylendiamin wegen der großen Fehlerbalken nicht möglich ist. Sie resultieren aus der Tatsache, dass bei diesen Pulsen nur sehr kleine Ladungsmengen umgesetzt wurden. Dadurch waren die absoluten Wärmeeinträge klein und das Rauschen des Temperatursignals wirkte sich stärker aus. Dass außerdem die molare reversible Wärme dieses Prozesses recht klein war, verstärkt diesen Effekt.

4.2.2.3 Diskussion des Verlaufs der normierten Pulswärme bei der Kupferauflösung und -abscheidung in Gegenwart von Ammoniak und Ethylendiamin

Nach Gleichung 2.8 würde man bei einer Auftragung der ladungsnormierten Pulswärme gegen das Überpotential eine Gerade mit der Faraday-Konstante F als Steigung erwarten, solange der reversible Wärmeeintrag, also die Entropieänderung des Prozesses, konstant ist:

$$\frac{\Delta q_{Umg}}{\Delta Q} = -T\Delta_R S \cdot \frac{1}{z \cdot F} + |\eta| \quad \text{Gl. 2.8}$$

Wie bereits erwähnt kann die Tatsache, dass die Geradensteigung im Fall des unkomplexierten Kupfers nur ca. 48 % der erwarteten Steigung beträgt, auf den

Spannungsabfall im Elektrolyten zurückgeführt werden. Beim Tetramminkomplex ist die Steigung mit 90 % des erwarteten Wertes deutlich größer (die erwartete Steigung ist hier das doppelte der Faraday-Konstante, da die normierten Wärmen auf die Stoffmenge des Kupfers, und nicht auf die Ladungsmenge normiert wurden). Da die Leitfähigkeit der beiden Elektrolyten sowie der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode näherungsweise konstant war, kann diese Diskrepanz nur durch kleinere Ströme während der Pulse beim Tetramminkomplex erklärt werden.

Dies wird durch Abbildung 4.4 bestätigt, wo die Pulsladungen (die Ladungsmenge, die während eines Pulses umgesetzt wurde) der Pulse in Abbildung 4.3, gegen die Potentialpulsamplitude aufgetragen sind: Diese sind im Fall des unkomplexierten Kupfers erheblich höher, als in Gegenwart der Komplexbildner.

Die Tatsache, dass bei der Auflösung und Abscheidung von unkomplexiertem Kupfer demnach deutlich höhere Umsätze erzielt wurden, kann nicht auf die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kupferspezies zurückgeführt werden: Der Unterschied der Pulsladungen ist vor allem bei kleinen Potentialpulsen besonders groß. Außerdem waren die Konzentrationen der Kupferspezies in allen drei Experimenten gleich, und auch die Diffusionskoeffizienten können sich nicht in diesem Maße unterscheiden haben. Stattdessen kann dies nur bedeuten, dass die Abscheidung und Auflösung von Kupfer in Gegenwart der beiden Komplexbildner wesentlich langsamer abläuft. Dies ist nicht selbstverständlich, bedenkt man, dass auch das „unkomplexierte“ Kupfer eigentlich als Hexaaquakomplex vorliegt und seine (Wasser-) Liganden im Laufe der Reaktion abstreifen bzw. aufnehmen muss. Entweder ist dieser Teilprozess im Falle des Ammoniaks und des Ethylendiamins also langsamer, oder aber es geschieht sogar – ganz oder teilweise – in einer separaten vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion, die geschwindigkeitsbestimmend ist. Abscheidungs- und Auflösungsmechanismen mit vorgelagertem Dissoziationsgleichgewicht

sind vor allem bei Metallkomplexen mit sphärischer Koordination bekannt, wohingegen z.B. planar koordinierte Metallionen dazu neigen die Liganden simultan zum Entladungsschritt abzustreifen [53]. Es wäre aber auch die Beteiligung einer adsorbierten Komplexspezies denkbar; in diesem Fall wäre die Ad- bzw. Desorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

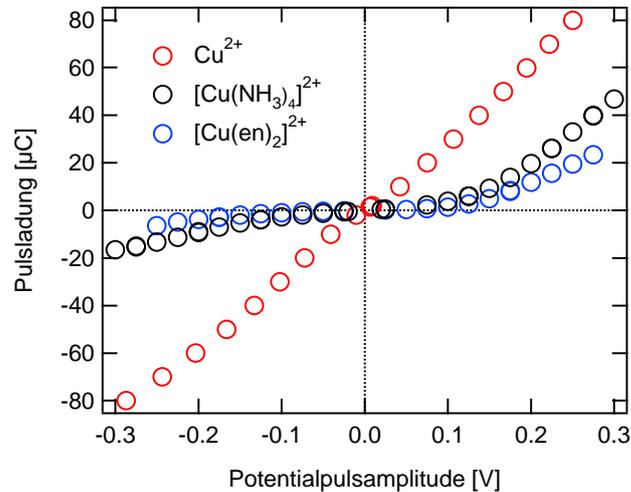


Abbildung 4.4: Ladungsmenge, die während der Pulse in Abbildung 4.3 umgesetzt wurde, aufgetragen gegen die Potentialpulsamplitude.

Es soll nun überprüft werden, ob der Spannungsabfall auch das Abweichen vom linearen Verhalten der Pulswärmen in Abbildung 4.3 erklären kann. Im Fall des Ethylendiamins nimmt die Steigung bei negativen Potentialpulsen mit zunehmender Pulsamplitude betragsmäßig zu. Der Spannungsabfall ΔU könnte jedoch nur eine Verringerung der Steigung erklären, nicht ihre Erhöhung.

Auch beim Ammoniak stößt man auf einen Widerspruch: Die Steigung im Bereich hoher positiver Potentialpulse ist in Gegenwart von Ammoniak kleiner, als die des unkomplexierten Kupfers. Betrachtet man jedoch die zugehörigen Pulsladungen in Abbildung 4.4, so sind diese beim Tetrammin-

komplex nur etwa halb so groß wie ohne Komplexbildner. Da sich gleichzeitig die spezifischen Widerstände ρ der beiden Elektrolyte wegen des hohen Überschusses an Leitsalz kaum unterscheiden, muss der Spannungsabfall ΔU nach Gleichung 4.4 beim unkomplexierten Kupfer größer sein. Damit müsste die Steigung in Abbildung 4.3 kleiner sein, was jedoch nicht der Fall ist. Außerdem könnte ΔU lediglich eine Verringerung des Betrags der Steigung erklären, nicht aber ihre Vorzeichenumkehr, was aber bei sehr hohen Pulsamplituden in Gegenwart von Ammoniak beobachtet wird. Damit kann der Spannungsabfall ΔU lediglich einen zusätzlichen Beitrag zum Abknicken der Geraden in Abbildung 4.3 darstellen, ihn aber nicht erklären.

Die Abweichungen vom linearen Verlauf der normierten Wärmen können daher nur durch eine Änderung des Netto-Prozesses erklärt werden. Dabei könnte es sich um die unvollständige Komplexierung des Kupfers handeln. Diese kann entweder aus einem Mangel an Liganden in Elektrodennähe, oder aber aus der geringen Geschwindigkeit der Komplexierungsreaktion resultieren. Obwohl bereits die Unterschiede in den umgesetzten Ladungsmengen auf letzteres hindeuten, soll im Folgenden dennoch das Ausmaß der Elektrolytverarmung während der Reaktionen abgeschätzt werden.

Dazu wird angenommen, dass das Volumen, in dem die Komplexierung des Kupferions nach seiner Freisetzung an der Elektrode stattfinden kann, durch die mittlere Strecke $\langle x \rangle$, die das Ion während eines Pulses durch Diffusion zurücklegen kann, bestimmt ist:

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{2 \cdot D \cdot t}{\pi}} \quad \text{Gl. 4.6}$$

Nimmt man einen typischen Wert für Diffusionskoeffizienten D von Ionen in wässrigen Elektrolyten von $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ an, so legen die Ionen in der Zeit t eines Pulses von 10 ms mittlere Strecken von $1 \text{ }\mu\text{m}$ zurück.

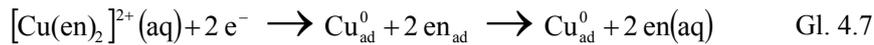
Zunächst soll der Tetramminkomplex betrachtet werden: Die größten Pulsladungen lagen hier bei ca. $45 \mu\text{C}$ (vgl. Abb. 4.4), was ca. $4,7 \cdot 10^{-10}$ mol freigesetzten Kupferionen und damit ca. $1,9 \cdot 10^{-9}$ mol zur Bildung des Tetramminkomplexes benötigten Ammoniakmolekülen entspricht. Mit einer Ammoniakkonzentration von ca. $0,16 \text{ mol/l}$ ergibt sich ein Lösungsvolumen von ca. $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$. Das bedeutet, dass bei einer Elektrodenfläche von $0,2 \text{ cm}^2$ alle Ammoniakmoleküle einer Lösungsschicht von $0,6 \mu\text{m}$ Dicke zur Komplexbildung des Kupfers benötigt werden. Im Fall des Ethylendiamins kommt man mit einer analogen Abschätzung auf $0,3 \mu\text{m}$. Bedenkt man, dass sowohl die Kupferionen als auch die Liganden innerhalb des Pulses jeweils ca. $1 \mu\text{m}$ zurücklegen können, scheint es unwahrscheinlich, dass die Elektrolytverarmung ausreichend groß ist um eine vollständige Komplexbildung zu verhindern (vgl. dazu auch Kap. 4.2.2.3).

Sollte die Ursache für die Abweichungen der normierten Pulswärmen vom linearen Verlauf also in einer unvollständigen Komplexbildung liegen, so würde dies bedeuten, dass die Komplexbildung langsam ist. Wie würde dies nun die Wärmeeinträge konkret beeinflussen?

Im Fall der Kupferauflösung in Gegenwart von Ammoniak würde bei großen Pulsamplituden ein Teil des Kupfers nicht sofort vollständig komplexiert. Durch Diffusion entfernt sich das un- oder nur teilweise komplexierte Kupferion von der Elektrode und vervollständigt seine Koordinationssphäre erst nach und nach. Auch wenn die gesamte Entropieänderung dieses Prozesses daher die gleiche bleibt, wird nur noch ein Teil der entstehenden Wärmemenge gemessen: Durch den größeren Abstand gelangt diese nur noch teilweise und zudem verzögert zur Elektrode, was das Abknicken der normierten Wärmen bei hohen positiven Überpotentialen erklären kann.

Im Fall des Kupfer-Ethylendiaminkomplexes wurden die größten Abweichungen vom linearen Verlauf der normierten Wärmen bei der Abscheidungsreaktion beobachtet. Da das Kupfer in der Lösung jedoch quasi

vollständig komplexiert vorliegt, müssen die Liganden im Verlauf der Reaktion abgespalten werden. Die Beobachtung ist daher nicht mit der Abspaltung der Liganden vor dem Ladungstransfer in Einklang zu bringen. Zieht man jedoch die Möglichkeit in Betracht, dass diese Abspaltung eines oder beider Liganden erst an der Kupferoberfläche stattfindet, so lässt sich der Verlauf der normierten Wärmen erklären. Für die folgende Erklärung ist es unerheblich, ob vor dem Ladungstransfer nur einer oder beide Liganden abgespalten werden. Zur besseren Lesbarkeit werden die Argumente jedoch nur auf letzteren Fall bezogen (vgl. Gl. 4.7). Sie sind jedoch auch direkt auf die Abspaltung von nur einem Liganden übertragbar.



Nimmt man an, dass der zweite Schritt dieses Prozesses, also die Desorption des Ethylendiamins von der Kupferoberfläche, langsam gegenüber der Adsorption ist, dann würde dies bedeuten, dass die Desorption nach dem Ende des Potentialpulses noch nicht abgeschlossen ist. Da die Entropieerhöhung, die bei der Abscheidung des Kupfers beobachtet wurde, aus der Freisetzung der Hydratschale und der Liganden resultiert, bedeutet dies, dass ein Teil des – negativen – Wärmeeintrags noch nicht entstanden ist; die Elektrode kühlt sich also zu wenig ab.

Da der reversible Wärmeeintrag im Fall des Ethylendiamins gering ist, überwiegt hier schon bei Potentialpulsen von ca. -150 mV Amplitude der (positive) irreversible Wärmeeintrag durch das anliegende Überpotential, sodass sich die Elektrode erwärmt. Wenn nun durch die langsame Desorption der Liganden die dieser Erwärmung entgegenwirkende Entropieerhöhung nur teilweise während des Pulses stattfindet, führt dies zu einer noch stärkeren Erwärmung der Elektrode. Dies entspricht genau der Beobachtung in Abbildung 4.3.

Die langsame Desorption der Liganden hätte jedoch auch den Effekt, dass es nach Ende des Potentialpulses zu einem (negativen) Wärmeeintrag kommen müsste. Um dies zu überprüfen sind in Abbildung 4.5 die Potential-, Strom- und Temperaturtransienten zweier Potentialpulse abgebildet. Die Verzögerung des Maximums des Temperatursignals müsste in beiden Fällen gleich sein, wenn es nicht zu nachgelagerten Wärmeeinträgen käme. Bei der Auflösung (a) liegt diese mit ca. 2-3 ms in einem Bereich, der typisch für die Zeit zum Temperatúrausgleich zwischen Elektrode und Sensor ist und so auch bei den Kalibriermessungen auftritt. Im Fall der Abscheidung (b) ist dieses Maximum hingegen nur minimal verzögert. Außerdem relaxiert das Temperatursignal hier deutlich schneller und scheint auch nicht dem typischen Verlauf zu entsprechen. Dies deutet darauf hin, dass es bei der Abscheidung tatsächlich zu einem nachgelagerten negativen Wärmeeintrag kommt.

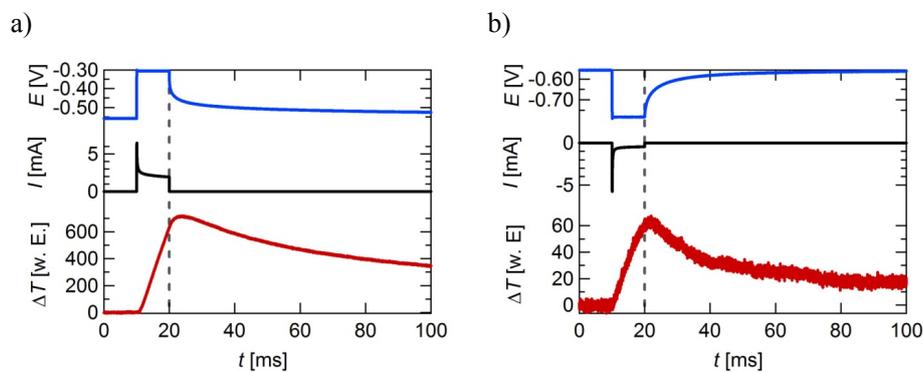


Abbildung 4.5: Potential-, Strom- und Temperaturtransienten zweier Potentialpulse der Kupferauflösung (a; +200 mV) und -abscheidung (b; -200 mV) aus ethylendiaminhaltiger Lösung. Als Arbeitselektrode diente eine 12,5 μm dicke Au-Folie mit Saphir-Unterlage; als Elektrolyt wurde eine 10 mM CuSO_4 -Lösung mit 0,5 M KNO_3 als Leitsalz und 0,1 M Ethylendiamin verwendet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die mikrokolorimetrischen Untersuchungen der Kupferabscheidung in Gegenwart von Ethylendiamin

darauf hindeuten, dass der Mechanismus über die Adsorption von $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ oder $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ verläuft. Inwiefern dieser Mechanismus auf die Kupferauflösung oder auf die Abscheidung in Gegenwart von Ammoniak übertragen werden kann, ist nicht bekannt. Aus dem Experiment ergibt sich kein Hinweis auf eine verzögerte Desorption von adsorbiertem NH_3 . Würde ein analoger Mechanismus auch in Gegenwart von Ammoniak stattfinden, müsste die Desorption von letzterem somit deutlich schneller als beim Ethylendiamin verlaufen. Dies ist plausibel, da Ethylendiamin als zweizähniger Ligand zwei Bindungen zur Kupferoberfläche ausbilden kann, die simultan gebrochen werden müssten. Das Verhalten der normierten Wärmen bei der Kupferauflösung in ammoniakalischer Lösung könnte allerdings auch durch langsame Komplexierungsreaktionen erklärt werden.

4.2.2.4 Diskussion der Abscheidungs- und Komplexierungsentropien

Die Ermittlung des reversiblen Wärmeeintrags bei der Kupferabscheidung und -auflösung in Gegenwart von Ammoniak erfolgte über die lineare Interpolation der normierten Pulswärme auf ein Überpotential von null. Dazu wurden bei der Oxidation nur Pulse bis zu einer Pulsamplitude von +200 mV berücksichtigt, da sich bei höheren Pulsen die im vorigen Kapitel diskutierten Effekte signifikant auf die normierten Pulswärmen auswirken, was sich durch das Abknicken der Geraden in Abbildung 4.3 zeigt. Im Fall des Ethylendiamins war eine lineare Interpolation nicht sinnvoll. Daher wurde ein Polynom dritter Ordnung an die Daten angepasst.

Die so erhaltenen reversiblen Wärmen und die daraus erhaltenen Abscheidungsentropien sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Außerdem enthält die Tabelle die resultierenden Komplexierungsentropien, die sich aus der Differenz der gemessenen Abscheidungsentropien des Komplexes und des unkomplexierten Metallions (vgl. Kap. 4.2.1) ergeben.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Tabelle 4.1: Kupfer-Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}$ aus den Lösungen mit Ammoniak bzw. Ethylendiamin und resultierende Komplexierungsentropie (nach $\Delta_{kompl}S_{exp}$ ($= 123,4 \text{ J/molK} - \Delta_{dep}S_{exp}$)). Die Zahl der Experimente ist in der folgenden Form angegeben: Zahl der Experimente (Einzelmessungen bei den jeweiligen Experimenten).

	0,01 M CuSO ₄ + 0,2 M NH ₃ + 0,5 M KNO ₃	0,01 M CuSO ₄ + 0,1 M C ₂ H ₄ N ₂ + 0,5 M KNO ₃
Zahl d. Experimente	2 (2 + 2)	3 (2 + 2 + 3)
$\Delta_{dep}S_{exp}$ [J/molK]	233,9 ± 8,0	84 ± 25
$\Delta_{kompl}S_{exp}$ [J/molK]	-110,5 ± 8,9	+39 ± 25

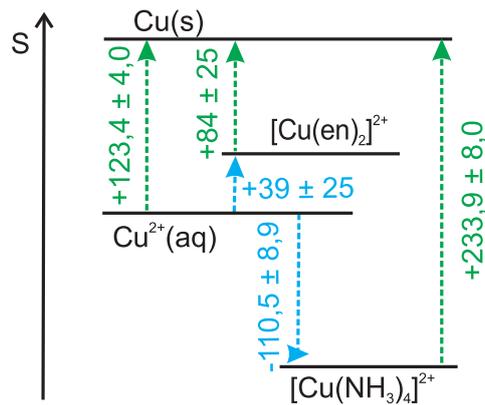


Abbildung 4.6: Entropieschema der Kupferaminkomplexe aus den experimentellen Daten für die verwendeten Kupfer- und Ligandenkonzentrationen: Jeweils 10 mM CuSO₄ und 0,5 M KNO₃, sowie 0,2 M NH₃ bzw. 0,1 M C₂H₄N₂. Alle Angaben sind in J/molK.

Eine graphische Darstellung dieser Ergebnisse ist in Abbildung 4.6 in Form eines Entropieschemas zu finden. Dieses verdeutlicht, dass (obwohl die Komplexierungsentropie des Kupferdiethylendiaminkomplexes nur näherungsweise bestimmt werden konnte) die entropische Stabilisierung dieses Komplexes – nicht nur gegenüber des Kupfertetramminkomplexes, sondern

auch gegenüber des „unkomplexierten Kupfers“ bzw. des Kupferhexaaqua-komplexes dennoch – eindeutig messbar war. Da die Komplexierungs-enthalpien des $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und des $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ähnlich sind (ca. -90 kJ/mol bzw. ca. -100 kJ/mol [50]), ist die höhere Stabilität des Diamminkomplexes überwiegend durch seine entropische Stabilisierung zu erklären.

4.2.2.5 Umrechnung auf Standardwerte und Vergleich mit der Literatur

Die Umrechnung auf Standardbedingungen war in Gegenwart der Komplexbildner nur bedingt möglich, da die Aktivitäten der einzelnen Spezies schwer abgeschätzt werden konnten (vgl. Kap. 4.2.1). Näherungsweise wurde eine solche Umrechnung trotzdem durchgeführt, wobei alle Aktivitäten durch Konzentrationen genähert wurden. Die Abschätzung der Konzentration von freiem Ammoniak bzw. Ethylendiamin geschah dabei wie folgt: Zunächst wurde die freie Ligandenkonzentration – ohne Berücksichtigung des Protonierungsgleichgewichts – aus den Stabilitätskonstanten der Komplexe berechnet. Anschließend wurde aus dem Protolysegleichgewicht ($pK_B(\text{NH}_3) = 4,77$ [1], $pK_{B1}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2) = 4,07$; $pK_{B2}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2) = 7,15$ [54]) die Konzentration der unprotonierten Spezies in einer hypothetischen Lösung, der nur diese Menge an Ammoniak bzw. Ethylendiamin zugesetzt wurde, berechnet.

Tabelle 4.5 fasst die so erhaltenen Konzentrationen, sowie die berechneten Standardabscheidungs- und Standardkomplexierungs-entropien $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ bzw. $\Delta_{compl}S_{exp}^0$, jeweils um den Beitrag der Transportentropie (vgl. Tab. 4.1) korrigiert, zusammen. Die Werte für $\Delta_{compl}S_{exp}^0$ wurden aus der Differenz der in Kapitel 4.2.1 bestimmten Standardabscheidungsentropie des unkomplexierten Kupfers ($183,4 \text{ J/molK}$, vgl. Tab. 4.2) und der Standardabscheidungsentropie des jeweiligen Komplexes berechnet. Außerdem enthält die Tabelle Standardkomplexierungsentropien aus der Literatur. Die

angegebenen Fehler der Entropiewerte in Tabelle 4.5 entsprechen lediglich den Standardabweichungen der Messungen (vgl. Tab. 4.4) und enthalten nicht die Ungenauigkeit der Umrechnung auf Standardwerte.

Tabelle 4.5: Konzentrationen des Komplexes und der freien Liganden in den entsprechenden Lösungen, transportentropiekorrigierte Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{korr}$ und daraus berechnete Standardabscheidungs- und Standardkomplexierungsentropien (nach: $\Delta_{compl}S_{exp}^0$ [J/molK] = 183,8 J/molK - $\Delta_{dep}S_{exp}^0$). Außerdem sind Literaturwerte ($\Delta_{compl}S_{Lit}^0$) angegeben, wobei hinter dem jeweiligen Wert – falls vorhanden – in Klammern die Versuchsbedingungen angegeben sind. Ist eine Temperatur angegeben, so wurden die Daten über die kalorimetrische Messung der Enthalpie bestimmt, ist ein Temperaturbereich angegeben wurde die Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten untersucht.

	0,01 M CuSO ₄ 0,2 M NH ₃ 0,5 M KNO ₃	0,01 M CuSO ₄ 0,1 M C ₂ H ₄ N ₂ 0,5 M KNO ₃
c(Ligand) [mol/l]	0,158	0,077
c(Komplex) [mol/l]	9,6 · 10 ⁻³	0,01
$\Delta_{dep}S_{korr}$ [J/molK]	245,7 ± 8,0	96 ± 25
$\Delta_{dep}S_{exp}^0$ [J/molK]	222,9 ± 4	92 ± 37
$\Delta_{compl}S_{exp}^0$ [J/molK]	-39,1 ± 4	+91,8 ± 37
$\Delta_{compl}S_{Lit}^0$ [J/molK]	-41,9 [55] -74,5 (25 °C, 2 M NH ₄ NO ₃) [56] -33,9 (25 °C, 2 M NH ₄ NO ₃) [57] -39,4 (25 °C, 1 M NH ₄ NO ₃) [58]	+13,3 [55] +33 (25 °C, 1 M KNO ₃ ; 0,1 M Cu ²⁺) [58] -20,9 (10-40 °C; I → 0,001 M Cu ²⁺) [54] +147 (0,5 KNO ₃ , 0-25 °C) [51] +55 ± 16 (I = 0,15; 0-49°C) [59]

Die Übereinstimmung der Literaturdaten mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert ist im Fall des Kupfertetramminkomplexes gut. Im Fall des Ethylendiamin-Komplexes kann diesbezüglich keine Aussage getroffen werden, da die Literaturwerte in diesem Fall eine sehr große Streuung aufweisen und die Autoren zudem häufig keine Angaben zur Ungenauigkeit der Werte angeben. Aufgrund der indirekten Bestimmungsmethoden ist anzunehmen, dass diese Ungenauigkeit groß ist. Der mikrokalorimetrisch bestimmte Wert liegt im oberen Bereich der Literaturwerte.

4.2.3 Silber-Komplexe mit Ammoniak und Ethylendiamin

Auch Silber bildet stabile Komplexe mit Ammoniak und Ethylendiamin. Diese sind zwar nicht ganz so stabil wie die entsprechenden Kupferkomplexe, dennoch liegt Silber schon in Gegenwart der stöchiometrischen Menge von Ammoniak überwiegend in Form des Silberdiamminkomplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ vor, was anhand einer Maple-Rechnung unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten nach Näsänen [60] bestätigt wurde (vgl. Tab. 4.6 und 4.7). Auch im Fall des Ethylendiamins liegt Silber schon bei kleinen Konzentrationen des Komplexbildners überwiegend komplexiert vor, allerdings können hier verschiedene Komplexspezies auftreten. Welche dies genau sind, ist jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt. Paoletti hat im Rahmen einer Veröffentlichung der IUPAC über Metall-Ethylendiamin-komplexe [54] die in der Literatur erwähnten Komplexe, ihre Bildungskonstanten sowie thermodynamische Daten zusammengetragen und bewertet. Er kommt zum Schluss, dass die Spezies $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ und $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ mit hoher Wahrscheinlichkeit existieren, und dass die Existenz von $[\text{Ag}(\text{en})]^+$ ebenfalls nicht ausgeschlossen, allerdings auch nicht definitiv bestätigt werden kann. Im Folgenden werden daher diese drei Komplexspezies berücksichtigt. Die wenigen verfügbaren thermodynamischen Daten dieser Komplexe bewertete Paoletti wie folgt (frei übersetzt): „Die Zuverlässigkeit dieser Werte hängt von den Werten der Stabilitätskonstanten ab.“ Da diese wiederum eine große

Streuung aufweisen, kann gerade die daraus berechnete Entropieänderung stark fehlerbehaftet sein. Die Anwendung der elektrochemischen Mikrokalorimetrie bietet hier den Vorteil, dass die Entropieänderung direkt, ohne exakte Kenntnis der Stabilitätskonstante, bestimmt werden kann. Es muss lediglich in einem Konzentrationsbereich gearbeitet werden, in dem eine Komplexspezies in großem Überschuss vorliegt.

Ziel dieser Arbeit war zunächst die Bestimmung der Komplexierungsentropien des $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ - und des $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplexes. Zusätzlich wurde eine Lösung, in der beide Komplexe in ähnlichen Konzentrationen vorlagen, untersucht. Es sollte angemerkt werden, dass auch Silberkomplexe mit Ethylendiamin und Protonen auftreten können, allerdings spielen diese hier keine Rolle, da die Protonenkonzentrationen der Lösungen zu gering waren. Dies wurde ebenfalls anhand von Maple-Rechnungen mit verschiedenen Sätzen von Stabilitätskonstanten der Komplexe [54, 61-62] bestätigt.

4.2.3.1 Experimentelles

Um die Abscheidungsentropien der verschiedenen Komplexspezies zu untersuchen, wurden Silberlösungen mit unterschiedlichen Ammoniak- bzw. Ethylendiaminkonzentrationen verwendet. Im Fall des Ammoniaks wurde dabei eine Lösung mit einer stöchiometrischen Menge des Komplexbildners, sowie zwei Lösungen mit der doppelten bzw. zehnfachen Ammoniakkonzentration verwendet. Die drei Ethylendiaminlösungen waren jeweils halb so konzentriert wie die Ammoniaklösungen, sodass die Konzentration der zur koordinierenden Gruppen jeweils gleich war. Allen Lösungen wurde ein Überschuss an KNO_3 als Leitsalz zugegeben. Die Konzentration der Komplexe wurde mittels Maple (Version 16) aus den Stabilitätskonstanten berechnet. Im Falle der Ethylendiaminkomplexe wurden die Komplexkonzentrationen zum Vergleich einmal unter der Annahme, dass nur $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ und $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ auftreten können mit den Stabilitätskonstanten nach van Poucke [62], und

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

einmal unter Berücksichtigung der $[\text{Ag(en)}]^+$ -Spezies mit den Stabilitätskonstanten nach Magyar und Schwarzenbach [61] berechnet. Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6: Komplexstabilitätskonstanten der Silber-Ammoniak und Silber-Ethylendiamin-Komplexe. Letztere wurden mit zwei verschiedenen Sätzen an Gleichgewichtskonstanten berechnet (nach van Poucke [62] bzw. Magyar [61]).

	log K	
$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$	3,39 [60]	
$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,31 [60]	
$\text{Ag}^+ + 2 \text{en} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{en})_2]^+$	7,64 [62]	$7,66 \pm 0,06$ [61]
$\text{Ag}^+ + \text{en} \longrightarrow \frac{1}{2} [\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$	13,15 [62]	$13,17 \pm 0,25$ [61]
$\text{Ag}^+ + \text{en} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{en})]^+$	-	$5,06 \pm 0,06$ [61]

Die Abschätzung der Konzentration von freiem Ammoniak bzw. Ethylendiamin geschah wie bei den Kupferkomplexen in Kap. 4.2.2 beschrieben: Aus der freien Ligandenkonzentration, die aus den Stabilitätskonstanten der Komplexe berechnet wurde, wurde in einer zweiten Stufe aus dem Protolysegleichgewicht die Konzentration der unprotonierten Spezies in einer hypothetischen Lösung, der nur diese Menge an Ammoniak bzw. Ethylendiamin zugesetzt wurde, berechnet. Im Fall hoher Ligandenkonzentrationen ist dies eine gute Näherung, da in diesem Fall nur wenige Prozent des Ammoniaks bzw. Ethylendiamins protoniert vorliegen. Für die Lösungen mit kleinen Ligandenkonzentrationen wird diese Näherung jedoch zunehmend schlechter, da der protonierte Anteil auf bis zu 15 % beim Ammoniak und 45 % im Fall des Ethylendiamins steigt. Dadurch kann das Protonierungsgleichgewicht der Liganden die Komplexgleichgewichte verschieben. Tabelle 4.7 fasst die Konzentrationen der einzelnen Spezies in den verwendeten Lösungen zusammen.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Tabelle 4.7: Übersicht über die Konzentrationen der einzelnen Spezies in den verwendeten Lösungen, berechnet wie im Text beschrieben. „L“ bezeichnet den Liganden, also NH₃ oder C₂H₄N₂ (= en) und alle Konzentrationen sind in mol/l angegeben. Alle Lösungen enthalten neben der in der ersten Spalte angegebenen Konzentration des Komplexbildners noch 0,01 M AgNO₃ und 0,5 M KNO₃.

Im Fall des Ethylendiamins wurden die Konzentrationen mit zwei verschiedenen Sätzen an Stabilitätskonstanten berechnet (vgl. Text): ¹ nach [62] und ² nach [61].

Diejenigen Komplexe, in denen mehr als 8 % der Silberionen in der Lösung gebunden sind, sind farblich hervorgehoben.

	L	Ag ⁺	[AgL] ⁺	[AgL ₂] ⁺	[Ag ₂ L ₂] ²⁺
0,02 M NH ₃	1,2 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻⁴	8,1 · 10 ⁻⁴	8,9 · 10 ⁻³	-
0,04 M NH ₃	0,019	10 ⁻⁶	6,0 · 10 ⁻⁵	9,9 · 10 ⁻³	-
0,2 M NH ₃	0,178	10 ⁻⁸	10 ⁻⁶	0,01	-
0,01 M en ¹	4,1 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ⁻⁴	-	8,2 · 10 ⁻⁵	4,9 · 10 ⁻³
0,02 M en ¹	5,4 · 10 ⁻³	10 ⁻⁶	-	3,9 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻³
0,1 M en ¹	0,077	10 ⁻⁸	-	9,8 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻⁴
0,01 M en ²	6,5 · 10 ⁻⁶	1,2 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻³	3,5 · 10 ⁻⁵	4,4 · 10 ⁻³
0,02 M en ²	6,6 · 10 ⁻³	10 ⁻⁶	9,2 · 10 ⁻⁴	2,7 · 10 ⁻³	3,2 · 10 ⁻³
0,1 M en ²	0,077	10 ⁻⁸	2,8 · 10 ⁻⁴	9,1 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻⁴

Bei den Ammoniaklösungen musste nach Tabelle 4.7 demnach bei den beiden höher konzentrierten Lösungen nur der Diamminkomplex berücksichtigt werden. Dieser überwog zwar auch in der 0,02 M Ammoniaklösung, allerdings lagen hier in Summe zehn Prozent des Silbers unkomplexiert oder als Monoamminkomplex vor, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muss.

In Gegenwart kleiner Mengen Ethylendiamin überwog der [Ag₂(en)₂]²⁺-Komplex: Je nach verwendetem Satz Gleichgewichtskonstanten ergaben die Rechnungen, dass das Silber zu 98 % bzw. 88 % in dieser Form vorliegt. Bei einem großen Überschuss des Komplexbildners überwiegt hingegen der [Ag(en)₂]⁺-Komplex mit 98 % bzw. 91 %. Bei der Lösung mit mittlerer Ethylendiaminkonzentration (0,02 mol/l) lagen beide Komplexe in ähnlicher

Konzentration vor, sodass etwa zwei Drittel des Silbers im $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplex und ein Drittel im $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ -Komplex vorlag. Im Fall der Ethylendiaminlösungen waren – vor allem bei kleinen Konzentrationen – auch teilweise signifikante Mengen der anderen Silberspezies vorhanden.

Als Arbeitselektrode wurde bei diesem Experiment ein mit Gold bedampftes $50\ \mu\text{m}$ dickes Saphirplättchen mit einem weiteren Saphirplättchen als Unterlage verwendet. Vor den Messungen wurden einige hundert Monolagen Silber abgeschieden. Die Reinigung und Vorbehandlung der Proben ist in Kapitel 3.2.1 beschrieben.

4.2.3.2 Ergebnisse

Analog zur in Kap. 4.2.1 beschriebenen Vorgehensweise wurde ausgehend vom Gleichgewichtspotential eine Serie von positiven und negativen Potential- oder Strompulsen mit steigender Pulsamplitude angelegt. Die ladungsnormierten Pulswärmen solcher Potentialpulsserien in Abhängigkeit der jeweiligen Potentialpulsamplituden sind beispielhaft in Abbildungen 4.7a und b gezeigt. Die Strompulsserien lieferten die gleichen Ergebnisse. In beiden Graphen sind zum Vergleich auch die Ergebnisse der Abscheidung und Auflösung von unkomplexiertem Silber aus Kapitel 4.2.1 eingezeichnet.

Die reversiblen Wärmeeinträge weisen in Gegenwart der Komplexbildner Ammoniak bzw. Ethylendiamin positive Vorzeichen auf. Gegenüber der Abscheidung und Auflösung des unkomplexierten Silbers haben sich die Vorzeichen der reversiblen Wärmeeinträge und damit der Entropieänderungen demnach umgekehrt: Offenbar wird der Entropieverlust bei der Silberabscheidung vom Entropiegewinn bei der Freisetzung der Liganden aus dem jeweiligen Komplex überkompensiert.

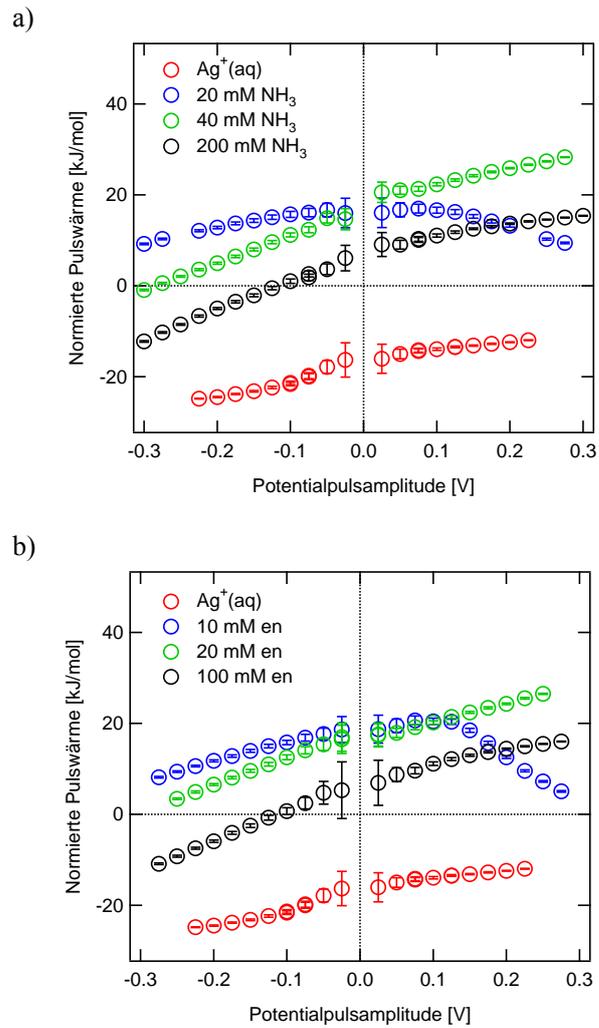


Abbildung 4.7: Ladungsnormierte Pulswärmen typischer Potentialpulsserien der Silberabscheidung und -auflösung, aufgetragen gegen die Potentialpulsamplitude. a: aus Lösungen mit den angegebenen Ammoniakkonzentrationen. b: aus Lösungen mit den angegebenen Ethylendiaminkonzentrationen.

