

# Elektrodenpotentiale in wässrigen Lösungen hoher Gesamtionenstärke

Von

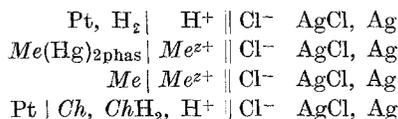
**W. Kraft**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule  
Leoben

Mit 8 Abbildungen

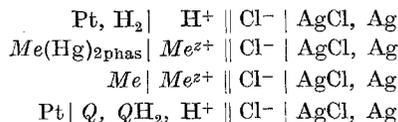
(Eingegangen am 3. Mai 1967)

Zur Bestimmung der Potentiale der Cd-, Tl-, Ag-, Silber-Silberchlorid- und Chinhydronelektrode sowie zur Berechnung des Potentials der Chlorgas- und Thalliumchloridelektrode bei den Ionenstärken  $I = 1,2,3 \text{ M} \cdot (\text{Na})\text{ClO}_4$  wurden *EMK*-Messungen an folgenden Ketten bei  $25^\circ \text{ C}$  durchgeführt.



Der Zusammenhang der Ergebnisse mit der *Harnedschen* Regel wird gezeigt. Auf die Möglichkeit der Berechnung von Löslichkeitskonstanten und Freien Bildungsenthalpien wird hingewiesen.

For the determination of the standard potentials of the Cd, Tl, Ag, silver-silverchloride, quinhydrone electrode and the calculation of the standard potentials of chlorine and thallium-chloride emf-measurements were performed using the cells



at  $25^\circ \text{ C}$  and  $I = 1,2,3\text{M} \cdot (\text{Na})\text{ClO}_4$ . The relation of the results to *Harneds* rule was shown. The calculation of solubility constants and free enthalpies is pointed out.

## Zusammenstellung der im Text verwendeten Symbole

- $M$  = Maßeinheit der Molarität (Mol/l Lösung)  
 $m$  = Maßeinheit der Molalität (Mol/1000 g H<sub>2</sub>O)  
 $[ ]$  = Maßzahl der Molarität des eingeklammerten Bestandteils  
 $\{ \}$  = Maßzahl der Molalität des eingeklammerten Bestandteils  
 $I$  = molare Gesamtionenstärke  
 $J$  = molale Gesamtionenstärke  
 $f_B, f_{(O)B}, f_{B(O)}$  = mittlere molale Akt.koeff. des Elektrolyten  $B$  bei  $\{B\} < J$ ,  
 $\{B\} \ll J$  und  $\{B\} = J$   
 $\phi$  = osmotischer Koeffizient  
 $\alpha_B$  = Konstante definiert durch Gl. (1)  
 $\alpha_C$  = Konstante definiert durch eine Gl. analog zu Gl. (1)  
 $E$  = Potential einer Meßkette in mV bei 25° C und der Ionenstärke  $I$  bzw.  $J$   $m$ -(Na)ClO<sub>4</sub>  
 $E^o$  = Standardpotential einer Meßkette in mV bei 25° C und einer Ionenstärke  $I$  oder  $J$   $m$ -(Na)ClO<sub>4</sub>  
 $E_o$  = konstantes Potential definiert durch Gl. (3)  
 $\Delta G = \Delta G_{298,2^\circ K}^o$  in kcal  
 $b$  = anpassungsfähiger Parameter in Gl. (9, 10)  
 $f^J$  = Akt. koeff. definiert durch Gl. (5).

## 1. Einleitung

Potentialmessungen an Elektroden 1. und 2. Art in wäßrigen Lösungen hoher Ionenstärke werden im wesentlichen aus folgenden Gründen ausgeführt.

## 1.1. Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytmischungen

Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist die in vielen Systemen über einen großen Konzentrationsbereich bei konstanter Gesamtionenstärke  $J$  gültige *Harnedsche Regel*<sup>1</sup>. Demnach ist der Logarithmus des Akt.koeff. des einen Elektrolyten in einer Mischung konstanter Ionenstärke  $J$  direkt proportional der Molalität der anderen Komponente.

Dies kann bei  $\{C\} \approx J$  in folgender Form geschrieben werden.

$$\lg f_B = \lg f_{(O)B} + \alpha_B \{B\}. \quad (1)$$

Für Systeme mit kleinem  $\alpha_B$  folgt daraus für  $\{B\} \ll J$

$$\lg f_B \approx \lg f_{(O)B} \approx \text{konst.} \quad (1a)$$

Eine Abschätzung von  $\alpha_B$  kann auf Grund folgender Beziehung erfolgen

$$\alpha_B \approx -\alpha_C \approx \frac{\phi_B - \phi_C}{2,303 \cdot J} \quad (2)$$

<sup>1</sup> H. S. Harned und B. B. Owen, *Physic. Chem. of Electrolytic Solut.*, 3rd Ed., Reinhold, New York 1964.

## 1.2. Potentiometrische Bestimmung freier Metallionen- oder Ligandenkonzentrationen

Mit Gl. (1) und Gl. (2) können Systeme ausgewählt werden, für die Gl. (1 a) in einem möglichst großen Konzentrationsbereich gilt. Vielfach bewährt hat sich folgende Elektrolytzusammensetzung:  $[\text{NaClO}_4] = I - z [\text{Me}(\text{ClO}_4)_z]$ . Für eine bestimmte Gesamtionenstärke kann nun willkürlich

$$f_{(O)B} = 1$$

gesetzt werden. Damit läßt sich die *Nernstsche* Gleichung in der Form

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln [\text{Me}^{z+}] \quad (3)$$

zur Ermittlung der Konzentration des potentialbestimmenden Ions heranziehen. Davon wurde bei der Untersuchung der Komplexbildung in Lösung häufig Gebrauch gemacht<sup>2</sup>.

