

Das Gleichgewicht des Cu^{2+} — Cu^+ — Cu -Systems in konzentrierten Perchloratlösungen

Von

Jan Malyszko und Ludomir Duda

Aus dem Institut für Grundprobleme der Chemie,
Universität Warschau, Polen

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Januar 1975)

Equilibrium of the Cu^{2+} — Cu^+ — Cu System in Concentrated Perchlorate Solutions

The equilibrium of the reaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$ has been investigated in conc. solutions of $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$. The apparent equilibrium constants of this reaction and the formal potentials of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^{2+}/Cu and Cu^+/Cu redox systems were determined. From these data the hydration numbers of the Cu^{2+} and Cu^+ ions were estimated and the scheme of the reaction studied was proposed and discussed. In addition the equilibrium constants of the reaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}(\text{Hg}) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$ were calculated and discussed.

Einleitung

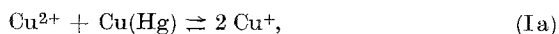
Das Gleichgewicht der Reaktion



kann durch die Konzentrationskonstante

$$K = \frac{c_{\text{Cu}^+}^2}{c_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (1)$$

ausgedrückt werden. Falls die Reaktion am Kupferamalgam abläuft, d. h.



gilt

$$K' = \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{Cu}(\text{Hg})}} \quad (1a)$$

Das Gleichgewicht der Reaktion (I) setzt sich aus den Gleichgewichten der drei Redoxsysteme: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^{2+}/Cu und Cu^+/Cu mit

den entsprechenden Formalpotentialen: E_{f21}° , E_{f20}° und E_{f10}° zusammen. Die Einstellung des Gleichgewichts (I) führt zum Ausgleich der Ruhepotentiale: $E_{21} = E_{20} = E_{10}$, die den folgenden *Nernstschen* Beziehungen unterliegen:

$$E_{21} = E_{f21}^\circ + \frac{R T}{F} \ln \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^+}} \quad (2)$$

$$E_{20} = E_{f20}^\circ + \frac{R T}{2 F} \ln c_{\text{Cu}^{2+}} \quad (3)$$

$$E_{10} = E_{f10}^\circ + \frac{R T}{F} \ln c_{\text{Cu}^+} \quad (4)$$

Für die am Kupferamalgame verlaufende Reaktion (Ia) müssen Gl. (3) und (4) entsprechend modifiziert werden. Hierbei ist zu beachten, daß das Formalpotential E_{f20}° des Cu^{2+}/Cu — gegebenenfalls $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$ — Redoxsystems nach der *Lutherschen* Regel stets zwischen E_{f21}° und E_{f10}° gemäß

$$E_{f20}^\circ = \frac{E_{f21}^\circ + E_{f10}^\circ}{2} \quad (5)$$

liegt.

Die Gleichgewichtskonstanten für (I) und (Ia) können auf Grund von Potentialmessungen ermittelt werden. Hierzu sind die folgenden Beziehungen heranzuziehen:

$$\ln K = \frac{F}{R T} (E_{f21}^\circ - E_{f10}^\circ) \quad (6)$$

$$\ln K = \frac{2 F}{R T} (E_{f21}^\circ - E_{f20}^\circ) = \frac{2 F}{R T} (E_{f20}^\circ - E_{f10}^\circ) \quad (7)$$

Die Lage des Gleichgewichts von (I) bzw. (Ia) wird stark vom Reaktionsmedium beeinflusst. In wäßr. Lösungen, in denen keine starken Cu^+ -Komplexe vorliegen, ist diese Gleichgewichtslage erheblich auf die linke Seite verschoben ($K \ll 1$) und infolgedessen treten die Formalpotentiale in nachstehender Reihe auf:

$$E_{f10}^\circ > E_{f20}^\circ > E_{f21}^\circ.$$

Die freien Hydratationsenthalpien von Cu^{2+} - und Cu^+ -Ionen unter Standardbedingungen sind bekannt¹: $\Delta G_{\text{Cu}^{2+}}^h = -491 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G_{\text{Cu}^+}^h = -139 \text{ kcal mol}^{-1}$. Aus dem Vergleich der genannten Werte läßt sich schließen, daß eine Veränderung der Wasseraktivität in der Lösung viel stärker die Hydratation der Cu^{2+} - als die der Cu^+ -

Ionen beeinflussen sollte. Weiterhin kann mit Verringerung der Aktivität des Wassers eine wesentliche Verschiebung der Gleichgewichtslage der Reaktionen (I) und (Ia) zugunsten der Cu^+ -Ionen erwartet werden.

Über das Gleichgewicht der Reaktion (I) im wäßrigen, nicht komplexierenden Medium liegen schon einige Veröffentlichungen vor²⁻⁶, die meistens relativ verdünnte Perchlorat- und Sulfatlösungen behandeln (Tab. 1). Hingegen fehlen in der Literatur nähere Angaben über

Tabelle 1. *Literaturwerte über das Gleichgewicht der Reaktion (I) bei 25 °C*

Grundelektrolyt	K , mol/l ⁻¹	Literatur
0,5M- H_2SO_4	$6,7 \cdot 10^{-7}$	2
0,18—0,82M- HClO_4	$1 \cdot 10^{-6}$	3
0,2—0,67M- H_2SO_4	$1 \cdot 10^{-6}$	3
0,2M- H_2SO_4	$5,8 \cdot 10^{-7}$	4
1M- HClO_4	$1 \cdot 10^{-6}$	5
5M- HClO_4	$4,2 \cdot 10^{-7}$ a	6

^a Bei 22 °C.

den Einfluß der Konzentration von Grundelektrolyten auf diese Reaktion. Daher schien es uns angebracht, das Gleichgewicht der genannten Reaktion in konzentrierten $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen zu untersuchen, um dadurch Aussagen über den Einfluß von Wasser zu gewinnen.