Vergleicht man jeweils die Lösungen mit hohen und niedrigen Ligandenkonzentrationen fällt außerdem auf, dass die Abscheidungsentropie bei kleinen Ligandenkonzentrationen höher ist. Dies ist teilweise darauf zurückzuführen, dass die partielle molare Entropie der Liganden gemäß Gleichung 2.13 bei niedrigen Konzentrationen größer ist. Dass sich die Abscheidungsentropie bei den Lösungen mit den niedrigsten Ligandenkonzentrationen jedoch kaum geändert hat, zeigt, dass hier zusätzlich ein anderer Effekt auftreten muss.

Des Weiteren fällt auf, dass die jeweiligen Verläufe der normierten Pulswärmen in Abhängigkeit der Potentialpulsamplituden sowie ihre Ordinaten Schnittpunkte, für beide Komplexbildner ähnlich sind. Im Fall der großen Ligandenkonzentrationen (schwarz), liegt in beiden Fällen überwiegend $[\text{AgL}_2]^+$ vor. Nimmt man an, dass sowohl die Hydratschalen dieser beiden Komplexe, als auch die Hydratschalen der beiden Liganden ähnlich sind, ist dies verständlich, da in beiden Fällen bei der Abscheidung zwei Liganden je abgeschiedenem Silberatom freigesetzt werden. Diese Annahmen sind sicherlich nicht ganz korrekt, offenbar werden jedoch die Abweichungen durch andere Effekte, wie die niedrigere Konzentration an Ethylendiamin verglichen zum Ammoniak, ausgeglichen.

Im Fall der niedrigen Ethylendiamin-Konzentrationen gewinnt der $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^+$ -Komplex zunehmend an Bedeutung, während das Silber in ammoniakalischer Lösung nach wie vor vornehmlich als $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ vorliegt. Dass die Ordinaten Schnittpunkte auch bei kleinen Ligandenkonzentrationen ähnlich sind, bedeutet, dass die Entropie eines $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplexes, bei dem immer zwei Silberionen gebunden werden, in etwa der Entropie zweier $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexe entsprechen muss. Das bedeutet, dass der Entropieverlust, der durch die Bindung zweier (komplexierter) Silberionen aneinander im $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplex entsteht, den Entropiegewinn, der dadurch entsteht, dass ein Ethylendiaminmolekül pro Silberion weniger gebunden ist, kompensiert. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass zusätzlich auch Unterschiede in den Hydratschalen der Komplexe zu erwarten sind.

Die normierten Pulswärmen in Abbildung 4.7 knicken für große positive Überpotentiale stark ab. Analog zur Vorgehensweise in Kapitel 4.2.2 sollen hier daher auch zunächst die Verläufe der normierten Pulswärmen diskutiert werden. In Kapitel 4.3.2.2 werden dann die zugrundeliegenden Entropieänderungen diskutiert.

4.2.3.3 Diskussion des Verlaufs der normierten Pulswärme bei der Silberauflösung und -abscheidung in Gegenwart von Ammoniak und Ethylendiamin

Betrachtet man die normierte Pulswärme bei positiven Potentialpulsen in Gegenwart kleiner Ligandenkonzentrationen (blau), also den entsprechenden positiven Zweig in Abbildungen 4.7a und b, so stellt man einen starken Abfall mit zunehmender Pulsamplitude fest. Ein solches Verhalten wurde in abgeschwächter Form auch bei der Untersuchung der Kupferauflösung in Gegenwart von Ammoniak (vgl. Kap. 4.2.2.1) beobachtet. Der Spannungsabfall, der dort als mögliche Teilursache diskutiert wurde, kann hier jedoch keine Rolle spielen: Zum einen könnte dieser nur eine Verringerung der Steigung, nicht aber eine Vorzeichenumkehr erklären, und zum anderen steigen die Pulsladungen (und damit die mittleren Ströme) bei allen Lösungen näherungsweise linear mit der Pulsamplitude an, wie Abbildungen 4.8a und b zu entnehmen ist. In diesem Fall muss die Hauptursache für das Abknicken bei kleinen Ligandenkonzentrationen daher eine Veränderung der Reaktionsentropie, d.h. des vermessenen elektrochemischen Prozesses, mit zunehmender Pulsamplitude sein. Dabei kommt – wie schon bei den entsprechenden Kupferkomplexen – vor allem eine unvollständige Komplexierung in Frage. Die Ursache hierfür kann entweder in einer geringen Komplexbildungsgeschwindigkeit, oder aber in der Verarmung des Elektrolyten während eines Pulses liegen. Letztere soll aus diesem Grund zunächst abgeschätzt werden.

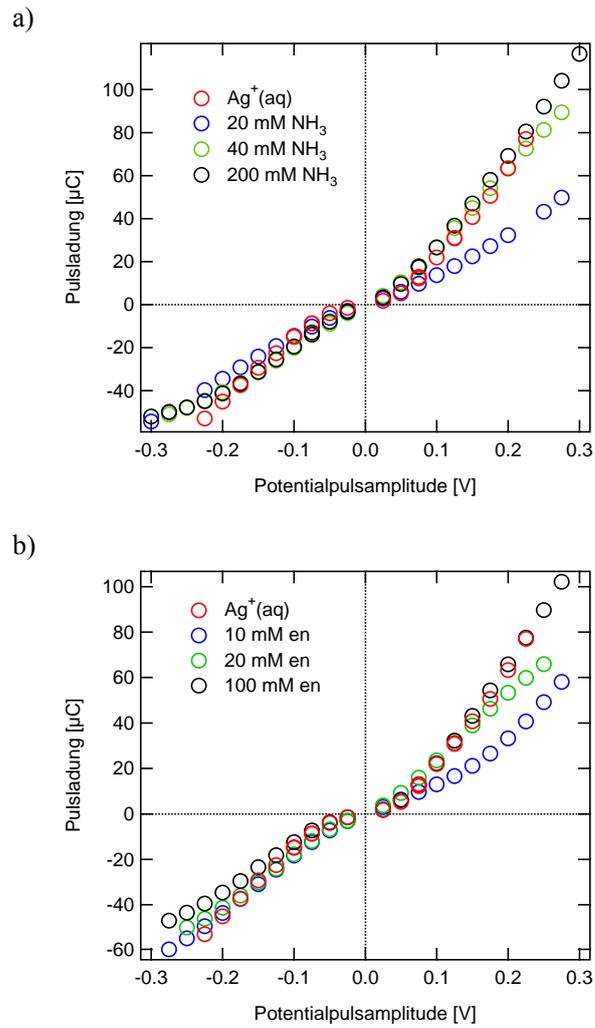


Abbildung 4.8: Ladungsmenge, die während der Pulse in Abbildung 4.7a und b umgesetzt wurde, aufgetragen gegen die Potentialpulsamplitude.

Aus der typischen Ladung von 10-75 μC , die während eines Pulses floss, erhält man die in Tabelle 4.8 angegebenen Werte für die Stoffmenge an freigesetzten Silberionen $n_{\text{Puls}}(\text{Ag}^+)$. Daraus lässt sich die Stoffmenge der zur Komplexbildung benötigten Liganden $n_{\text{Puls}}(L)$ berechnen, und mit der freien Ligandenkonzentration der Lösungen damit das Volumen, in dem sich diese Zahl Liganden befindet. Mit der Elektrodenfläche von $0,2 \text{ cm}^2$ erhält man dann die Dicke der Lösungsschicht, die die entsprechende Zahl Liganden enthält. Bedenkt man, dass die Teilchen innerhalb der 10 ms eines Pulses eine Strecke in der Größenordnung von Mikrometern zurücklegen (vgl. Kap. 4.2.2.3), sind die Werte von 83 bzw. 2000 μm im Fall der niedrigen Ligandenkonzentrationen, bei denen nur ca. 10^{-5} M freie Liganden vorhanden sind, unrealistisch. Das starke Abknicken der normierten Pulswärmen bei kleinen Ligandenkonzentrationen kann daher durch die unvollständige Komplexbildung aufgrund der Elektrolytverarmung erklärt werden: Die Aufnahme der Liganden wird entweder innerhalb der 10 ms des Pulses nicht mehr gemessen, oder findet in einem größeren Abstand statt, sodass nur ein Teil der zugehörigen Wärme zur Elektrode gelangt.

Analog zu den Kupferkomplexen sollte demnach auch hier ein nachgelagerter Wärmeeintrag zu beobachten sein. Wegen des wesentlich stärkeren Abknickens der Geraden in Abbildung 4.8 verglichen zu den Kupferkomplexen, sollte dieser hier auch deutlich ausgeprägter sein. In Abbildung 4.9 sind beispielhaft die Potential-, Strom- und Temperaturtransienten zweier Potentialpulse bei kleinen Ammoniak-Konzentrationen abgebildet. Die Transienten in Gegenwart von Ethylendiamin zeigten das gleiche Verhalten. Im Fall der Silberauflösung (a) erreicht das Temperatursignal erst rund 15 ms nach Pulsende sein Maximum und relaxiert auch danach nur langsam. Bei der Abscheidung (b) ist die Verzögerung mit ca. 2-3 ms hingegen im typischen Bereich.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Tabelle 4.8: Berechnung der Lösungsschichtdicke d_{diff} , aus der bei der Metallauflösung Liganden zur vollständigen Komplexierung benötigt würden (vgl. Text). L steht für den entsprechenden Liganden, also Ammoniak bzw. Ethylendiamin. $n_{Puls}(Ag^+)$ ist die Stoffmenge an freigesetzten Silberionen während eines Pulses, unter der Annahme, dass Ladungen von 10-75 μC flossen (vgl. Abbildung 4.8), und $n_{Puls}(L)$ ist die Stoffmenge an Liganden, die zur Komplexierung benötigt wird. Diese wurde bei mittleren Ethylendiaminkonzentrationen auf verschiedene Weisen berechnet:

*: unter der Annahme berechnet, dass $[Ag(en)_2]^+$ gebildet wird.

** : unter der Annahme berechnet, dass $[Ag_2(en)_2]^{2+}$ gebildet wird.

	c(L) [M]	$n_{Puls}(Ag^+)$ [mol]	$n_{Puls}(L)$ [mol]	d_{diff} [μm]
0,02 M NH_3	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-10} - 8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-9}$	8,3 – 83
0,04 M NH_3	0,0198	$10^{-10} - 8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-9}$	0,51 - 5,1
0,2 M NH_3	0,178	$10^{-10} - 8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-9}$	0,056 - 0,56
0,01 M en	$\approx 2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-10} - 8 \cdot 10^{-10}$	$10^{-10} - 8 \cdot 10^{-10}$	250 – 2000
0,02 M en	$\approx 6 \cdot 10^{-3}$	$10^{-10} - 8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-9}$ * $10^{-10} - 8 \cdot 10^{-10}$ **	1,7 - 17 * 0,83- 6,7 **
0,1 M en	0,077	$10^{-10} - 8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-9}$	0,13 - 1,3

Ob die Silberabscheidung in Gegenwart von Ethylendiamin oder Ammoniak über die Adsorption einer Komplexspezies verläuft, oder ob die Liganden vor dem Ladungstransfer abgestreift werden, kann anhand dieser Messungen nicht sicher gesagt werden. Vielstich und Gerischer konnten jedoch im Fall des $[Ag(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplexes keine vorgelagerte Reaktion feststellen [41], und auch in dieser Arbeit gibt es keine Hinweise auf langsamere vorgelagerte Prozesse: Anders als bei den Kupferkomplexen, wo in Gegenwart der Komplexbildner signifikant kleinere Umsätze erzielt wurden, sind die Pulsladungen hier für beide Liganden und alle untersuchten Konzentrationen nahezu gleich groß (vgl. Abb. 4.8). Sollte der Komplex also nicht direkt entladen werden, müsste das Abstreifen der Liganden sehr schnell ablaufen. Sollte der Komplex dagegen direkt entladen werden, müsste dafür die anschließende Desorption der Liganden schnell bzw. simultan stattfinden.

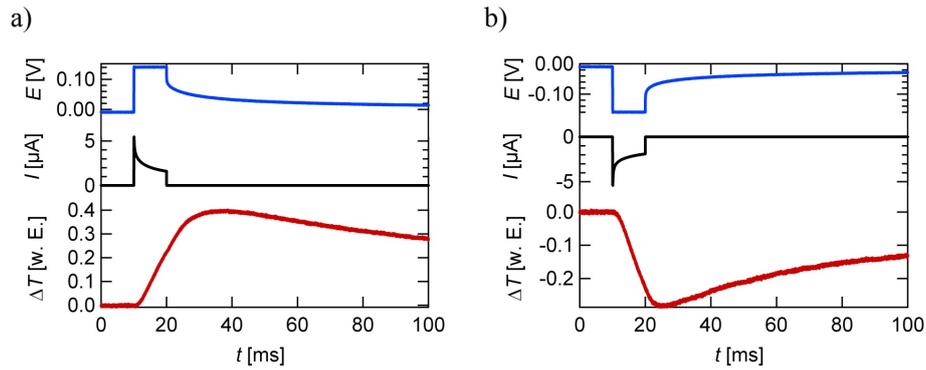
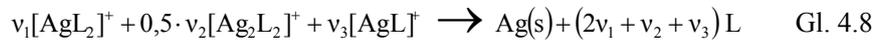


Abbildung 4.9: Potential-, Strom- und Temperaturtransienten zweier Potentialpulse in Gegenwart kleiner Ammoniak-Konzentrationen. Elektrolyt: 0,01 mM AgNO_3 + 0,02 M NH_3 + 0,5 M KNO_3 .

4.2.3.4 Abscheidungs- und Komplexierungsentropien und entsprechende Standardwerte

Tabelle 4.9 fasst die um die Transportentropie korrigierten Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{korr}$ und die daraus resultierenden Komplexierungsentropien $\Delta_{kompl}S_{exp}$ der einzelnen Lösungen zusammen (Beitrag der Transportentropie $\approx 5,6$ J/molK, vgl. Tab. 4.1). $\Delta_{kompl}S_{exp}$ kann aus der Differenz der Abscheidungsentropie von unkomplexiertem Silber und der des entsprechenden Komplexes erhalten werden. Dazu wurde der Wert von -66 J/molK aus Tabelle 4.2 für die Silberabscheidung aus dem KNO_3 -haltigen Elektrolyten verwendet. Bei einem Blick auf Tabelle 4.9 wird deutlich, wie stark diese Werte von den Konzentrationen der Liganden in Lösung abhängen: Im Fall des Silberdiamminkomplexes beträgt $\Delta_{kompl}S_{exp}$ je nach Ligandenkonzentration -89,4 bis -136,0 J/molK. Auch im Fall der Silberethyldiamin-Komplexe variieren die Werte von -88,5 bis -135,8 J/molK, wobei in diesem Fall die Anwesenheit unterschiedlicher Komplexspezies mit für diese Unterschiede verantwortlich

sein kann. Tabelle 4.9 enthält außerdem die aus den Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}$ berechneten Standardabscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ der Lösungen. Wie bei Tabelle 4.7 wurden auch hier die Daten je einmal mit den unterschiedlichen Sätzen der Stabilitätskonstanten berechnet [61-62]. Dabei wurde auf die jeweiligen Netto-Reaktionsgleichungen Bezug genommen, die wie folgt lauten:



Die stöchiometrischen Koeffizienten v_i ergeben sich dabei aus dem Anteil, in dem das Silber in der Lösung in dem entsprechenden Komplex gebunden ist (vgl. Tab. 4.9). Demnach unterliegt diese Rechnung der Annahme, dass sich die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung innerhalb des Pulses nicht signifikant verändern, dass sich also alle Gleichgewichte schnell einstellen. In den Fällen, in denen eine Komplexspezies weit überwiegt, wirkt sich diese Annahme nicht stark aus. Die Werte für $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ bzw. $\Delta_{kompl}S_{exp}^0$ der Lösungen entsprechen dann den Werten für die einzelnen Komplexe i $\Delta_{dep}S_{i,exp}^0$ bzw. $\Delta_{kompl}S_{i,exp}^0$. Bei kleinen Liganden-Konzentrationen kann diese Vorgehensweise jedoch zu einem erheblichen Fehler führen, da sich hier die Komplexgleichgewichte nur langsam einstellen können. Dies wurde bei der Silberauflösung im Kapitel 4.2.3.3 gezeigt. Auch wenn sich dies bei der Silberabscheidung nicht so stark auswirkt, ist auch hier davon auszugehen, dass sich innerhalb eines Potentialpulses nicht alle Komplexgleichgewichte einstellen können, und dass dadurch ein Teil der entstehenden Wärme nicht mitgemessen wird. Die entsprechenden Werte sind dennoch in Tabelle 4.9 aufgeführt, aber eingeklammert.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Tabelle 4.9: Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{korr}$ der verschiedenen Lösungen (um den Beitrag der Transportentropie korrigiert) und daraus berechnete Komplexierungsentropien $\Delta_{kompl}S_{exp}$ (vgl. Text). Außerdem sind die Standardabscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ angegeben. Die Rechnung wurde im Fall des Ethylendiamins mit den beiden unterschiedlichen Sätzen an Stabilitätskonstanten durchgeführt: ¹nach van Poucke [62] bzw. ²nach Magyar [61]. „% Ag⁺“ bezeichnet den Prozentsatz der Silberionen in der Lösung, der in der entsprechenden Komplexform gebunden ist (vgl. Tab. 4.7). Alle Lösungen enthalten neben der angegebenen Menge des Komplexbildners 0,01 M AgNO₃ + 0,5 M KNO₃. Alle Entropieänderungen beziehen sich auf 1 Mol umgesetzter Silberionen.

Die mit * versehenen Werte sind die aus den Abscheidungsentropien der anderen Lösungen berechneten (vgl. Text unten). Die Fehler der experimentell ermittelten Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{korr}$ kann aufgrund der Reproduzierbarkeit mikrokalorimetrischer Messungen zu ca. ± 8 J/molK angenommen werden.

	Enthaltene Komplexe	% Ag ⁺	$\Delta_{dep}S_{korr}$ [J/molK]	$\Delta_{kompl}S_{exp}$ [J/molK]	$\Delta_{dep}S_{exp}^0$ [J/molK]	$\Delta_{kompl}S_{exp}^0$ [J/molK]
0,02 M NH ₃	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	89	70,0	-89,6	(7,7)	(-15,7)
	[Ag(NH ₃) ⁺	11				
0,04 M NH ₃	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	99	60,5	-80,1	33,0	-41,0
0,2 M NH ₃	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	100	23,4	-43,0	33,0	-41,0
<hr/>						
0,01 M en ¹	[Ag ₂ (en) ₂] ⁺	97	69,8	-89,4	(7,9) 35,2*	(-15,9) - 43,2*
0,02 M en ¹	[Ag(en) ₂] ⁺	40	56,3	-75,9	28,5	-36,5
	[Ag ₂ (en) ₂] ⁺	60				
0,1 M en ¹	[Ag(en) ₂] ⁺	98	22,5	-88,5	18,3	-26,3
<hr/>						
0,01 M en ²	[Ag ₂ (en) ₂] ⁺	88	69,8	-89,4	(17,5) 43,8*	(-25,5) - 51,8*
	[Ag(en) ₂] ⁺	11				
0,02 M en ²	[Ag(en) ₂] ⁺	27	56,3	-75,9	35,6	-43,6
	[Ag ₂ (en) ₂] ⁺	64				
	[Ag(en) ₂] ⁺	9				
0,1 M en ²	[Ag(en) ₂] ⁺	91	22,5	-88,5	18,9	-26,9

Im Fall der großen und mittleren Ammoniakkonzentrationen ist die Übereinstimmung der Standardentropieänderungen sehr gut. In beiden Lösungen liegt das Silber nahezu vollständig als $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ vor, dadurch machen sich die oben beschriebenen Fehlerquellen hier nicht bemerkbar. Bei niedrigen Ammoniakkonzentrationen sind die Standardentropieänderungen betragsmäßig kleiner, was zum einen auf den Einfluss von Ag^+ und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ an der Reaktion selbst zurückzuführen ist. Zum anderen kann sich bei diesen kleinen Ligandenkonzentrationen wie erwähnt das Komplexgleichgewicht während des Potentialpulses nicht vollständig einstellen.

Mit der Erkenntnis, dass sich diese Fehler bei mittleren und hohen Ligandenkonzentrationen nicht stark auswirken, können im Fall der Ethylendiaminkomplexe aus diesen Daten die Standardabscheidungsentropien berechnet werden, die bei kleinen Ethylendiaminkonzentrationen erwartet werden würden, wenn sich alle Komplexgleichgewichte schnell einstellen würden. Diese ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta_{dep} S_{korr}(0,02 \text{ M en}) = & v_1 (\Delta_{dep} S^0(\text{Ag12}) + R \ln c_{\text{Ag12}}) \\ & + 0,5 \cdot v_2 (\Delta_{dep} S^0(\text{Ag22}) + R \ln c_{\text{Ag22}}) \\ & + v_3 (\Delta_{dep} S^0(\text{Ag11}) + R \ln c_{\text{Ag11}}) \end{aligned} \quad \text{Gl. 4.9}$$

Mit: $\text{Ag12} = [\text{Ag}(\text{en})_2]^+$

$\text{Ag22} = [\text{Ag}_2(\text{en})_2]^+$

$\text{Ag11} = [\text{Ag}(\text{en})]^+$

Wobei bei kleinen Ligandenkonzentrationen, wo das Silber vornehmlich als $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^+$ vorliegt, die erwartete Standardabscheidungsentropie dieser Lösung näherungsweise der des Komplexes $\Delta S_{dep}^0(\text{Ag11})$ entspricht.

Im Fall der Stabilitätskonstanten nach van Poucke ist $\Delta_{dep}S^0(\text{Ag12}) = \Delta_{dep}S_{exp}^0(0,1 \text{ M en}) = 18,9 \text{ J/molK}$ aus Tabelle 4.9 und $v_3 = 0$. Mit den Konzentrationen der verschiedenen Spezies aus Tabelle 4.9 ergibt sich eine erwartete Standardabscheidungsentropie $\Delta_{dep}S^0(\text{Ag22})$ von $35,2 \text{ J/molK}$ für den $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^+$ -Komplex.

Im Fall der Stabilitätskonstanten nach Magyar muss eine weitere Näherung vorgenommen werden, da hier zwei Standardabscheidungsentropien, $\Delta_{dep}S^0(\text{Ag12})$ und $\Delta_{dep}S^0(\text{Ag11})$, unbekannt sind. Da die Konzentrationsverhältnisse dieser beiden Komplexe jedoch in den Lösungen mittlerer und niedriger Ethylendiaminkonzentrationen ähnlich sind (3,5 : 1 bzw. 4 : 1), müssten die folgenden mittleren Standardabscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{\phi(\text{Ag22;Ag11})}^0$ dieser Lösungen sehr ähnlich sein:

$$\Delta_{dep}S_{\phi(\text{Ag22;Ag11})}^0 = 0,5 \cdot v_2 (\Delta_{dep}S^0(\text{Ag22})) + v_3 (\Delta_{dep}S^0(\text{Ag11})) \quad \text{Gl. 4.10}$$

Mithilfe von Gleichung 4.9 und den Werten in Tabellen 4.9 und 4.7 erhält man damit für $\Delta_{dep}S_{\phi(\text{Ag22;Ag11})}^0$ einen Wert von $43,8 \text{ J/molK}$. Auch diese beiden Werte wurden in Tabelle 4.9 eingetragen (mit * versehen). Die Tatsache, dass beide Werte signifikant größer sind als die eingeklammerten Werte in Tabelle 4.9, bestätigt, dass die Komplexgleichgewichte bei kleinen Ligandenkonzentrationen während eines Pulses tatsächlich nicht eingestellt werden können.

Die Standardentropieänderungen, die mit den Stabilitätskonstanten von Poucke bzw. Magyar berechnet wurden, sind zwar nicht identisch, aber sehr ähnlich. Das zeigt, dass die ungenaue Kenntnis der Konzentrationen in den Lösungen zwar einen Einfluss auf die berechneten Standardentropien besitzt, dass die erhaltenen Werte aber dennoch gute Näherungen darstellen. Andernfalls müssten sich die Werte deutlicher unterscheiden.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Die quantitative Auswertung der Komplextierungsentropien der einzelnen Komplexe wird anhand eines Entropieschemas in Abbildung 4.10 zusammengefasst. In Tabelle 4.10 werden außerdem die Standardkomplextierungsentropien aus Tabelle 4.9 den Literaturwerten gegenübergestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, was bestätigt, dass durch die Kombination der Abscheidungsentropien verschiedener Lösungen, die Standardabscheidungsentropien der einzelnen Komplexe ermittelt werden können.

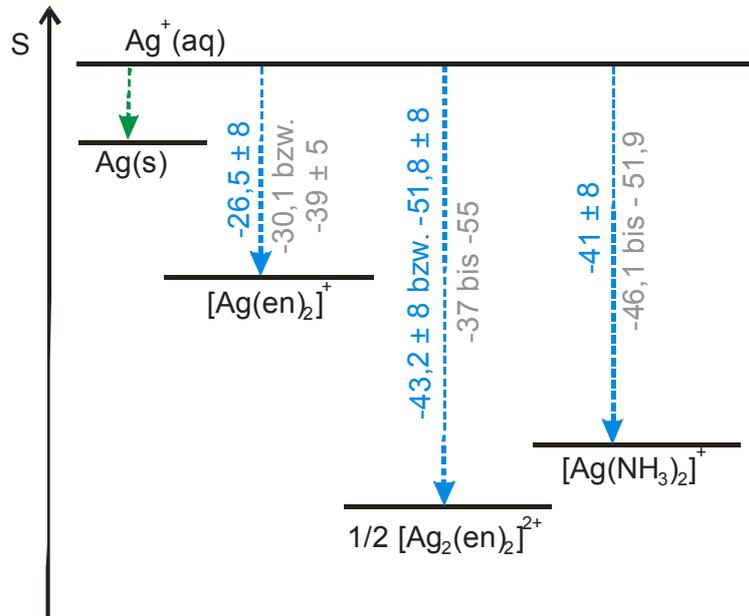


Abbildung 4.10: Entropieschema der Silberkomplexe mit Ammoniak und Ethylendiamin unter Standardbedingungen: blau: umgerechnet aus den experimentellen Werten; grau: Literaturwerte (vgl. Tabelle 4.10). Alle Angaben sind in J/molK.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Tabelle 4.10: Experimentell ermittelte und umgerechnete Komplexierungs- und Standardkomplexierungsentropien. Alle Werte beziehen sich auf 1 Mol umgesetzter Silberionen. Der angegebene Fehler enthält nur die experimentelle Reproduzierbarkeit und nicht die Fehler der Umrechnung. Zusätzlich sind Standardkomplexierungsentropien aus der Literatur angegeben. Dabei finden sich – falls vorhanden – in Klammern die entsprechenden Reaktionsbedingungen, also der verwendete Elektrolyt und die Temperatur bei kalorimetrischen Messungen, bzw. der Temperaturbereich bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Stabilitätskonstanten.

Komplex	$\Delta_{\text{kompl}}S_{\text{exp}}^0$ [J/molK]	$\Delta_{\text{kompl}}S_{\text{Lit}}^0$ [J/molK]
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]^+$	$-41,0 \pm 8$	-46,1 (25°C) [63] -49,8 (25°C, I = 0) [64] -51,9 (0-52 °C) [65]
$[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$	$-26,6 \pm 8$	-30,1 (25°C, 0,5 M KNO ₃) [62] -39 ± 5 [54]
0,5 $[\text{Ag}_2(\text{en})_2]^+$	$-43,2 \pm 8$ bzw. $-51,8 \pm 8$	-37 (25°C, 0,5 M KNO ₃) [62] -55 ± 5 [54]

4.2.4 Zusammenfassung der Abscheidung aus Ammoniak- und Ethylendiaminkomplexen

Im Folgenden sind die wichtigsten Resultate, die aus den Experimenten zur mikrokalorimetrischen Bestimmung der Komplexierungsentropien einfacher Komplexe abgeleitet wurden, zusammengefasst:

- Die Bestimmung von Abscheidungsentropien unkomplexierter Metallionen ist mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie möglich: Die erhaltenen Werte weichen nur um einige J/molK von den theoretisch erwarteten ab.
- Die Bestimmung der Abscheidungsentropien komplexierter Metallionen ist ebenfalls möglich. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt vor allem vom Abscheidungsmechanismus ab: Bei einfachen, einstufigen Reduktionen kann eine hohe Genauigkeit erzielt werden. Komplexere Abscheidungsmechanismen setzen ein detailliertes Modell inklusive Diffusions- oder Adsorptionsschritte voraus (vgl. Kap. 4.2.2.3).
- Aus der Differenz der Abscheidungsentropie des unkomplexierten und des komplexierten Ions kann die entsprechende Komplexierungsentropie bestimmt werden.
- Die Umrechnung der Entropieänderungen auf Standardbedingungen ist für einfache Reaktionen in guter Näherung möglich.
- Die Ergebnisse der Untersuchung der Abscheidung und Auflösung von Kupfer in Gegenwart von Ethylendiamin deuteten darauf hin, dass der Abscheidungsmechanismus über die Adsorption einer Komplexspezies verläuft. Im Fall des Kupfertetramminkomplexes konnte ein derartiger Mechanismus weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Bei der Kupferauflösung in Gegenwart von Ammoniak kam es bei

hohen Potentialpulsen zur unvollständigen Komplexbildung, was auf die langsame Komplexbildungsgeschwindigkeit zurückgeführt wurde.

- Der Reaktionsmechanismus der Silberabscheidung und -auflösung in Gegenwart der gleichen Komplexbildner verläuft schneller. Erst bei sehr niedrigen Ligandenkonzentrationen kommt es zu nennenswerten Einflüssen durch die unvollständige Komplexbildung bzw. das Auslenken der Komplexbildungsgleichgewichte. Im Fall des Ethylendiamins, wo verschiedene Komplexspezies auftreten, konnten für diese Lösungen dennoch die zu erwartenden Standardkomplexbildungsentropien berechnet werden. Dazu wurden die Abscheidungsentropien von Lösungen anderer Zusammensetzungen geschickt kombiniert. Die gute Übereinstimmung der so erhaltenen Werte mit Literaturdaten bestätigt die Güte dieser Vorgehensweise.

4.3 Silber-Komplexe mit Cyanid

Der Mechanismus der Silberabscheidung und -auflösung aus Cyanidbädern wurde erstmals im Jahre 1954 von Gerischer und Vielstich untersucht [40-41]. Aus ihren chronoamperometrischen Messungen leiteten sie ab, dass die direkt am Ladungstransfer beteiligte Komplexspezies abhängig von der CN^- -Konzentration der Lösung ist: Bei hohen CN^- -Konzentrationen (bzw. bei einem Verhältnis von Ag^+ zu CN^- von $\geq 40 : 1$) sollte dies der $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Komplex sein, bei niedrigen CN^- -Konzentrationen (bzw. bei einem Verhältnis von Ag^+ zu CN^- von $20 : 1$ bis $6 : 1$) der $[\text{AgCN}]$ -Komplex. Dieser Mechanismus wurde von Baltruschat und Vielstich mit der gleichen Methode 1983 erneut untersucht [43], mit dem Ergebnis, dass der Ladungstransfer auch bei hohen CN^- -Konzentrationen aus dem $[\text{AgCN}]$ -Komplex abläuft. Außerdem deuteten die Messungen darauf hin, dass die Adsorption von CN^- und einer Silber-Cyano-Spezies zusätzlich eine Rolle spielen könnte.

In den 1990er und 2000er Jahren folgten zahlreiche Studien zur Silberabscheidung und -auflösung: Neben elektrochemischen Methoden wie Chronoamperometrie und Impedanzspektroskopie [42, 44-47, 66] kamen auch SERS-Experimente (Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie, engl.: Surface enhanced Raman Spectroscopy) [67-69] zur Anwendung; auch wurde eine Mikroquarzwagen-Studie durchgeführt [70]. Aus diesen Studien ergab sich der Konsens, dass CN^- an Silberelektroden adsorbiert, dass die Konzentration von CN^- die Kinetik des Prozesses beeinflusst und dass eine Komplexspezies am Ladungstransfer beteiligt ist. Allerdings blieb umstritten, um welche Spezies es sich dabei handelt und welche Rolle der Ad- bzw. Desorption von CN^- zukommt.

Im Weiteren sollen nun die Ergebnisse der entsprechenden mikrokalorimetrischen Experimente und die Schlüsse, aus deren Ergebnissen vorgestellt werden, um zur Klärung dieser Fragestellungen beizutragen.

4.3.1 Überblick über die verschiedenen Silber-Cyanid-Komplexe und ihre Stabilitäten

Silber kann mit Cyanid eine Reihe von Komplexen der Form $[\text{Ag}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$ bilden, wobei x Werte von eins bis vier annehmen kann. Bei sehr hohen pH-Werten kann außerdem ein CN^- -Ion des Dicyanoargentat-Komplexes durch ein OH^- -Ion ersetzt werden, sodass der Komplex $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{OH})]^-$ entsteht.

Tabelle 4.11 zeigt eine Übersicht über die Stabilitätskonstanten der jeweiligen Komplexe, die in der Literatur angegeben sind [71]. Dabei entspricht K_x der Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktion:



K_{OH} ist die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion:



Dort wo verschiedene Werte in der Literatur angegeben sind, weisen diese eine recht große Streuung auf. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass die exakten Konzentrationsverhältnisse in Silber-Cyanid-Lösungen nicht bekannt sind. Dennoch lassen sich Konzentrationsbereiche ausmachen, in denen bestimmte Komplexe überwiegen: Der stabilste Silber-Cyanid-Komplex ist das Dicyanoargentat $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Schon bei einem Verhältnis von CN^- zu Ag^+ von 1 : 1 liegt das Silber zu nahezu 50 % als $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ vor. Bei einem CN^- -Überschuss, also einem Verhältnis $> 2 : 1$, können die verschiedenen Silberkomplexe mit $x = 2$ bis 4 koexistieren. Der Komplex mit $x = 1$ spielt meist keine Rolle. Schon bei einem Verhältnis von Ag^+ zu CN^- von 1:1 überwiegen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ und Ag^+ . Ob der $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{OH})]^-$ -Komplex in nennenswerter Konzentration vorliegt, hängt vom pH-Wert der Lösung ab. Kommerzielle Silbercyanid-Bäder enthalten in der Regel große CN^- -Überschüsse [39, 72].

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

Tabelle 4.11: Stabilitätskonstanten K_x der $[\text{Ag}(\text{CN})_x]^{(1-x)-}$ -Komplexe; Zeile 1: In der Literatur angegebene kleinste und größte K_x [71]; Zeile 2: In dieser Arbeit verwendete K_x .

	K_1	K_2	K_3	K_4	K_{OH}
In der Literatur angegebene Werte	$4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{20}$ bis $7,9 \cdot 10^{20}$	$2,0 \cdot 10^{20}$ bis $9,6 \cdot 10^{21}$	$4,4 \cdot 10^{20}$ u. $6,2 \cdot 10^{21}$	$3,4 \cdot 10^6$ [73]
In dieser Arbeit verwendet:		$2,7 \cdot 10^{20}$ [74]	$9,6 \cdot 10^{21}$ [74]	$K_3 + 1,67$ [75]	

Thermochemische Daten zu diesen Komplexen wurden bisher nur von Izatt et al. für die Komplexe mit $x = 2$ und $x = 3$ bestimmt (vgl. Tab. 4.15 [74]). Zur besseren Vergleichbarkeit jener Daten mit den eigenen, wurden hier für K_1 bis K_3 die dort aufgeführten Gleichgewichtskonstanten verwendet und mit den Werten für K_4 nach Cudey et al. [75] bzw. für K_{OH} nach Koltoff et al. [73] ergänzt. Die verwendeten Stabilitätskonstanten sind ebenfalls in Tabelle 4.11 angegeben (Bemerkung: Solis et al. untersuchten $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ titrationskalorimetrisch, allerdings geben sie in Ihrer Veröffentlichung zu wenige Daten an, um den dort angegebenen Wert zu Vergleichszwecken auf Standardbedingungen umzurechnen [76]).

4.3.2 Experimentelles: Verwendete Lösungen und Elektroden

Als Arbeitselektroden dienten bei diesen Messungen entweder $12,5 \mu\text{m}$ dicke Silber- oder Goldfolien, jeweils mit einem $50 \mu\text{m}$ dicken Saphirplättchen als Unterlage. Auf den Goldfolien wurden vor dem Experiment einige hundert Monolagen Silber abgeschieden. Als Gegenelektrode diente ein Platinring und als Referenzelektrode entweder ein Platin- oder Silberdraht.