## 1.3. Freie Bildungsenthalpien von Ionen

Um den Freien Bildungsenthalpien einzelner Kationen und Anionen in verschiedenen Medien bestimmte Werte zuschreiben zu können, wird jeweils  $\Delta G_{\text{H}^+(I)}^\circ = 0$  gesetzt<sup>2</sup>. Mit so erhaltenen Freien Bildungsenthalpien können Löslichkeitskonstanten, die sich auf dasselbe Medium beziehen<sup>3</sup>, sowie Freie Bildungsenthalpien verschiedener schwerlöslicher Verbindungen<sup>4, 5</sup> berechnet werden. In dieser Arbeit wurden die Potentiale der Wasserstoff-, Silber-, Silberchlorid-, Cadmium-, Thallium- und Chinhydronelektrode bei den Ionenstärken  $I = 1, 2$  und  $3M \cdot (\text{Na})\text{ClO}_4$  untersucht. Weiters wird gezeigt, daß das Potential der Chlorgas- und Thallium-Thalliumchloridelektrode auf einfache Weise berechnet werden kann.

## 2. Versuchsmethodik

### 2.1. Apparate

Wie bereits früher beschrieben<sup>3, 5</sup>, wurden die *EMK*-Messungen mit Radiometerkompensatoren PHM 4 (Anzeigegegenauigkeit  $\pm 0,1$  mV) durchgeführt, die zuvor mit 2 geeichten Westonelementen verglichen worden waren. Als Elektroden wurden bei Tl und Cd gesättigte Amalgamelektroden verwendet, die Silber- sowie Silberchloridelektrode wurden nach *Brown*<sup>6</sup> herge-

<sup>2</sup> L. G. Sillén und A. E. Martell, Stability Constants of Metal-Ion-Complexes, Special Pub. Nr. 17, Chem. Soc. London 1964.

<sup>3</sup> W. Kraft, H. Gamsjäger und E. Schwarz-Bergkampff, Mh. Chem. **97**, 1134 (1966).

<sup>4</sup> P. Schindler, Helv. Chim. Acta **42**, 577 (1959).

<sup>5</sup> H. Gamsjäger, W. Kraft und W. Rainer, Mh. Chem. **97**, 833 (1966).

<sup>6</sup> A. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 646 (1934).

stellt; letztere diente in Verbindung mit einer „Wilhelmsbrücke“<sup>7</sup> als Referenzelektrode. Die Chinhydronelektroden bestanden aus gesättigten Chinhydronlösungen, in die eine ausgeglühte Platinspirale eintauchte. Chinhydron p. a. wurde mehrfach mit doppelt destill. Wasser gewaschen. Täglich frisch platinierete Platinelektroden dienten als Wasserstoffelektrode. Büretten, Pipetten und Maßkolben wurden sorgfältig geeicht; alle Volumsmessungen wurden in einem auf  $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$  thermostatisierten Raum ausgeführt. Sämtliche Potentialmessungen erfolgten bei  $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$  in einem Paraffinölthermostaten.

## 2.2. Reagentien

AgClO<sub>4</sub>-Stammlösung: AgNO<sub>3</sub> (p. a. Merck) wurde mit konz. HClO<sub>4</sub> 2mal bis fast zur Trockene abgeraucht. Diese Lösung wurde verdünnt und auf Abwesenheit von Cl<sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> geprüft. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde potentiometrisch nach *Gran*<sup>8</sup> bestimmt, der Ag-Gehalt gravimetrisch als AgCl. Aus der Stöchiometrie folgt

$$[\text{ClO}_4^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{H}^+].$$

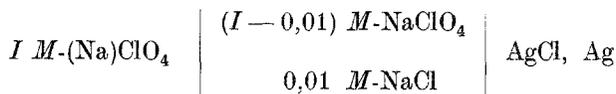
Alle übrigen Reagentien wurden wie bisher<sup>3, 5</sup> hergestellt und analysiert bzw. waren von p. a. Qualität.

## 2.3. Durchführung der EMK-Messungen

Zur Potentialbestimmung wurden folgende Meßketten verwendet.

Pt   H <sub>2</sub> L    SE	A
Me   L    SE	B
Me(Hg) <sub>2phas</sub>   L    SE	C
Pt   Ch, ChH <sub>2</sub> L    SE	D

wobei SE folgende Halbzelle



darstellt.

Die Lösungen L hatten die allgemeine Zusammensetzung:

$$[\text{Me}^{z+}] = B \text{ M}, [\text{H}^+] = H \text{ M}, [\text{Na}^+] = (I - z B - H) \text{ M}, [\text{ClO}_4^-] = I \text{ M}$$

Die EMK beträgt für die Kette A

$$E = E^\circ - 59,16 \lg [\text{H}^+] - 59,16 \lg [\text{Cl}^-] + 29,58 \lg p_{\text{H}_2} + E_j \quad (3 \text{ a})$$

$E_j$  bedeutet das Diffusionspotential zwischen der Testlösung L und der Salzbrücke [L || I M-(Na)ClO<sub>4</sub>]. Alle anderen Diffusionspotentiale sind so

<sup>7</sup> W. Forstling, S. Hietanen und L. G. Sillén, Acta Chem. Scand. **6**, 901 (1952).

<sup>8</sup> G. Gran, Acta Chem. Scand. **4**, 559 (1950).

klein, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit liegen.  $p_{\text{H}_2}$  ergab sich aus dem Barometerstand abzüglich des aus den osmotischen Koeffizienten<sup>9</sup> berechneten Dampfdruckes  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  über  $L$ . Für die Ketten **B** und **C** gilt

$$E = E_0 - \frac{59,16}{z} \lg [Me^{z+}] + E_j \quad (3b)$$

$E_j$  ist wieder das Diffusionspotential, dessen Wert nur durch  $[\text{H}^+]$  bestimmt wird. Der Einfluß von  $[Me^+]$  bzw.  $[Me^{2+}]$  konnte vernachlässigt werden. Die Lösungen, die  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Ag}^+$ -Ionen enthielten, wurden bei einer konstanten Wasserstoffionenkonzentration gehalten, um die Bildung von Hydroxokomplexen<sup>10, 11</sup> zu vermeiden.