Als Elektrolyte wurden $50 \text{ mM KAg}(\text{CN})_2$ -Lösungen verwendet, die mit KOH auf einen pH-Wert von 11 gebracht wurden. Je nach gewünschter CN^- -Konzentration wurden diesen Lösungen unterschiedliche Mengen an KCN

zugesetzt. Tabelle 4.12 zeigt eine Zusammenstellung der verschiedenen verwendeten Lösungen und den dort herrschenden Konzentrationsverhältnissen, die aus den Stabilitätskonstanten in Tabelle 4.12 mithilfe des Computeralgebrasystems „Maple“ (Version 16) berechnet wurden. Die Silberspezies, in denen mindestens 30 % des gesamten Silbers in der Lösung gebunden sind, wurden rot markiert. Die orange eingefärbten Felder entsprechen Silberspezies, die ebenfalls zu berücksichtigen sind, jedoch weniger als 10 % des gesamten Silbers enthalten.

Tabelle 4.12: Konzentrationen der verschiedenen Spezies in den verwendeten Lösungen. Alle Angaben sind in mol/l. Alle Lösungen enthalten 50 mM $\text{KAg}(\text{CN})_2$ und zusätzlich die in der ersten Spalte angegebene Konzentration an KCN (in mol/l). Die Lösungen wurden mit KOH auf einen pH-Wert von 11 eingestellt.

KCN	Ag^+	CN^-	$[\text{AgCN}]$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})(\text{OH})]^-$
0	$9,1 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-25}$	0,050	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
0,1	$1,4 \cdot 10^{-20}$	0,061	$3,5 \cdot 10^{-30}$	0,015	0,032	0,0033	$2,7 \cdot 10^{-11}$
0,5	$3,6 \cdot 10^{-23}$	0,43	$6,3 \cdot 10^{-32}$	0,0018	0,028	0,020	$4,8 \cdot 10^{-13}$
1	$2,6 \cdot 10^{-24}$	0,92	$9,6 \cdot 10^{-33}$	0,0006	0,019	0,030	$7,3 \cdot 10^{-13}$

Der experimentelle Ablauf der Experimente war analog zu dem in Kapitel 4.2 beschrieben: Bei jeder Lösung wurde zunächst das Gleichgewichtspotential eingestellt und ausgehend von diesem eine Serie von Potentialpulsen mit wechselndem Vorzeichen und steigender Amplitude angelegt. Zur Kalibrierung wurde bei der Verwendung von Goldelektroden eine Lösung aus 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0,1$ M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und bei Silberelektroden eine Lösung aus 0,02 M AgClO_4 in 1 M HCO_4 verwendet (vgl. Kap. 3.3).

4.3.3 Ergebnisse und Diskussion der Messungen bei Cyanidüberschuss

Abbildung 4.11 zeigt typische Potential-, Strom- und Temperaturtransienten der Silberauflösung (a) und -abscheidung (b) aus einer Lösung mit CN^- -Überschuss. Hier handelte es sich um ein Experiment mit einer Lösung, die mit 0,1 M KCN versetzt worden war; die Transienten der Experimente mit den 0,5 M bzw. 1 M Lösungen zeigten das gleiche Verhalten. Sowohl bei der Abscheidung als auch bei der Auflösung war der Strom während des Pulses (nach dem Maximum der Doppelschichtladung) konstant und der Wärmeeintrag linear. Das Potential relaxierte nach Pulsende sofort wieder auf seinen Ausgangswert.

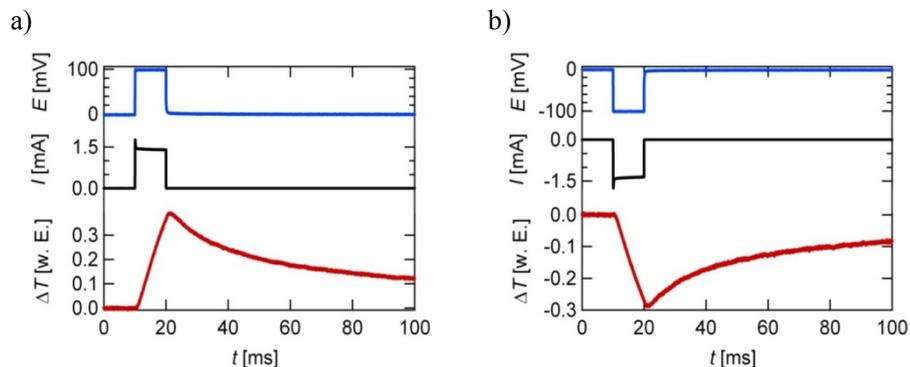


Abbildung 4.11: Typische Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (rot) bei der Auflösung (a) und Abscheidung (b) von Silber in Gegenwart eines Überschusses an CN^- : Arbeitselektrode war eine $12,5 \mu\text{m}$ dicke Silberfolie auf einer Saphir-Unterlage, als Elektrolyt wurde $0,05 \text{ M KAg}(\text{CN})_2$ mit $0,1 \text{ M KCN}$ verwendet. Die Potentialpulsamplitude betrug $\pm 0,1 \text{ V}$.

Bei der Silberabscheidung (b) sank die Temperatur der Elektrode, was auf eine Entropieerhöhung während des Prozesses schließen ließ; bei der Silberauflösung verhielt es sich entsprechend umgekehrt. Demnach wurde der Entropieverlust beim Einbau des Silbers in das Kristallgitter durch die

Freisetzung der Liganden und des Wassers aus der Hydratschale der entsprechenden Komplexe überkompensiert.

Bei den Messungen ohne CN^- -Überschuss kam es zu einer Überlagerung mehrerer Prozesse während eines Pulses, sodass diese Daten nicht quantitativ ausgewertet werden konnten. Dafür erlaubte ihre Interpretation wichtige Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Silberabscheidung und -auflösung in Gegenwart von CN^- . Die Ergebnisse und die Diskussion dieser Experimente werden daher anschließend separat behandelt (Kap. 4.3.5).

Die ladungsnormierten Pulswärmen dreier typischer Pulsserien in Gegenwart verschiedener zugesetzter KCN-Konzentrationen sind in Abbildung 4.12 (a) gegen die Potentialpulsamplitude aufgetragen. Die reversiblen Wärmeeinträge, die sich aus der Interpolation auf die Potentialpulsamplitude null ergeben, sind für alle drei Lösungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden unterscheiden sich dagegen signifikant: Mit zunehmender KCN-Konzentration vergrößern sie sich von rund $38 \cdot 10^3 \text{ C/mol}$ (0,1 M KCN) über $64 \cdot 10^3 \text{ C/mol}$ (0,5 M KCN) auf $82 \cdot 10^3 \text{ C/mol}$ (1 M KCN). Dieses Verhalten kann durch die Verringerung des Elektrolytwiderstands mit zunehmender KCN-Konzentration und der damit verbundenen Verringerung des Potentialabfalls im Elektrolyten erklärt werden. Dadurch nähert sich die Steigung immer mehr dem Wert der Faradaykonstanten von 96485 C/mol an (vgl. dazu Kap. 4.2.1.2). In Abbildung 4.12 (b) sind weiterhin die zugehörigen Pulsladungen gegen die jeweiligen Potentialamplituden aufgetragen. Die Tatsache, dass bei den Lösungen mit 0,1 M zugesetztem KCN kleinere Ströme fließen, was den Potentialabfall verringert, wird durch den hohen Elektrolytwiderstand überkompensiert, sodass der Potentialabfall dennoch größer ist als bei den anderen Lösungen.

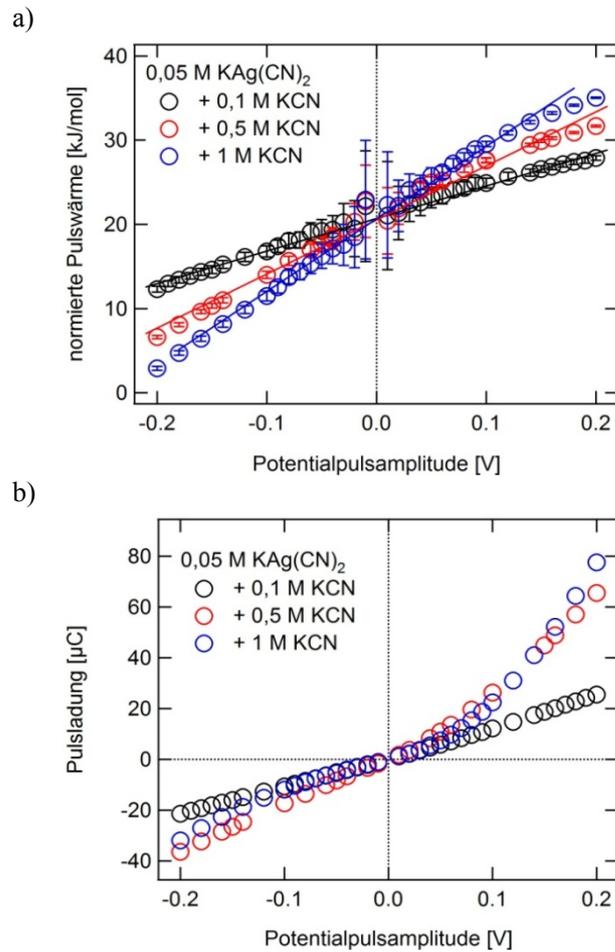


Abbildung 4.12: a) Ladungsnormierte Pulswärmen dreier typischer Pulsserien in Gegenwart verschiedener zugesetzter KCN-Konzentrationen gegen die Potentialpulsamplitude aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen der durch das Rauschen des Temperatursignals entstandenen Unsicherheit. b) Umgesetzte Ladungsmengen während der entsprechenden Pulse, ebenfalls gegen die Potentialpulsamplitude aufgetragen. Alle Lösungen enthielten 0,05 M $\text{KAg}(\text{CN})_2$ neben der angegebenen Konzentration an KCN. Als Arbeitselektrode diente eine 12,5 μm dicke Silberfolie auf einer Saphir-Unterlage.

Ein Blick auf Abbildung 4.12 (b) liefert die Erklärung für das leichte Abknicken der Geraden in Abbildung 4.12 (a) bei hohen KCN-Konzentrationen und hohen positiven Potentialpulsamplituden: In diesem Bereich steigen die Pulsladungen und damit die geflossenen Ströme stark an, sodass der Potentialabfall zu- und die Steigungen entsprechend abnehmen.

Zur Berechnung der Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S$ wird die Referenz-Abscheidungsentropie des Silbers aus einer 0,05 M KCN-Lösung benötigt. Bei den in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchen wurden die Referenz-Abscheidungsentropien des unkomplexierten Metalls direkt gemessen, wobei für alle Messungen ein Überschuss an Leitsalz verwendet wurde. Bei den Experimenten zur Silberabscheidung in Gegenwart von CN^- wurde auf ein Leitsalz verzichtet, da nicht bekannt war, inwiefern dieses auf den Abscheidungsmechanismus Einfluss nehmen könnte. Dies hat den Nachteil, dass der Beitrag der Transportentropie in diesem Fall nicht sinnvoll abgeschätzt werden kann, da die erforderlichen Daten, wie die Ionenbeweglichkeiten u_i und die ionischen Transportentropien s_i^* des CN^- und der verschiedenen Silberkomplexe, nicht bekannt sind. Eine Referenz-Abscheidungsentropie kann hier, da kein Leitsalz verwendet wurde, ebenfalls nicht bestimmt werden. Daher wurde die theoretische Standardabscheidungsentropie $\Delta_{dep}S_{theor}^0$ des Silbers verwendet (-7,95 J/molK), und entsprechend Gleichung 2.13 auf eine Konzentration von 0,05 M umgerechnet. Es ergibt sich so eine Referenz-Abscheidungsentropie von -32,9 J/molK (exklusive des Beitrags der Transportentropie).

In Tabelle 4.13 sind die reversiblen Wärmeeinträge Δq_{rev} und die resultierenden Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S$ des Silbers aus den drei verschiedenen Lösungen angegeben. Die Werte entsprechen dem Mittelwert aus allen durchgeführten Experimenten, wobei ein Experiment häufig aus mehreren Einzelmessungen bestand. Die ebenfalls in Tabelle 4.13 aufgeführten Komplexierungsentropien $\Delta_{kompl}S_{exp}$ entsprechen denen der Netto-

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

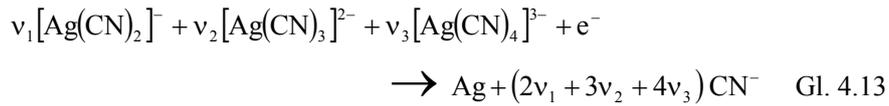
Komplexierungsreaktionen und setzen sich anteilmäßig aus den Komplexierungsentropien der einzelnen Komplexe zusammen. In der ersten Zeile von Tabelle 4.13 ist die jeweilige zur Bestimmung des Endergebnisses verwendete Zahl der Experimente und Einzelmessungen angegeben. Die Fehler entsprechen den Standardabweichungen der einzelnen Werte.

Tabelle 4.13: Reversible Wärmeeinträge Δq_{rev} und resultierende Abscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}$ des Silbers aus den drei verschiedenen Lösungen sowie die zugehörigen Komplexierungsentropien $\Delta_{kompl}S_{exp}$. In der ersten Spalte ist die Zahl der Experimente, aus denen die Daten gewonnen wurden, angegeben und in Klammern die Zahl der jeweiligen Einzelmessungen (also der Pulsserien). Alle Lösungen enthielten 0,05 M $KAg(CN)_2$ und die angegebene Konzentration an KCN. Die angegebenen Fehler entsprechen den Standardabweichungen.

	+ 0,1 M KCN	+ 0,5 M KCN	+ 1 M KCN
Zahl der Experimente	3 (1 + 1 + 2)	2 (1 + 2)	2 (1 + 2)
Δq_{rev} [kJ/mol]	+22,8 ± 2,0	+21,6 ± 1,5	+22,3 ± 2,6
$\Delta_{dep}S_{exp}$ [J/molK]	76,5 ± 6,7	72,5 ± 5,0	74,6 ± 8,7
$\Delta_{kompl}S_{exp}$ [J/molK]	-109,4 ± 6,7	-105,4 ± 5,0	-107,5 ± 8,7

4.3.4 Abscheidungs- und Komplexierungsentropien der einzelnen Komplexe

Um zu ermitteln, welcher Anteil an den in Tabelle 4.13 angegebenen Netto-Komplexierungsentropien auf die jeweiligen Komplexe entfällt, ist eine Umrechnung auf Standardwerte erforderlich. Dazu wurden die Aktivitäten der einzelnen Spezies mit der Davies-Gleichung (vgl. Kap. 4.2.1.2, Gl. 4.2) abgeschätzt und die Abscheidungsentropie dann auf Standardwerte umgerechnet (vgl. dazu auch Anhang 4.2). Dabei wurde auf folgende Netto-Reaktionsgleichung Bezug genommen:



Die stöchiometrischen Koeffizienten v_i ergeben sich dabei aus dem Anteil, in dem das Silber in der Lösung in dem entsprechenden Komplex gebunden ist (mit: $v_1 + v_2 + v_3 = 1$). Dies ist natürlich nur dann richtig, wenn die jeweiligen Komplexkonzentrationen innerhalb der 10 ms des Pulses nicht nennenswert von ihrer Gleichgewichtskonzentration abweichen. In Tabelle 4.14 sind die berechneten Aktivitäten sowie die resultierenden Netto-Standardabscheidungs- und Netto-Standardkomplexierungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ bzw. $\Delta_{kompl}S_{exp}^0$ der jeweiligen Lösungen aufgeführt.

Tabelle 4.14: Nach der Davies-Gleichung (vgl. Kap. 4.2.1.2, Gl. 4.2) berechnete Aktivitäten der Ionen in den verschiedenen Lösungen und resultierende Netto-Standardabscheidungsentropien $\Delta_{dep}S_{exp}^0$ und Standardkomplexierungsentropien $\Delta_{kompl}S_{exp}^0$. Die angegebenen Fehler entsprechen nur den Standardabweichungen aus Tabelle 4.13; die aus der Umrechnung auf Standardwerte herrührenden Fehler sind nicht enthalten.

	0,1 M KCN I = 0,193	0,5 M KCN I = 0,610	1 M KCN I = 1,159
a(CN ⁻) [mol/l]	0,0456	0,3185	0,7529
a([Ag(CN) ₂]) [mol/l]	0,0112	0,0013	0,0005
a([Ag(CN) ₃] ²⁻) [mol/l]	0,0100	0,0084	0,0085
a([Ag(CN) ₄] ³⁻) [mol/l]	0,0002	0,0013	0,0049
$\Delta_{dep}S_{exp}^0$ [J/molK]	45,5 ± 6,7	87,0 ± 5,0	109,0 ± 8,7
$\Delta_{kompl}S_{exp}^0$ [J/molK]	-53,5 ± 6,7	-95,0 ± 5,0	-117,0 ± 8,7

Die Netto-Werte für $\Delta_{\text{kompl}} S_{\text{exp}}^0$ der Lösungen in Tabelle 4.14 setzen sich wie folgt aus den Standardkomplexierungsentropien der einzelnen Komplexe $\Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0$ zusammen:

$$\Delta_{\text{kompl}} S_{\text{exp}}^0 = \sum (v_i \cdot \Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0) \quad \text{Gl. 4.14}$$

mit: $\sum_i v_i = 1$

Es kann für jede der drei Lösungen eine Gleichung gemäß Gleichung 4.14 aufgestellt, und damit das Gleichungssystem gelöst werden. Man erhält $\Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0$ für die einzelnen Komplexe (in der ersten Zeile von Tabelle 4.15 grau hinterlegt). Die angegebenen Fehler wurden über das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungs-Gesetz berechnet. Sie sind für das $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ am größten, da dieses in allen drei Lösungen nur zu einem kleinen Teil enthalten war. Zusätzliche Fehler können entstehen, wenn die stöchiometrischen Koeffizienten (Gl. 4.13 und 4.14) der tatsächlichen Abscheidungs- und Auflösungsreaktionen von denen abweichen, die sich aus den Komplexkonzentrationen ergeben; wenn also z.B. ein bestimmter Komplex bevorzugt entsteht bzw. abreagiert und sich das Komplexgleichgewicht nicht schnell genug einstellt.

Ein Blick auf Tabelle 4.15 zeigt, dass die $\Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0$ für die $[\text{Ag}(\text{CN})_x]^{(x-1)-}$ -Komplexe mit zunehmendem x immer größer werden. Dies ist zu erwarten, da beide auftretenden Effekte bei der Komplexierung in diesem Fall ein negatives Vorzeichen besitzen sollten: Zum einen wird die Bewegungsfreiheit des CN^- eingeschränkt, und zum anderen wird der Einfluss des CN^- -Ions auf das Wasser verringert. Da CN^- als chaotrop eingestuft wird [21], sollte letzteres ebenfalls mit einem Entropieverlust verbunden sein. Zum jetzigen Zeitpunkt ist unklar, warum der Übergang vom $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ zum $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ mit einer viel

größeren Entropieänderung einhergeht als der Übergang vom $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ zum $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ (vgl. zweite Zeile in Tab. 4.15). Allerdings könnten auch die oben beschriebenen Fehler die quantitativen Berechnungen beeinflusst haben.

In Tabelle 4.15 sind auch Ergebnisse aus klassischen kalorimetrischen Messungen von Izatt et al. aufgeführt [74]. Diese Werte entsprechen den Netto-Komplexierungsentropien der von den Autoren verwendeten Lösungen. Zum Vergleich wurden daher aus den Standardkomplexierungsentropien der einzelnen Komplexe $\Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0$ nach Gleichung 4.14 die Netto-Standardkomplexierungsentropien $\Delta_{\text{kompl}} S_{\text{exp}}^0$ für Lösungen mit dem gleichen Konzentrationsverhältnis $\text{Ag}^+ : \text{CN}^-$ berechnet und mit den Literaturwerten verglichen.

Tabelle 4.15: Nach Gleichung 4.14 erhaltene Werte für die Standardkomplexierungsentropie $\Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0$ sowie die Unterschiede dieser Werte bei der Aufnahme eines weiteren CN^- -Liganden (Zeilen 1 und 2). Die angegebenen Fehler entsprechen nur den Standardabweichungen aus Tabelle 4.13; die aus der Umrechnung auf Standardwerte herrührenden Fehler sind nicht enthalten. Zeilen 3 und 4: Vergleich mit Literaturwerten (Vorgehensweise wie im Text beschrieben).

	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$
$\Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0$ [J/molK]	-34 ± 18	-52 ± 9	-161 ± 10
$\Delta(\Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0)$ [J/molK]		18 ± 20	109 ± 13
$\text{Ag}^+ : \text{CN}^- = 1 : 2,04$	-34 ± 18 J/molK (diese Arbeit)		
	$-67,0 \pm 4$ [74]		
$\text{Ag}^+ : \text{CN}^- = 1 : 3,50$	$-42,5 \pm 12$ (diese Arbeit)		
	$-46,1 \pm 10,3$ [74]		

Ursachen für die Abweichungen der in dieser Arbeit ermittelten Werte von den Literaturwerten sind teilweise in der Ungenauigkeit der Literaturwerte zu sehen: Sie wurden aus der Differenz der Standardkomplexierungsenthalpien und der freien Standardkomplexierungsenthalpien berechnet, wobei letztere aus den Stabilitätskonstanten der Komplexe bestimmt wurden. Da die Stabilitätskonstanten jedoch nicht genau bekannt sind (vgl. Tab. 11, Kap. 4.3.1), können ihre Werte stark fehlerbehaftet sein. Hinzu kommen Ungenauigkeiten der kalorimetrischen Messungen zur Bestimmung der Standardkomplexierungsenthalpien, bei denen z.B. auch Verdünnungs- bzw. Mischungsenthalpien bekannt sein müssen. Der größere Fehler ist hier jedoch bei der Umrechnung der Messwerte dieser Arbeit auf Standardwerte zu erwarten. Bei den Silberkomplexen ist dieser groß, da nicht nur die Aktivitätskoeffizienten fehlerbehaftet sind, sondern auch die Konzentrationen, die sich aus den Stabilitätskonstanten ergeben, nicht genau bekannt sind.

Es sollte an dieser Stelle noch einmal betont werden, dass (Netto-) Komplexierungsentropien mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie zuverlässig bestimmt werden können, wie u. A. in Kapitel 4.2 gezeigt wurde. Lediglich die Umrechnung auf Standardwerte ist stark fehlerbehaftet. Die Messung der Abscheidungsentropien von Silber aus weiteren Lösungen mit unterschiedlichem $\text{Ag}^+ : \text{CN}^-$ -Verhältnis, insbesondere mit kleinen CN^- -Überschüssen, würde eine genauere Bestimmung von $\Delta_{\text{kompl}} S_{i,\text{exp}}^0$ der einzelnen Komplexe ermöglichen.

4.3.5 Ergebnisse und Diskussion der Messungen ohne Cyanidüberschuss

In Abbildung 4.13 werden typische Potential-, Strom- und Temperaturtransienten für Potentialpulse gleicher Amplitude in einer $\text{KAg}(\text{CN})_2$ -Lösung ohne zugesetztes KCN dargestellt. Dabei zeigen sich große Unterschiede zu den Transienten bei CN^- -Überschuss in Abbildung 4.11: Während das Potential

bei den Pulsen bei CN^- -Überschuss sofort nach Pulsende wieder auf seinen Ausgangswert zurückfiel, relaxierte es hier nur langsam. Erst rund 50 ms nach Pulsende erreichte das Potential wieder seinen Ausgangswert. Außerdem flossen hier deutlich geringere Ströme; selbst bei hohen Potentialpulsen wurden nur ca. $6 \mu\text{A}$ umgesetzt (nicht gezeigt), während es bei CN^- -Überschuss bei hohen Pulsen bis zu 20 bzw. $80 \mu\text{A}$ waren (vgl. Abb. 4.14, rechts).

Betrachtet man den Temperaturverlauf, stellt man im Fall der Silberauflösung (Abbildung 4.13, links) zu Beginn des Pulses eine Abkühlung der Arbeitselektrode fest. Erst anschließend erfolgte eine Erwärmung, wie sie auch in Gegenwart von CN^- -Überschüssen beobachtet wurde (vgl. Abb. 4.11). Bei der Silberabscheidung (Abb. 4.13, rechts) trat der umgekehrte Fall auf: Hier erwärmte sich die Elektrode zunächst und kühlte sich dann ab. Dies kann nur durch eine signifikante Änderung der Netto-Reaktion im Verlauf der Abscheidung bzw. Auflösung erklärt werden.

Beide Temperaturtransienten wiesen zudem einen erheblichen Wärmeeintrag nach Pulsende auf: Die Maxima der Temperatursignale liegen bei denen in Abbildungen 4.13 bei $t = 30$ bis 40 ms, also 10 bis 20 ms nach Pulsende. Dieses Verhalten und die träge Relaxation des Potentials zeigen, dass ein nachgelagerter Prozess – ohne äußeren Stromfluss – erfolgt sein muss.

In beiden Fällen wurden auch längere Potentialpulse von bis zu 500 ms Dauer angelegt. Abbildung 4.14 zeigt die Temperaturtransienten einer Reihe solcher Pulse für die Silberabscheidung mit gleicher Potentialpulsamplitude (-100 mV), wobei zur besseren Vergleichbarkeit die Endpunkte aller Pulse willkürlich auf den Zeitpunkt „ $t' = 0$ “ gesetzt wurden. Bei der Auflösung erwärmte sich die Elektrode im Verlauf der längeren Pulse weiter und bei der Abscheidung kühlte sie sich entsprechend weiter ab (nur für die Abscheidung gezeigt). Demnach muss dieses Vorzeichen des Wärmeeintrags dem der Nettoreaktion entsprechen. Die resultierenden Vorzeichen der

Entropieänderungen sind die gleichen, wie sie schon bei den analogen Prozessen bei CN^- -Überschuss beobachtet wurden: Die Silberauflösung ist mit einem Entropieverlust und die Abscheidung mit einem Entropiegewinn verbunden.

Auch bei den längeren Potentialpulsen war ein nachgelagerter Wärmeeintrag zu beobachten. Weder die zeitliche Verzögerung des Temperaturmaximums nach Pulsende noch seine Ausprägung veränderte sich wesentlich mit zunehmender Pulsdauer (nur für die Abscheidung gezeigt; bei $t' = 0$).

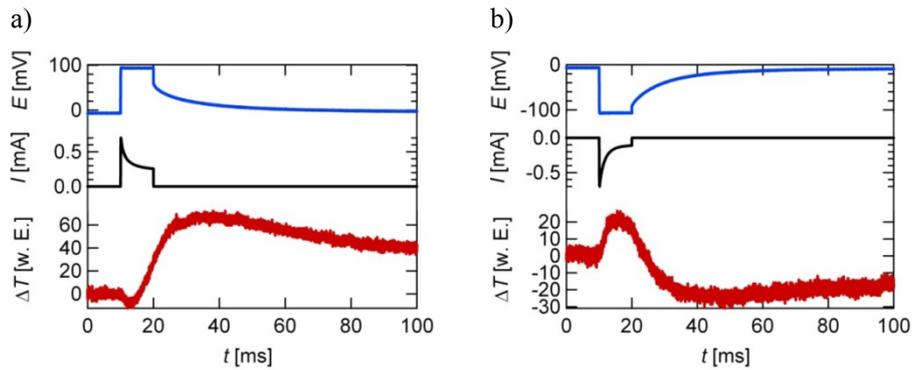


Abbildung 4.13: Typische Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (rot) bei der Auflösung (a) und Abscheidung (b) von Silber aus einer Lösung ohne CN^- -Überschuss; Elektrode war eine $12,5 \mu\text{m}$ dicke Silberfolie auf einer Saphir-Unterlage, als Elektrolyt wurde $0,05 \text{ M KAg}(\text{CN})_2$ verwendet. Die Potentialpuls-amplitude betrug $\pm 0,1 \text{ V}$.

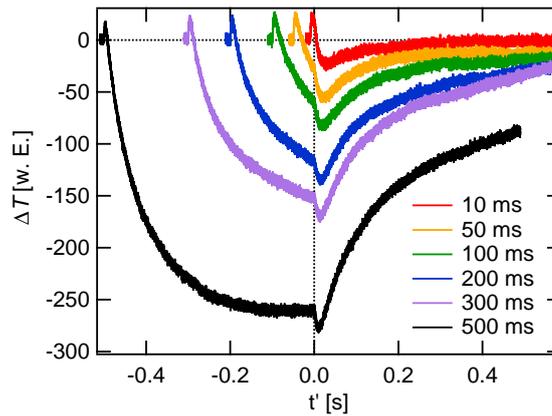


Abbildung 4.14: Temperaturtransienten einer Reihe von Potentialpulsen mit unterschiedlichen Pulsdauern und gleicher Amplitude (-100 mV). Die Zeitachse wurde zur besseren Vergleichbarkeit so angepasst, dass das Ende jedes Pulses bei $t' = 0$ liegt.

Wie bereits erwähnt verwehrt dieser komplizierte Temperaturverlauf die quantitative Auswertung dieser Messungen hinsichtlich der Entropieänderung der Nettoreaktion. Dafür lassen sich jedoch qualitative Aussagen über die Entropieänderung während einzelner Zeitspannen der Potentialpulse treffen, die dann wiederum Schlüsse bezüglich des Reaktionsmechanismus erlauben. Zu diesem Zweck werden im Folgenden alle theoretisch möglichen Prozesse daraufhin überprüft, ob sie das Verhalten des Potentials, des Stroms und der Temperaturänderung in Abbildung 4.13 erklären können. Dabei müssen die Silberauflösung und -abscheidung separat betrachtet werden, da sich ihre Mechanismen möglicherweise unterscheiden.

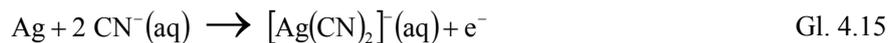
Die Bildung des $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{OH})]^-$ wurde dabei nicht berücksichtigt: Zum einen wurde in der Literatur keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten der Silberauflösung und -abscheidung gefunden. Zum anderen konnten auch in dieser Arbeit keine Unterschiede bei ersten Messungen bei einem pH-Wert von 13 statt 11 festgestellt werden. Abgesehen von diesen experimentellen Beobachtungen wäre bei der Silberauflösung die Bildung des $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{OH})]^-$

(aq) gegenüber der des wesentlich stabileren $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$ unwahrscheinlich. Bei der Silber-abscheidung ist der Überschuss an $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$ so groß, dass ebenfalls kein Einfluss zu erwarten ist: Selbst bei pH 13 ist weniger als 0,1 % des Silbers im $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{OH})]^{-}(\text{aq})$ -Komplex gebunden.

Auch irreversible Reaktionen, wie die Oxidation von adsorbiertem CN_{ad} oder gelöstem $\text{CN}^{-}(\text{aq})$ oder auch die Oxidation elementaren Silbers durch Luftsauerstoff analog zur Reaktion bei der Cyanidlaugerei [1, 77] (vgl. Fußnote²), können innerhalb der Zeitskala der mikrokalorimetrischen Messungen ausgeschlossen werden: Sie müssten in Gegenwart hoher $\text{CN}^{-}(\text{aq})$ -Konzentrationen verstärkt auftreten, und dadurch aufgrund ihrer Irreversibilität zu einer Unstetigkeit zwischen dem positiven und negativen Zweig in Abbildung 4.12a führen.

4.3.5.1 Mechanismus der Silberauflösung

Da das Silber in Lösungen ohne CN^{-} -Überschuss nahezu ausschließlich im $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ -Komplex gebunden ist, muss die Nettoreaktion der Silberauflösung wie folgt lauten:



Wie oben erwähnt ist dieser Prozess mit einem Nettoentropieverlust verbunden. Nun stellt sich die Frage, wo die Komplexierung des Silbers abläuft: Geht es zunächst als Ag^{+} in Lösung und wird dort komplexiert? Oder adsorbieren CN^{-} -Ionen an der Silberoberfläche und bilden dort einen Oberflächenkomplex, der anschließend desorbiert wird? Das Schema in Abbildung 4.15 zeigt diese möglichen Reaktionswege und die einzelnen Schritte, aus denen sie sich zusammensetzen müssten. Aufeinanderfolgende Schritte können dabei durchaus auch simultan verlaufen.

² $4 \text{Ag} + 8 \text{CN}^{-} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 [\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-} + 4 \text{OH}^{-}$

Alle an der Elektrode adsorbierten Teilchen (Index „ad“) wurden als neutrale Spezies bezeichnet. Diese Konvention ist hier sinnvoll, da bei dieser Betrachtung nur die im äußeren Stromkreis fließenden Elektronen von Interesse sind. Bei einer genaueren Betrachtung müssten zusätzlich die Elektrosorptionsvalenzen der Adsorbateilchen (bzw. die Esin-Markov-Koeffizienten) berücksichtigt werden. Da sich die tatsächlich geflossene Ladung bei der Ad- oder Desorption eines geladenen Teilchens jedoch nur wenig von der mit dieser einfachen Konvention angenommenen unterscheiden sollte, und da außerdem bei der vollständigen Netto-Reaktion jeweils eine Ad- und eine Desorption stattfindet, müssen diese hier nicht diskutiert werden.

Zunächst sollen die Entropieänderungen aller Einzelschritte der drei Reaktionswege betrachtet werden. Dazu muss zunächst die Frage beantwortet werden, welches Vorzeichen die Entropieänderung bei der Ad- bzw. Desorption von $\text{CN}^-(\text{aq})$, $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $[\text{AgCN}](\text{aq})$ und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (\text{aq})$ besitzt. Ein Vergleich der partiellen molaren Entropien bzw. der Hydratshalen ergibt, dass die Adsorption für all diese Ionen mit einem Entropieverlust verbunden ist (vgl. Fußnote³). Bei der Desorption kommt es entsprechend zu einer Entropieerhöhung.

³ Im Fall des Silbers wurde diese Entropieänderung bei der Adsorption bzw. Abscheidung bereits in Kapitel 4.2 erklärt und sogar gemessen: Der Entropiegewinn bei der Freisetzung der Hydratshale kann den Entropieverlust durch das „Festsetzen“ des Silbers an der Oberfläche nicht kompensieren, sodass die Abscheidung bzw. Adsorption von $\text{Ag}^+(\text{aq})$ zu einem Entropieverlust führt. Beim CN^- sollte dieser Effekt sogar noch stärker auftreten, da dieses als chaotrop eingestuft wird (vgl. [21]). Es gibt nun keinen plausiblen Grund anzunehmen, dass der ungeladene (aber polare) $[\text{AgCN}](\text{aq})$ -Komplex mehr Hydratwasser binden sollte als die geladenen $\text{CN}^-(\text{aq})$ - und $\text{Ag}^+(\text{aq})$ -Ionen, sodass auch die Adsorption dieses Komplexes zu einem Entropieverlust führen sollte. Aus den mikrokalorimetrischen Daten zur Abscheidung aus höheren $[\text{Ag}(\text{CN})_x]^{(1-x)-}$ -Komplexen lässt sich zusätzlich ableiten, dass es sich beim $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (\text{aq})$ -Komplex genauso verhalten sollte: Er sollte zwar mehr Hydratwasser binden als ein $\text{CN}^-(\text{aq})$, jedoch immer noch weniger als zwei $\text{CN}^-(\text{aq})$ und ein $\text{Ag}^+(\text{aq})$ zusammen.

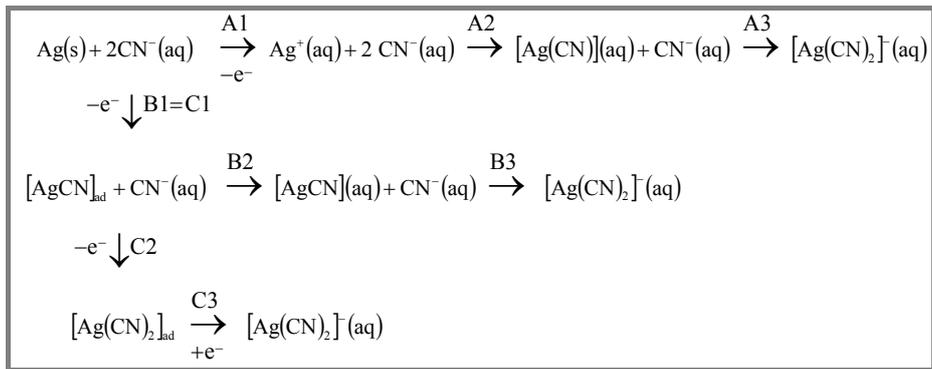


Abbildung 4.15: Schema zu den möglichen Reaktionswegen A, B und C der Silberauflösung in Gegenwart von CN^- .

Betrachten wir nun den Reaktionsweg A. Im Schritt A1 wird ein Ion desorbiert, dieser Schritt führt also zu einer Entropieerhöhung. Die darauffolgenden Komplexbildungsschritte A2 und A3 bewirken hingegen eine Verringerung der Entropie.

Im Schritt B1 erfolgt die Adsorption eines $\text{CN}^-(\text{aq})$ -Ions unter Bildung eines Oberflächenkomplexes, was mit einem Entropieverlust einhergeht. Im Schritt B2 erfolgt die Desorption des Komplexes, was zu einer Entropieerhöhung führt, und anschließend die Komplexbildungsreaktion B3, die die Entropie wiederum verringert.

Beim Reaktionsweg C entspricht der erste Prozess dem Schritt B1 und auch im zweiten Schritt wird ein $\text{CN}^-(\text{aq})$ -Ion adsorbiert. Beide Schritte sind daher mit einem Entropieverlust verbunden. Im dritten Schritt kommt es dann zur Desorption des Komplexes und damit zu einer Entropieerhöhung.

In Tabelle 4.16 werden diese Überlegungen zusammengefasst und mit den experimentellen Beobachtungen verglichen. Der nachgelagerte Wärmeeintrag sollte dabei vom jeweils letzten Schritt des Reaktionsweges dominiert sein.

4 Abscheidung von Metallen aus Metallkomplexen

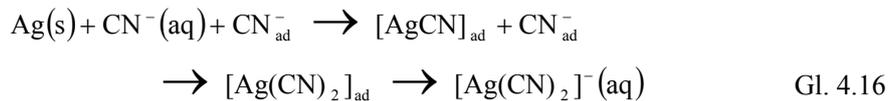
Tabelle 4.16: Vergleich der erwarteten Entropieänderungen der Prozesse im Schema in Abbildung 4.15 mit der experimentellen Beobachtung. Dabei wurden positive ΔS , die eine Abkühlung der Elektrode verursachen, blau hinterlegt, und negative ΔS entsprechend rot.

	Rkt.-Weg A	Rkt.-Weg B	Rkt.-Weg C	Experiment
Schritt 1	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta S < 0$	Beginn: $\Delta S > 0$
Schritt 2	$\Delta S < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$	
Schritt 3	$\Delta S < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta S > 0$	
nachgelagert				$\Delta S < 0$

Bei Reaktionsweg B kann allein durch den Blick auf Tabelle 4.16 keine Entscheidung getroffen werden: Um den experimentellen Daten zu entsprechen, müsste die Entropieänderung des Schrittes B2, der Desorption des neutralen $[\text{AgCN}]$ -Komplexes, betragsmäßig größer als die des Schrittes B1, der Bildung des $[\text{AgCN}]_{\text{ad}}$ -Komplexes auf der Elektrode sein. Dies ist zu erwarten, da bei der Adsorption eines geladenen $\text{CN}^-(\text{aq})$ -Ions mehr Hydratwasser freigesetzt werden sollte, als in der Hydratschale des neutralen $[\text{AgCN}]$ -Komplexes gebunden ist. Auch müsste Schritt B2, die Desorption des $[\text{AgCN}]$, im Vergleich zur Komplexbildung (Schritt B3) schnell sein, was im Hinblick auf die geringe CN^- -Konzentration plausibel ist. Zudem könnten die Schritte B1 und B2 auch simultan verlaufen. Dieser Reaktionsweg wäre im Einklang mit den Ergebnissen von Gerischer und Vielstich, Vielstich und Baltruschat sowie Li und Wadsworth [41, 43, 47].

Reaktionsweg C wurde in leicht abgewandelter Form von Bek et al. vorgeschlagen [44] und Baltrunas et al. [66] hielten ihn ebenfalls für plausibel, auch wenn der Schwerpunkt ihrer Forschungen auf der Silberabscheidung und

nicht auf der -auflösung lag. Nach einem Blick auf Tabelle 4.16 kann Reaktionsweg C jedoch ausgeschlossen werden: Er steht im Widerspruch zu den kalorimetrischen Daten. Neben der Tatsache, dass Silberabscheidung und -auflösung in der Literatur häufig so behandelt werden als hätten sie zwangsläufig den gleichen Mechanismus, könnte eine Schwierigkeit darin bestehen, dass im Analogon zu Schritt C2 des Modells von Beck et al. die fortschreitende Komplexierung an der Oberfläche durch bereits adsorbiertes CN_{ad}^- geschieht:



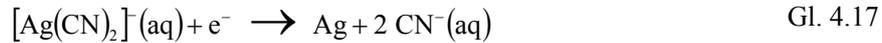
Es adsorbiert demnach zu Beginn des Prozesses ein negatives $CN^-(aq)$ an der Oberfläche und zum Schluss wird ein ebenfalls negatives $[Ag(CN)_2]^-$ -Komplexion wieder desorbiert. Dadurch kann im äußeren Stromkreis jedoch kein Elektron fließen, es sei denn, es adsorbieren $CN^-(aq)$ -Ionen nach; dann wäre der Mechanismus jedoch wiederum derselbe wie der durch Reaktionsweg C in dieser Arbeit beschriebene. Die Komplexierung an der Oberfläche mit bereits adsorbierten CN_{ad}^- ohne parallele re-Adsorption von $CN^-(aq)$ könnte daher allenfalls als Nebenreaktion auftreten. Dies würde jedoch den Ergebnissen von Daujotis et al. widersprechen, die mittels elektrochemischer Mikroquarzwagen-Experimente bei der beginnenden Silberauflösung mehr als ein Elektron pro aufgelöstem Silberatom im äußeren Stromkreis feststellten [70]. Die Nebenreaktion nach Gleichung 4.16 hätte jedoch die umgekehrte Folge: Es würde ohne äußeren Stromfluss zusätzlich Silber aufgelöst, sodass netto weniger als ein Elektron pro aufgelöstem Silberatom fließen müsste.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass Reaktionsweg B der wahrscheinlichste ist; die Beobachtung bezüglich der erhöhten Zahl der Elektronen im äußeren Stromkreis von Daujotis et. al. kann durch die parallele Adsorption von $CN^-(aq)$ an der positiv polarisierten Elektrode erklärt werden:

Dieser Prozess führt zu einem äußeren Stromfluss, ohne dass dabei ein Silberion die Elektrode verlässt.

4.3.5.2 Mechanismus der Silberabscheidung

Die Nettoreaktion der Silberabscheidung ist der Umkehrprozess zu Gleichung 4.17 und ist mit einer Entropieerhöhung verbunden.



In diesem Fall stellt sich die Frage, ob das $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$ als Komplex adsorbiert wird oder ob es zuvor ganz oder teilweise dissoziiert. Analog zur Vorgehensweise bei der Silberauflösung wurde auch zur Silberabscheidung ein Schema erstellt, das alle möglichen Reaktionswege zusammenfasst (vgl. Abb. 4.16). Reaktionsweg A enthält keinen Dissoziationsschritt, bei den Reaktionswegen B und C erfolgt die teilweise bzw. vollständige Dissoziation, bevor es zum Ladungsdurchtritt kommt.

Anschließend wurden den einzelnen Schritten Entropieänderungen zugeordnet, wobei Adsorptions- und Komplexierungsschritte einen Entropieverlust, und Desorptions- und Dissoziationsschritte einen Entropiegewinn bedeuteten (vgl. dazu Kap. 4.3.5.1 und Fußnote³). Die Ergebnisse dieser Überlegungen wurden anhand von Tabelle 4.17 zusammengefasst und mit der experimentellen Beobachtung verglichen.

Ein Blick auf Tabelle 4.17 zeigt, dass Reaktionsweg C im Widerspruch zu den kalorimetrischen Daten steht und daher ausgeschlossen werden kann. Dass der Komplex nicht vollständig dissoziiert, steht im Einklang mit der Literatur [40-41, 43-44, 66].

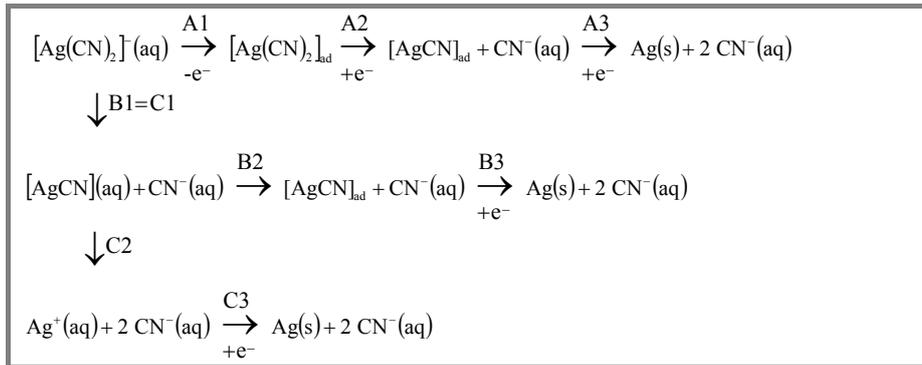


Abbildung 4.16: Schema zu den möglichen Reaktionswegen A, B und C der Silberabscheidung in Gegenwart von CN^{-} .

Es kommen nun noch die Reaktionswege A und B in Frage, wobei bei letzterem die Voraussetzung gegeben sein muss, dass die Summe der Entropieänderungen der Schritte B1 und B2 kleiner als null ist. Dies ist zu erwarten, da bei diesen beiden Reaktionen netto ein $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$ -Komplex aus der Lösung durch ein $\text{CN}^{-}(\text{aq})$ -Ion ersetzt wird (vgl. dazu Kap. 4.3.5.1 und Fußnote³). Ferner müssten die beiden Schritte im Vergleich zu Schritt B3 schnell verlaufen, was plausibel ist, da sie auch simultan verlaufen könnten.

Reaktionsweg A weist eine Besonderheit auf: Obwohl auch hier netto ein negativer Ladungsträger die Elektrode verlässt, beginnt der Prozess mit der Adsorption des negativ geladenen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$, und damit mit der Aufnahme eines negativen Ladungsträgers durch die Elektrode. Dies wäre zwar prinzipiell möglich, wenn man bedenkt, dass der Nullladungspunkt (das Potential, bei dem die Elektrode tatsächlich ungeladen ist) beim Silber in stark negativen Potentialbereichen liegt (ca. 1 V negativer als die Startpotentiale der angelegten Potentialpulse) [44]. Allerdings dürfte die Erhöhung des angelegten Überpotentials keine Beschleunigung dieses Prozesses, sondern im Gegenteil eine Hemmung bewirken. Dies lässt sich am qualitativen Schema zur freien Enthalpie der Edukte und Produkte der Reaktion zeigen (Abbildung 4.17).

Tabelle 4.17: Vergleich der erwarteten Entropieänderungen der Prozesse des Schemas in Abbildung 4.16 mit der experimentellen Beobachtung. Dabei wurden positive ΔS , die eine Abkühlung der Elektrode verursachen, blau hinterlegt, und negative ΔS entsprechend rot.

	Rkt.-Weg A	Rkt.-Weg B	Rkt.-Weg C	Experiment
Schritt 1	$\Delta S < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta S > 0$	Beginn: $\Delta S < 0$
Schritt 2	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta S > 0$	
Schritt 3	$\Delta S > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$	Später: $\Delta S > 0$
nachgelagert				$\Delta S > 0$

Im Gleichgewicht müssen die freien Enthalpien gleich sein:

$$G([\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (\text{aq})) = G([\text{Ag}(\text{CN})_2]_{\text{ad}}) = G([\text{AgCN}]_{\text{ad}} + \text{CN}^- (\text{aq})) \quad \text{Gl. 4.18}$$

Lenkt man das System nun durch Anlegen eines Potentials aus dem Gleichgewicht aus, verschieben sich die freien Enthalpien zueinander, wie in Abbildung 4.17 gezeigt. Diese Verschiebung hängt von Vorzeichen und Betrag des angelegten Überpotentials ab. Die negative Polarisierung der Elektrode führt zu einer Anhebung der freien Enthalpie des adsorbierten Zustands und dem Absenken der freien Enthalpie der Anionen in der Lösung. Damit aus dem Edukt $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (\text{aq})$ die Produkte entstehen können, muss es zunächst adsorbiert werden, wobei die freie Enthalpie des Systems steigt. Da die Verschiebung vom anliegenden Überpotential abhängt, muss mit zunehmendem Betrag des angelegten Potentials eine immer größere Barriere überwunden werden, sodass der Prozess immer langsamer werden müsste, die Erwärmung der Elektrode also länger anhalten sollte.

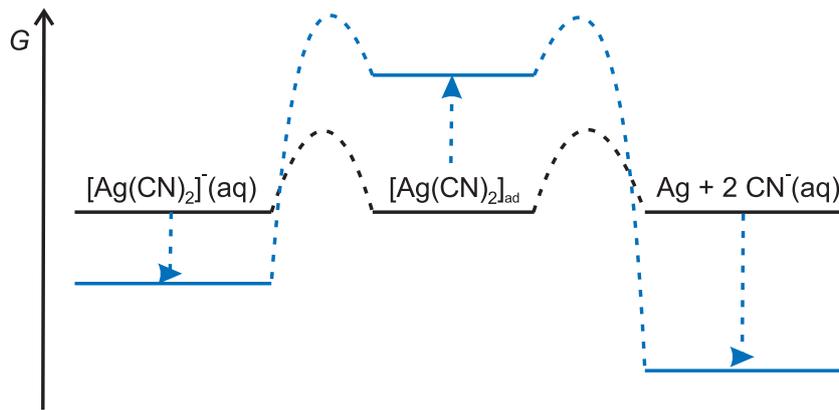


Abbildung 4.17: Qualitatives Schema zur freien Enthalpie der Edukte und (Zwischen-)Produkte der Silberabscheidung nach Reaktionsweg A. Schwarz: Gleichgewichtszustand; Blau: Zustand nach Anlegen eines Potentials (negative Polarisierung der Silberelektrode).

Diese Überlegung deckt sich jedoch nicht mit dem experimentellen Befund: In Abbildung 4.18 sind die Temperaturtransienten bei Potentialpulsen mit unterschiedlichen Amplituden dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Erwärmung der Elektrode zu Beginn der Pulse mit zunehmender Potentialamplitude stärker wird; der Prozess läuft also nicht langsamer sondern schneller ab.

Demnach sollte die Silberabscheidung (bei kleinen $\text{CN}^-(\text{aq})$ -Konzentrationen) nach Reaktionsweg B, also über die vorgelagerte Dissoziation des $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ zu $[\text{AgCN}]$ ablaufen (vgl. Schema in Abb. 4.16). Dies steht einerseits zwar im Widerspruch zu Arbeiten von Baltrunas und Beck [44, 66], andererseits jedoch im Einklang mit den Arbeiten von Gerischer und Vielstich [40-41, 43]. Es wäre denkbar, dass die Prozesse B1 und B2 so schnell aufeinander folgen, dass sie nicht immer als getrennte Vorgänge beobachtet werden können.

Der Prozess, der die nachgelagerte Abkühlung der Elektrode bewirkt, wäre dann die Desorption des $\text{CN}^-(\text{aq})$. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass Daujotis et al. mittels elektrochemischer Mikroquarzwaagen-Experimente zu Beginn der Silberabscheidung weniger als ein Elektron im äußeren Stromkreis je abgeschiedenem Silberatom feststellten [70]. Da der eigentliche Elektronentransfer beim Reaktionsweg B erst im langsamen Schritt B3 erfolgt, werden zu Beginn zu wenige Elektronen gemessen.

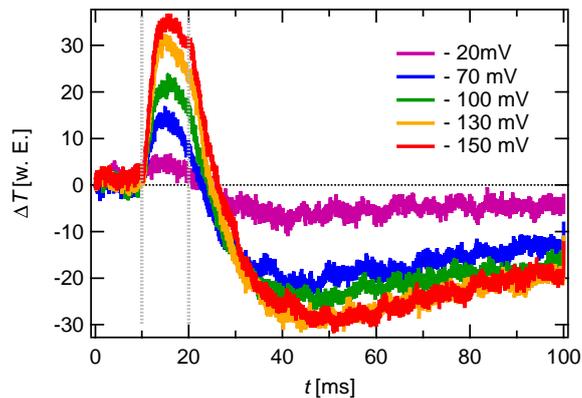
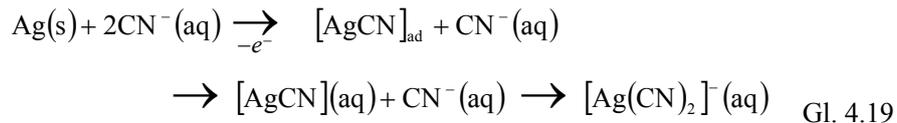
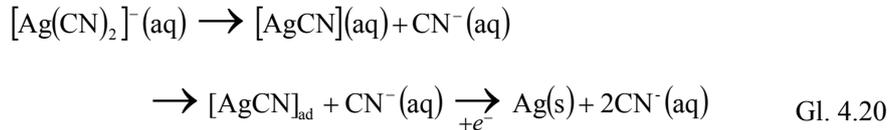


Abbildung 4.18: Temperaturtransienten einer Reihe von Potentialpulsen mit unterschiedlichen Potentialpulsamplituden und gleicher Dauer (10 ms). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Transienten geglättet (gleitender Mittelwert aus jeweils fünf Datenpunkten).

4.3.6 Zusammenfassung zur Silberauflösung und -abscheidung in Gegenwart von Cyanid

Durch die mikrokalorimetrische Messung der Abscheidungsentropien aus drei Silberlösungen mit unterschiedlich großem CN^- -Überschuss war es möglich, die Netto-Komplexierungsentropien des Silbers in diesen Lösungen zu bestimmen. Die Umrechnung auf Standardwerte und der Vergleich der Ergebnisse für die drei Lösungen ermöglichte die Bestimmung der Standardkomplexierungsentropien der einzelnen Komplexe. Diese waren negativ und wurden mit zunehmender Zahl der im Komplex gebundenen CN^- -Ionen betragsmäßig immer größer, was dem verringerten Einfluss des CN^- auf das umgebende Wasser und der Verringerung der Bewegungsfreiheit des Ions zugeschrieben wurde. Die Ergebnisse sind, im Rahmen der Fehlergrößen, im Einklang mit den Literaturwerten. Ein exakter, quantitativer Vergleich der erhaltenen Daten mit Literaturwerten ist wegen der anwachsenden Fehler bei der Umrechnung auf Standardwerte allerdings schwierig.

Die Temperaturtransienten bei der Auflösung und Abscheidung von Silber aus einer Lösung ohne CN^- -Überschuss wiesen eine Vorzeichenumkehr während der Potentialpulse auf. Dies wird dem Aufeinanderfolgen zweier Prozesse mit Entropieänderungen unterschiedlichen Vorzeichens zugeschrieben. Eine Analyse der Einzelschritte aller möglichen Reaktionswege hinsichtlich ihrer Thermodynamik und Kinetik ermöglichte den Ausschluss einiger davon. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die mikrokalorimetrischen Daten stark darauf hindeuten, dass die Silberabscheidung und Auflösung aus $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -haltigen Lösungen nach folgenden Mechanismen über den $[\text{AgCN}]$ -Komplex ablaufen:

Silberauflösung:**Silberabscheidung:**

In beiden Fällen sind die ersten beiden Schritte schnell oder verlaufen sogar simultan. Parallel wird wahrscheinlich CN^- am Silber de- bzw. adsorbiert.

Diese Erkenntnisse können teilweise auf die Auflösung und Abscheidung des Silbers in Gegenwart eines CN^- -Überschusses übertragen werden: Es kann zwar nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Mechanismen in diesem Fall dieselben sind; in Einklang mit der Literatur [40-41, 43-44, 66, 69-70] kann $\text{Ag}^+(\text{aq})$ als direkt am Ladungstransfer beteiligte Spezies jedoch ausgeschlossen werden.

Um die Reaktionsmechanismen zu bestätigen, sollten weitere Messungen mit kleinen CN^- -Konzentrationen durchgeführt werden, wobei zum einen die Silberkonzentration selbst und zum anderen die Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen (möglicherweise) beteiligten Ionen variiert werden sollte. Insbesondere sollten unterschiedliche $\text{OH}^- : \text{CN}^-$ Verhältnisse untersucht werden, um den Einfluss des $[\text{Ag}(\text{CN})(\text{OH})]^-$ -Komplexes gänzlich auszuschließen.

4.4 Ausblick auf zukünftige Experimente

Die Abscheidungsentropien von Kupfer- und Silberkomplexen aus wässrigen Lösungen sind von ihren Hydratschalen dominiert. Es liegt daher nahe, auch Komplexe in nicht-wässrigen Lösungsmitteln zu untersuchen. Neben den im folgenden Kapitel beschriebenen ersten Untersuchungen eines Lithium-Carbonat-Komplexes wurde im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit in unserer Arbeitsgruppe das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium in Dimethylsulfoxid (DMSO) und Formamid untersucht. Während DMSO unpolar und aprotisch ist, besitzt Formamid als polares, protisches Lösungsmittel Ähnlichkeiten mit Wasser. Bei dieser Studie wurden in Einklang mit der Literatur [78] in den beiden Lösungsmitteln unterschiedliche Entropieänderungen dieser Redoxreaktion beobachtet [79], die den unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften dieser beiden Lösungsmittel sowie ihren Wechselwirkungen mit dem Ferrocen bzw. Ferrocenium zugeordnet werden konnten [78-79].

Die hohe Temperaturempfindlichkeit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie ermöglichte zudem die Untersuchung der Redoxreaktion von oberflächengebundenem Ferrocen bzw. Ferrocenium. Dazu wurde Ferrocen-substituiertes Hexanthiol an einer Goldoberfläche adsorbiert (vgl. [80]). Erste Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss des Lösungsmittels beim oberflächengebundenem Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar deutlich geringer ist: Es konnten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede in den Entropieänderungen der Reaktion in DMSO, Formamid und einer wässrigen Perchlorsäure-Lösung festgestellt werden [79]. Dies könnte daran liegen, dass die Solvathülle in diesem Fall nicht bzw. nicht vollständig ausgebildet werden kann.

Um dies zu verifizieren, müssen allerdings weitere Experimente durchgeführt werden. Zum Beispiel könnten Experimente mit oberflächengebundenen Redoxpaaren, deren Reduktion bzw. Oxidation in Lösung mit größeren

Entropieänderungen verbunden ist, durchgeführt werden. Dies könnte Aufschluss darüber geben, in welchem Maße oberflächengebundene Komplexe Solvathüllen ausbilden können.

5 Experimente zur Lithiuminterkalation in LiCoO_2

5.1 Einleitung

Lithium-Ionen-Akkus sind in unserem Alltag allgegenwärtig: Sie sind in Laptops, Digitalkameras oder Mobiltelefonen, aber auch in Elektro- und Hybridfahrzeugen verbaut. Dennoch besteht – gerade für den Einsatz in der Elektromobilitätsbranche – Optimierungsbedarf, z.B. im Hinblick auf ihre Energiedichte, Lebensdauer oder die Aufladegeschwindigkeit [81]. Es ist daher notwendig, die Prozesse, die beim Laden und Entladen solcher Akkus an den Elektroden ablaufen, zu untersuchen und besser zu verstehen. Die elektrochemische Mikrokolorimetrie ermöglicht die direkte Messung von Halbzellenentropieänderungen, die mit anderen Methoden nicht zugänglich sind, sodass die Prozesse an den einzelnen Elektroden separat untersucht werden können.

Die Funktionsweise kommerzieller Lithium-Ionen-Akkus basiert auf der reversiblen Einlagerung („Interkalation“) von Lithiumionen in beiden Elektroden, die aus Materialien mit Schichtstrukturen bestehen [81-82]. Die Benennung der Elektroden erfolgt üblicherweise im Hinblick auf den Entladevorgang: Die Elektrode, die bei der Entladung des Akkus Lithiumionen aufnimmt, wird als Kathode, die andere entsprechend als Anode bezeichnet. In der Regel werden Graphitelektroden als Anoden und Übergangsmetalloxide als Kathoden verwendet. Als Elektrolyte werden häufig Lithiumsalzlösungen in organischen Lösungsmitteln, z.B. in Carbonaten verwendet [82].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Vorexperimente zur mikrokolorimetrischen Untersuchung der elektrochemischen Prozesse an typischen Elektrodenmaterialien von Lithium-Ionen-Akkus durchgeführt. Dabei sollte festgestellt werden, ob derartige Systeme mittels elektrochemischer Mikrokolorimetrie sinnvoll untersucht werden können, und ob unterschiedliche Ladungszustände der Elektroden einen Einfluss auf die reversiblen Wärmeeinträge während des

Ladens und Entladens haben. In Kapitel 5.2 wird zunächst der experimentelle Hintergrund dieser Versuche dargestellt, bevor ihre Ergebnisse in Kapitel 5.3 präsentiert und diskutiert werden. In Kapitel 5.4 folgen eine Zusammenfassung sowie ein Ausblick auf die Fortführung der Experimente.

5.2 Experimentelles

Bei diesen Experimenten kam erstmals ein nicht-wässriger Elektrolyt zum Einsatz: Eine 1 M Lösung von Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) in einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (EC:DMC 50:50 Gew.-%). Dieser kommerzielle Elektrolyt („SelectiLyte LP 30“, Merck) ist sowohl mit Wasser- als auch Luftempfindlich, sodass unter Schutzgas gearbeitet wurde. Da metallisches Lithium auch mit Stickstoff reagiert, wurde dazu Argon verwendet. Dazu wurde der Zellenblock nach dem Einbau der Elektrode und der elektrochemischen Zelle mithilfe des zugehörigen Deckels verschlossen und mit einer Membranpumpe evakuiert (vgl. Abb. 3.1, Kap. 3.2.1). Über den Gasanschluss wurde mehrmals mit Argon gespült. Der Elektrolyt wurde anschließend unter Argon-Gegenstrom eingefüllt, wobei seine Entnahme aus dem Vorratsbehälter nicht unter Schutzgas erfolgen konnte. Da dadurch kleine Mengen Luft und Sauerstoff in die Lösung gelangen können, muss von einer Verunreinigung des Elektrolyten durch Zersetzungsprodukte ausgegangen werden. Auch ist das Arbeiten unter Argon-Gegenstrom nicht vergleichbar mit der Arbeit in einer Handschuh-Box: Verunreinigungen durch Spuren von Luft und Sauerstoff sind daher auch hier zu erwarten.

Dass es dennoch möglich war erste Experimente durchzuführen wird im Folgenden gezeigt. Da die Verunreinigungen jedoch bei jeder Elektrolytentnahme aus dem Vorratsbehälter zunahm, verschlechterte sich die Qualität des Elektrolyten mit der Zeit stark.

Als Referenzelektrode wurde ein Platindraht verwendet. Die untersuchten Arbeitselektroden wurden von Heino Sommer und Petr N3v3k (Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz) zur Verf3gung gestellt:

- Eine 17 μm dicke Aluminiumfolie mit einer ca. 40 μm dicken Schicht aus polykristallinem LiCoO₂ und PVDF als Bindemittel.
- Eine 25 μm dicke Kupferfolie mit einer ca. 7 μm dicken Schicht aus polykristallinem Graphit und PVDF als Bindemittel.

Im Folgenden wird haupts3chlich auf die Messungen mit dem LiCoO₂-Substrat n3her eingegangen, da bei der Graphitelektrode experimentelle Schwierigkeiten auftraten. Ein kurzer Abriss der Resultate der Messungen an Graphit findet sich am Ende von Kapitel 5.3.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 5.1 zeigt zwei Durchg3nge eines Zyklovoltammogramms der LiCoO₂-Probe im LiPF₆-Elektrolyt. Die beiden Durchg3nge unterscheiden sich deutlich, was verschiedene Ursachen haben kann: So wie es an Graphitanoden in Elektrolyten f3r Lithium-Ionen-Batterien durch reduktive Zersetzung des L3sungsmittels zur Bildung einer sogenannten „SEI“ (solid electrolyte interface) kommt [82-83], f3hrt die oxidative Zersetzung des L3sungsmittels an der 3bergangsmetalloxid-Kathode ebenfalls zur Ausbildung einer Deckschicht [83-84]. W3hrend die Ausbildung der SEI an Graphitanoden schon nach einem Redoxzyklus nahezu vollst3ndig abgeschlossen ist, wird die Deckschicht beim Kathodenmaterial mit weiteren Zyklen immer dicker, die irreversible Zersetzung kommt also nicht zum Stillstand [83-84]. Weitere Ursachen f3r die Irreversibilit3t, die im Zyklovoltammogramm zu beobachten war, k3nnten irreversible Phasen3berg3nge in der Elektrode bei der De-Interkalation von Lithium oder auch Ver3nderungen des Elektrolyten sein. Durch Spuren von Luft und Wasser k3nnte dieser nach und nach zersetzt

worden sein, sodass die Konzentration der Zersetzungsprodukte zunahm und sich dadurch das elektrochemische Verhalten veränderte [85-86]:



Eine Klärung der tatsächlichen Ursachen dieses Verhaltens war im Rahmen dieser Vorexperimente jedoch nicht möglich.

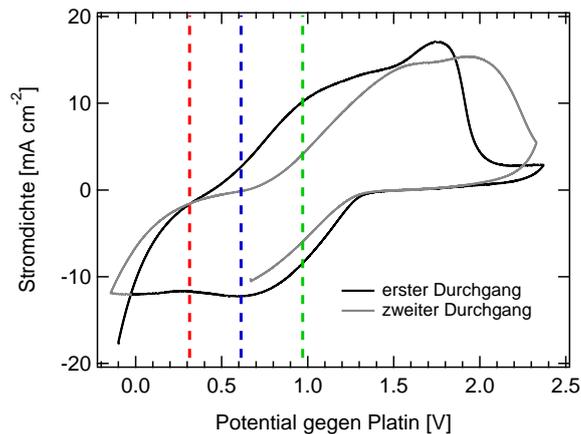
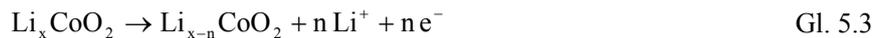
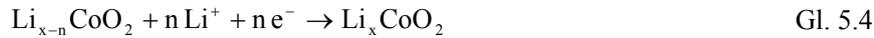


Abbildung 5.1: Zwei Durchgänge eines Zyklovoltammogramms der LiCoO₂-Probe in 1 M LiPF₆-Lösung in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (50:50 Gew.-%). Potentialvorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s.

Im Bereich positiven Stroms der Zyklovoltammogramme in Abbildung 5.1 findet (neben der Deckschichtbildung) die Oxidation des LiCoO₂ und damit die De-Interkalation des Lithiums statt. Dieser Prozess läuft auch beim Laden eines Lithium-Ionen-Akkus ab:



Der eigentliche Oxidationsprozess ist dabei der Übergang vom Co(III) zum Co(IV). Der Bereich negativen Stroms im Zyklovoltammogramm entspricht dem umgekehrten Prozess, der auch beim Entladen eines Akkus stattfindet:



In Abbildung 5.1 sind die Startpotentiale der einzelnen kalorimetrischen Messungen mit gestrichelten Linien markiert. Die rote und die blaue Linie bei 0,32 bzw. 0,61 V entsprechen dabei dem Zustand eines ungeladenen bis leicht geladenen Akkus. Beim Potential von 0,98 V (grün) wurde hingegen bereits ein signifikanter Teil des Lithiums de-interkaliert; dieser Zustand würde einem teilweise geladenen Akku entsprechen.

Die kalorimetrischen Experimente wurden ausgehend von diesen Startpotentialen alle direkt hintereinander durchgeführt; es wurde also das erste Startpotential (0,32 V) angelegt, dann ausgehend von diesem eine Serie von Potentialpulsen mit steigender Amplitude und wechselndem Vorzeichen aufgeprägt. Anschließend wurde sofort das nächste Potential angelegt und genauso verfahren. Auf diese Weise sollte der Einfluss der zeitlichen Veränderung, die bei im Zyklovoltammogramm in Abb. 5.1 beobachtet wurde, möglichst klein gehalten werden.

In Abbildung 5.2 sind die Potential-, Strom- und Temperaturtransienten zweier typischer Potentialpulse abgebildet. In diesem Fall lag das Startpotential beider Pulse bei 0,98 V, die Experimente bei anderen Startpotentialen lieferten qualitativ gleiche Transienten. Die auftretenden Temperaturänderungen waren auch bei kleinen Potentialpulsamplituden stark genug, um mikrokalorimetrisch erfasst zu werden, und der Wärmeeintrag erfolgte während des Pulses näherungsweise linear. Die Verzögerung des Maximums der Temperatursignale war mit ca. 5 ms recht groß verglichen mit den Experimenten aus Kapitel 4. Dies war jedoch zu erwarten, da der Wärmekontakt des eigentlichen Elektrodenmaterials (LiCoO₂ in PVDF) mit

der metallischen Unterlage (Aluminiumfolie) nicht optimal war. Auch wenn eine in-situ-Kalibrierung des Wärmesignals mit einem Referenz-Redoxsystem hier nicht gelang (wie weiter unten näher erläutert), soll dies jedoch in zukünftigen Experimenten angestrebt werden. Da eine in-situ-Kalibrierung an der gleichen Elektrode stattfinden wird, sollten dann die gleichen Verzögerungen auftreten, sodass sich der Fehler ausgleichen sollte.

Abbildung 5.2 zeigt, dass die Oxidation, also die De-Interkalation der Lithiumionen, eine Erwärmung der Elektrode bewirkt, während die Interkalation eine Abkühlung nach sich zieht. Das bedeutet, dass sich die Entropie der Halbzelle verringert, wenn Lithiumionen aus dem Kristall in die Lösung gelangen. Der Entropiegewinn durch die Freisetzung der Lithiumionen muss demnach durch einen anderen Beitrag überkompensiert werden.

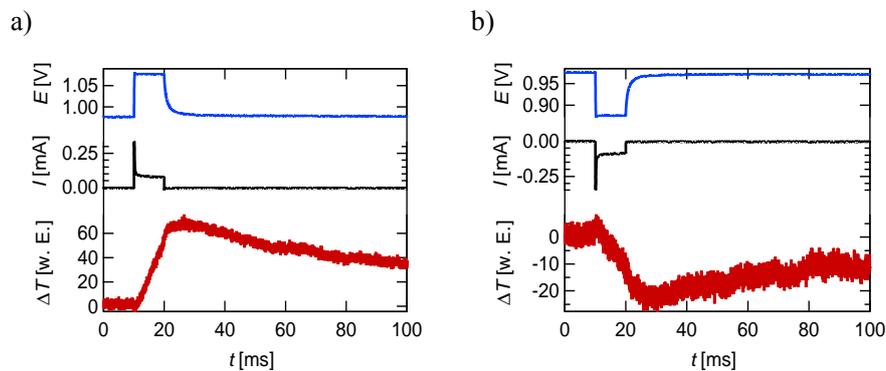


Abbildung 5.2: Potential-, Strom- und Temperaturtransienten während zweier typischer Potentialpulse. Das Startpotential lag bei 0,98 V und die Potentialpulsamplitude betrug +100 mV (a) bzw. -100 mV (b).

In Abbildung 5.3a sind die normierten Pulswärmen der kalorimetrischen Experimente bei den verschiedenen Startpotentialen in willkürlichen Einheiten pro Coulomb gegen die Potentialpulsamplitude aufgetragen. Die Messreihe, aus der die Transienten in Abbildung 5.2 stammen, ist grün eingezeichnet. Bei

beiden Experimenten ergaben sich Geraden; die Wärmeeinträge der Reaktionen sind also reversibel und verhalten sich wie nach Gleichung 2.8 erwartet. Die reversiblen Wärmeeinträge, die sich aus der Interpolation auf eine Potentialpulsamplitude von null ergeben, sind bei niedrigen Startpotentialen, also bezogen auf den Akku, im ungeladenen oder leicht geladenen Zustand geringer als bei einem „teilweise geladenen Akku“. Dies zeigt, dass die Entropieänderung der Interkalation bzw. De-Interkalation von Lithiumionen in bzw. aus LiCoO₂ vom Ladungszustand der Elektrode abhängt, und dass die Unterschiede in den Entropieänderungen ausreichend groß sind, um mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie untersucht zu werden.

Die Kalibrierung des Temperatursignals konnte bei diesen Experimenten nicht mit den üblicherweise verwendeten wässrigen Elektrolyten durchgeführt werden, da es nicht möglich war, den organischen Elektrolyten restlos aus der Zelle zu spülen. Die verbleibenden Reste führten zu unerwünschten Nebenreaktionen und verfälschten damit die Kalibrierung stark. Daher wurde in diesem Fall über die Geradensteigungen kalibriert. Dazu musste zunächst das tatsächlich wirkende Überpotential für jeden Puls ermittelt werden, also die Potentialpulsamplitude um den Spannungsabfall ΔU im Elektrolyten korrigiert werden. Dieser ergibt sich wie in Kapitel 4.2.1.2 beschrieben nach Gleichungen 4.4 und 4.5 aus dem Strom I bei jedem Puls zu:

$$\Delta U = \frac{l}{A} \cdot \rho \cdot I \quad \text{Gl. 5.5}$$

Dabei entspricht A näherungsweise der Arbeitselektrodenfläche von 0,2 cm² und l dem Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode (ca. 2 mm). Der spezifische Widerstand ρ des verwendeten Elektrolyten beträgt bei Raumtemperatur ca. 10⁶ Ωmm²/m [87]. Mit diesen Daten konnten die Geradensteigungen korrigiert werden und die Wärmeeinträge dann gemäß Gleichung 2.9 durch Gleichsetzen mit der Faraday-Konstante abgeschätzt werden. Dieses Verfahren ist zwar stärker fehlerbehaftet als die üblicherweise

durchgeführte Kalibrierung über ein Redox-Referenzsystem. Da jedoch die Pulsloadungen mit maximal $5 \mu\text{C}$ recht klein waren, stellt diese Methode dennoch eine gute Näherung dar.

Abbildung 5.3 zeigt zum Vergleich auch eine Auftragung der abgeschätzten normierten Pulswärmen in kJ/mol gegen das ermittelte Überpotential. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen nur der Ungenauigkeit der Pulswärmen durch das Rauschen des Temperatursignals; die Fehler durch die Abschätzung selbst, wie die Unsicherheiten der Elektrodenfläche, des Abstands und des der Literatur entnommenen spezifischen Lösungsmittelwiderstands sind nicht enthalten.