Aus der *Nernstschen* Gleichung folgt für die Kette **D**

$$E = E_0 - 59,16 \lg [\text{H}^+] - 29,58 \lg \frac{[\text{Ch}]}{[\text{ChH}_2]} + E_j. \quad (3c)$$

Die Akt.koeff. von Chinon und Hydrochinon wurden nicht in die Gleichung einbezogen, da es sich um Nichtelektrolyte mit kleiner Löslichkeit handelt. Der Bereich, in dem die Akt.koeff. konstant bleiben, ist bei Nichtelektrolyten viel größer als bei Ionen. Durch Protonierung von Chinon kann allerdings das Verhältnis  $\frac{[\text{Ch}]}{[\text{ChH}_2]}$  geändert werden<sup>12</sup>. Ein dadurch entstehender Einfluß auf das Potential kann durch folgende Funktion beschrieben werden:

$$d = - 29,58 \lg \frac{[\text{Ch}]}{[\text{ChH}_2]} \quad (4)$$

Zur Bestimmung der Potentiale diente ein Vierhalstitrationsgefäß. Bei jeder Meßreihe wurde die Konz. des potentialbestimmenden Ions durch Zugabe von  $1\text{ M-NaClO}_4$ -Lösung um mindestens eine Zehnerpotenz variiert.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Das Potential $\text{Ag, AgCl} \mid \text{Cl}^-$

Typische Versuchsreihen, die mit der Meßkette **A** erhalten wurden, sind in Abb. 1—3 dargestellt. Man sieht, daß  $E_j$  nur eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration ist. Mit Hilfe der Ausgleichsrechnung sowie durch graphische Extrapolation kann nun das Standardpotential der  $\text{Ag, AgCl} \mid \text{Cl}^-$ -Elektrode bei  $25^\circ\text{C}$  bestimmt werden.

<sup>9</sup> *J. H. Jones*, *J. Physic. Chem.* **51**, 516 (1947).

<sup>10</sup> *Y. Marcus*, *Acta Chem. Scand.* **11**, 690 (1957).

<sup>11</sup> *G. Biedermann* und *S. Hietanen*, *Acta Chem. Scand.* **14**, 711 (1960).

<sup>12</sup> *G. Biedermann*, *Acta Chem. Scand.* **10**, 1340 (1956).

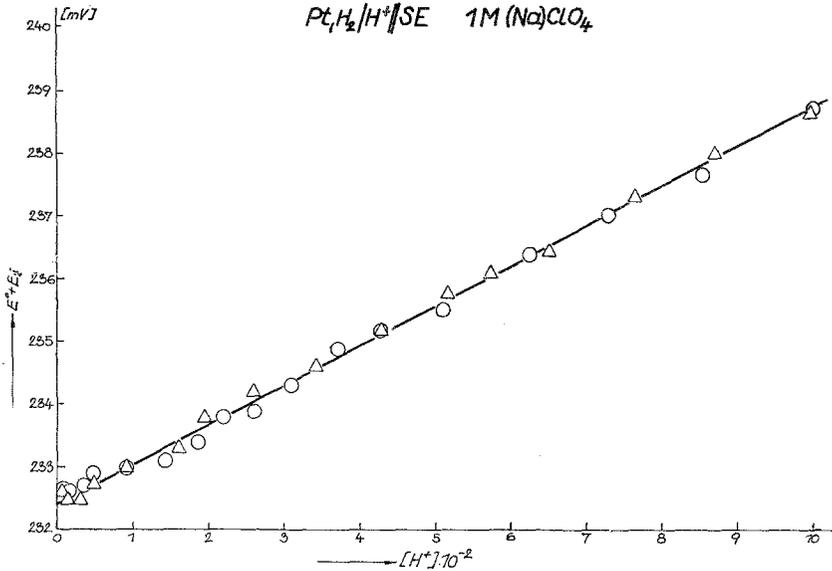


Abb. 1. Potential der Meßkette A in Abhängigkeit von  $[H^+]$ .  $\circ$  bzw.  $\triangle$  bezeichnen die Werte zweier unabhängiger Meßreihen. Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden ergibt sich  $E_j$

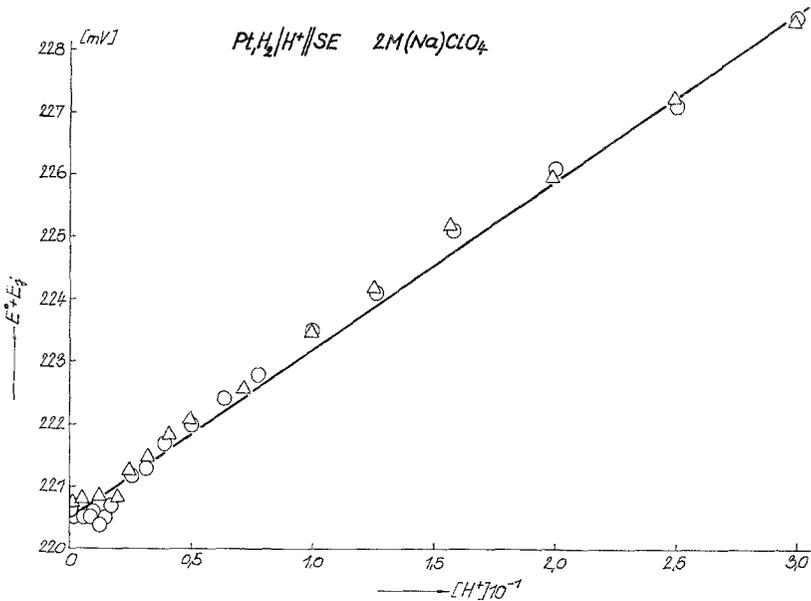


Abb. 2. Potential der Meßkette A in Abhängigkeit von  $[H^+]$ .  $\circ$  bzw.  $\triangle$  bezeichnen die Werte zweier unabhängiger Meßreihen. Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden ergibt sich  $E_j$

Im Mittel wurde gefunden:

	$I = 1$	$I = 2$	$I = 3$
$E^0$	232,4	220,5	203,6
$E_j$	63,0 [H <sup>+</sup> ]	27,6 [H <sup>+</sup> ]	16,7 [H <sup>+</sup> ]