Die Interpolation auf ein Überpotential von null liefert die reversiblen Wärmeeinträge, aus denen die Entropieänderungen dieser Prozesse berechnet werden können. Diese sind im Fall der Startpotentiale von $0,32$ bzw. $0,61 \text{ V}$ gleich und betragen ca. -32 J/molK bezogen auf die De-Interkalation. Beim Startpotential von $0,98 \text{ V}$, also im Fall eines „teilweise geladenen Akkus“, ist die Entropieänderung mit ca. -49 J/molK signifikant größer.

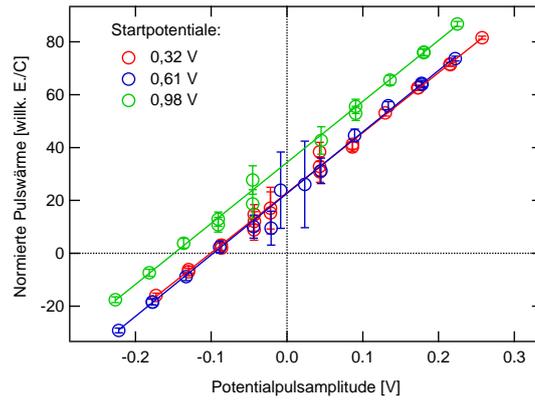
Bedenkt man, dass die Schmelzentropien von Übergangsmetalloxiden typischerweise in der gleichen Größenordnung liegen (z.B. $\Delta_{\text{melt}}S(\text{CoO}) = 24,3 \text{ J/molK}$) [49], so erscheint es unwahrscheinlich, dass der Entropiegewinn allein durch strukturelle Änderungen im Kristall bei der Freisetzung der Lithiumionen verursacht werden kann. Es muss also noch andere Effekte geben und es liegt nahe, diese im Elektrolyten zu suchen: Lithium liegt in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat-Elektrolyten vermutlich vierfach koordiniert als $[\text{Li}(\text{EC})_4]^+$ -Komplex vor [82, 88-89]. Es wäre daher möglich, dass die Komplexierungsentropie bzw. Solvatisierungsentropie des Lithiums ausreicht, um das Vorzeichen der Entropieänderung zu erklären. Aktuelle Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe zur Lithium-Volumenabscheidung bestätigen, dass die Größenordnung des Entropieverlusts durch die

Koordination des Lithiums ausreichen kann, um die Überkompensation zu erklären [86, 90].

Bei der Untersuchung der Lithiuminterkalation in Graphit traten, wie bereits weiter oben erwähnt, experimentelle Schwierigkeiten auf: Die Wärmeeinträge variierten von Messreihe zu Messreihe, und die normierten Pulswärmen hingen nicht linear vom Überpotential ab. Auch die Zyklovoltammogramme deuteten auf irreversible Prozesse hin. Offenbar wirkten sich die kleinen Mengen von Sauerstoff und Wasser in diesem Fall erheblich stärker aus, als im Fall des LiCoO_2 . Dies könnte daran liegen, dass die Interkalation von Lithium in Graphit bei Potentialen stattfindet, die ca. 4 V negativer als die für LiCoO_2 erforderlichen sind [86, 91]. In diesem Potentialbereich treten die Reduktion von Wasser- und Sauerstoffspuren im Elektrolyten als unerwünschte Nebenreaktionen auf [86, 92]. Dieser Effekt wurde noch dadurch verstärkt, dass dieses Experiment am Ende der Versuchsreihe durchgeführt wurde und dadurch einerseits der Elektrolyt bereits stärker durch Luft und Wasser verunreinigt war und andererseits auch die (an Luft gelagerte) Elektrode mehr Luftfeuchtigkeit aufgenommen hatte.

Als Resultat dieser Experimente kann dennoch festgehalten werden, dass die bei der Interkalation in Graphit wie auch beim LiCoO_2 beobachtete Entropieänderung positiv und vermutlich betragsmäßig größer ist als im Fall des LiCoO_2 .

a)



b)

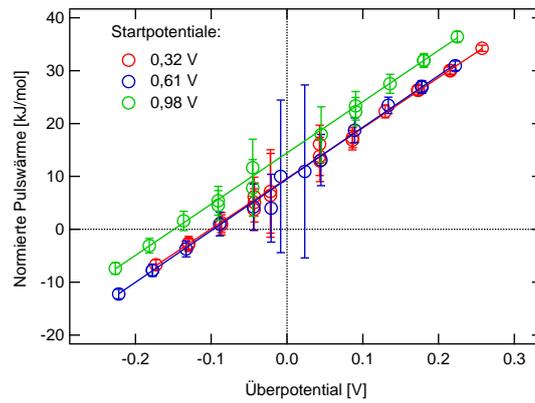


Abbildung 5.3: a) Ladungsnormierte Pulswärme (in willkürlichen Einheiten/C) der kalorimetrischen Experimente bei unterschiedlichen Startpotentialen aufgetragen gegen die jeweilige Potentialpulsamplitude. b) Ladungsnormierte, kalibrierte Pulswärme (in kJ/mol) aufgetragen gegen wie im Text beschrieben ermittelte Überpotential.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Vorexperimente zur Untersuchung der Lithiuminterkalation zeigen, dass die Entropieänderungen bei derartigen Prozessen mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie gemessen werden können. Sowohl für LiCoO_2 als auch für Graphit war die De-Interkalation von Lithium mit einem Entropieverlust verbunden. Das bedeutet, dass die Freisetzung von Lithium durch einen oder mehrere andere entropische Effekte überkompensiert wird. Die Größenordnungen der Entropieänderungen sprechen dagegen, dass es sich dabei nur um strukturelle Änderungen im Elektrodenmaterial handelt. Daher wird zusätzlich die Koordination der Lithiumionen durch Solvatmoleküle als Ursache vorgeschlagen.

Die Entropieänderung bei der Interkalation/De-Interkalation von Lithiumionen in LiCoO_2 unterscheidet sich je nach Ladungszustand der Elektrode. Dies zeigt, dass strukturelle Änderungen in der Elektrode ebenfalls eine Rolle spielen müssen. Die prinzipiellen Voraussetzungen für die mikrokalorimetrische Untersuchung der in Lithium-Ionen-Akkus ablaufenden Prozesse sind daher gegeben.

Die Ergebnisse zeigen auch die notwendigen experimentellen Voraussetzungen auf: Das Hantieren mit dem Elektrolyten unter Argon-Gegenstrom reicht nicht aus, um ihn zuverlässig vor Luft und Wasser zu schützen. Daher wurde die hier verwendete Apparatur nachgebaut und für den Betrieb in einer Handschuhbox angepasst [86]. In den entsprechenden zukünftigen Experimenten sollen die vorläufigen Ergebnisse dieser Arbeit fortgeführt und verbessert werden, wobei ein Aspekt auch die Suche nach einem geeigneten Referenzsystem zur Kalibrierung des Elektroden-Sensor-Aufbaus sein wird.

6 Ad- und Desorption von Dodecylsulfat

6.1 Einleitung

Entropische Effekte spielen eine wichtige Rolle bei der Bildung von Aggregaten amphiphiler Moleküle in Lösung oder an Grenzflächen [93]. Dazu gehören neben der Mizellbildung auch die Bildung und Funktionalität biologischer Membranen. Das Verständnis solcher Prozesse erfordert Informationen über die Struktur, die Zusammensetzung, die mechanischen Eigenschaften sowie die thermodynamischen Größen solcher Aggregate. Aufgrund der Komplexität biologischer Systeme ist man dabei zunächst auf die Untersuchung vereinfachter Modellsysteme angewiesen. Da Biomembranen auf Lipiddoppelschichten basieren, eignen sich Doppelschichten einfacher Tenside, z.B. an festen Oberflächen gebunden, als Modellsysteme. Obwohl mit diesem Ansatz große Fortschritte erzielt werden konnten, gerade was die Struktur und die mechanischen Eigenschaften von Membranen angeht [94-97], sind thermodynamische Daten noch immer schwer zugänglich.

Die elektrochemische Mikrokalorimetrie erlaubt die direkte Messung der Entropieänderung bei elektrochemisch induzierten Prozessen. In dieser Arbeit wurde damit die potentialinduzierte Adsorption eines amphiphilen Moleküls in ein Oberflächenaggregat untersucht. Ziel war es den Einfluss der Entropie als Triebkraft für die Aggregat-Bildung zu bestimmen. Dabei wurde das System Dodecylsulfat/Gold gewählt, da dies ein sehr einfaches und gut untersuchtes Modellsystem für Membranen darstellt [98-104]. Im Folgenden soll dieses System zunächst beschrieben und charakterisiert werden. Dabei wird auf die Struktur der Adsorbatschicht, auf das elektrochemische Verhalten sowie auf die Geschwindigkeit der Ad- und Desorption eingegangen. Im Anschluss folgen die Ergebnisse und die Diskussion der mikrokalorimetrischen Untersuchungen.

6.2 Charakterisierung des Ad- und Desorptionsprozesses von Dodecylsulfat an Gold

6.2.1 Adsorbatstruktur und elektrochemisches Verhalten

Natriumdodecylsulfat (engl. Sodium dodecyl sulfate, SDS) ist das Natriumsalz des Schwefelsäuredodecylesters. Als anionisches Tensid kommt es in Waschmitteln, Seifen und anderen Hygiene- und Kosmetikartikeln zum Einsatz. Die potentialgesteuerte Ad- und Desorption von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen wurde von Lipkowski et al. detailliert untersucht [99, 101]. Durch die Kombination elektrochemischer Methoden mit in-situ Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie (AFM und STM) und Neutronenstreuung gelang ihnen die Ableitung des Modells, das in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt ist und im Folgenden näher beschrieben wird [99, 101].

Bringt man eine Gold(111)-Oberfläche mit einer wässrigen Natriumdodecylsulfatlösung in Kontakt, so adsorbieren Dodecylsulfationen und es bilden sich streifenförmige Strukturen aus Hemimizellen. Die Triebkraft der Adsorption ist die Verringerung der Kontaktfläche zwischen den hydrophoben Resten der Dodecylsulfationen und dem Wasser. Ein hemimizellärer Streifen besteht dabei im Querschnitt aus fünf Dodecylsulfatmolekülen. Zwei davon liegen flach auf der Goldoberfläche; ihre Sulfatreste bilden eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur, die schon von der Adsorption von SO_4^{2-} auf Gold(111) bekannt ist [99, 105]. Drei weitere Dodecylsulfationen bilden die dreidimensionale Struktur der Hemimizellen, indem ihre Sulfatreste von der Oberfläche weg ins Lösungsvolumen zeigen (vgl. Abb. 6.1). Diese Struktur wurde durch IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt [104].

Lädt man die Oberfläche anschließend positiv auf, legt man also ein entsprechendes Potential an, so adsorbiert weiteres Dodecylsulfat und die Hemimizellen wandeln sich in eine kompaktere Doppelschichtstruktur um.

Dabei richtet sich die Hälfte der Sulfatgruppen zum Ladungsausgleich zur Goldoberfläche hin aus und die andere Hälfte zeigt in Richtung des Lösungsvolumens, sodass die hydrophoben Reste der Moleküle keinen Kontakt zur wässrigen Lösung haben. Da die Schichtdicke des Films, die aus Neutronenstreuungs-Experimenten erhalten wurden, erheblich geringer ist als die Länge zweier Dodecylsulfationen, vermuteten Lipkowski et al. zunächst eine reißverschlussartig versetzte Doppelschichtstruktur [101]. Aktuelle Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen deuten jedoch auf eine ungeordnete Doppelschichtstruktur hin [104], in der sich die Dodecylreste quasi wie eine Flüssigkeit verhalten.

Abbildung 6.1. zeigt eine schematische Skizze der Modelle der Oberflächenaggregate, wie sie von Lipkowski et al. vorgeschlagen wurden [99, 101, 104]. Bei der Potentialumkehr desorbieren die Moleküle wieder, der Prozess ist also reversibel. Lädt man die Oberfläche sogar negativ, führt dies letztendlich zur – ebenfalls reversiblen – vollständigen Desorption der Dodecylsulfatanionen.

Der Vollständigkeit halber sollte hier angemerkt werden, dass in beiden Strukturen zusätzlich eine gewisse Menge Wasser mit eingelagert ist, die jedoch nicht quantifiziert wurde, und dass die Moleküle entlang der Hemimizellen und innerhalb der Doppelschicht eine gewisse Mobilität besitzen [99, 101, 104].

Das beschriebene Modell wurde aus Experimenten an Gold(111)-Einkristallen und an polykristallinen Goldfilmen, die einen großen Anteil (111)-Facetten an der Oberfläche aufwiesen, abgeleitet. Die Autoren konnten keine wesentlichen Unterschiede im elektrochemischen Verhalten dieser beiden Substratarten feststellen. Man muss allerdings davon ausgehen, dass möglicherweise beide Phasen, zumindest aber die hemimizellare Phase, auf polykristallinen Goldoberflächen mehr Störstellen aufweisen.

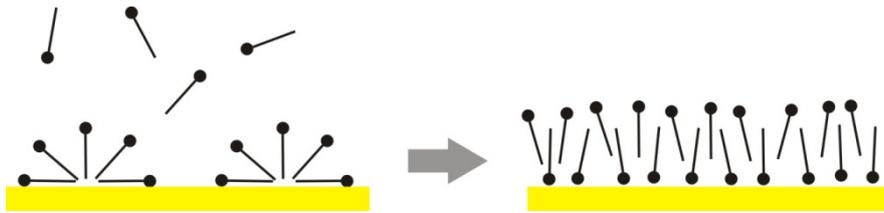


Abbildung 6.1: Elektrochemisch induzierte Adsorption von Dodecylsulfat: An einer ungeladenen Goldoberfläche bilden Dodecylsulfationen Hemimizellen aus. Lädt man die Oberfläche positiv auf, kommt es zur Adsorption weiterer Moleküle und das Oberflächenaggregat ordnet sich zu einer ungeordneten Doppelschichtstruktur um. Die Oberflächenkonzentration verdoppelt sich dabei von $4,05 \cdot 10^{-10}$ auf $8,10 \cdot 10^{-10}$ mol/cm². Der Prozess ist reversibel [99, 101, 104].

Abbildung 6.2 zeigt zwei typische Zyklovoltammogramme eines mit Gold bedampften Glasplättchens in einer Natriumdodecylsulfatlösung mit Kaliumperchlorat als Leitsalz, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden. Für diese Zyklovoltammogramme wurde eine Lösung mit einer Dodecylkonzentration unterhalb der kritischen Mizellkonzentration (cmc) verwendet; es lagen also nur Dodecylsulfat-Monomere in der Lösung vor. Lösungen mit Dodecylsulfatkonzentrationen oberhalb der cmc, bei denen auch Mizellen vorlagen, wiesen jedoch das gleiche elektrochemische Verhalten auf, wie auch in der Literatur bestätigt wird [99, 101].

Bei einem Zyklovoltammogramm wurde nur der Potentialbereich des beschriebenen Phasenübergangs zwischen hemimizellarer und Doppelschichtstruktur, also des zweiten Ad-/bzw. Desorptionsschrittes untersucht (rot). Der Peak der Adsorption (positiver Potentialvorschub) und der Desorption (negativer Potentialvorschub) sind ca. 70 mV gegeneinander verschoben, was auf ein hohes Maß an Reversibilität hindeutet. Beim anderen Zyklovoltammogramm (schwarz) wurden auch negativere Potentialbereiche untersucht, in denen eigentlich die vollständige Desorption des Dodecylsulfats auftreten sollte. Diese ist jedoch nicht als separater Strompeak zu erkennen,

sondern ist stark von der Wasserstoffentwicklung überlagert (ab ca. -600 mV). Darum konnte dieser Prozess nicht mikrokalorimetrisch untersucht werden.

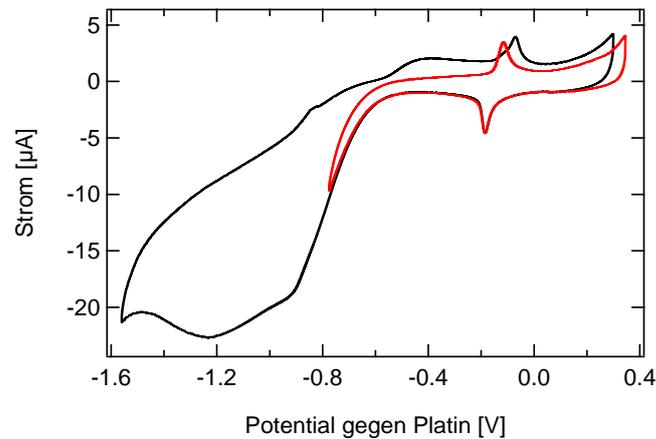


Abbildung 6.2: Zyklovoltammogramm eines mit Gold bedampften Glasplättchens (vgl. Kap. 3.2.1) in einer 0,5 mM Natriumdodecylsulfatlösung mit 50 mM KClO_4 als Leitsalz. Als Referenzelektrode diente ein Platindraht. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 50mV/s.

Die erste Stufe der Adsorption des Dodecylsulfats unter Bildung der hemimizellaren Struktur erkennt man als breiten Strompeak beim anodischen Durchgang im Potentialbereich von -600 bis -400 mV. Das bedeutet, dass dieser Prozess langsam ist. Dies kann nicht am Diffusionslimit liegen, da beim zweiten Adsorptionsschritt (Übergang Hemimizellen \rightarrow Doppelschicht), bei dem ca. gleich viele Dodecylsulfationen adsorbiert werden, ein schärferer Strompeak auftritt. Offenbar benötigt die Bildung der Hemimizellen mehr Zeit als die spätere Umstrukturierung der Doppelschicht, was im Einklang mit der Literatur steht [106]. Dies könnte daran liegen, dass die Dodecylsulfatmoleküle zunächst mit der ganzen Länge des hydrophoben Rests auf der Goldoberfläche adsorbieren und so die weitere Adsorption hemmen. Da der erste Adsorptions-

schritt in diesem Zyklovoltammogramm bei Erreichen des Potentialbereichs des zweiten Adsorptionsschritts noch nicht abgeschlossen war, verzögerte sich auch der zweite Adsorptionsschritt ein wenig.

In dieser Arbeit kamen – neben bedampfter Glasplättchen – auch bedampfte Saphirplättchen sowie Goldfolien zum Einsatz. Letztere besaßen einen geringeren Anteil (111)-Facetten an der Oberfläche, was zu einer Verbreiterung des Peaks des zweiten Adsorptionsschrittes führte (vgl. Abb. 6.4). Die kalorimetrischen Daten waren für beide Substrate jedoch identisch.

6.2.2 Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit

In einer vorangegangenen Studie war die Geschwindigkeit der Ad- und Desorption von Dodecylsulfat an Gold mittels zeitaufgelöster Oberflächenplasmonenresonanz untersucht worden [33, 107]. Bei Oberflächenplasmonen-Resonanz-Experimenten macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass Oberflächenplasmonen im Gegensatz zu Volumenplasmonen unter bestimmten Bedingungen auch mit Photonen angeregt werden können. Dies macht sich bei der Reflexion von Licht bemerkbar: Liegt der Einfallswinkel des Lichts in einem Winkelbereich innerhalb dessen Oberflächenplasmonen angeregt werden können, äußert sich dies in einer Abnahme der Lichtintensität des reflektierten Strahls. Der entsprechende Resonanzwinkel (der Einfallswinkel des Lichts, bei dem maximale Anregung auftritt) hängt empfindlich von den optischen Eigenschaften der Oberfläche ab. Beim Übergang des Dodecylsulfatfilms von der hemimizellaren zur Doppelschichtstruktur verändert sich sowohl seine Dicke als auch seine optische Dichte. Die Adsorption sollte daher mit einer Verschiebung des Oberflächenplasmonen-Resonanzwinkels einhergehen. Lässt man den Einfallswinkel während der Adsorption konstant, führt dies zu einer Veränderung der Intensität des reflektierten Laserstrahls: Wenn sich der Resonanzwinkel in Richtung des Einfallswinkels verschiebt, sinkt die

Intensität, da ein größerer Anteil des Lichts Oberflächenplasmonen anregt. Im umgekehrten Fall steigt die Laserintensität entsprechend.

Abbildung 6.3 zeigt die reflektierte Laserintensität sowie den Strom- und Potentialverlauf während eines Potentialsprungexperiments für den Adsorptions- (a) bzw. Desorptionsprozess (b). Als Arbeitselektrode diente ein Glasplättchen, das mit einer 2 nm dicken Chromhaftschrift und 50 nm Gold bedampft wurde. Als Elektrolyt wurde eine 0,5 mM Natriumdodecylsulfatlösung mit 50 mM Kaliumperchlorat als Leitsalz verwendet. Der Potentialpuls dauerte 300 ms, anschließend wurde für 500 ms in den offenen Zellmodus geschaltet, sodass jeglicher Stromfluss unterbunden war. Zum Schluss wurde das Potential wieder zurück auf seinen Ausgangswert geregelt.

Für die mikrokalorimetrischen Experimente waren die ersten 10 ms nach Pulsbeginn relevant. Die Analyse des Stromverlaufs ergab, dass je nach Pulsamplitude 10-30 % des Ladungstransfers in diesem Zeitfenster stattfand. Das bedeutet, dass 10-30 % der beteiligten Dodecylsulfationen innerhalb von 10 ms ad- bzw. desorbiert wurden. Im Fall der Adsorption könnte die Diffusion der Molekülonen zur Metalloberfläche der begrenzende Faktor sein. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Desorption vergleichbar, sodass die Annahme naheliegt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Ad- bzw. Desorption selbst ist. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Burgess et al. [101].

Aus dem Verlauf der Laserintensität in Abbildung 6.3 wird deutlich, dass die Intensitätsverschiebung zu Beginn des Pulses am schnellsten war. Sie dauerte jedoch noch einige 100 ms an, obwohl der Ladungstransfer bereits nach ca. 20 ms fast und nach ca. 100 ms vollständig abgeschlossen war (nicht gezeigt). Dies deutet darauf hin, dass die Umordnung des Films deutlich langsamer als die Ad- bzw. Desorption ablief. Vor allem im Fall der Desorption (Abb. 6.3b) war dies auffällig: Hier erreichte die Laserintensität auch 800 ms nach Beginn des Potentialpulses noch keinen konstanten Wert. Auch der Potentialverlauf

deutet auf einen nachgelagerten Umordnungsprozess hin: Nachdem in den offenen Zellmodus geschaltet wurde (also bei $t = 300$ ms in Abb. 6.3), veränderte sich das Potential in beiden Fällen messbar. Da hier kein äußerer Strom fließen kann, also keine makroskopische Ad- oder Desorption von Ionen stattfindet, deutet dies auf eine Abstandsänderung des Ladungsschwerpunkts der Adsorbatschicht von der Elektrode und damit auf eine Umordnung der Schicht. Prinzipiell wären jedoch aber auch Koadsorptionsprozesse denkbar: Beispielsweise könnte Dodecylsulfat an der Oberfläche gegen Perchlorat aus der Lösung ausgetauscht werden.

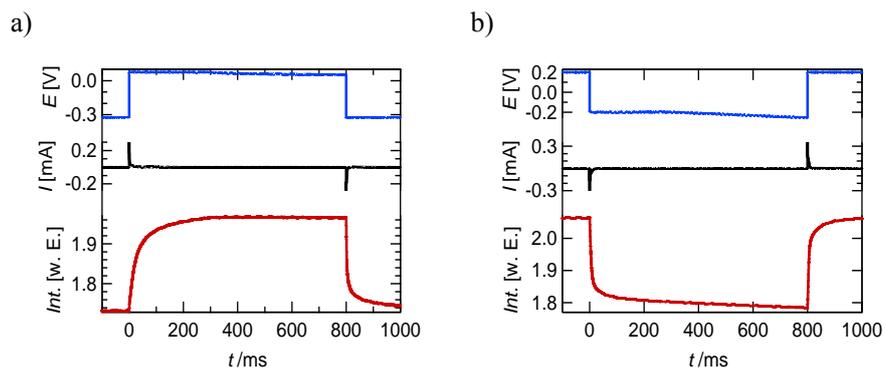


Abbildung 6.3: Ergebnisse der Oberflächenplasmonen-Resonanz-Experimente: Verlauf des Potentials (blau), der Stromdichte (schwarz) und der reflektierten Laserintensität bei einem Potentialsprungexperiment von der hemimizellaren in die Doppelschichtphase (a) bzw. umgekehrt (b). Als Arbeitselektrode diente ein mit Gold bedampftes Glasplättchen und als Referenzelektrode ein Platindraht. Elektrolyt war eine 0,5 mM Natriumdodecylsulfatlösung mit 50 mM KClO_4 als Leitsalz.

Die zeitaufgelösten Oberflächenplasmonen-Resonanz-Experimente zeigten, dass die potentialinduzierte Ad- und Desorption von Dodecylsulfat ausreichend schnell ist, um sie mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie untersuchen zu können: Auch wenn der Ladungstransfer nach 10 ms noch nicht vollständig ist, ist er doch weit genug fortgeschritten. Bei der Interpretation der Ergebnisse

muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich die Struktur des Films nach einem so kurzen Zeitfenster noch deutlich von der entsprechenden Gleichgewichtsstruktur (vgl. Abb. 6.1) unterscheidet.

6.3 Mikrokalorimetrische Untersuchungen

6.3.1 Ergebnisse

Für diese Arbeit wurden stets zweischichtige Elektroden verwendet: Entweder 12,5 µm dicke Goldfolien auf 75-120 µm dicken Siliziumplättchen oder mit Gold bedampfte 50 µm dicke Saphirplättchen mit einem weiteren Saphirplättchen als Unterlage. Dabei wiesen letztere zwar eine höhere Oberflächenqualität, dafür jedoch eine höhere Wärmekapazität auf. In einer vorangegangenen Studie wurden „einfache“ Elektroden verwendet, also z.B. 50 µm dicke Goldfolien ohne Unterlage [33]. Dort trat jedoch ein parasitäres Signal in der Temperaturtransiente auf, was die Interpretation der Daten erschwerte (vgl. Kap. 3.2.1).

Es wurden 0,5 mM Natriumdodecylsulfatlösungen mit 50 mM KClO_4 als Leitsalz verwendet. Nach Lipkowski et al. liegt die Dodecylkonzentration damit unterhalb der cmc, sodass ausschließlich Monomere vorliegen. Es wurden auch Lösungen mit Konzentrationen oberhalb der cmc untersucht. Dabei musste jedoch wegen der geringen Löslichkeit von Kaliumdodecylsulfat auf NaClO_4 als Leitsalz (50 mM) zurückgegriffen werden. Die cmc von Dodecylsulfat in einer 50 mM Natriumsalzlösung liegt nach Dutkiewicz bei rund 2,3 mM [108]. Um einen Einfluss des Kations auf die kalorimetrischen Messungen auszuschließen, wurde zusätzlich eine NaClO_4 -Lösung mit einer Dodecylsulfatkonzentration unterhalb der cmc untersucht. Da Perchlorate stets Chlorid-Verunreinigungen enthalten, und diese im Fall des Natriumsalzes nicht – wie im Fall des KClO_4 – durch einfaches Umkristallisieren in Wasser entfernt werden konnten, waren die Messungen mit NaClO_4 stärker fehlerbehaftet.

Für die mikrokalorimetrischen Pulsexperimente wurde entweder ein Startpotential in der hemimzellaren Phase gewählt und eine Serie positiver Potentialpulse mit steigender Pulsamplitude angelegt oder es wurde, ausgehend von einem Potential in der Doppelschichtphase, eine Serie negativer Potentialpulse angelegt. Abbildungen 6.4a und b zeigen den Verlauf des Potentials, des Stroms und der Temperaturänderung der Elektrode bei zwei typischen Pulsexperimenten. Die eingebetteten Diagramme enthalten das zugehörige Zykel-voltammogramm, in welchem der entsprechende Potentialpuls jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet ist. Die Peaks im Zykel-voltammogramm sind breiter als die in Abbildung 6.2, weil hier eine Goldfolie als Arbeitselektrode verwendet wurde, deren Oberflächenqualität entsprechend etwas schlechter war.

Bei der Adsorption kühlte sich die Elektrode ab, bei der Desorption erwärmte sie sich; in beiden Fällen war der Temperaturverlauf während des Pulses in etwa linear. Die Pulsamplituden der Experimente in Abbildung 6.4 betragen ± 400 mV. Bei kleineren Pulsamplituden war der Umsatz und damit auch der Wärmeeintrag geringer. Für detektierbare Wärmeeinträge waren Pulsamplituden von mindestens ± 100 mV notwendig. Um aus der Temperaturänderung der Elektrode den reversiblen Wärmeeintrag zu ermitteln, müssen die ladungsnormierten Pulswärmen auf ein Überpotential von null interpoliert werden. Im Gegensatz zu „einfachen“ elektrochemischen Umsätzen ist das Überpotential bei Ad- bzw. Desorptionsprozessen nicht eindeutig definiert. Geht man jedoch von einem konstanten reversiblen molaren Wärmeeintrag des Prozesses und einer linearen Abhängigkeit des Ausmaßes der Auslenkung aus dem Gleichgewicht vom Überpotential aus, so erlaubt ein linearer Fit der umsatznormierten Pulswärmen gegen die Potentialpulsamplitude die Interpolation auf eine theoretische Pulsamplitude von null, und damit auf den Zustand „keine Auslenkung aus dem Gleichgewicht“.

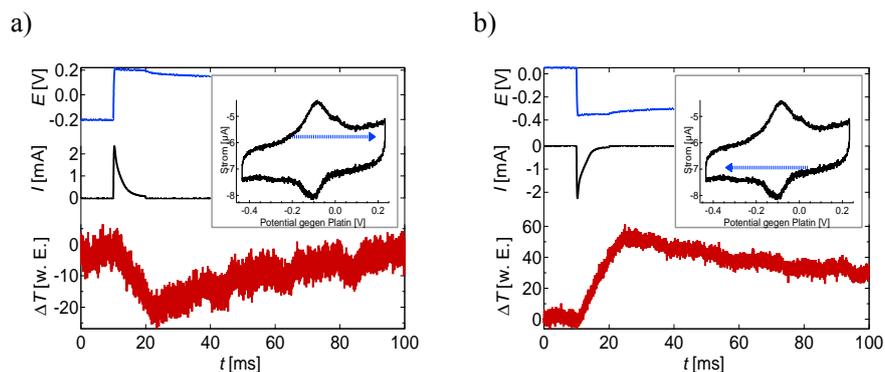


Abbildung 6.4: Typische Verläufe des Potentials (blau), des Stroms (schwarz) und des Temperatursignals (rot) während mikrokalorimetrischer Pulsexperimente. Eingebettet sind weiterhin die zugehörigen Zyklovoltammogramme, in denen der jeweilige Potentialsprung mit einem Pfeil gekennzeichnet ist: (a) Potentialpuls von +400 mV (Adsorption von Dodecylsulfat); (b): Potentialpuls von -400 mV (Desorption von Dodecylsulfat). Als Arbeitselektrode diente eine 12,5 μm dicke Goldfolie mit einem ca. 75 μm dicken Saphirplättchen als Unterlage. Elektrolyt war eine 0,5 mM Natriumdodecylsulfatlösung mit 50 mM KClO_4 als Leitsalz.

Bei der Umsatznormierung muss beachtet werden, dass bei Adsorptionsprozessen von der geflossenen Ladung im äußeren Stromkreis nicht unmittelbar auf den tatsächlichen Umsatz, also auf die ad- bzw. desorbierte Menge Dodecylsulfat, geschlossen werden kann. Aus den Arbeiten von Burgess et al.[99, 101] ist jedoch die Menge an Dodecylsulfat, die während des gesamten Phasenübergangs ad- bzw. desorbiert wird, bekannt. Durch Integration des zugehörigen Peaks im Zyklovoltammogramm aus Referenz [109] wurde die gesamte Ladungsmenge ermittelt. So konnte abgeleitet werden, dass je Dodecylsulfatmolekül 1,3 Elektronen im äußeren Stromkreis detektiert werden. Division der Pulsladung durch diesen Wert ergab daher den molaren Umsatz jedes Pulses.

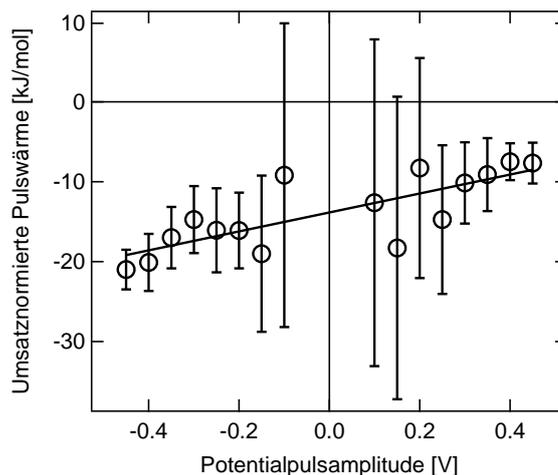


Abbildung 6.5: Umsatznormierte Pulswärme für die potentialinduzierte Ad- und Desorption von Dodecylsulfat aufgetragen gegen die entsprechende Potentialpulsamplitude. Jeder Punkt entspricht dem Mittelwert aus mindestens drei Pulsen dreier separater mikrokalorimetrischer Experimente. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen dieser Einzelmessungen. Als Arbeitselektroden dienten 12,5 μm dicke Goldfolien mit ca. 75 μm dicken Saphirplättchen als Unterlage, oder 50 μm dicke Goldfolien. Elektrolyt war eine 0,5 mM Natriumdodecylsulfatlösung mit 50 mM KClO_4 .

In Abbildung 6.5 sind die auf diese Weise normierten Pulswärmen gegen die jeweiligen Potentialpulsamplituden aufgetragen. Jeder Punkt im Diagramm ergibt sich aus mindestens drei Pulsen aus drei separaten mikrokalorimetrischen Experimenten. Da die Umsätze bei diesem Prozess klein sind, sind auch die Wärmeeinträge klein und die Fehler entsprechend groß. Es ergab sich ein reversibler Wärmeeintrag von $-14 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ und damit eine Entropieänderung von $+46 \pm 10 \text{ J/molK}$ bezogen auf die Adsorption. Bezogen auf die Desorption kehren sich die Vorzeichen entsprechend um.

Experimente mit NaClO_4 statt KClO_4 als Leitsalz lieferten im Rahmen der Messgenauigkeit identische Daten. Es wurden auch keine Unterschiede zwischen den Lösungen mit Konzentrationen oberhalb oder unterhalb der cmc festgestellt.

6.3.2 Diskussion

Der reversible Wärmeeintrag des Prozesses bezogen auf die Desorption von Dodecylsulfat liegt im Bereich von $+14 \pm 3$ kJ/mol und ist positiv, es wird also Wärme vom System in die Umgebung abgegeben. Das bedeutet, dass die Desorption von Dodecylsulfat die Entropie des Systems um 46 ± 10 J/molK senkt. Bedenkt man, dass die Desorption mit einer starken Erhöhung der Mobilität des Anions einhergeht, was einem Entropiegewinn entspräche, ist dies zunächst unerwartet. Es muss bei diesem Prozess also einen entropischen Effekt geben, der der erwarteten Entropieerhöhung entgegenwirkt und sie sogar überkompensiert.

Das Umstrukturieren des Films, kann zwar mit geringfügigen Änderungen der Bindungsverhältnisse z.B. zwischen der Dodecylsulfationen und der Goldoberfläche einhergehen, kann aber dennoch keine ausreichend große Entropieänderung bewirken: Die Dodecylsulfationen besitzen in beiden Strukturen eine gewisse Mobilität und es gibt keine Hinweise auf eine signifikante Änderung dieser. So ist die Diffusionsgeschwindigkeit eines Kohlenwasserstoffs im Innern von sowohl mizellaren als auch lamellaren Aggregaten vergleichbar mit der im entsprechenden flüssigen Kohlenwasserstoff [110-111]. Die Anbindung solcher Aggregate an eine feste Oberfläche könnte dies zwar beeinflussen, allerdings sollte die Auswirkung auf beide Filmstrukturen in der gleichen Größenordnung liegen, sodass die zugehörige Entropieänderung zwar einen zusätzlichen Beitrag liefern könnte, aber nicht allein für die Vorzeichenumkehr der Gesamtentropieänderung verantwortlich sein kann. Dass die IR-Spektren der beiden Phasen keine oder

nur minimale Unterschiede aufweisen (vgl. Kap. 6.2.1 und [104]), untermauert diese Vermutung zusätzlich.

Dass der Film beim Übergang von der Doppelschichtstruktur in die hemimizellare Phase eine ausreichend große Wassermenge aufnimmt, ist ebenfalls nicht zu erwarten: Der Film enthält in beiden Formen eine gewisse Menge an Wasser [101], und es gibt keine Hinweise, dass sich diese Menge beim Phasenübergang bedeutend verändert.

Bei der Erklärung für die negative Entropieänderung bei der Desorption kann daher nur der Einfluss der desorbierenden Dodecylsulfatteilchen auf das umgebende Wasser ausschlaggebend sein. Man muss hier also der Frage nachgehen, ob Dodecylsulfat kosmotrop oder chaotrop ist – ob es die Entropie der Wassermoleküle in seiner Umgebung verringert oder erhöht (vgl. Kap. 2.2). Da es keinerlei Daten zur ionischen Entropie von Dodecylsulfat in Wasser gibt, muss die Abschätzung der Solvatisierungsentropie durch Vergleiche mit ähnlichen Molekülen bzw. Ionen erfolgen.

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, bewirken hydrophobe Moleküle in Wasser eine Strukturhöhung, sie sind also kosmotrop. Eine Zusammenfassung experimenteller und theoretischer thermodynamischer Daten zur Solvatisierung von einfachen Kohlenwasserstoffen ist in der Arbeit von Matulis zu finden [112]. Nimmt man an, dass sich die Dodecylreste im Innern der Aggregatfilme näherungsweise wie flüssiges Dodecan verhalten, lassen sich diese Daten auf die Desorption des Dodecylrestes übertragen. Die Standardsolvatisierungsentropie von Dodecan in Wasser beträgt nach Matulis ca. -127 J/molK . Der Autor betont jedoch, dass die Ungenauigkeit der angegebenen Entropien hoch ist, da sie nicht direkt gemessen, sondern nur indirekt bestimmt werden konnten.

Um die Standardsolvatisierungsentropie von Dodecylsulfat zu erhalten, muss auch der Einfluss der Sulfatgruppe berücksichtigt werden. Kunz et al. untersuchten die Ionenpaarbildung von verschiedenen Tensid-Kopfgruppen mit

einfachen harten und weichen Ionen [23, 113]. Demnach gehört der einfach geladene Sulfatrest zu den weichen Kopfgruppen und sollte daher chaotrop sein. Dies überrascht nicht, da auch das Hydrogensulfation (HSO_4^-), das dieser Kopfgruppe sehr ähnlich ist, als chaotrop eingestuft wird. Nach Marcus [24] bewirkt ein Hydrogensulfation unter Standardbedingungen eine Entropieerhöhung von $+29 \text{ J/molK}$ im es umgebenden Wasser.

Das Schema in Abbildung 6.6 zeigt, wie sich die Standard-solvatisierungsentropie des Dodecylsulfates aus den Beiträgen des hydrophoben Rests und der hydrophilen Kopfgruppe diesen beiden Beiträgen zusammensetzt: Sie beträgt nach dieser Abschätzung ca. -98 J/molK . Um diesen Wert mit der experimentell ermittelten Desorptionentropie von Dodecylsulfat zu vergleichen, muss er nach Gleichung 2.12 auf eine Konzentration von 5 mM umgerechnet werden. Es ergibt sich eine Entropieänderung von -35 J/molK , was sehr nah am gemessenen Wert von $-46 \pm 10 \text{ J/molK}$ liegt. Die Entropieänderung bei der potentialinduzierten Ad- bzw. Desorption von Dodecylsulfat wird also von der Solvatisierung des Moleküls dominiert. Die Erhöhung der Ordnung des Wassers in der Nähe des hydrophoben Rests wird dabei durch die Verringerung der Ordnung durch die Sulfat-Kopfgruppe etwas abgeschwächt.

Es wurden keine Unterschiede zwischen der Entropieänderung des Prozesses bei Lösungen mit Dodecylsulfatkonzentrationen ober- und unterhalb der cmc gefunden. Dies bestätigt die in Kapitel 6.3.1 geäußerte Vermutung, dass – auch in Gegenwart von Mizellen – bevorzugt Monomere adsorbieren: Beim Übergang eines Dodecylsulfatmoleküls aus dem Oberflächenaggregat in eine Mizelle würde der Beitrag der Solvatisierung des hydrophoben Restes in Abbildung 6.6 entsprechend fehlen. Daher müsste die Entropieänderung des Prozesses nicht nur betragsmäßig erheblich kleiner sein, sondern sogar ein umgekehrtes Vorzeichen aufweisen. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Monomer- und Mizellkonzentration ist offenbar ebenfalls zu

langsam, um innerhalb der 10 ms einer mikrokalorimetrischen Messung signifikant zur Entropieänderung beizutragen.

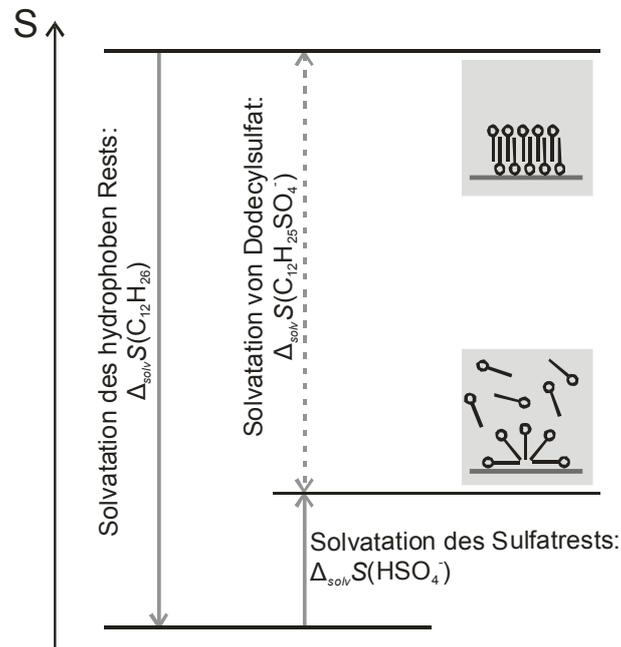


Abbildung 6.6: Entropieschema zur Solvatisierung von Dodecylsulfat. Die Summe der entropischen Beiträge der chaotropen Kopfgruppe und des hydrophoben Dodecyl-Rests ergibt die Solvatisierungsentropie des Dodecylsulfats.

6.4 Zusammenfassung

Die elektrochemisch induzierte Ad- bzw. Desorption von Dodecylsulfat, die mit einem Phasenübergang des Oberflächenaggregats einhergeht, wurde mikrokalorimetrisch untersucht. Aus dem reversiblen Wärmeeintrag der

Reaktion wurde ein Entropieverlust bei der Desorption abgeleitet, was zunächst nicht der Erwartung entsprach: Die Zunahme der Mobilität der Dodecylsulfationen bei der Desorption sollte einen Entropiegewinn nach sich ziehen. Das Vorzeichen kann jedoch anhand des Einflusses des Dodecylsulfats auf das Wasser erklärt werden: Der hydrophobe Rest des Moleküls bewirkt eine Erhöhung der Ordnung des Wassers in der unmittelbaren Umgebung des Moleküls, die zu einem erheblichen Entropieverlust des Systems führt. Die Entropieerhöhung durch die Solvatisierung der chaotropen Kopfgruppe wirkt diesem Effekt entgegen, ist jedoch betragsmäßig wesentlich kleiner und kann den Entropieverlust daher nur abschwächen. Andere entropische Effekte, wie die Umordnung des Oberflächenaggregats oder die Einlagerung/Freisetzung von Wasser oder Leitsalz-Ionen durch den Film, sind klein.

Beim Vergleich von Lösungen oberhalb- und unterhalb der kritischen Mizellkonzentration wurden keine Unterschiede festgestellt. Die Entropieänderung beim Übergang eines Dodecylsulfations vom Oberflächenaggregat in eine Mizelle müsste jedoch einen erheblich kleineren Wert und vor allem ein umgekehrtes Vorzeichen besitzen. Demnach sind an der Ad- und Desorption nur Monomere beteiligt.

7 Polyelektrolyt Multischichten

7.1 Einleitung und Motivation

Im Jahr 1966 veröffentlichte Iler einen Artikel, in dem er eine neuartige Technik zur Abscheidung dünner Schichten aus abwechselnd positiven und negativen kolloidalen Partikeln beschrieb [114]. Diese Arbeit ist als der Ursprung des Forschungsfeldes der Polyelektrolyt-Multischichten (PEM) anzusehen. Erst über 25 Jahre später wurde das Thema von Decher et al. wieder aufgegriffen [115-116]. Seit Beginn der 1990er wird das Gebiet der PEMs von mehreren Arbeitsgruppen intensiv erforscht, sowohl was das grundlegende Verständnis ihres Aufbaus und ihrer Struktur betrifft, als auch bezüglich potentieller Anwendungsgebiete von mit PEMs funktionalisierten Oberflächen [117]. Ihre Verwendung als Beschichtung optischer Bauteile [118-119], als selektive Membranen oder als biokompatible Beschichtung von Implantaten [120-122] erscheinen vielversprechend. Es müssten dazu jedoch zielgerichtet PEMs mit spezifischen Eigenschaftskombinationen hergestellt werden können. Es wurden auf diesem Gebiet in den letzten 25 Jahren große Fortschritte durch die intensive Untersuchung des Aufbaumechanismus und der Struktur und Eigenschaften der PEMs erzielt, jedoch fehlt es noch in vielen Punkten am umfassenden Verständnis. Einen guten Überblick über den Stand der Kenntnis bietet G. Dechers Buch „Multilayer Thin Films“, das 2003 erschien [123].

Eine Herausforderung bei vielen potentiellen Anwendungsgebieten von PEMs ist ihre begrenzte Stabilität. Es ist daher unerlässlich, die Prozesse zu untersuchen, die zur Stabilisierung von PEMs beitragen. Hierzu gehört neben der elektrostatischen Wechselwirkung auch eine entropische Stabilisierung: Beim Filmaufbau werden Gegenionen und Wassermoleküle aus den Solvathüllen der Polyionen freigesetzt, wodurch sich die Entropie des Systems erhöht. Obwohl gezeigt werden konnte, dass dieser Prozess für die Bildung

mancher PEMs sogar die einzige Triebkraft sein muss, und dass die entropische Stabilisierung einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der PEMs besitzt [124], ist eine Quantifizierung dieses Effekts bisher nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Teilaspekt der angesprochenen Thematik untersucht: Die Frage nach der Entropiedifferenz zwischen einem Wassermolekül im Innern einer PEM und einem freien, solvatisierten. Daraus können Informationen über den Zustand des Wassers in einer PEM abgeleitet werden und dadurch ein Beitrag zum umfassenderen mikroskopischen Bild solcher Filme geleistet werden. Dies ermöglicht dann eine Abschätzung der Größenordnung der entropischen Stabilisierung von PEMs. Um diese Fragestellung zu bearbeiten, wurden PEMs verwendet, bei denen reversibel und elektrochemisch induziert Wasser und Gegenionen in den Film eingelagert werden konnten. Dazu wurde ein Teil der Polyanionen einer PEM durch Hexacyanoferrat ausgetauscht. Bei der Oxidation dieses Komplexes entsteht ein Überschuss an positiven Ladungen im Film, der durch die Einlagerung zusätzlicher negativer Ionen des Leitsalzes ausgeglichen wird [125-126]. Zusätzlich wird dabei eine große Menge Wasser in den Film aufgenommen, sodass er anschwillt. Bei der Reduktion werden die Anionen des Leitsalzes und das Wasser wieder freigesetzt. Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit R. Zahn, T. Zambelli und J. Vörös vom Laboratory of Biosensors and Bioelectronics am Institute for Biomedical Engineering der ETH Zürich wurde das Schwellverhalten dieser PEM sowohl mittels einer elektrochemischen Mikroquarzwage als auch mikrokolorimetrisch untersucht. Die Kombination dieser beiden Methoden erlaubte die Bestimmung der Entropieänderung pro eingelagertem Wassermolekül.

Zur Präsentation der so gewonnenen Erkenntnisse in diesem Kapitel ist das Verständnis einiger Grundlagen bezüglich PEMs notwendig, die im Folgenden zu finden sind. Die Herstellung der hier verwendeten PEMs, deren Charakterisierung sowie die Grundlagen des elektrochemischen Schwellens dieser

Schichten sind im nächsten Unterkapitel zu finden. Anschließend folgt die Beschreibung der vorherigen und der im Rahmen dieser Zusammenarbeit neu gewonnenen Ergebnisse aus Untersuchungen mittels einer elektrochemischen Quarz-Mikrowaage (EC-QCM). Im Anschluss folgen die Ergebnisse und die Diskussion der mikrokalorimetrischen Messungen.

7.2 Grundlagen zu Polyelektrolyt-Multschichten

PEMs entstehen bei der abwechselnden Exposition einer Oberfläche mit einer Lösung von Polykationen bzw. Polyanionen [115, 123]. Dies kann z.B. durch einfaches Eintauchen des Substrats, durch spin-coating-Verfahren oder durch Aufsprühen geschehen. In Abbildung 7.1a ist eine solche Prozedur schematisch dargestellt. Die Triebkräfte für die PEM-Bildung sind zum einen elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ketten. Zum anderen sind PEMs auch entropisch stabilisiert: In Lösung sind die Polyelektrolyte von einer Hydratschale und von zahlreichen Gegenionen umgeben. Treffen zwei entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte – in Lösung oder an der Oberfläche – aufeinander, so kompensieren sich ihre Ladungen teilweise, so dass ein Teil der Gegenionen und des Hydratwassers freigesetzt wird (vgl. Abb. 7.1b). Dies hat eine Erhöhung der Entropie des Systems zur Folge [123].

Im einfachsten Fall nimmt der Massen- bzw. Schichtdickenzuwachs beim Aufbau der PEMs direkt proportional zur Anzahl der Abscheidungsschritte zu, man spricht dann von linearem Wachstum. In diesem Fall besteht die PEM aus separaten Schichten, und die Polyanionen und -kationen können nicht oder nur kaum in die benachbarten Schichten eindringen. Ist dies nicht der Fall und die Polyanionen und/oder -kationen diffundieren innerhalb des Films, wächst dieser exponentiell: Bei jedem Abscheidungsschritt werden so viele Polyionen in den Film aufgenommen, dass es zu einem Ladungsüberschuss kommt. Da die Polyionen durch den ganzen Film diffundieren können, kann dieser

Ladungsüberschuss auch im ganzen Film verteilt werden, was einen höheren Überschuss ermöglicht als bei linear wachsenden Filmen, wo nur die äußersten Schichten eine Rolle spielen können. Der bisher abgeschiedene Film dient also als eine Art Ladungsreservoir, und je größer dieses ist (also je dicker der Film bereits ist), desto mehr Ladungsträger können bei jedem Abscheidungsschritt aufgenommen werden. Exponentiell wachsende PEMs sind ungeordnet und enthalten mehr Wasser und Gegenionen [123].

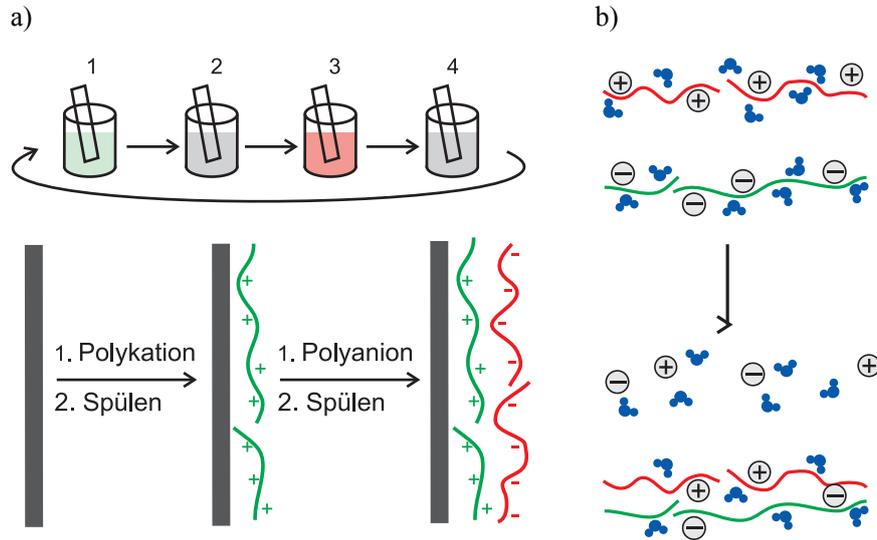


Abbildung 7.1: Nach Decher et al. [123]: a) Schematische Darstellung der Prozedur zum PEM-Aufbau: Die Substratoberfläche wird abwechselnd mit einer Polyanionen- und Polykationenlösung in Kontakt gebracht. Diese adsorbieren jeweils, sodass eine PEM entsteht. Nach jedem Adsorptionsschritt erfolgt ein Spülvorgang mit Pufferlösung.

b) Ursache der entropischen Stabilisierung von PEMs: Bei der Aggregation eines Polyanions mit einem Polykation werden Gegenionen und Wasser aus den Hydrat-schalen der beiden Ionen freigesetzt.

Nach Laugel et al. [124] hängt der Wachstumsmechanismus vor allem von der Thermodynamik der PEM-Bildung ab. Eine PEM oder allgemein ein Polyelektrolyt-Komplex ist stabil, wenn die freie Enthalpie des Bildungsprozesses $\Delta_{PEM}G$ negativ ist. Diese enthält einen enthalpischen und einen entropischen Anteil:

$$\Delta_{PEM}G = \Delta_{PEM}H - T\Delta_{PEM}S \quad \text{Gl. 7.1}$$

Der enthalpische Anteil beinhaltet die direkten Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Wechselwirkungen, die überwiegend elektrostatischer Natur sind, auch wenn Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusätzlich eine Rolle spielen können. Zusätzlich enthält dieser Anteil die Wechselwirkungen der Polyelektrolyte mit den Gegenionen und Wassermolekülen, was die Komplexität stark erhöht. Der entropische Anteil wird vor allem von der oben erwähnten Entropieerhöhung durch die Freisetzung von Gegenionen und Hydratwasser bei der PEM-Bildung bestimmt. Auch Entropieeffekte, wie der Einfluss der Polymerketten auf die Struktur des Wassers (hydrophober Effekt, vgl. Kap. 2.2) und z.B. Änderungen der Polymer-Konformationen, können eine Rolle spielen. Sind die Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Wechselwirkungen stark, besitzen die Polyelektrolyte im Film nur eine geringe Mobilität und die PEM wächst linear. Sind diese Wechselwirkungen hingegen nur schwach und der enthalpische Anteil damit klein, so findet exponentielles Wachstum statt. Laugel et al. zeigten mittels isothermer Titrationskalorimetrie, dass auch Polyelektrolyt-komplexe, deren Bildung endotherm ist, bei denen also der Entropiegewinn die einzige Triebkraft sein muss, stabil sein können [124].

Die Stärke der Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Wechselwirkungen hängt neben der Art der Polyelektrolyte noch von anderen Faktoren ab. So kann z.B. über den pH-Wert der Dissoziationsgrad der Polymere und damit ihre Ladungsdichte variiert werden, was natürlich einen erheblichen Einfluss auf die elektrostatischen Wechselwirkungen hat [123]. Weiterhin können die Ladungen auf den Polymerketten durch die Zugabe von Salzen abgeschirmt [123] und damit

die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolyten reduziert werden. So beobachteten Richert et al. bei Hyaluronsäure/Chitosan-Filmen einen Übergang vom linearen zum exponentiellen Wachstum bei zunehmender NaCl-Konzentration [127]. Ein analoger Übergang des Wachstumsmechanismus wurde von Salomäki et al. bei Polystyrensulfonat/Poly-(diallyldimethylammonium)-Filmen in Abhängigkeit von der zugegebenen Anionensorte gefunden: Chaotrope Anionen, denen spezifische Wechselwirkungen mit den positiven Aminogruppen und damit eine Verringerung der effektiven Ladung der Polykationen zugeschrieben wird, führen zu exponentiellem Wachstum, während die Filme in Gegenwart kosmotroper Anionen linear wachsen [128-129].

Solange der enthalpische Beitrag zur PEM-Stabilisierung groß ist, sollte das Filmwachstum nach Gleichung 7.1 darüber hinaus nahezu unabhängig von der Temperatur sein, was Laugel et al. experimentell bestätigten. Bei exponentiell wachsenden Filmen, bei denen der temperaturabhängige Term in Gleichung 7.1 überwiegt, wurde das Filmwachstum hingegen bei erhöhter Temperatur deutlich beschleunigt [124].

7.3 Herstellung und Charakterisierung von PEI-(PGA/PAH)₅ - Filmen

In dieser Arbeit wurden PEMs aus fünf Doppelschichten von Poly-L-Glutaminsäure (PGA, anionisch) und Polyallylamin-Hydrochlorid (PAH, kationisch) verwendet. Zusätzlich wurde als erste Lage eine Schicht Polyethylenimin (PEI, kationisch) abgeschieden, das häufig zur besseren Haftung bei der PEM-Präparation auf Goldsubstraten eingesetzt wird [125-126]. Die Strukturformeln dieser Polymere sind in Abbildung 7.2 dargestellt.

7.3.1 Herstellung der Filme

Die Filme wurden durch abwechselnde Adsorption der positiv und negativ geladenen Polymere hergestellt. Der Filmaufbau geschah im Fall der QCM-Messungen außerhalb, und im Fall der mikrokolorimetrischen Versuche direkt innerhalb der elektrochemischen Zelle, wobei die Gegen- und Referenzelektrode erst nach der Filmpräparation eingebaut wurden, um die Adsorption von Polyelektrolyten daran zu unterbinden. QCM-Experimente mit Filmen, die innerhalb und außerhalb der Messzelle aufgebaut wurden, lieferten die gleichen Ergebnisse [130]. Es wurden Lösungen mit 1 mg/ml des jeweiligen Polymers, 100 mM KCl und 10 mM HEPES-Puffer (2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure) verwendet. Als Substrat dienen Plättchen aus 50 µm dicker Goldfolie; deren Reinigung und Vorbehandlung ist in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Der Aufbau geschah bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 7,4. Bei diesem pH-Wert liegen alle drei Polyelektrolyte quasi vollständig dissoziiert vor [125-126]. Das Goldsubstrat wurde jeweils für fünf Minuten mit der entsprechenden Polyelektrolyt-Lösung in Kontakt gebracht. Nach jedem Abscheidungsschritt erfolgte jeweils ein zweiminütiger Spülvorgang mit Pufferlösung (10 mM HEPES + 100 mM KCl). Dieser Ablauf wurde zunächst mit der PEI-Lösung und anschließend abwechselnd jeweils fünf Mal mit den PAH- und PGA-Lösungen durchgeführt, sodass ein PEI(PAH/PGA)₅-Film entstand.

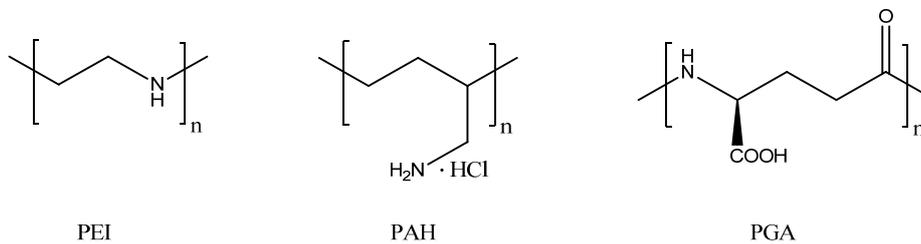


Abbildung 7.2: Strukturformeln von PGA, PAH und PEI.

PEI(PAH/PGA)₅-Filme wachsen exponentiell – die Polyelektrolyte besitzen also eine gewisse Mobilität in der Schicht. Bringt man den Film in Kontakt mit einer Kaliumhexacyanoferrat-Lösung, so kann ein Teil des Polyanions durch Hexacyanoferrat ausgetauscht werden [126, 131-132]. Dazu wurde der PEI(PAH/PGA)₅-Film für zehn Minuten mit einer Lösung aus 10 mM K₄[Fe(CN)₆], 10 mM HEPES-Puffer und 100 mM KCl (bei pH 7,4) in Kontakt gebracht und anschließend wieder für zwei Minuten mit Pufferlösung gespült. Abbildung 7.3 zeigt eine schematische Skizze der PEM und der Einlagerung des Hexacyanoferrats.

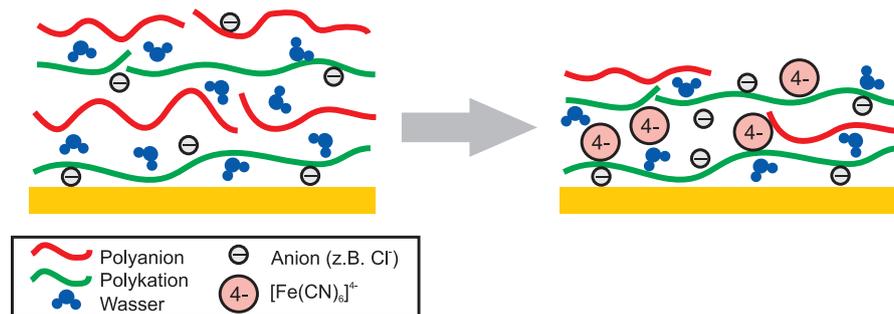


Abbildung 7.3: Modell der PEM und Austausch eines Teils der Polyanionen durch Hexacyanoferrat (nach [126]).

7.3.2 Charakterisierung

Boudou et al. charakterisierten (PAH/PGA)_n-Filme ausführlich bezüglich ihrer Zusammensetzung, unter anderem anhand von Untersuchungen mit einer Quarzkristallmikrowaage und mittels FTIR-Spektroskopie (Fouriertransformation-Infrarot-Spektroskopie) [133]. Da der Aufbau solcher Schichten direkt auf einem Goldsubstrat sich nicht wesentlich vom Aufbau auf einem PEI-beschichteten Goldsubstrat unterscheiden sollte, können diese Daten auch

hier verwendet werden. Für einen (PAH/PGA)₅-Film sind diese in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

AFM-Messungen von Zahn et al. zeigten, dass die Goldoberfläche bei PEI-(PAH/PGA)₅-Filmen nicht vollständig bedeckt ist, sondern dass dicht gepackte Inseln mit Durchmessern von 150 bis 350 nm und Höhen von 60 bis 80 nm gebildet werden. Nach der Einlagerung von Hexacyanoferrat bleibt diese Struktur weitgehend erhalten, lediglich die Höhe der Inseln verringert sich auf 45-70 nm [126]. Mittels FTIR-Spektroskopie zeigten Zahn et al. außerdem, dass knapp die Hälfte des Polyanions PGA bei der Einlagerung von Hexacyanoferrat aus dem Film heraus diffundiert. Mithilfe dieser Daten wurde Tabelle 7.1 für die Filme mit eingelagertem Hexacyanoferrat erweitert.

Tabelle 7.1: Dicke und Zusammensetzung von PAH/PGA-Filmen vor und nach der Einlagerung von Hexacyanoferrat. Die angegebenen Polyelektrolyt-Konzentrationen beziehen sich auf die Zahl der Monomereinheiten.

	Dicke [nm]	Konzentration (PAH) [mmol/cm ³]	Konzentration (PGA) [mmol/cm ³]	Wassergehalt [gew-%]
PEI(PAH/PGA) ₅	120 ^a bzw. 60-80 ^b	6,5 ^c	2,3 ^c	37
PEI(PAH/PGA) ₅ + Fe(CN) ₆ ⁴⁻	45-70 ^b	ca. 8 ^b	ca. 1,5 ^b	

^a für (PAH/PGA)₅-Filme, aus QCM-Daten berechnet [133]

^b für PEI(PAH/PGA)₅-Filme, mithilfe von AFM bestimmt [126].

^c Die Veröffentlichung von Boudou et al. [133] enthält leider einen Rechenfehler: Die Achsenbeschriftung in Abbildung 5 ist fälschlicherweise in „ $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ “ angegeben; richtig wären „ $10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3$ “. Der Fehler wurde hier korrigiert.

Vergleicht man die Polyanionen- und Polykationenkonzentrationen im Film (bezogen auf die Monomereinheiten), so stellt man fest, dass ein signifikanter Überschuss an Polykationen besteht. Dieser positive Ladungsüberschuss führt

zu einer Potentialdifferenz zwischen Film und Elektrolyt, einem sogenannten Donnan-Potential [123, 126, 134]. Das effektive Potential, das an den Redoxzentren wirkt, weicht dann vom außen angelegten Potential ab, was sich im Zyklovoltammogramm durch eine Verschiebung der Redox-Peaks bemerkbar macht. Abbildung 7.4 zeigt ein solches Zyklovoltammogramm von in der PEM gebundenem Hexacyanoferrat (blau). Zum Vergleich ist außerdem ein Zyklovoltammogramm von Hexacyanoferrat in Lösung eingetragen (rot).

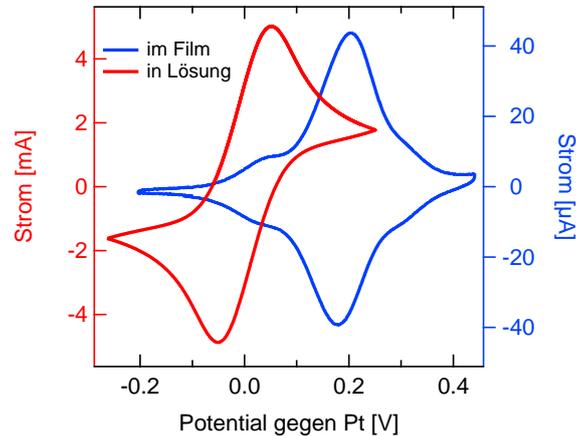


Abbildung 7.4: Rot: Zyklovoltammogramm einer Hexacyanoferratlösung (Elektrolyt: 100 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ + 100 mM $K_3[Fe(CN)_6]$); blau: Zyklovoltammogramm eines PEI-(PGA/PAH)₅-Films mit eingelagertem Hexacyanoferrat (Elektrolyt: 10mM HEPES-Puffer + 100 mM KCl; Substrat: Goldfolie). In beiden Fällen diente eine Goldfolie als Arbeitselektrode, und die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 50 mV/s.

Wie erwartet sind die Reduktionspotentiale verglichen mit dem freien Hexacyanoferrat zu einem positiveren Potential hin verschoben. Weiterhin fällt auf, dass der Redoxprozess im Film reversibel abläuft: Oxidations- und Reduktionsmaximum sind nur ca. 25 mV zueinander verschoben. Allerdings erkennt man auch an beiden Seiten der Hauptpeaks kleine Schultern, deren

Ursprung nicht bekannt ist. Möglicherweise handelt es sich hierbei um unterschiedliche Positionen bzw. Umgebungen des Hexacyanoferrats im Film: PEMs sind in der Regel nicht homogen aufgebaut; so reichern sich bei manchen Filmen die zugegebenen Salzionen in der unmittelbaren Nähe der Goldelektrode an oder ab [123]. Generell können PEMs mithilfe eines dreischichtigen Modells beschrieben werden [123]: Die Beschaffenheit der untersten Schicht hängt stark vom verwendeten Substrat ab, die der obersten Schicht stark vom Elektrolyten. Der Teil des Films, der sich zwischen diesen beiden Schichten befindet, ist hingegen weitgehend unabhängig von Substrat und Elektrolyt. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass das effektive Potential, das in diesen verschiedenen Bereichen der PEM auf das Hexacyanoferrat wirkt, sich erheblich unterscheidet.

Unter der Annahme, dass alle Hexacyanoferrationen im Film oxidiert werden, lässt sich durch Integration des Stroms im Zyklovoltammogramm die Menge an enthaltenem Hexacyanoferrat bestimmen. Diese lag in allen Experimenten in der Größenordnung von 10^{-8} mol/cm² bzw. 10^{15} Teilchen/cm². Mit einer angenommenen Dicke des Films von 57,5 nm (vgl. Tabelle 7.1) folgt daraus eine Konzentration von über 0,5 mmol/cm³, sodass auf 100 Polykationen-Monomereinheiten im Film knapp zwanzig Polyanionen-Monomereinheiten und knapp zehn Hexacyanoferrat-Ionen kommen.

Mit ca. 2,5 Wassermolekülen pro Polyelektrolyt-Monomereinheit im reinen (PAH/PGE)₅-Film befindet sich außerdem eine erhebliche Menge Wasser in der PEM. Man kann davon ausgehen, dass dies auch nach Einlagerung des Hexacyanoferrats noch der Fall ist, allerdings stehen hierzu keine quantitativen Daten zur Verfügung.

7.4 EC-QCM-D-Experimente

7.4.1 Grundlagen zu den EC-QCM-D-Experimenten

Bei den elektrochemischen Experimenten mit Quarz-Mikrowaagen (EC-QCM) verwendet man ein mit Gold beschichtetes Schwingquarzplättchen als Arbeitselektrode. Mithilfe einer Wechsel-Spannungsquelle wird der Quarz zum Schwingen angeregt; man macht sich dabei den inversen piezoelektrischen Effekt zunutze. Wird nun z.B. eine PEM auf dieser Elektrode aufgebracht, so macht sich der Massenzuwachs anhand einer Verschiebung der Resonanzfrequenz bemerkbar. Bei sogenannten „starrten Filmen“ ist diese Frequenzverschiebung Δf gemäß der Sauerbrey-Formel direkt proportional zum Massenzuwachs Δm [135]:

$$\Delta m = \frac{C}{n} \cdot \Delta f \qquad \text{Gl. 7.2}$$

C ist dabei die Sensitivität des Kristalls und n die Nummer des analysierten Obertons. Die Starre eines Films wird danach beurteilt, in welchem Maße er die Quarzschwingungen dämpft: Starre Filme dämpfen sie stark und elastische Filme nur schwach. Zur Messung der Dämpfung (oder auch „Dissipation“) wird der Schwingquarz immer wieder kurzzeitig von der Spannungsquelle, die die Schwingung anregt, entkoppelt. Während dieser Zeiträume kann das zeitliche Abklingen der Schwingungsamplitude des Quarzes gemessen werden [136]. Die hier verwendeten PEMs können als starre Filme behandelt werden [126, 137], sodass die Frequenzänderungen mittels der Sauerbrey-Formel direkt in einen Massenzuwachs umgerechnet werden konnten.

Die EC-QCM-D-Experimente wurden von R. Zahn im Laboratory of Biosensors and Bioelectronics an der ETH Zürich an einem QE 401-Instrument (Q-sense AB, Gothenburg, Schweden) durchgeführt. Die PEMs wurden außerhalb der elektrochemischen Zelle durch abwechselndes Besprühen mit den entsprechenden Polyelektrolytlösungen aufgebaut und anschließend in die

Flusszelle eingebaut. Anschließend wurde die Flusszelle mit der zu untersuchenden Pufferlösung gefüllt und mehrere Zyklovoltammogramme (Analog zu Abbildung 7.4) aufgenommen. Parallel dazu wurden auch die Frequenzänderung und die Dissipation gemessen. Zum Austausch der Pufferlösung wurde die Flusszelle einmal mit der neuen Lösung durchspült, anschließend wurde fünf Minuten gewartet, um einen guten Ionenaustausch zwischen PEM-Film und Lösung zu gewährleisten und anschließend noch einmal gespült.

7.4.2 Elektrochemisches Schwellen

Werden die $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen im Film elektrochemisch zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen oxidiert, wie es im Zyklovoltammogramm in Abbildung 7.4 zu sehen ist, führt dies zu einem positiven Ladungsüberschuss im Film. Dieser könnte entweder durch die Freisetzung von Kationen aus dem Film oder durch die Aufnahme von Anionen aus der Lösung kompensiert werden. In einer ausführlichen Studie zum Schwellverhalten dieser Filme zeigten Zahn et al. mittels EC-QCM-D, dass letzteres der Fall sein muss: Während der gemessene Massenzuwachs beim Schwellen stark von der Anionensorte in der umgebenden Lösung abhing, zeigte sich kein Einfluss der Kationensorte. Selbst beim Vergleich zweier Kationen, deren Masse sich um einen Faktor sechs unterschieden, blieb der Massenzuwachs beim Schwellen konstant [126]. Die Ursache hierfür liegt in dem positiven Ladungsüberschuss im Film (vgl. Tab. 7.1), der zu einem sogenannten Donnan- oder Membranpotential führt. Es muss zur Ladungskompensation demnach pro oxidiertem Hexacyanoferrat-Ion ein Anion aus der Lösung in die Schicht gelangen. Zusätzlich nimmt der Film bei diesem Prozess Wasser auf. In Abbildung 7.5 ist der Schwellprozess schematisch dargestellt [126].

In der erwähnten Studie von Zahn et al. wurde die Abhängigkeit des Schwellverhaltens von folgenden Faktoren untersucht:

- (i) Ionenkonzentration der umgebenden Lösung (beispielhaft für KCl)
- (ii) Anionensorte der umgebenden Lösung
- (iii) Kationensorte der umgebenden Lösung
- (iv) pH-Wert der umgebenden Lösung

Wie bereits erwähnt wurde keinerlei Abhängigkeit des Schwellverhaltens von der Kationensorte (iii) beobachtet, sodass dieser Faktor hier nicht weiter betrachtet wird. Im Folgenden soll auch nicht im Detail auf den Einfluss des pH-Wertes (iv) eingegangen werden, da dieser nicht im Mittelpunkt der mikrokalorimetrischen Untersuchung stand. Unterschiede im Schwellverhalten werden in diesem Fall durch die Verschiebung der Dissoziationsgrade der Polyelektrolyte verursacht. Um Einflüsse des pH-Wertes auszuschließen, wurden alle Messungen bei pH = 7,4 durchgeführt.

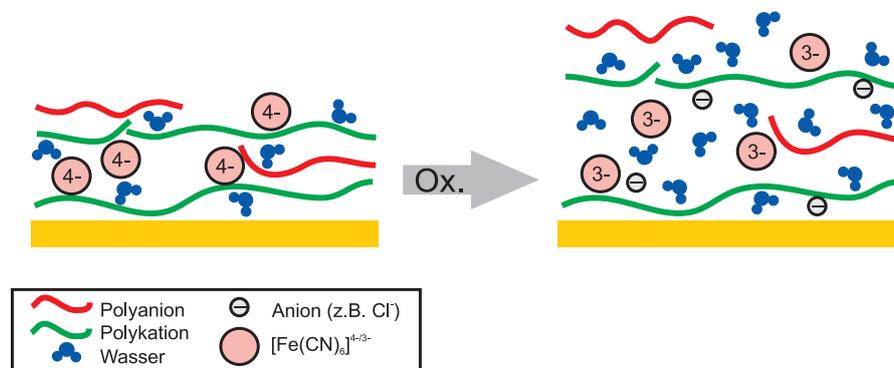


Abbildung 7.5: Modell des elektrochemisch induzierten Schwellens der PEM (nach [126]).