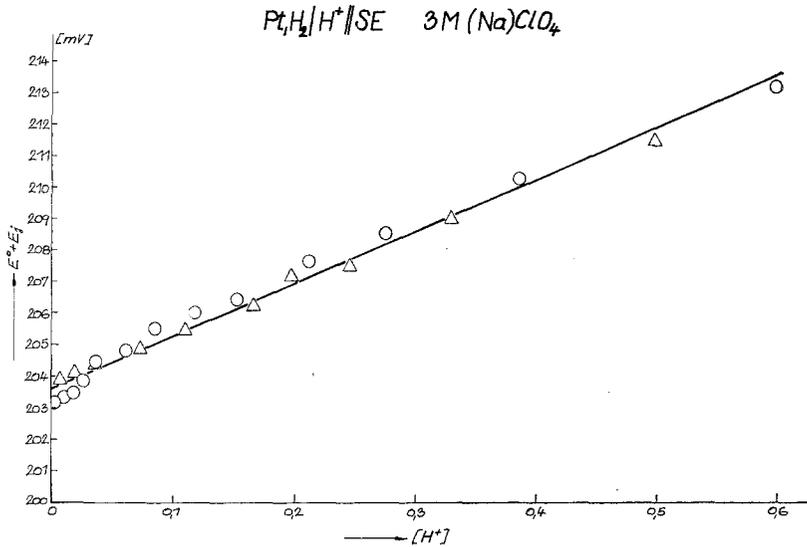


Abb. 3. Potential der Meßkette A in Abhängigkeit von [H<sup>+</sup>]. O bzw. Δ bezeichnen die Werte zweier unabhängiger Meßreihen. Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden ergibt sich  $E_j$

Die Maximalabweichung der Einzelwerte von  $E^0$  vom Mittelwert betrug 0,4 mV. Die Werte für  $E_j$  bei  $I = 1$ - bzw.  $3M$ -(Na)ClO<sub>4</sub> stimmen mit den bisher bekannten Angaben völlig überein<sup>13, 14</sup>.

### 3.2. Das Potential Ag | Ag<sup>+</sup>

Je eine typische Versuchsreihe ist in Tab. 1 gezeigt.

Unter Berücksichtigung des Potentials der Referenzelektrode sowie des Diffusionspotentials  $E_j$ , das durch den Wasserstoffionengehalt der Testlösung (Verhinderung von Komplexbildung<sup>10</sup>) entsteht, erhält man für das Standardpotential bei 25° C:

	$I = 1$	$I = 2$	$I = 3$
$E^0$	792,4	784,0	775,3

<sup>13</sup> F. J. C. Rossotti und H. S. Rossotti, Acta Chem. Scand. **10**, 957 (1956).

<sup>14</sup> G. Biedermann und L. G. Sillén, Arkiv Kemi **5**, 425 (1953).

Tabelle 1. Bestimmung von  $E_0$  in  $I = 1M\text{-(Na)ClO}_4$ 

$E$	$-\lg [\text{Ag}^+]$	$E_0 + E_j$	$E$	$-\lg [\text{Ag}^+]$	$E_0 + E_j$
378,3	1,0545	440,7	284,5	2,6509	441,3
366,8	1,2509	440,8	267,2	2,9402	441,1
355,4	1,4496	441,2	260,8	3,0504	441,3
343,3	1,6521	441,0	248,6	3,2559	441,2
331,8	1,8519	441,4	237,0	3,4500	441,1
319,6	2,0545	441,1	225,0	3,6494	440,9
308,0	2,2500	441,1	213,2	3,8486	440,9
296,0	2,4551	441,2	201,1	4,0450	440,7

Bestimmung von  $E_0$  in  $I = 2M\text{-(Na)ClO}_4$ 

389,1	0,9389	444,6	300,0	2,4525	445,1
376,8	1,1475	444,7	288,2	2,6482	444,9
363,2	1,3741	444,5	276,3	2,8502	444,9
353,0	1,5494	444,7	264,7	3,0488	445,1
341,8	1,7491	445,3	252,8	3,2497	445,0
329,5	1,9466	444,7	244,8	3,3824	444,9
312,5	2,2411	445,1			

Bestimmung von  $E_0$  in  $I = 3M\text{-(Na)ClO}_4$ 

397,5	0,9402	453,1	320,9	2,2411	453,5
384,9	1,1549	453,2	308,1	2,4549	453,3
373,5	1,3477	453,2	296,1	2,6525	453,0
361,8	1,5507	453,5	284,8	2,8505	453,4
349,3	1,7503	452,9	272,8	3,0516	453,3
338,0	1,9504	453,4	260,8	3,2518	453,2
329,4	2,0891	453,0	253,6	3,3738	453,2

Tabelle 2. Bestimmung von  $E_0$  in  $2M\text{-(Na)ClO}_4$ 

$E$	$-\lg [\text{Cd}^{2+}]$	$E_0$	$E$	$-\lg [\text{Cd}^{2+}]$	$E_0$
745,1	1,5602	699,0	776,9	2,6295	699,1
752,2	1,8069	698,9	779,1	2,7009	699,2
758,4	2,0054	699,1	782,0	2,8008	699,1
764,2	2,1994	699,1	785,0	2,9027	699,1
770,1	2,4004	699,1	787,6	3,0000	698,9
772,8	2,4996	698,9	790,8	3,1010	699,1

Bestimmung von  $E_0$  in  $3M\text{-(Na)ClO}_4$ 

733,5	1,7240	682,5	750,4	2,3011	682,3
736,4	1,8268	682,4	753,3	2,3982	682,4
738,9	1,9093	682,4	756,7	2,5023	682,7
741,1	1,9845	682,4	759,4	2,6021	682,4
744,3	2,0945	682,4	762,3	2,6997	682,5
747,6	2,2013	682,5	765,2	2,7950	682,5

Die Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert beträgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz 0,5 mV.

### 3.3. Das Potential Cd | Cd<sup>2+</sup>

Zur Bestimmung des Cadmiumpotentials in Lösungen hoher Ionenstärke wurde das Potential der gesättigten Cadmiumamalgamelektrode vermessen.