Im Rahmen dieser Zusammenarbeit mit dem Laboratory of Biosensors and Bioelectronics der ETH Zürich, wurden die Messungen von R. Zahn erweitert, indem von vier verschiedenen Anionen jeweils eine Konzentrationsreihe untersucht wurde, um das Schwellverhalten konzentrations-abhängig zu

erfassen. Dies ermöglichte einen tieferen Einblick in die Mechanismen und Abläufe beim Schwellen des Films.

Die Abhängigkeit des Schwellverhaltens von der Ionenkonzentration und der Anionensorte wird in den folgenden beiden Unterkapiteln beschrieben und erklärt.

7.4.2.1 Abhängigkeit des Schwellverhaltens von der Ionenkonzentration

Eine höhere Salzkonzentration in der umgebenden Lösung führt zu einer höheren Ionenkonzentration innerhalb der PEM, und damit schon allein durch die Aufnahme von zusätzlichen Ionen bereits zu einem Massenzuwachs und einem Schwellen des Films [125-126]. Dieses Phänomen soll hier als „statisches Schwellen“ bezeichnet werden. Zahn et al. beobachteten bei einer höheren Ionenkonzentration auch einen erhöhten Massenzuwachs des Films bei der Oxidation des Hexacyanoferrats [125-126], also beim elektrochemischen Schwellen. In diesem Fall ist die Zahl der aufgenommenen Anionen jedoch unabhängig von der Ionenkonzentration und konstant, da sie sich aus der Zahl der oxidierten Hexacyanoferrat-Ionen ergibt, sodass nur zusätzlich aufgenommenes Wasser das erhöhte Schwellen verursachen kann [126].

Beispielhaft wird in Abbildung 7.6 die prozentuale Resonanzfrequenzänderung des Schwingquarzes beim elektrochemischen Schwellen bei unterschiedlichen KCl-Konzentrationen dargestellt [126]. Eine Erhöhung der Salzkonzentration bewirkt eine stärkere Resonanzfrequenzänderung und damit eine verstärkte Wasseraufnahme. Die anderen Anionen zeigten ein analoges Verhalten, lediglich bei hohen Bromid- und Perchloratkonzentrationen nahm die Resonanzfrequenzänderung wieder ab (in Abb. 7.6 nicht gezeigt).

Die Ursache für die Erhöhung der Wasseraufnahme der PEM, die häufig auch mit dem Begriff der „erhöhten Hydrophilie“ beschrieben wird, liegt in der

Schwächung der Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen bei hohen Salzkonzentrationen: Durch die erhöhte Ionenkonzentration im Film werden die Ladungen der Polyelektrolyte besser abgeschirmt, sodass die elektrostatischen Anziehungskräfte abnehmen [123]. Die Aufnahme zusätzlicher Anionen bei der Oxidation führt zu einer Erhöhung des osmotischen Drucks im Innern der PEM. Diesem kann das geschwächte Polymer-Netzwerk nun wesentlich schlechter entgegenwirken, weshalb deutlich mehr Wasser in den Film gelangen kann.

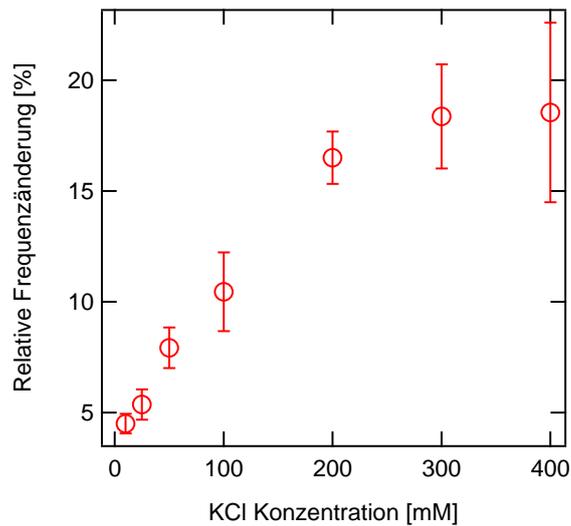


Abbildung 7.6: Resonanzfrequenzänderung des Schwingquarzes beim elektrochemischen Schwellen der PEM bei unterschiedlichen KCl-Konzentrationen (Daten aus [126]).

7.4.2.2 Abhängigkeit des Schwellverhaltens von der Anionensorte

Zahn et al. beobachteten eine Abhängigkeit des Schwellverhaltens von der Anionensorte, die in der umgebenden Lösung und damit im Film vorlag [125-

126]. Damit einher ging eine erhöhte Wasseraufnahme des Films in Gegenwart von kosmotropen Anionen, die eine größere Hydratschale besitzen, und entsprechend eine verringerte bei chaotropen Anionen, die weniger Hydratwasser binden. Das erhöhte Schwellverhalten wurde zunächst dieser zusätzlichen Menge an Hydratwasser zugeschrieben. Im Rahmen dieser Zusammenarbeit erweiterte R. Zahn diese Studien wie bereits erwähnt durch zusätzliche Konzentrationsreihen. Ferner wurden die Daten mithilfe der Sauerbrey-Formel (Gl. 7.2) bezüglich der Zahl der aufgenommenen Wassermoleküle pro oxidiertem Hexacyanoferrat-Ion und damit pro aufgenommenem Anion quantifiziert. Abbildung 7.7 zeigt die Zahl der aufgenommenen Wassermoleküle bei der Oxidation bezogen auf die Zahl der oxidierten Hexacyanoferrat-Ionen beim elektrochemischen Schwellen in Gegenwart verschiedener Salze. Es zeigt sich, dass ein aufgenommenes Anion von bis zu fünfzig Wassermolekülen begleitet wird. Da die Hydratschale nur einige wenige Wassermoleküle umfasst, muss das erhöhte Schwellen also andere Ursachen haben [130].

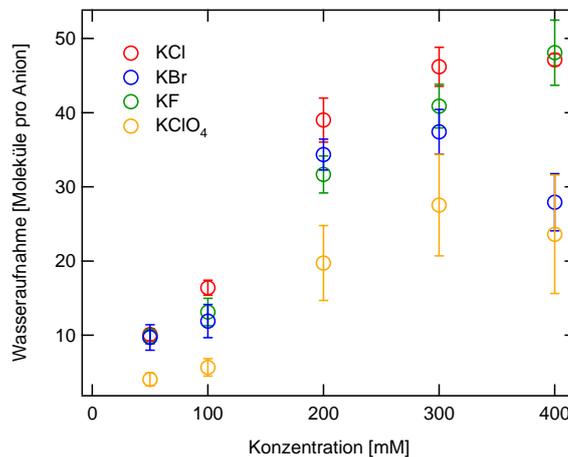


Abbildung 7.7: Wasseraufnahme des Films beim elektrochemischen Schwellen bezogen auf die Zahl oxidierten Hexacyanoferrationen [130].

Einen Erklärungsansatz für die Abhängigkeit des Schwellverhaltens von der Anionensorte liefern sicherlich die unterschiedlichen Fähigkeiten der jeweiligen Anionen zur Abschirmung der Ladungen der Polykationen. Spezifische Wechselwirkungen zwischen den Aminogruppen des PAH und den verschiedenen Anionen sorgen hierbei dafür, dass das Abschirmvermögen sehr komplex werden kann. So ist zum Beispiel bekannt, dass Perchlorat mit PAH stabile Ionenpaare bildet [138-139], wodurch die Ladungen am Polykation teilweise kompensiert werden. Dies äußert sich auch darin, dass das Schwellen bei hohen Perchloratkonzentrationen wieder nachlässt: In diesem Fall ist die effektive Gesamtladung der Polymere und damit die elektrostatische Anziehung so klein, dass die PEM nicht mehr stabil ist und zu zerfallen beginnt. Das Nachlassen des elektrochemischen Schwellens in Gegenwart hoher Bromidkonzentrationen deutet darauf hin, dass auch Bromid stabile Ionenpaare mit PAH bilden kann. Wie Perchlorat ist auch Bromid ein chaotropes Ion [23], sodass eine starke Wechselwirkung mit den – ebenfalls als chaotrop eingestuften – Aminogruppen des PAH plausibel ist.

Bei Betrachtung von Abbildung 7.7 fällt dennoch auf, dass sich das Schwellverhalten entgegen der Erwartung ändert: In Gegenwart von Perchlorat, von dem wegen der Ionenpaar-Bildung die effektivste Abschirmung der Polykationen-Ladungen erwartet wurde, schwillt der Film weniger stark, als es bei Fluorid oder Chlorid der Fall ist. Berücksichtigt man jedoch, dass durch die Variation der Anionensorte hauptsächlich die Abschirmung der Polykationen beeinflusst wird, während die Abschirmung der Polyanionen in etwa gleich bleibt, so kommt man zu folgendem Erklärungsansatz: Die Variation der Anionensorte beeinflusst die Polykation-Polykation-Abstoßung und die Polyanion-Polykation-Anziehung; die Polyanion-Polyanion-Abstoßung bleibt hingegen weitgehend unverändert. Dass die PEM in Anwesenheit von „gut abschirmenden“ Anionen stärker schwillt als in Anwesenheit von „schlecht abschirmenden“, würde dann im Umkehrschluss bedeuten, dass die Polykation-Polykation-Abstoßung im Vergleich mit den anderen beiden Wechsel-

wirkungen gering ist: In diesem Fall würde sich die Variation der Anionen vor allem auf die Polyanion-Polykation-Anziehung auswirken. Eine bessere Abschirmung wäre dann gleichbedeutend mit einer Schwächung dieser Anziehung und damit einer Schwächung der PEM.

Eine endgültige Aufklärung dieser Zusammenhänge war jedoch aufgrund der Komplexität solcher Systeme im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

7.5 Mikrokolorimetrische Untersuchung

7.5.1 Experimentelle Herangehensweise und Vorversuche

Der Aufbau der PEM's fand wie in Kapitel 7.3.1 beschrieben direkt in der elektrochemischen Zelle statt. Zuvor wurde das Elektroden-Sensor-Ensemble kalibriert (vgl. Kap. 3.3). Nach dem Filmaufbau und der Einlagerung des Hexacyanoferrats wurde zuerst ein Zyklovoltammogramm in 100 mM KCl-Lösung (in 10 mM HEPES-Puffer) aufgenommen (vgl. Abb. 7.4), um die Qualität des Films zu überprüfen. Anschließend wurde der Film für zehn Minuten mit der entsprechenden Lösung in Kontakt gebracht. Bevor schließlich das Startpotential für die mikrokolorimetrischen Pulsexperimente eingestellt wurde, wurde der Film noch einmal mit der entsprechenden Elektrolytlösung gespült.

Als Startpotential wurde das Gleichgewichtspotential des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -Redoxpaares gewählt, das zuvor zykovoltametrisch bestimmt wurde. Dann wurde eine Serie von potentiostatischen Pulsexperimenten mit Amplituden von typischerweise ± 50 bis ± 300 mV durchgeführt. Während eines solchen Pulsexperiments flossen maximale Ladungen in der Größenordnung von $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, was maximal 20 % des im Film vorhandenen Hexacyanoferrats entspricht. Es kann also von einer näherungsweise konstanten Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies im Film ausgegangen werden.

Um zu überprüfen, welche der Faktoren, die das Schwellverhalten der PEMs beeinflussen (vgl. Kap 7.4.2), auch einen Einfluss auf die Entropieänderung des Prozesses besitzen, wurden zunächst einige Tests durchgeführt. Dazu wurden an einem aufgebauten Film jeweils zahlreiche Experimente mit unterschiedlichen Lösungen durchgeführt. Es konnte dabei jedoch nicht immer gewährleistet werden, dass z.B. alle Anionen einer Sorte wieder aus dem Film entfernt werden konnten. Dies trifft besonders für Perchlorat zu, das stabile Ionenpaare mit PAH bildet (vgl. Kap. 7.4.2.2). Weiterhin sind die PEMs nur bei moderaten Salzkonzentrationen und pH-Werten stabil, sodass sich die Filme bei manchen Experimenten auflösen begannen. Der Zustand der Filme war daher nicht bei allen Experimenten vergleichbar, was quantitative Aussagen erschwert. Dennoch war ihre Aussagekraft genügend groß, um zu erkennen, ob eine Variation beispielsweise der Ionensorte oder -konzentration den Wärmeeintrag generell beeinflusste.

Wie zu erwarten hatte die Kationensorte in der umgebenden Lösung auch auf die Entropieänderung des Prozesses keinen Einfluss. Bei der Variation des pH-Wertes traten ebenfalls keine bedeutenden Unterschiede im Wärmeeintrag auf. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die dadurch herbeigeführten Änderungen der Dissoziationsgrade der Polyelektrolyte unter Umständen komplexe Prozesse nach sich ziehen [126], und daher diverse entropische Effekte mit unterschiedlichen Vorzeichen auftreten. Daher wurden in diesem Bereich keine weiteren kalorimetrischen Messungen durchgeführt.

Bei Veränderungen der Anionenkonzentration oder -sorte wurden hingegen deutlich unterschiedliche Wärmeeinträge gemessen, weshalb diese anhand einzelner Experimente genauer untersucht wurden:

(i) Zum einen wurden Experimente an je einer PEM in Gegenwart verschiedener Konzentrationen ein und desselben Salzes (jeweils 100 bis 400 mM KCl, KF, KBr oder NaClO₄) durchgeführt. Dazu wurde die zu messende Lösung jeweils für zehn Minuten in Kontakt mit der PEM gebracht und

anschließend der Elektrolyt nochmals ausgetauscht. Diese Experimente werden im weiteren Verlauf als „Serienmessungen“ bezeichnet.

(ii) Um auszuschließen, dass die gemessenen Unterschiede in den Wärmeinträgen lediglich durch die Alterung des Films zustande kamen, wurden zum anderen Experimente durchgeführt, bei denen eine frisch präparierte PEM für Experimente mit nur einer Anionensorte und -konzentration (also z.B. nur 100 mM KCl) verwendet wurde. Es wurde also die Oxidation in dieser PEM nur in einer einzigen Lösung untersucht. Dabei wurde jeweils eine Serie von Pulsexperimenten direkt nach der Filmpräparation, nach 30 Minuten und nach 60 Minuten durchgeführt. Im Folgenden werden diese Experimente als „Einzelmessungen“ bezeichnet.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Experimente dargestellt und diskutiert.

7.5.2 Ergebnisse und Diskussion

7.5.2.1 Vergleich von Serien- und Einzelmessungen: Einfluss der PEM-Alterung

In Abbildung 7.8 sind die Temperatur-, Strom- und Spannungstransienten zweier typischer Pulsexperimente abgebildet. Das Temperatursignal weist keinen Sprung zu Beginn oder am Ende des Pulses auf, wie es z.B. bei den Messungen der Dodecylsulfat-Adsorption auf einfachen, 50 μm dicken Goldfolien der Fall war (vgl. Kap. 3.2.1 und 6.3.1). Die Dicke oder Morphologie des Films scheint also den Effekt der Elektrostriktion zu minimieren. Abgesehen von der geringeren Empfindlichkeit lieferten die Experimente auf mit Gold bedampften Saphirplättchen die gleichen Ergebnisse.

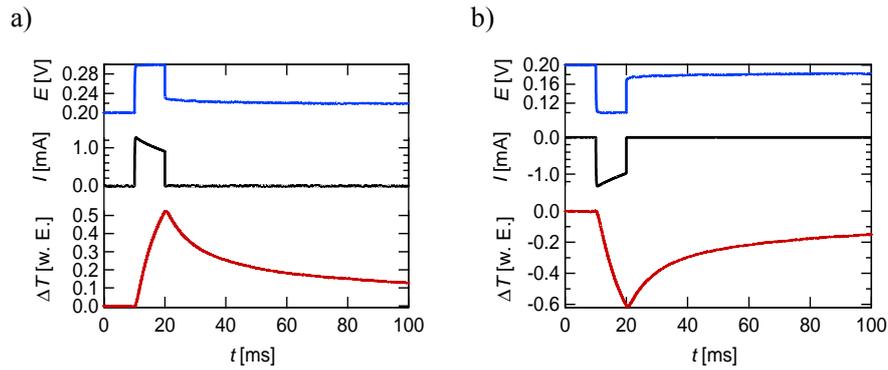


Abbildung 7.8: Ergebnisse zweier typischer Potentialpulsexperimente an einer PEM: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperatur-Transienten eines positiven (a) bzw. negativen Potentialpulses (b). Das Startpotential lag in beiden Fällen bei +200 mV. Als Substrat diente eine 50 μm dicke Goldfolie und Elektrolyt war eine 10 mM HEPES-Lösung mit 100 mM KCl.

In Abbildung 7.9a sind die Zyklovoltammogramme einer typischen Serienmessung abgebildet. Begonnen wurde bei einer Konzentration von 75 mM KCl und anschließend wurden, wie in Punkt (i) in Kapitel 7.5.1 beschrieben, nacheinander Lösungen mit ansteigender KCl-Konzentration zykvoltammetrisch und mikrokalorimetrisch untersucht. Die Höhe des mittleren Peaks in den Zyklovoltammogrammen in Abbildung 7.9a nimmt mit zunehmender Zahl der durchgeführten Experimente ab; es wird also bei jedem Spülvorgang mit einem neuen Elektrolyten Hexacyanoferrat ausgewaschen. Die beiden Peaks bei positiveren und negativeren Potentialen bleiben hingegen in etwa konstant. Da die verschiedenen Peaks unterschiedlichen Positionen bzw. Umgebungen im Film zuzuordnen sind, deutet dies darauf hin, dass der größte Teil des Hexacyanoferrats direkt nach dem Filmaufbau verhältnismäßig schwach in der PEM gebunden ist und sich daher leichter auswaschen lässt.

Die Ergebnisse der zugehörigen Pulsexperimente sind in Abbildung 7.9b gezeigt. Aufgetragen ist der ladungsnormierte Wärmeeintrag bei jedem Puls

gegen seine Potentialpulsamplitude. Die normierten Wärmeeinträge nehmen mit zunehmender Konzentration betragsmäßig ab. Bei den ersten Experimenten, also bei Konzentrationen von 75 mM bis 150 mM, hängen die normierten Wärmeeinträge außerdem, wie nach Gleichung 2.8 erwartet, linear mit dem Überpotential, also mit der angelegten Spannung zusammen. Hier erhält man durch Extrapolation auf ein Überpotential von null den reversiblen Wärmeeintrag. Bei hohen Konzentrationen weichen die Punkte hingegen etwas vom linearen Verlauf ab. Betrachtet man die zugehörigen Zyklovoltammogramme, stellt man fest, dass bei diesen höheren Konzentrationen die mittleren Redoxpeaks schon bedeutend kleiner sind als zu Beginn der Messung. Dadurch spielen die Redoxprozesse der beiden Nebenpeaks eine zunehmend größere Rolle. Während einer Pulsserie mit zunehmender Potentialamplitude wird so eine Überlagerung beider Prozesse gemessen, sodass die Abhängigkeit von der angelegten Potentialpulsamplitude wesentlich komplexer ist.

Um den Effekt der Alterung des Films und des Auswaschens der elektroaktiven Spezies zu untersuchen, wurden zusätzlich Einzelmessungen gemäß Punkt (ii) in Kapitel 7.5.1 durchgeführt: Pulsexperimente, bei denen für jede untersuchte KCl-Konzentration jeweils eine frisch präparierte PEM zum Einsatz kam. In diesem Fall waren die Zyklovoltammogramme für alle Konzentrationen vergleichbar und die ladungsnormierten Wärmeeinträge hingen stets linear mit der angelegten Potentialpulsamplitude zusammen (nicht gezeigt). Abbildung 7.10 zeigt die mittels Kalibrierung und Extrapolation auf ein Überpotential von null erhaltenen reversiblen Wärmeeinträge der jeweiligen Experimente direkt nach dem Filmaufbau (rote Kreise), nach 30 Minuten (grüne Kreise) sowie nach einer Stunde (blaue Kreise). Zum Vergleich wurden außerdem die Werte der in Abbildung 7.9 gezeigten Serienmessung eingefügt (schwarze Kreise).

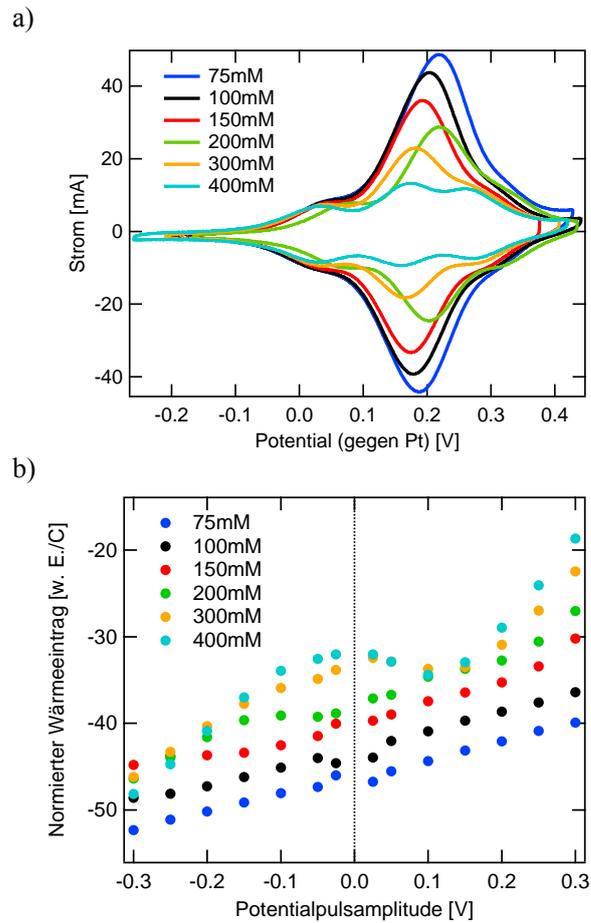


Abbildung 7.9: Ergebnisse eines typischen Serienexperiments bei steigender KCl-Konzentration. Als Substrat wurde eine 50 μm dicke Goldfolie verwendet. a) Zyklovoltammogramme mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Liste der verschiedenen Konzentrationen im Graph spiegelt die chronologische Reihenfolge der Experimente wider. b) Ladungsnormierte Pulswärme aufgetragen gegen die angelegte Potentialpulsamplitude. Bei mikrokalorimetrischen Puls-experimenten der entsprechenden Lösungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in diesem Diagramm keine Fehlerbalken eingetragen.

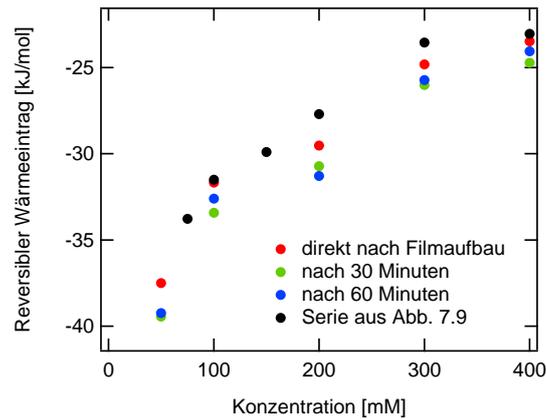


Abbildung 7.10: Reversibler Wärmeeintrag ermittelt aus Einzelmessungen (rot, grün und blau; vgl. Text) bei verschiedenen KCl-Konzentrationen und aus der Serienmessung in Abbildung 7.9. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in diesem Diagramm keine Fehlerbalken eingetragen.

Die Werte der Einzelmessungen zu verschiedenen Zeitpunkten liegen alle recht dicht beieinander. Die leichten Abweichungen zeigen keine eindeutige Tendenz, sondern spiegeln vielmehr den Bereich des Messfehlers wider. Die Alterung der Schicht hat also – zumindest im Zeitrahmen von einer Stunde – keinen Einfluss auf die Messwerte. Auch die Ergebnisse des Serienexperiments passen gut in das Gesamtbild, wobei die Werte für hohe Konzentrationen größere Fehler aufweisen und daher etwas relativiert werden müssen. Anhand weiterer Serienmessungen (nicht abgebildet) konnte aber gezeigt werden, dass an einer PEM generell drei bis vier verschiedene Konzentrationen untersucht werden konnten, bevor signifikante Abweichungen von den Einzelmessungen auftraten: Solange der mittlere Peak wesentlich größer als die beiden weiteren Peaks war, waren kalorimetrische Messungen sinnvoll. War dieses Kriterium nicht mehr erfüllt, wurde die Interpretation der kalorimetrischen Daten schwierig bis zweifelhaft.

Da Einzelmessungen erheblich zeitaufwendiger sind und die Serienmessungen vergleichbare Ergebnisse lieferten, wurden für die im folgenden Kapitel beschriebenen Konzentrationsreihen der anderen Salze Serienmessungen durchgeführt. Dabei wurden jeweils mehr unterschiedliche Konzentrationen an einer PEM untersucht. Vor jeder kalorimetrischen Messung wurde das Zyklovoltammogramm hinsichtlich des obigen Kriteriums bewertet und das Experiment entsprechend fortgeführt oder abgebrochen.

7.5.2.2 Abhängigkeit der Entropieänderung von Anionensorte und -konzentration

Gemäß der oben beschriebenen Methode wurden neben den Messungen mit KCl-Lösungen auch Serienmessungen mit KF-, KBr- und KClO₄-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen durchgeführt. Division der reversiblen Wärmeeinträge durch die Temperatur (298 K) und Vorzeichenumkehr lieferte die Entropieänderung des Prozesses bezogen auf die Oxidation (vgl. Gl. 2.4).

In Abbildung 7.11 ist die Entropieänderung bei der Oxidation des Hexacyanoferrats in der PEM in Gegenwart der jeweiligen Salze gegen die Salzkonzentration aufgetragen. Für die Reduktion kehren sich die Vorzeichen entsprechend um. Die Entropieänderung bezieht sich jeweils auf ein Mol geflossener Elektronen, also einem Mol oxidiertem Hexacyanoferrat bzw. einem Mol aufgenommenen Anionen. Jeder Punkt entspricht dem mit den Fehlern der einzelnen Messwerte gewichteten Mittelwert aus mehreren Messungen. Im Fall von KCl waren dies jeweils ca. fünf bis zwanzig, und bei den anderen Salzen zwei bis fünf. Die Fehlerbalken enthalten die Standardabweichungen dieser Messungen sowie die Fehler aus den Extrapolationen der normalisierten Wärmeeinträge. Zum Vergleich ist die Entropieänderung bei der Oxidation von freiem Hexacyanoferrat in Lösung [11] ebenfalls eingezeichnet.

Die Entropieänderungen in Gegenwart der verschiedenen Lösungen variieren in einem Bereich von 60-120 J/molK, wobei die absoluten Werte bei den einzelnen Konzentrationen von Fluorid, Chlorid und Bromid ähnlich sind und dem gleichen Trend folgen: Je größer die Salzkonzentration, desto geringer ist die beobachtete Entropieänderung. In Gegenwart von geringen Perchloratkonzentrationen ist die Entropieänderung hingegen deutlich geringer als bei den anderen Ionen. Zusätzlich wird in diesem Fall die Entropieänderung mit zunehmender Konzentration zunächst größer (vgl. Fußnote⁴).

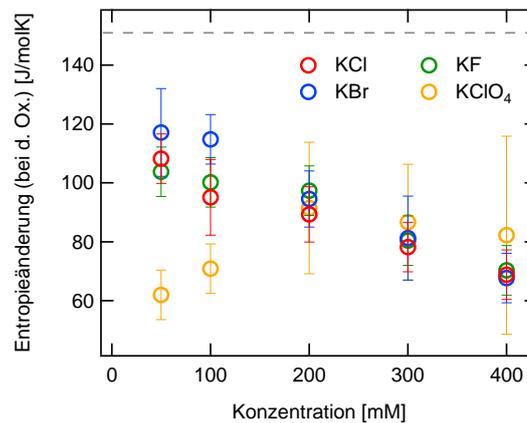


Abbildung 7.11: Entropieänderung bei der Oxidation von Hexacyanoferrat im Film in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration für verschiedene Ionen.

Bei hohen Perchloratkonzentrationen war es zunehmend schwieriger, zuverlässige Messungen durchzuführen, da die PEM unter diesen Bedingungen vergleichsweise instabil wurde und ihre Zersetzung zu schnell fortschritt. Daher sind die Fehler dieser Werte auch deutlich größer als bei den anderen

⁴ Dass sich die Fehlerbalken in Abbildung 7.11 überlappen, liegt vor allem an den Fehlern der Absolutwerte. Die relativen Fehler der einzelnen Werte einer Messreihe zueinander sind wesentlich geringer, sodass der beschriebene Trend nachweisbar ist.

Ionen, sodass keine Aussage über einen etwaigen Trend der Entropieänderung in diesem Bereich getroffen werden kann. Die geringen Entropieänderungen bei kleinen Perchloratkonzentrationen können durch die starke Wechselwirkung zwischen Perchlorat und PAH erklärt werden: Die Bildung von stabilen Ionenpaaren führt zu einem Entropieverlust des Systems, die der Entropieerhöhung durch die Oxidation des Hexacyanoferrats entgegenwirkt.

Um den Trend bei den anderen Ionen zu interpretieren, müssen zunächst die einzelnen entropischen Effekte, aus denen sich die Gesamtentropieänderung zusammensetzt, identifiziert werden. Diese sind:

- (i) Die Oxidation des Hexacyanoferrats
- (ii) Elastische Polymerdeformationen während des Schwellvorgangs
- (iii) Die Aufnahme von Gegenionen in die PEM
- (iv) Die Aufnahme von Wasser in die PEM

Für die Oxidation des Komplexes in einer äquimolaren 0,1 M Lösung der oxidierten und reduzierten Form beträgt die Entropieänderung 151 J/molK [11]. Die Ursache hierfür liegt vor allem in der Veränderung der Hydratschale beim Übergang vom vierfach- zum dreifachnegativ geladenen Komplex. Da sich beispielsweise der Diffusionskoeffizient von Hexacyanoferrat in Lösung kaum von dem in der PEM unterscheidet [140], erscheint die Annahme, dass sich auch die Hydratschalen in beiden Fällen kaum unterscheiden, plausibel. Die Ausprägung der Hydratschale des Hexacyanoferrats sollte auch nur eine geringe Abhängigkeit von der Ionensorte oder -konzentration aufweisen. Somit sollte die Entropieänderung durch die Oxidation des Hexacyanoferrats (i) für alle Experimente näherungsweise konstant sein und auch den größten Beitrag zur Gesamtentropie liefern. Der zweite Entropiebeitrag durch die Polymerdeformationen (ii) kann mithilfe der „Wall theory of rubber elasticity“ abgeschätzt werden. Unter Verwendung der Daten von Boudou [133] aus Tabelle 7.1 erhält man Werte in der Größenordnung von 10^{-2} J/molK [130, 141],

sodass dieser Beitrag vernachlässigt werden kann. Der dritte Beitrag, die Aufnahme von Anionen in den Film (iii), kann nicht einfach abgeschätzt werden. Solange es jedoch nicht zur Ionenpaarbildung kommt, sollte er gering sein, da auch die Hydratschalen der Anionen innerhalb des Films und in Lösung ähnlich sein sollten. Darüber hinaus deutet die Tatsache, dass die Werte in Abbildung 7.11 für Fluorid, Chlorid und Bromid nahezu gleich sind, ebenfalls darauf hin, dass dieser Beitrag keinen großen Einfluss haben kann. Auch die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molaren Entropien der Anionen kann keinen großen Effekt haben: Bei der Oxidation werden Anionen aufgenommen, es kommt also zu einem Entropieverlust. Nach Gleichung 2.12 sollte dieser umso größer sein, je geringer die Konzentration ist; es wurde jedoch genau der umgekehrte Trend beobachtet.

Es muss also die Wasseraufnahme (iv) betrachtet werden, um die Unterschiede der Entropieänderungen zu erklären. Zur Überprüfung dieser These werden die gemessenen Entropieänderungen im folgenden Kapitel mit den Daten aus den QCM-Messungen kombiniert.

7.6 Kombination der kalorimetrischen mit den EC-QCM-D-Daten und Diskussion

Um den Einfluss der Wasseraufnahme während des Schwellvorgangs auf die Entropie zu untersuchen, wurden die gemessenen Entropieänderungen für die verschiedenen Ionen und ihre Konzentrationen gegen die entsprechenden Werte für die Zahl der aufgenommenen Wassermoleküle pro oxidiertem Hexacyanoferrat-Ion aufgetragen (siehe Abb. 7.12). Die Werte für Perchlorat wurden wegen des Einflusses der Ionenpaarbildung auf die Wasseraufnahme und die Entropieänderung dabei nicht berücksichtigt.

Die Abbildung zeigt eine deutliche Korrelation zwischen der aufgenommenen Wassermenge und der Entropieänderung bei der Oxidation des Hexacyano-

ferrats: Je mehr Wasser aufgenommen wird, desto geringer ist die gemessene Entropieänderung. Ferner wird erneut bestätigt, dass der entropische Einfluss der Anionenaufnahme gering sein muss: Sie würde sich in Form eines ionen-abhängigen Versatzes in der Kurve bemerkbar machen, was nicht der Fall ist. Die Steigung der von den Ergebnissen gebildeten Ausgleichsgeraden liefert die Entropieänderung pro in die PEM aufgenommenem Wassermolekül. Mit $-0,9 \pm 0,2$ J/molK ist diese deutlich geringer, als es z.B. beim Gefrieren von Wasser der Fall wäre (-22 J/molK [49]). Demnach bildet Wasser im Innern einer PEM keineswegs starre, eisartige Strukturen, wie es gelegentlich vermutet wurde [123, 133, 142]. Dennoch ist die Entropie des Wassers im Innern des Films bedeutend geringer als die von freiem Wasser. Dies liegt daran, dass sowohl die Carboxylgruppen des PGAs als auch die Aminogruppe des PAHs als strukturbildend eingestuft werden [23], und auch hydrophobe Wechselwirkungen der Polymerketten die Entropie des umgebenden Wassers senken würden. Der beobachtete Entropie-verlust stimmt mit der erwarteten Größenordnung für diese Effekte überein, wie sich aus Daten von Matulis und Gallicchio abschätzen lässt [112, 143].

Eine weitere Bestätigung der oben beschriebenen Interpretation liefert der Achsenabschnitt der Geraden in Abbildung 7.12. Dieser spiegelt die Entropieänderung der Oxidation von Hexacyanoferrat ohne zusätzlichen Wasseraustausch wider und sollte demnach dem Wert des freien Komplexes in Lösung entsprechen. Mit ca. 120 J/molK liegt der Wert – bedenkt man den relativ großen Fehler der Regressionsgeraden – nah am Literaturwert von 151 J/molK für eine äquimolare $0,1$ M Hexacyanoferrat-Lösung [11]. Abweichungen können durch kleine Änderungen in der Hydratschale des Komplexes im Innern des Films verursacht werden. Außerdem hängt die Entropieänderung des Prozesses gemäß Gleichung 2.12 von der Konzentration der beteiligten Spezies bzw. von ihrer Aktivität ab. Die Aktivität im Innern des Films ist jedoch nicht bekannt und kann sich für die oxidierte und reduzierte Form des Hexacyanoferrats erheblich unterscheiden.

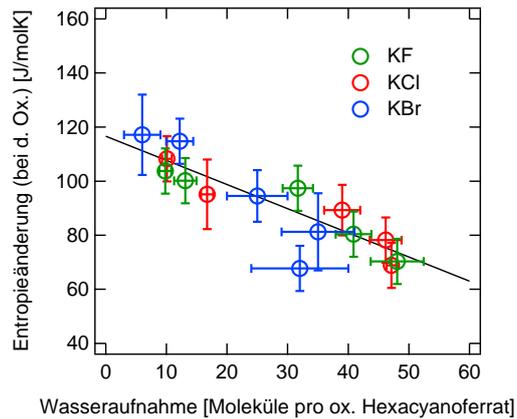


Abbildung 7.12: Entropieänderung bei der Oxidation in Abhängigkeit der mittels QCM ermittelten Wasseraufnahme des Films in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von Fluorid, Chlorid und Bromid.

Um die entropische Stabilisierung von PEMs abzuschätzen, die aus der Freisetzung von Wasser und Gegenionen beim Filmaufbau resultiert, muss die Anzahl der Wassermoleküle betrachtet werden: Die verwendeten PEMs enthalten typischerweise ca. 2,5 Wassermoleküle pro Monomereinheit. Nimmt man willkürlich an, dass dies ca. der Hälfte des Wassers aus der Hydratschale des gelösten Polyions entspricht, bedeutet das, dass etwa die gleiche Anzahl Wassermoleküle beim Filmaufbau freigesetzt wird. Diese Annahme ist plausibel, da die Hydratschalen von Ionen typischerweise vergleichbare Zahlen an Wassermolekülen enthalten. Der Entropiegewinn beim Filmaufbau beträgt dann einige J/molK bezogen auf die Zahl der Monomereinheiten. Umgerechnet auf die Zahl der Polyionen entspricht dies einer entropischen Stabilisierung von ca. 10^3 J/molK. Der entropische Beitrag der Wasserfreisetzung zur freien Enthalpie des Films liegt in der Größenordnung von einigen 100 kJ pro Mol Polyionen. Selbst wenn die Zahl der freigesetzten Wassermoleküle deutlich überschätzt worden wäre, wäre dieser entropische Betrag noch erheblich.