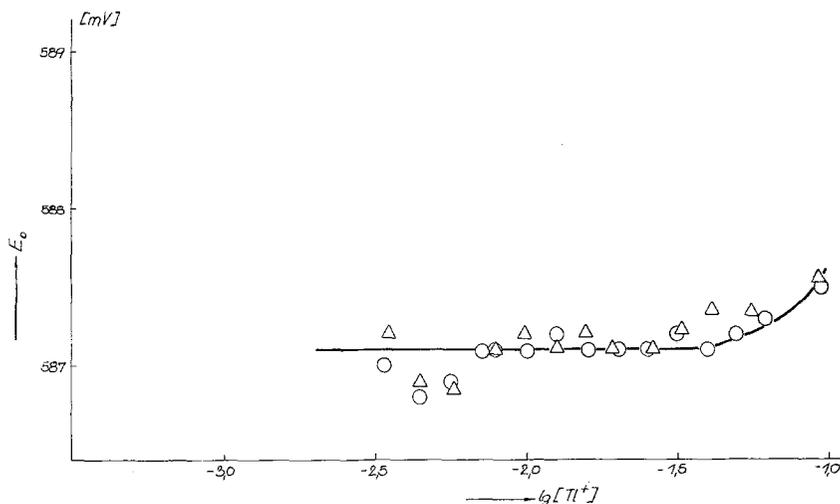


Abb. 4. Potential der Meßkette —  $\text{Tl}(\text{Hg})_{2\text{phas.}} | \text{Tl}^+ || \text{SE}$  in Abhängigkeit von  $\lg [\text{Tl}^+]$ . ○ bzw. △ bezeichnen die Werte zweier unabhängiger Meßreihen

Je eine typische Meßreihe der Bestimmung in 2- und 3M-(Na)ClO<sub>4</sub> wird in Tab. 2 gezeigt.

Die Messungen in  $I = 1M$ -(Na)ClO<sub>4</sub> wurden bereits veröffentlicht<sup>3</sup>. Die Testlösung hatte eine niedrigere Metallionen-Konzentration als bei den Metallpotentialen mit einwertigen Kationen, da durch die doppelte Ladungszahl der Einfluß des Akt.koeff. bereits bei einer kleineren Konzentration merkbar wird.

Aus  $E_0$ , dem bekannten Potential der Referenzelektrode, sowie unter Berücksichtigung der Kette<sup>15, 16</sup>



<sup>15</sup> F. H. Getman, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1806 (1917).

<sup>16</sup> W. G. Parks und V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 90 (1934).

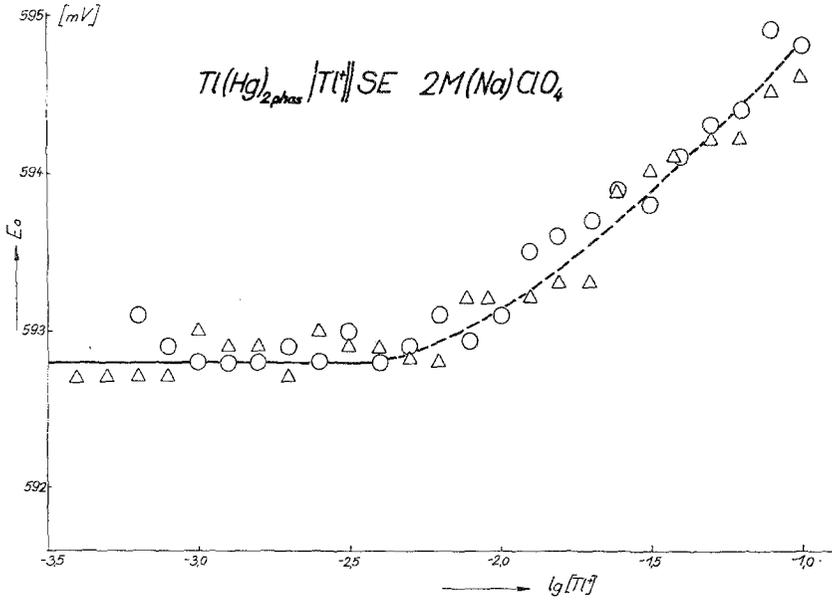


Abb. 5. Potential der Meßkette —  $Tl(Hg)_{2phas.} | Tl^+ || SE$  in Abhängigkeit von  $\lg [Tl^+]$ .  $\circ$  bzw.  $\triangle$  bezeichnen die Werte zweier unabhängiger Meßreihen

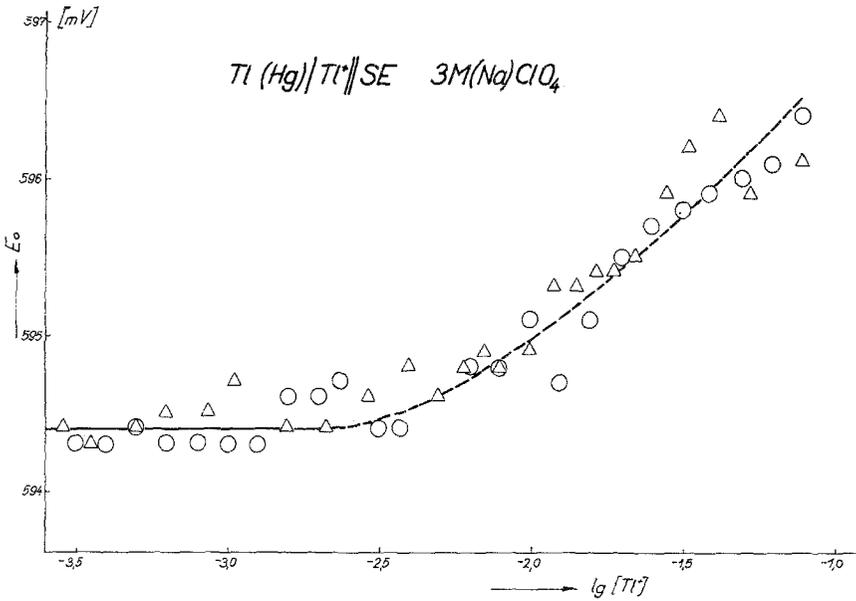


Abb. 6. Potential der Meßkette —  $Tl(Hg)_{2phas.} | Tl^+ || SE$  in Abhängigkeit von  $\lg [Tl^+]$ .  $\circ$  bzw.  $\triangle$  bezeichnen die Werte zweier unabhängiger Meßreihen

mit 50,5 mV ergibt sich für das Standardpotential Cd | Cd<sup>2+</sup>

	$I = 1$	$I = 2$	$I = 3$
$E^0$	$-411,2 \pm 0,5$	$-410,8 \pm 0,5$	$-411,1 \pm 0,5$

Das Potential Cd | Cd<sup>2+</sup> in  $I = 3M$ -NaClO<sub>4</sub> ist bereits gemessen worden<sup>17</sup> und wurde mit  $E^0 = -411,5 \pm 1$  mV bestimmt. Der Wert ist der gleiche wie der oben genannte, nur ist er etwas unschärfer.

### 3.4. Das Potential Tl | Tl<sup>+</sup>

Die Bestimmung des Potentials der Thalliumamalgamelektrode bei  $I = 3M$ -(Na)ClO<sub>4</sub> wurde bereits beschrieben<sup>5</sup>. Weiters wurde dasselbe Potential auch bei den Ionenstärken  $I = 1M$ - bzw.  $2M$ -(Na)ClO<sub>4</sub> untersucht. Einige typische Meßreihen sind in den Abb. 4—6 dargestellt. Wie man sieht, ist die analytische Tl<sup>+</sup>-Konzentration erst bei sehr kleinen Werten gleich der elektrochemisch wirksamen Tl<sup>+</sup>-Konzentration (gerader Verlauf der Kurven). Dies läßt auf die Bildung schwacher Thallium-I-perchloratkomplexe schließen. Unter Berücksichtigung des Potentials der Referenzelektrode sowie des Potentials der Kette<sup>18</sup>



mit 2,5 mV ergibt sich für die Tl | Tl<sup>+</sup>-Elektrode bei 25° C

	$I = 1$	$I = 2$	$I = 3$
$E^0$	$-357,2 \pm 0,5$	$-374,8 \pm 0,5$	$-393,3 \pm 0,5$

### 3.5. Das Potential der Chinhydronelektrode

Bei der Messung der Kette D zeigte sich, daß  $d$ , der Term mit der Konzentration der ungeladenen Teilchen, bei  $I = 1M$ -(Na)ClO<sub>4</sub> nicht in Erscheinung tritt (Tab. 3), bei  $I = 2M$ -(Na)ClO<sub>4</sub> erst ab  $[\text{H}^+] > 0,1M$  (Abb. 7). Bei  $I = 3M$ -(Na)ClO<sub>4</sub> wurden nur einige Kontrollversuche in

Tabelle 3. Bestimmung von  $E_0$  in  $1M$ -(Na)ClO<sub>4</sub>

$-\lg [\text{H}^+]$	$E_j$	$E$	$E_0 - d$	$-\lg [\text{H}^+]$	$E_j$	$E$	$E_0 - d$
0,9994	6,30	274,1	339,5	2,0009	0,63	220,5	339,5
1,2179	3,81	263,6	339,5	2,2016	0,40	208,9	339,5
1,4018	2,49	253,9	339,5	2,4019	0,25	197,1	339,4
1,5995	1,58	243,3	339,5	2,6002	0,16	185,3	339,3
1,8024	0,99	231,9	339,5	2,8036	0,10	173,6	339,6

<sup>17</sup> P. Schindler, Helv. Chim. Acta **42**, 2736 (1959).

<sup>18</sup> R. H. Gerke, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1684 (1922).

dem Bereich durchgeführt, wo  $d$  konstant ist, da dieses Potential kürzlich bestimmt wurde<sup>19</sup>.

Unter Berücksichtigung des Potentials der Referenzelektrode erhalten wir für die Chinhydronelektrode bei 25° C

	$I = 1$	$I = 2$	$I = 3$
$E^0$	$690,2 \pm 0,5$	$684,6 \pm 0,5$	$677,8 \pm 0,5$

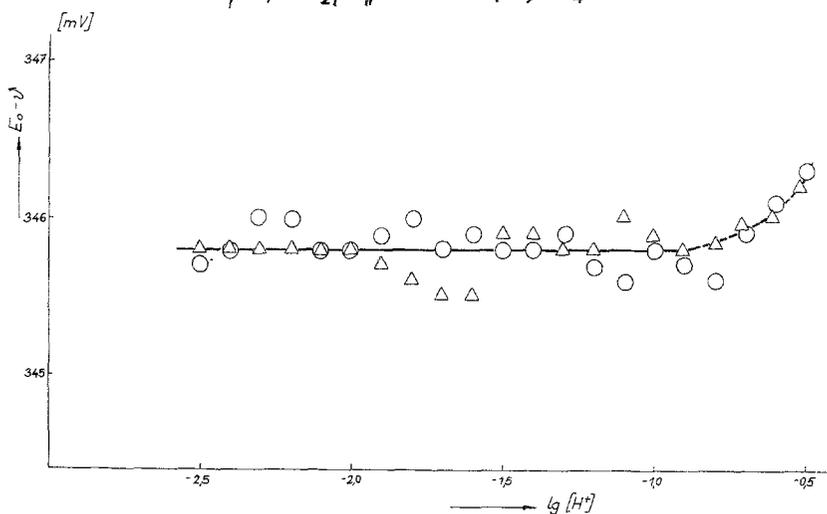


Abb. 7. Potential der Chinhydronelektrode in Abhängigkeit von  $\lg [\text{H}^+]$ ;  $\circ$  bzw.  $\Delta$  bezeichnen die Werte zweier unabhängiger Meßreihen

### 3.6. Das Potential $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$

Bei Kenntnis der Freien Enthalpie von  $\text{AgCl}$ <sup>20</sup> sowie mit dem Potential der Silber-Silberchloridelektrode bei den Ionenstärken  $I = 1$ -, 2- und 3  $M$ - $(\text{Na})\text{ClO}_4$  kann auch das Potential  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$  bei diesen Ionenstärken mit Hilfe eines einfachen Kreisprozesses berechnet werden.