7.7 Zusammenfassung

Das elektrochemische Schwellen von hexacyanoferrathaltigen PEI-(PGA/PAH)₅-Filmen in Pufferlösungen mit verschiedenen Salzen und Salzkonzentrationen wurde mikrokalorimetrisch untersucht. Die aus dem reversiblen Wärmeeintrag erhaltene Entropieänderung der Redoxreaktion unterschied sich signifikant von der Entropieänderung des Redoxpaars in wässriger Lösung. Dies konnte mit der Einlagerung bzw. Freisetzung von Wasser durch den Film begründet werden. Die Abhängigkeit der Reaktionsentropie von der Art und Konzentration des Salzes in der Pufferlösung kann auf die unterschiedlich effektive Abschirmung der Polyionen zurückgeführt werden.

Die Kombination der mikrokalorimetrischen Daten mit Mikroquarzzaagen-Experimenten ermöglichte es, die Entropieänderung pro eingelagertem bzw. freigesetztem Wassermolekül zu bestimmen. Der Entropieverlust eines Wassermoleküls beim Übergang von der Lösung in die PEM von nur ca. -1 J/molK zeigt, dass seine Mobilität im Film nur geringfügig eingeschränkt ist, sich also keine starren, eisartigen Strukturen ausbilden. Der Entropieverlust kann durch die strukturbildenden Eigenschaften der Polyionen erklärt werden. Die resultierende entropische Stabilisierung liegt in der Größenordnung von 100 kJ pro Mol Polyionen.

Die Daten zeigen, wie stark derartige Prozesse vom Verhalten des Wassers beeinflusst werden: Trotz des geringen Entropieverlusts eines einzelnen Wassermoleküls in der Nähe eines Polyions kann der Einfluss auf die Gesamtentropie und damit auf die freie Enthalpie erheblich sein.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasste sich mit dem Einfluss entropischer Effekte auf Reaktionen in Lösung wie Solvatation, Komplexbildung und Aggregation, indem elektrochemisch induzierte Abscheidungs- und Adsorptionsprozesse kalorimetrisch untersucht wurden. Die elektrochemische Mikrokalorimetrie macht die Messung kleinster Temperaturänderungen an der Arbeitselektrode zugänglich, sodass mit dieser Methode Prozesse mit Stoffmengenumsätzen im Bereich weniger Prozente einer Monolage untersucht werden konnten.

Zunächst wurden Metallabscheidungsreaktionen aus Ammin- und Ethylendiaminkomplexen betrachtet. Durch Vergleich der erhaltenen Daten der Komplexe mit den Abscheidungsentropien unkomplexierter Metallionen wurden anschließend die Komplexierungsentropien der Kupfer- und Silberkomplexe ermittelt. Weiterhin erlaubte die Analyse der im Zuge der Abscheidung und Auflösung auftretenden Temperaturtransienten Rückschlüsse auf zugrundeliegende Reaktionsmechanismen. So deuteten die Ergebnisse für die Abscheidung des Kupfers aus dem Ethylendiaminkomplex auf die Adsorption einer Komplexspezies als Zwischenschritt hin. Die Silberabscheidung verlief in Gegenwart beider Komplexbildner deutlich schneller als dies im Fall des Kupfers war. Im Einklang mit der Literatur ergaben sich hier keinerlei Anzeichen vor- oder nachgelagerter Adsorptions-, Komplexierungs- oder Dissoziationsprozesse.

Auch die technisch bedeutsame Abscheidung des Silbers aus cyanidhaltigen Lösungen wurde mikrokalorimetrisch analysiert. Die Kombination der Abscheidungsentropien des Silbers aus Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung ermöglichte hier die Bestimmung der Komplexierungsentropien der einzelnen auftretenden Komplexspezies. Unter Einbeziehung thermodynamischer und kinetischer Betrachtungen zur Silberauflösung und -abscheidung ließen sich aus der Analyse der beobachteten Temperaturtransienten zudem die wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismen ableiten. In

beiden Fällen trat dabei der adsorbierte Komplex $[\text{AgCN}]_{\text{ad}}$ als Zwischenstufe auf.

Ferner wurden Vorgänge von Komplexen in nicht-wässrigen Elektrolyten untersucht, insbesondere die Interkalation von Lithiumionen aus organischen Carbonaten in LiCoO_2 . Die Entropieänderung wurde hier wesentlich von der Koordination der Carbonate mit den Lithiumionen in der Lösung bestimmt, hing jedoch auch vom Interkalationsgrad der Elektrode ab. Diese Experimente mündeten in eine weitere Diplomarbeit und werden im Rahmen einer Promotionsarbeit fortgesetzt.

Weiterhin wurde als Beispiel für einen Aggregationsprozess die zweistufige potentialinduzierte Ad- und Desorption von Dodecylsulfat an Gold betrachtet, wobei das Oberflächenaggregat einen Phasenübergang von einer mizellaren zu einer Doppelschichtstruktur durchlief. In dieser Struktur sind nur die hydrophilen Sulfatgruppen in Kontakt mit dem umgebenden Wasser und die hydrophoben Kohlenwasserstoffketten zeigen ins Innere der Schicht. Die entropische Stabilisierung dieses Aggregats gegenüber den Monomeren in wässriger Lösung konnte quantifiziert und den strukturbildenden Eigenschaften des hydrophoben Molekülrests zugeschrieben werden, der die strukturbrechenden Eigenschaften der hydrophilen Kopfgruppe überkompensierte.

Schließlich sollte der entropische Beitrag zur Bildung von Polyelektrolyt-Multischichten (PEMs) abgeschätzt werden. Dabei kamen PEMs zur Anwendung, bei denen die Polyanionen teilweise durch elektrochemisch aktives Hexacyanoferrat ausgetauscht worden waren. Solche Filme lagern bei der Oxidation reversibel Wasser und Gegenionen ein. Die Kombination mikrokalorimetrischer Daten mit Ergebnissen aus Mikroquarzwaagen-Experimenten ermöglichte die Bestimmung der Entropieänderung eines Wassermoleküls bei seiner Aufnahme in den Film. Mit etwa 1 J/molK ist dieser Wert zwar verhältnismäßig gering, aufgrund der großen Zahl der an der

Bildung der PEMs beteiligten Wassermoleküle trägt dieser Entropiebetrag jedoch erheblich zur Stabilisierung der Filme bei.

Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass die Bestimmung von Entropieänderungen bei elektrochemischen Reaktionen mittels der elektrochemischen Mikrokalorimetrie das Verständnis vielfältiger Systeme und Prozesse entscheidend erweitern kann. Neben der quantitativen Bestimmung der Entropieänderungen birgt dabei vor allem die Analyse des zeitlichen Verlaufs der Temperaturänderungen ein großes Potential hinsichtlich der Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Bisher sind hier lediglich qualitative Aussagen, z.B. im Hinblick auf nachgelagerte Wärmeeinträge möglich. Die Entwicklung rechnergestützter Simulationsmethoden zur Modellierung von Temperaturtransienten, unter Einbeziehung von Diffusions- und Wärmeleitungseffekten, würde die Möglichkeiten zur Aufklärung der Mechanismen elektrochemischer Prozesse ansehnlich erweitern.

A Literaturverzeichnis

- [1] Hollemann, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2007**.
- [2] Bouty, M. E., *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1879**.
- [3] Lange, E., Hesse, T., *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1932**, 38.
- [4] Lange, E., *Zeitschrift für Physikalische Chemie A* **1930**.
- [5] Sheffrey, J. M., Brenner, A., *Journal of The Electrochemical Society* **1958**, 105.
- [6] Sheffrey, J. M., Brenner, A., *Journal of The Electrochemical Society* **1963**, 110.
- [7] Agar, J. N., in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 3* (Ed.: P. Delehay), Interscience Publishers, London, **1963**.
- [8] Eastman, E. D., *Journal of the American Chemical Society* **1926**, 48, 1482.
- [9] Lange, E., Hesse, T., *Journal of the American Chemical Society* **1933**, 55, 853.
- [10] Boudeville, P., *Inorganica Chimica Acta* **1994**, 226, 69.
- [11] Boudeville, P., Tallec, A., *Thermochimica Acta* **1988**, 126, 221.
- [12] Ozeki, T., Ogawa, N., Aikawa, K., Watanabe, I., Ikeda, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, 145, 53.
- [13] Ozeki, T., Watanabe, I., Ikeda, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1979**, 96, 117.
- [14] Ozeki, T., Watanabe, I., Ikeda, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, 152, 41.
- [15] Etzel, K. D., Bickel, K. R., Schuster, R., *ChemPhysChem* **2010**, 11, 1416.
- [16] Etzel, K. D., Bickel, K. R., Schuster, R., *Review of Scientific Instruments* **2010**, 81, 034101.

- [17] Schuster, R., Rösch, R., Timm, A. E., *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, *221*, 1479.
- [18] Etzel, K. D., *Dissertation: Untersuchungen der Metall-Unterpotentialabscheidung und der Wasserstoffadsorption mittels elektrochemischer Mikrokolorimetrie*, Karlsruher Institut für Technologie **2012**.
- [19] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2 ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **2001**.
- [20] Hamann, C. H., Vielstich, W., *Elektrochemie*, 4 ed., Wiley-VCH, **2005**.
- [21] Marcus, Y., *Ion Solvation*, John Wiley and Sons, **1985**.
- [22] Frank, H. S., Evans, M. J., *Journal of Chemical Physics* **1945**, *13*, 507.
- [23] Kunz, W., *Specific Ion Effects*, World Scientific Pub Co, **2010**.
- [24] Marcus, Y., *Journal of Solution Chemistry* **1994**, *23*, 831.
- [25] Marcus, Y., *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 1346.
- [26] Bakulin, A. A., Liang, C., La, C. J. T., Wiersma, D. A., Bakker, H. J., Pshenichnikov, M. S., *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1229.
- [27] Dutkiewicz, E., Jakubowska, A., *Wiad. Chem.* **1998**, *52*, 787.
- [28] Ikeguchi, M., Shimizu, S., Nakamura, S., Shimizu, K., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5891.
- [29] Laage, D., Stirnemann, G., Hynes, J. T., *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2428.
- [30] Feil, D., Jeffrey, G. A., *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1863.
- [31] Hummer, G., Garde, S., Garc a, A. E., Paulaitis, M. E., Pratt, L. R., *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10469.
- [32] Mikheev, Y. A., Guseva, L. N., Davydov, E. Y., Ershov, Y. A., *Russ. J. Phys. Chem. A* **2007**, *81*, 1897.
- [33] Bickel, K. R., *Diplomarbeit: Mikrokolorimetrische Messungen des potentialinduzierten Phasenübergangs von Natriumdodecylsulfat-Adsorbatschichten auf Gold*, Universität Karlsruhe (TH) **2009**.
- [34] Baranauskienė, L., Petrikaitė, V., Matulienė, J., Matulis, D., *International Journal of Molecular Sciences* **2009**, *10*, 2752.

- [35] Ghai, R., Falconer, R. J., Collins, B. M., *Journal of Molecular Recognition* **2012**, 25, 32.
- [36] in *Encyclopedia Britannica, Vol. V09*, **1911**.
- [37] Elkington, G., Elkington, H., British Patent 8447, **1840**.
- [38] Blair, A., *Metal Finishing* **2002**, 100, Supplement 1, 284.
- [39] Schlesinger, M., Paunovic, M., *Modern Electroplating - 5th Edition*, John Wiley and Sons, **2010**.
- [40] Gerischer, H., Vielstich, W., *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)* **1955**, 3, 16.
- [41] Vielstich, W., Gerischer, H., *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)* **1955**, 4, 10.
- [42] Baltrunas, G., Popkirov, G. S., Schindler, R. N., *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 435, 95.
- [43] Baltruschat, H., Vielstich, W., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, 154, 141.
- [44] Bek, R. Y., Rogozhnikov, N. A., *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 447, 109.
- [45] Rogozhnikov, N. A., Beck, R. Y., *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 434, 19.
- [46] Rogozhnikov, N. A., Beck, R. Y., *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 457, 31.
- [47] Li, J., Wadsworth, M. E., *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 1921.
- [48] Pitzer, K. S., *Vol. 1* (Ed.: R. M. Pytkowicz), CRC Press, **1980**.
- [49] Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71st ed., CRC Press, **1990**.
- [50] *Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry. Kupfer: Teil B*, Verlag Chemie, **1961**.
- [51] Basolo, F., Murmann, R. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5243.
- [52] Carlson, G. A., McReynolds, J. P., Verhoek, F. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1334.
- [53] Gerischer, H., *Chem. Ing. Tech.* **1964**, 36, 666.

- [54] Paoletti, P., *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 491.
- [55] Bent, H. A., *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 123.
- [56] Spike, C. G., Parry, R. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3770.
- [57] van Panthaleon van Eck, C. L., Wolters, H. B. M., Jaspers, W. J. M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1956**, 75, 802.
- [58] Poulsen, I., Bjerrum, J., *Acta Chem. Scand.* **1955**, 9, 1407.
- [59] Cotton, F. A., Harris, F. E., *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1203.
- [60] Näsänen, R., *Acta Chem. Scand.* **1948**, 1, 763.
- [61] Magyar, B., Schwarzenbach, G., *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1978**, A32, 943.
- [62] Van Poucke, L. C., *Talanta* **1976**, 23, 161.
- [63] Williams, R. J. P., *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 121.
- [64] Smith, W. V., Brown, O. L. I., Pitzer, K. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1213.
- [65] Koch, F. K. V., *J. Chem. Soc.* **1930**, 2053.
- [66] Baltrūnas, G., *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 3659.
- [67] Baltruschat, H., Heitbaum, J., *Surf. Sci.* **1986**, 166, 113.
- [68] Billman, J., Otto, A., *Surf. Sci.* **1984**, 138, 1.
- [69] Daujotis, V., Kairys, V., *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 1345.
- [70] Daujotis, V., Jasaitis, D., Raudonis, R., *Electrochimica Acta* **1997**, 42, 1337.
- [71] *Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry. Silber: Teil B3*, Verlag Chemie, **1973**.
- [72] Farr, J. P. G., *Trans. Inst. Met. Finish.* **2010**, 88, 262.
- [73] Kolthoff, I. M., Stock, J. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2081.
- [74] Izatt, R. M., Johnston, H. D., Watt, G. D., Christensen, J. J., *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 132.
- [75] Cudey, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3177.
- [76] Solis, J. S., May, P. M., Hefter, G., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92.

- [77] Senanayake, G., *Hydrometallurgy* **2006**, 81, 75.
- [78] Sahami, S., Weaver, M. J., *J. Solution Chem.* **1981**, 10, 199.
- [79] Morlock, S., *Bachelorarbeit: Elektrochemische Mikrokalorimetrie an gebundenem und freiem Ferrocen*, Karlsruher Institut für Technologie **2012**.
- [80] Chidsey, C. E. D., Bertozzi, C. R., Putvinski, T. M., Mujsc, A. M., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 4301.
- [81] Scrosati, B., Garche, J., *J. Power Sources* **2010**, 195, 2419.
- [82] Xu, K., *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, 104, 4303.
- [83] Goodenough, J. B., Kim, Y., *Chem. Mater.* **2010**, 22, 587.
- [84] Aurbach, D., *Journal of Power Sources* **2000**, 89, 206.
- [85] Lee, H., Cho, J.-J., Kim, J., Kim, H.-J., *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A1193.
- [86] Schmid, M. J., *Diplomarbeit: Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur elektrochemischen Lithiuminterkalation*, Karlsruher Institut für Technologie **2011**.
- [87] SelectiLyte™ Broschüre, Merck, Darmstadt, **2009**.
- [88] Hyodo, S., Okabayashi, K., *Electrochim. Acta* **1989**, 34, 1551.
- [89] Wang, Y., Nakamura, S., Ue, M., Balbuena, P. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11708.
- [90] Schmid, M., Schuster, R., unveröffentlichte Daten.
- [91] Reimers, J. N., Dahn, J. R., *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, 139.
- [92] Reddy, V. P., Smart, M. C., Chin, K. B., Ratnakumar, B. V., Surampudi, S., Hu, J., Yan, P., Prakash, G. K. S., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, A294.
- [93] Tanford, C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [94] Lee, T.-H., Aguilar, M.-I., *Biotechnol. Annu. Rev.* **2006**, 12, 85.
- [95] Nielsen, C., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 395, 697.
- [96] Pabst, G., *Biophysical Reviews and Letters* **2006**, 01, 57.

- [97] Simons, K., Vaz, W. L. C., *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2004**, *33*, 269.
- [98] Bizzotto, D., Lipkowski, J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *409*, 33.
- [99] Burgess, I., Jeffrey, C. A., Cai, X., Szymanski, G., Galus, Z., Lipkowski, J., *Langmuir* **1999**, *15*, 2607.
- [100] Burgess, I., Li, M., Horswell, S. L., Szymanski, G., Lipkowski, J., Majewski, J., Satija, S., *Biophysical Journal* **2004**, *86*, 1763.
- [101] Burgess, I., Zamlynny, V., Szymanski, G., Lipkowski, J., Majewski, J., Smith, G., Satija, S., Ivkov, R., *Langmuir* **2001**, *17*, 3355.
- [102] Jaschke, M., Butt, H. J., Gaub, H. E., Manne, S., *Langmuir* **1997**, *13*, 1381.
- [103] Majewski, J., Smith, G. S., Burgess, I., Zamlynny, V., Szymanski, G., Lipkowski, J., Satija, S., *Applied Physics A* **2002**, *74*.
- [104] Leitch, J. J., Collins, J., Friedrich, A. K., Stimming, U., Dutcher, J. R., Lipkowski, J., *Langmuir* **2012**, *28*, 2455.
- [105] Li, W. H., Nichols, R. J., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *456*, 153.
- [106] Levchenko, A. A., Argo, B. P., Vidu, R., Talroze, R. V., Stroeve, P., *Langmuir* **2002**, *18*, 8464.
- [107] Bickel, K. R., Timm, A. E., Nattland, D., Schuster, R., *in Bearbeitung*.
- [108] Dutkiewicz, E., Jakubowska, A., *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 1009.
- [109] Burgess, I., *Thesis: Adsorption and Aggregation of Sodium Dodecyl Sulfate on Au(111) Electrode Surfaces*, University of Guelph **2000**.
- [110] Lindblom, G., Wennerström, H., *Biophysical Chemistry* **1977**, *6*, 167.
- [111] Weber, G., Shinitzky, M., Dianoux, A. C., Gitler, C., *Biochemistry* **1971**, *10*, 2106.
- [112] Matulis, D., *Biophysical Chemistry* **2001**, *93*, 67.
- [113] Vlachy, N., Jagoda-Cwiklik, B., Vácha, R., Touraud, D., Jungwirth, P., Kunz, W., *Advances in Colloid and Interface Science* **2009**, *146*, 42.
- [114] Iler, R. K., Colloid, J., *Interface Sci.* **1966**, *21*, 569.

- [115] Decher, G., *Science* **1997**, *277*, 1232.
- [116] Sukhorukov, G. B., Moehwald, H., Decher, G., Lvov, Y. M., *Thin Solid Films* **1996**, *284-285*, 220.
- [117] Schlenoff, J. B., *Langmuir* **2009**, *25*, 14007.
- [118] Hiller, J. a., Mendelsohn, J. D., Rubner, M. F., *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 59.
- [119] Zhai, L., Nolte, A. J., Cohen, R. E., Rubner, M. F., *Macromolecules* **2004**, *37*, 6113.
- [120] Jewell, C. M., Zhang, J., Fredin, N. J., Wolff, M. R., Hacker, T. A., Lynn, D. M., *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2483.
- [121] Kim, T. G., Lee, H., Jang, Y., Park, T. G., *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1532.
- [122] Thierry, B., Winnik, F. M., Merhi, Y., Silver, J., Tabrizian, M., *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1564.
- [123] Decher, G., Schlenoff, J. B., *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- [124] Laugel, N., Betscha, C., Winterhalter, M., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Ball, V., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19443.
- [125] Grieshaber, D., Vörös, J., Zambelli, T., Ball, V., Schaaf, P., Voegel, J.-C., Boulmedais, F., *Langmuir* **2008**, *24*, 13668.
- [126] Zahn, R., Boulmedais, F., Vörös, J., Schaaf, P., Zambelli, T., *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 3759.
- [127] Richert, L., Lavalle, P., Payan, E., Shu, X. Z., Prestwich, G. D., Stoltz, J.-F., Schaaf, P., Voegel, J.-C., Picart, C., *Langmuir* **2004**, *20*, 448.
- [128] Salomaeki, M., Laiho, T., Kankare, J., *Macromolecules* **2004**, *37*, 9585.
- [129] Salomaeki, M., Tervasmaeki, P., Areva, S., Kankare, J., *Langmuir* **2004**, *20*, 3679.
- [130] Zahn, R., *persönliche Mitteilung*.
- [131] Huebsch, E., Fleith, G., Fatisson, J., Labbe, P., Voegel, J. C., Schaaf, P., Ball, V., *Langmuir* **2005**, *21*, 3664.

- [132] Laugel, N., Boulmedais, F., El, H. A. E., Rabu, P., Rogez, G., Voegel, J.-C., Schaaf, P., Ball, V., *Langmuir* **2009**, *25*, 14030.
- [133] Boudou, T., Crouzier, T., Auzely-Velty, R., Glinel, K., Picart, C., *Langmuir* **2009**, *25*, 13809.
- [134] Calvo, E. J., Wolosiuk, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8490.
- [135] Sauerbrey, G., *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206.
- [136] Hoeoek, F., Rodahl, M., Brzezinski, P., Kasemo, B., *Langmuir* **1998**, *14*, 729.
- [137] Boulmedais, F., Ball, V., Schwinte, P., Frisch, B., Schaaf, P., Voegel, J.-C., *Langmuir* **2003**, *19*, 440.
- [138] Jaber, J. A., Schlenoff, J. B., *Langmuir* **2007**, *23*.
- [139] Ochiai, H., Anabuki, Y., Kojima, O., Tominaga, K., Murakami, I., *Journal of Polymer Science and Polymer Physics* **1990**, *28*.
- [140] Farhat, T. R., Schlenoff, J. B., *Langmuir* **2001**, *17*, 1184.
- [141] Zahn, R., Bickel, K. R., Reichenbach, J., Kuhn, F., Vörös, J., Zambelli, J., Schuster, R., *in Bearbeitung*.
- [142] Wu, B., Kerkeni, B., Egami, T., Do, C., Liu, Y., Wang, Y., Porcar, L., Hong, K., Smith, S. C., Liu, E. L., Smith, G. S., Chen, W.-R., *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 144901.
- [143] Gallicchio, E., Kubo, M. M., Levy, R. M., *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*.
- [144] *Compendium of Chemical Terminology - Gold Book, Vol. 2.3.2, 2012.*
- [145] *DIN 1343: Referenzzustand, Normzustand, Normvolumen; Begriffe, Werte.*

B Abkürzungsverzeichnis

CE	Gegenelektrode (engl. CE)
cmc	Kritische Mizellkonzentration (engl. critical micelle concentration)
Normierte Pulswärme	Ladungsnormierter Wärmeeintrag während eines Pulses
OPC	Offenes Zellpotential (engl. open cell potential)
PAH	Polyallylamin-Hydrochlorid
PEI	Polyethylenimin
PEM	Polyelektrolyt-Multischicht
PGA	Poly-L-Glutaminsäure
Pulsladung	Umgesetzte Ladungsmenge während eines Pulses
Pulswärme	Wärmeeintrag während eines Pulses
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RE	Referenzelektrode
SDS	Natriumdodecylsulfat (engl. sodium dodecyl sulfate)
WE	Arbeitslektrode (engl. WE)

C Verwendete Chemikalien

Ammoniak	25 % NH ₃	25 %, Merck, p. A.
Ethylendiamin	C ₂ H ₈ N ₂	Merck, zur Analyse
Kaliumbromid	KBr	Merck, p.A
Kaliumchlorid	KCl	Merck, 99,999 %
Kaliumcyanid	KCN	Merck, > 99,9 %
Kaliumdicyanoargentat	KAg(CN) ₂	Alfa Aesar, 99,9 %
Kaliumfluorid	KF	Merck, Suprapur
Kaliumhexacyanoferrat	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Merck, p.A
Kaliumhexacyanoidferrat	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Merck, p.A
Kaliumhydroxid	KOH	Merck, p.A
Kaliumnitrat	KNO ₃	Merck, p.A
Kaliumperchlorat*	KClO ₄	Alfa Aesar 99 %
Kupfersulfat	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	Aldrich, 99,999 %
Natriumdodecylsulfat	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	Sigma Aldrich, ≥ 99,0 %
Natriumnitrat	NaNO ₃	Merck, p.A
Natriumperchlorat	NaClO ₄	Aldrich, 99 %
Perchlorsäure	70 % HClO ₄	Merck, suprapur
Polyallylamin-Hydrochlorid	PAH	Sigma Aldrich 283 215 MW = 70 000
Polyethylenimin	PEI	Sigma Aldrich 408727 MW = 25 000
Poly-L-Glutaminsäure	PGA	Sigma Aldrich 408727 MW = 15 000 - 50 000
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄ (96 %)	Merck, p.A
Silbernitrat	AgNO ₃	Merck, p.A
Silberoxid	Ag ₂ O	Alfa Aesar, > 99 %
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂ (30 %)	Merck, p.A
(2-(4-(2-Hydroxyethyl)- 1-	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	Merck

C Verwendete Chemikalien

piperazinyl)-ethansulfonsäure) (HEPES)		
„LP 30“: 1 M Lithiumhexafluoro- phosphat in Ethylencarbonat + Dimethylcarbonat (50:50 Gew.-%)	LiPF ₆ + C ₃ H ₄ O ₃ + C ₃ H ₆ O ₃	Merck

*Kaliumperchlorat (KClO₄) wurde vor Verwendung zwei Mal in Wasser umkristallisiert.

D Anhang

Kommentar zur Angabe thermodynamischer Standardwerte in der Literatur und in dieser Arbeit

Die Standardzustand eines Stoffs oder Ions in Lösung sind nach der IUPAC-Konvention von 1982 [144] der hypothetische Zustand bei der der Stoff/das Ion in einer Molalität m^0 von 1 mol/kg vorliegt und der Standarddruck p^0 von 10^5 Pa herrscht. Dabei wird zudem vorausgesetzt, dass sich der gelöste Stoff/das gelöste Ion wie in einer unendlich verdünnten Lösung verhält, dass also der Aktivitätskoeffizient des Stoffs/Ions eins ist. Nach der IUPAC ist eine Standardtemperatur für diesen Fall nicht festgelegt, sie muss daher stets angegeben werden – anders als es z.B. bei den Standardbedingungen für Gase der Fall ist, wo eine Temperatur von 0°C festgelegt ist. Gemessene Werte bei anderen Bedingungen müssen entsprechend umgerechnet werden um sie mit Standardwerten zu vergleichen.

In der Praxis findet dieser festgelegte Standard nicht immer Verwendung: Bei der Angabe von thermodynamischen Daten wird in den meisten Tabellenwerken eine Temperatur von 25 °C als Referenzzustand gewählt; und zwar sowohl für gelöste Stoffe als auch für gasförmige Stoffe. Diese Abweichung von den von der IUPAC festgelegten Standardbedingungen resultiert wohl aus der Tatsache, dass die meisten dieser Tabellenwerke bereits vor 1982 ganz oder teilweise entstanden. Da die meisten Experimente bei Raumtemperatur (ca. 20-25 °C) stattfinden, wurde zweckmäßigerweise eine Bezugstemperatur in diesem Bereich gewählt. Aus den gleichen Gründen beziehen sich viele Werte auch auf einen Druck von $1,013 \cdot 10^5$ Pa statt auf p^0 (10^5 Pa). Der Bezugszustand mit einem Druck von $1,013 \cdot 10^5$ Pa und einer Temperatur von 25 °C wurde durch eine DIN-Norm als „Normzustand“ festgelegt [145]. Häufig werden die Standard- und die Normbedingungen synonym verwendet, was strenggenommen falsch ist.

In der Literatur kommen jedoch noch zahlreiche andere Bezugszustände vor: In aktuelleren Veröffentlichungen wird meist nicht die Standardmolalität m^0 , sondern die Standard-Stoffmengenkonzentration c^0 als Bezugszustand gewählt, was bei wässrigen Lösungen mit kleinen Konzentrationen jedoch nur einen minimalen Unterschied macht. Schwerwiegender sind dagegen Unachtsamkeiten, die häufig bei der Angabe thermodynamischer Größen von Lösungen mit mehr als einem gelösten Stoff vorkommen: In diesem Fall wäre der Standardzustand eine hypothetische Lösung, in der jedes Molekül oder Ion in einer Molalität von 1 mol/kg vorliegt (und sich alle Moleküle und Ionen wie in einer unendlich verdünnten Lösung verhalten). In der Literatur findet man jedoch immer wieder Veröffentlichungen, bei denen thermodynamische Werte nur für eine beteiligte Spezies auf eine Molalität oder Stoffmengenkonzentration von 1 mol/kg bzw. 1 mol/l umgerechnet wurden. Auf diese Weise „semi-standardisierte“ Werte werden oft fälschlicherweise als Standardwerte deklariert. Zudem werden zu thermochemischen Messungen meist keine Rohdaten, sondern nur die Endergebnisse in Form von Standardentropien, -enthalpien oder freien -enthalpien publiziert, sodass nicht immer nachvollzogen werden kann, um welchen „Standard-“Zustand Bezug genommen wurde.

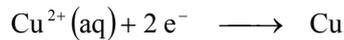
Da das Ziel dieser Arbeit nicht die Bestimmung von Standardentropien, sondern die Bestimmung der tatsächlichen „absoluten“ Entropieänderungen des entsprechenden Prozesses war, diente die Umrechnung nur dem Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten. Aus diesem Grund wurden die Werte in dieser Arbeit auf das in ähnlichen Zusammenhängen am häufigsten verwendeten Bedingungen bezogen:

- Temperatur: 25 °C
- Druck: Normaldruck ($1,013 \cdot 10^5$ Pa)
- Aktivität a_i aller gelösten Spezies i : 1

Dadurch, dass sich Stoffmengenkonzentration und Molalität bei kleinen Konzentrationen kaum unterscheiden, und dadurch dass auch der Unterschied zwischen Normaldruck und Standarddruck keinen nennenswerten Einfluss auf die Entropien der gelösten Stoffe besitzt, liefert diese Vorgehensweise in guter Näherung die Standardentropien. In Konsistenz mit der Literatur wurden daher die auf Normbedingungen bezogenen Werte in dieser Arbeit ebenfalls als „Standard-Werte“ bezeichnet und mit einer hochgestellten Null gekennzeichnet.

Umrechnung der Abscheidungsentropie in die Standardabscheidungsentropie

Zur Umrechnung auf Standardwerte muss die gemessene Abscheidungsentropie $\Delta_{dep}S_{exp}$ zum einen um den Beitrag der Transportentropie $\Delta\bar{S}$ korrigiert werden, und zum anderen auf eine theoretische Aktivität aller beteiligten Spezies (außer Wasser) von eins umgerechnet werden. Dabei muss für das Beispiel der Kupferabscheidung die folgende Reaktion betrachtet werden:



Die folgenden Werte für die Abscheidungsentropie $\Delta_{dep}S_{exp}(\text{Cu}^{2+})$, die Transportentropie $\Delta\bar{S}(\text{Cu}^{2+})$ und die Aktivität $a(\text{Cu}^{2+})$ sind Tabellen 4.1 und 4.2 entnommen, und beziehen sich auch die untersuchte Kupfer-Lösung (10 mM CuSO_4 + 0,5 M KNO_3):

$$\Delta_{dep}S_{exp}(\text{Cu}^{2+}) = 123,4 \text{ J/molK}$$

$$\Delta\bar{S}(\text{Cu}^{2+}) = 11,8 \text{ J/molK} \rightarrow \text{bezogen auf}$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ J/molK}$$

Transportentropie-Korrektur:

Bezogen auf die Oxidation muss die Transportentropie von der gemessenen Entropieänderung abgezogen werden, bei der Reduktion (= Abscheidung) müssen beide entsprechend addiert werden:

$$\begin{aligned} \Delta_{dep}S_{korr}(\text{Cu}^{2+}) &= \Delta_{dep}S_{exp}(\text{Cu}^{2+}) + \Delta\bar{S}(\text{Cu}^{2+}) \\ &= 123,4 \text{ J/molK} + 11,8 \text{ J/molK} = 135,2 \text{ J/molK} \end{aligned}$$

Umrechnung auf eine Aktivität von eins:

Die (Transportentropie-korrigierte) Abscheidungsentropie lässt sich nach Gl. 2.10 der Differenz der absoluten Entropie aller Produkte und aller Edukte zusammen. Diese ergeben sich nach Gl. 2.12 wie folgt aus den (partiellen) molaren Standardentropien $s(i)$ bzw. der Standardabscheidungsentropie

$$\Delta_{dep} S^0(\text{Cu}^{2+}):$$

$$\begin{aligned} \Delta_{dep} S_{kor}^0 &= s(\text{Cu}^0) - s(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})) = s^0(\text{Cu}^0) - s^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})) + R \cdot \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= \Delta_{dep} S^0(\text{Cu}^{2+}) + R \cdot \ln a(\text{Cu}^{2+}) \end{aligned}$$

Und damit:

$$\Delta_{dep} S_{exp}^0(\text{Cu}^{2+}) = 135,2 \text{ J/molK} - R \cdot \ln(2,9 \cdot 10^{-3}) = 183,8 \text{ J/molK}$$

E Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Schuster, der während jeder Phase meiner Promotion voll und ganz hinter mir und meinen Projekten stand und jederzeit eine offene Tür und ein offenes Ohr für mich hatte. Seine Unterstützung hat mich immer wieder bestärkt und motiviert.

Herrn Prof. Dr. C. Wöll danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinen „PC-KOMA“-Kollegen Axel, Daniela, Detlef, Jens, Judith, Kai, Matthias, Martin, Raphael, Vadym und Xinzhou, danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung und für viele wissenschaftliche und nicht-wissenschaftliche Gespräche. Ihr habt einen wesentlichen Beitrag am Gelingen dieser Arbeit! Außerdem habt ihr dafür gesorgt, dass ich wohl immer gerne zurück auf diese tollen Jahre schauen werde!

Ich danke außerdem dem ganzen Team der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Dieter Walz für die vielen kleineren und größeren Bauteile und die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern des „Laboratory of Biosensors and Bioelectronics“ an der ETH Zürich, Raphael Zahn, Tomaso Zambelli und János Vörös, sowie bei Heino Sommer und Petr Nývák für die Bereitstellung der LiCoO₂-Proben bedanken.

Frank Kuhn, Judith Reichenbach und Sascha Morlock danke ich für viele Stunden, die sie als Hiwi bzw. Bachelorand an der Mikrokalorimetrie-Apparatur verbrachten.

Von ganzen Herzen möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei meinen Eltern, für den Rückhalt und die bedingungslose Unterstützung in den letzten 28 Jahren bedanken. Andreas danke ich für die Rückendeckung auch in den stressigsten Zeiten und dafür, dass er mir immer wieder zeigt, was wirklich wichtig ist.

F Lebenslauf

Persönliche Daten

Katrin Regine Bickel

Geboren am 15.04.1985 in Karlsruhe

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schul- und Hochschulbildung

1991-1997 Grundschule und Gymnasium: Europäische Schule Mol, Belgien

1997-2003 Gymnasium: Europäische Schule Karlsruhe, Deutschland

Juli 2003 Abitur

2003 – 2009 Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH)

10.08 – 04.09 Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe (TH), Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl Physikalische Chemie Kondensierter Materie (Prof. Dr. R. Schuster) zum Thema: *„Mikrokalorimetrische Untersuchung des potentialinduzierten Phasenübergangs von Natriumdodecylsulfatschichten auf Gold“*

05.09 – 12.12 Anfertigung der Dissertation am Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl für Physikalische Chemie Kondensierter Materie (Prof. Dr. R. Schuster)

21.12.2012 Promotion

Karlsruhe, 17.6.2013

G Veröffentlichungen

1. "Heat effects upon electrochemical copper deposition on polycrystalline Au from sulphuric acid solutions", K. D. Etzel, K. R. Bickel, R. Schuster; *ChemPhysChem*, 2010, 11, 1416.
2. „A microcalorimeter for measuring heat effects of electrochemical reactions with submonolayer conversions“, K. D. Etzel, K. R. Bickel, R. Schuster; *Rev. Sci. Instrum.*, 2010, 81, 034101.
3. "Microcalorimetric determination of heat changes caused by overpotential upon electrochemical Ag bulk deposition", K. R. Bickel, K. D. Etzel, V. Halka, R. Schuster; *Electrochimica Acta*, 2013, *in press*.
4. "The entropy of water in swelling PGA/PAH polyelectrolyte multilayers", R. Zahn, K. R. Bickel, J. Reichenbach, F. Kuhn, J. Vörös, T. Zambelli, R. Schuster; *submitted*.
5. "Microcalorimetric measurements of the solvent contribution to the entropy changes upon electrochemical lithium bulk deposition", M. J. Schmid, K. R. Bickel, P. Novak, R. Schuster; *submitted*.
6. "Microcalorimetric determination of the entropy change upon the electrochemically driven surface aggregation of dodecyl sulfate", K. R. Bickel, A. E. Timm, D. Nattland, R. Schuster; *in preparation*.
7. "A microcalorimetric study on the mechanism of silver deposition from cyanide solutions", K. R. Bickel, R. Schuster; *in preparation*.