$\text{Ag}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{AgCl}_{(s)}$	$E^0 = -0,04337 \cdot z^{-1} \cdot \Delta G = 1,1375$
	$I = 1 \quad I = 2 \quad I = 3$
$\text{AgCl}_{(s)} + e \longrightarrow \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-_{(I)}$	$0,2324 \quad 0,2205 \quad 0,2036$
$\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} + e \longrightarrow \text{Cl}^-_{(I)}$	$1,3699 \quad 1,3580 \quad 1,3411$

Die Freie Bildungsenthalpie von  $\text{AgCl}$  ist sehr genau bekannt ( $\pm 0,005$  kcal), so daß das Potential der Chlorelektrode mit einer Fehlergrenze von  $\pm 0,5$  mV angegeben werden kann.

<sup>19</sup> G. Biedermann und T. Wallin, Acta Chem. Scand. **14**, 594 (1960).

<sup>20</sup> W. M. Latimer, Oxidations Potentials, 2<sup>nd</sup> Ed., New York 1961.

$\frac{1}{2} \text{Cl}_2   \text{Cl}^-$	$I = 1$	$I = 2$	$I = 3$
$E^\circ$	$1369,9 \pm 0,5$	$1358,0 \pm 0,5$	$1341,1 \pm 0,5$

### 3.7. Das Potential Tl, TlCl | Cl<sup>-</sup>

Bei bekannter Freier Bildungsenthalpie von TlCl<sup>20</sup> sowie mit dem Potential der vorhin berechneten Chlorgaselektrode bei verschiedenen Ionenstärken kann nun auch die Thallium-Thalliumchloridelektrode bei diesen Ionenstärken berechnet werden.

Für die Reaktion



wurde folgender Kreisprozeß angewandt:

$\text{TlCl}_{(s)} \longrightarrow \text{Tl}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)}$	$E^\circ = -0,04337 \cdot z^{-1} \cdot \Delta G = -1,916$
	$I = 1 \quad I = 2 \quad I = 3$
$\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} + e \longrightarrow \text{Cl}_{(I)}^-$	$1,370 \quad 1,358 \quad 1,341$
<hr/>	<hr/>
$\text{TlCl}_{(s)} + e \longrightarrow \text{Tl}_{(s)} + \text{Cl}_{(I)}^-$	$-0,546 \quad -0,558 \quad -0,575$

Damit ergibt sich für das Potential der Elektrode Tl, TlCl | Cl<sup>-</sup> bei 25° C

	$I = 1$	$I = 2$	$I = 3$
$E^\circ$	$-546 \pm 1$	$-558 \pm 1$	$-575 \pm 1$

Da der Wert für die Freie Bildungsenthalpie von TlCl einen Fehler von  $\pm 0,02$  kcal beinhaltet, kann das Potential nur mit der Fehlergrenze  $\pm 1$  mV angegeben werden.

## 4. Diskussion

### 4.1. Vergleich der Ergebnisse mit der *Harnedschen* Regel

Abb. 8 zeigt graphisch die Änderung der Potentiale  $E_{(J)}^\circ$  mit der molalen Ionenstärke ( $J$ ). Die  $E_{(I)}^\circ$ -Werte wurden mit Hilfe der Dichten von NaClO<sub>4</sub>-Lösungen<sup>21</sup> auf  $E_{(J)}^\circ$ -Werte umgerechnet;  $E_{(0)}^\circ$  ( $J = 0$ ) wurde der Literatur<sup>2, 20</sup> entnommen.

In den experimentell gemessenen  $E_{(J)}^\circ$ -Werten ist die Festsetzung  $f^J = \text{konst} = 1$  enthalten. Zum Vergleich mit den  $E_{(0)}^\circ$ -Werten kann folgende Beziehung verwendet werden:

$$E_{(0)}^\circ = E_{(J)}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln f^J \quad (5)$$

<sup>21</sup> H. E. Wirth und F. N. Collier, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5292 (1950).

In Gl. (5) ist  $f^J$  nach wie vor bei gegebener Ionenstärke konstant, aber nicht mehr 1.

Die Abhängigkeit der Differenz der Standardpotentiale  $E_{(J)}^{\circ} - E_{(0)}^{\circ}$  von der Ionenstärke kann bei Silber, Thallium wie auch bei der Chinhydronelektrode mit guter Näherung durch die Gleichung

$$\Delta E^{\circ} = -k \cdot J \tag{6}$$

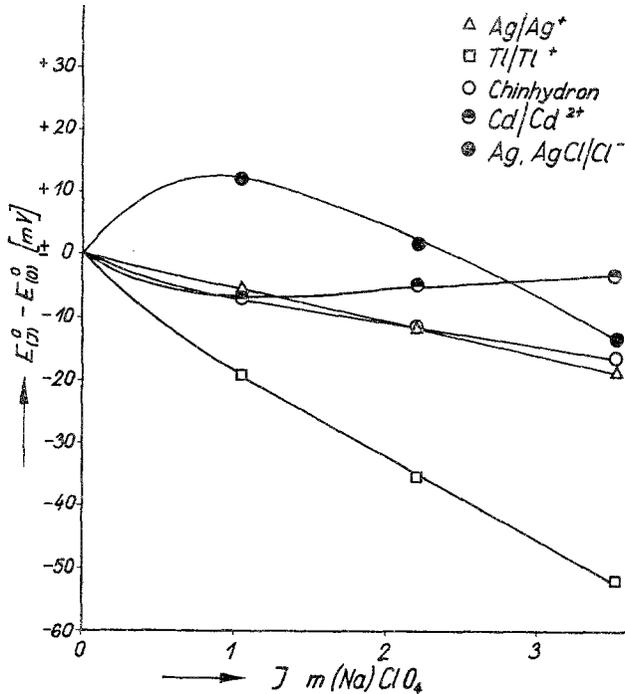
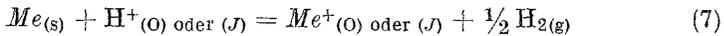


Abb. 8.  $E_{(J)}^{\circ} - E_{(0)}^{\circ}$  in Abhängigkeit von der Ionenstärke  $J$ .  $\bullet$  entsprechen der Silberchlorid, Thalliumchlorid sowie auch der Chlorgaselektrode

beschrieben werden. Andererseits entspricht der Übergang von  $J$  m-(Na)ClO<sub>4</sub> zu  $J = 0$  bei dem Vergleich der  $E^{\circ}$ -Werte der Reaktionen



Gleichung (5):

$$\Delta E^{\circ} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{Me^+}^J}{f_{H^+}^J} \tag{5a}$$

und man erhält

$$\ln \frac{f_{Me^+}^J}{f_{H^+}^J} = k \cdot \frac{zF}{RT} \cdot J \tag{8}$$

$\frac{f_{Me^+}^J}{f_{H^+}^J}$  entspricht dem  $f_{(0)B}$  der *Harnedschen* Regel (Gl. 1). Über  $f_B$  (Gl. 1) bei größeren Konzentrationen von  $B$  kann auf Grund der vorliegenden Messungen keine Aussage gemacht werden, da nur  $f_{(0)B}$  ( $\{B\} \ll J$ ) bestimmt wurde. Gl. (8) gilt für die Potentiale der Silber, Thallium und der Chinhydronelektrode. Um zu Einzelionenaktivitäten zu kommen, müßte über  $f_{H^+}^J$  willkürlich verfügt werden, da man nur Produkte bzw. Quotienten von Akt. koef. messen kann. Gl. (8) steht auch im Einklang mit der erweiterten Form des *Debye—Hückelschen* Gesetzes<sup>22</sup>, da bei der Subtraktion der Logarithmen von Akt.koeff. von 1-wertigen Kationen die Terme mit  $\sqrt{J}$  wegfallen.

$$\lg f_{Me^+}^J - \lg f_{H^+}^J = (b - b') J. \quad (9)$$

Die Potentiale, an denen Chloridionen potentialbestimmend sind, zeigen deutlich ein Potentialminimum bei  $J \approx 1 \text{ m-(Na)ClO}_4$  analog<sup>22</sup>. Man erhält wieder aus Gl. (5)

$$\Delta E^\circ = -\frac{RT}{zF} \ln f_{H^+}^J \cdot f_{Cl^-}^J \quad (5b)$$

In diesem Falle addieren sich aber die Glieder mit  $\sqrt{J}$  und daraus folgt übereinstimmend mit<sup>22</sup>

$$\lg f_{H^+}^J + \lg f_{Cl^-}^J = -\frac{2A\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} + b \cdot J \quad (9a)$$

Auch der Verlauf der Kurve der Potentialdifferenz von  $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}$  läßt sich auf diese Weise erklären, da es sich um ein 2-wertiges Ion handelt. Man erhält

$$\lg f_{\text{Cd}^{2+}}^J - 2 \lg f_{H^+}^J = -\frac{2A\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} + b \cdot J \quad (10)$$

$f_{(0)B}$  gehorcht also der erweiterten *Debye—Hückelschen* Beziehung und kann durch Gl. 8, 9 und 10 berechnet werden. Dieses Ergebnis stimmt mit der *Harnedschen* Regel überein, da Gl. (1) auch in folgender Art ausgedrückt werden kann<sup>23</sup>.

$$\lg f_{(0)B} = \lg f_{B(0)} - \alpha_B \cdot J \quad (11)$$

Beide Formen der *Harnedschen* Regel [(Gl. 1) und (Gl. 11)] konnten durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt werden, denn Gl. (1a) war in einem großen Konzentrationsbereich erfüllt; weiters ist nach Gl. (11)  $f_{(0)B}$

<sup>22</sup> E. A. Guggenheim, Phil. Mag. **19**, 588 (1935).

<sup>23</sup> R. A. Robinson und R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, 2nd Ed., Butterworth, London 1965.

proportional  $f_{B(O)}$ , dem Akt.koeff. in der reinen Lösung  $B$  und für beide Koeff. gilt das *Debye—Hückelsche* Gesetz bzw. die Näherung nach<sup>22</sup>.

#### 4.2. Berechnung von Freien Enthalpien und Löslichkeitskonstanten

Mit der willkürlichen Festsetzung  $\Delta G_{H^+(O)} = \Delta G_{H^+(I)} = 0^2$  erhält man aus den  $E_{(I)}^0$ -Werten Freie Bildungsenthalpien, bezogen auf ein bestimmtes Ionenmedium. So gefundene Daten für  $\Delta G_{Me^{z+}(I)}$  können zur Berechnung von Freien Bildungsenthalpien und Löslichkeitsdaten von Verbindungen herangezogen werden<sup>3, 5</sup>.

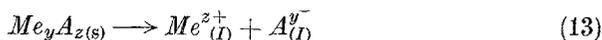
Das  $\Delta G$  der Reaktion



berechnet sich aus

$$\Delta G_{12} = \Delta G_{Me_{(I)}^{z+}} + \Delta G_{H_z A_y} - \Delta G_{Me A_y}$$

Da das Potential sehr genau gemessen werden kann, hängt die Genauigkeit des Verfahrens nur von der genauen Kenntnis von  $\Delta G_{Me A_y}$  und  $\Delta G_{H_z A_y}$  ab.  $A$  ist das Anion einer schwachen Säure wie  $H_2CO_3$ ,  $H_2S$  oder  $H_2O$ . Ist  $A$  das Anion einer starken Säure, berechnet sich das  $\Delta G$  der Löslichkeitsreaktion



wie folgt

$$\Delta G_{13} = \Delta G_{Me_{(I)}^{z+}} + \Delta G_{A_{(I)}^{y-}} - \Delta G_{Me_y A_z}$$

Ergebnisse dieser Berechnungen werden in einer folgenden Arbeit gezeigt. Prinzipiell können auch Potentiale aus thermischen Daten und Löslichkeitsdaten bei höheren Inertsalzkonzentrationen berechnet werden. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (z. B.  $\frac{1}{2} Cl_2 | Cl^-$ ) sind aber die erhaltenen Werte mit einem größeren Fehler behaftet. Deshalb ist die direkte Messung eines Potentials vorzuziehen.

Ich danke dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule Leoben, Herrn Prof. Dr. *Erich Schwarz-Bergkampff* für die ständige Förderung dieser Arbeit herzlichst. Herrn Dr. *H. Gamsjäger* bin ich für wertvolle Diskussionen und Anregungen zu Dank verpflichtet.