Experimenteller Teil

$\text{Cu}(\text{II})$ - und Ca -perchlorat wurden durch die Neutralisation der entsprechenden Carbonate mit 60proz. HClO_4 hergestellt und anschließend umkristallisiert. Als Ausgangsstoffe dienten Chemikalien des Reinheitsgrades p. a. und dreifach destill. Wasser. Die Konzentration der Lösungen wurde durch komplexometrische Titration geprüft. Um eine genügende und gut bestimmbare Menge von Cu^+ -Ionen im Gleichgewichtszustand der Reaktion (I) zu gewinnen, wurde eine relativ hohe $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Konzentration, d. h. 0,02—0,05M in der Versuchslösung verwendet. Die Bildung von basischen Kupferverbindungen wurde durch einen Überschuß (je 0,1M) HClO_4 vermieden.

Alle Versuche wurden in einer Atmosphäre von reinstem Argon bei $25 \pm 0,2$ °C durchgeführt. Vor dem Versuch wurden die Lösungen durch Einleiten des Fremdgases vom gelösten Sauerstoff befreit.

Als Bezugs elektrode diente eine von gesätt. NaCl -Lösung umgebene Kalomelektrode, deren Potential 6 mV negativer liegt, als das der Elektrode mit KCl . Um Eindiffundieren von Chloridionen in die Meßzelle zu verhindern, wurde das Bezugs elektrodengefäß durch eine mit der Versuchs-

lösung angefüllte Brücke gekoppelt. Zur Messung des $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -Potentials wurde eine Platinelektrode verwendet.

Die untersuchte Reaktion (I) verlief an einer Spiralelektrode aus Elektrolytkupfer mit einer geometrischen Oberfläche von etwa 30 cm^2 . Vor jedem Versuch wurde die Elektrode sorgfältig entfettet, mit verd. HNO_3 gereinigt, mit Leitfähigkeitswasser gespült und anschließend kathodisch verkupfert.

Die Meßzelle bestand aus Glas und enthielt je 100 cm^3 Lösung. Während des Versuches wurde die Lösung mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Der Ablauf der Reaktion (I) wurde stets potentiometrisch kontrolliert. Zur Potentialmessung diente ein hochohmiges Digital-Voltmeter Typ V-527

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Formalpotentiale und scheinbaren Gleichgewichtskonstanten von der $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Konzentration*

$c_{\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2} + c_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}$	E_{f21}° mV	E_{f20}° mV	E_{f10}° mV	K mol l ⁻¹
0,5M	— 88	96	280	$6,3 \cdot 10^{-7}$
1,0M	— 70	111	292	$7,7 \cdot 10^{-7}$
1,5M	— 45	135	315	$8,6 \cdot 10^{-7}$
2,0M	— 16	157	330	$1,4 \cdot 10^{-6}$
2,5M	23	190	357	$2,4 \cdot 10^{-6}$
3,0M	54	215	376	$3,7 \cdot 10^{-6}$
3,5M	103	254	405	$7,9 \cdot 10^{-6}$
4,0M	154	292	430	$2,2 \cdot 10^{-5}$
4,4M	182	314	446	$3,3 \cdot 10^{-5}$

(Fa. Meratronik, Ablesegenauigkeit 0,1 mV). Die Reaktion dauerte 2 bis 4 Stdn., je nach Viskosität der Lösung. Wenn sich das untersuchte System nahe der Gleichgewichtslage befand, wurden die Redoxpotentiale der $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ - und Cu^{2+}/Cu -Elektroden genau gemessen. Demnach wurde die Kupferelektrode aus der Versuchslösung entfernt und die Cu^+ -Konzentration durch coulometrische Titration mit anodisch gebildeten Ag^+ -Ionen bestimmt. Als Stromquelle diente hierzu ein Potentio-Galvanostat OH-404/1 der Fa. Radelkis, der Endpunkt wurde potentiometrisch unter Verwendung einer Ag-Indikatorelektrode bestimmt. Die Titrationskurven wurden mit Hilfe eines registrierenden pH-mV-Meters OP-207 (Radelkis) aufgetragen.

Ergebnisse und Diskussion

Aus den experimentell erhaltenen Daten wurden die Formalpotentiale der $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ - und Cu^{2+}/Cu -Systeme sowie die Gleichgewichtskonstanten ermittelt. Die nicht direkt bestimmbaren E_{f10}° -Potentiale wurden nach der *Lutherschen Regel* (5) berechnet. Sämtliche Formalpotentiale und Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Das Diffusionspotential wurde nicht berücksichtigt.

Wie aus den erhaltenen Angaben hervorgeht, übt die steigende Konzentration des Grundelektrolyten einen starken Einfluß auf die Redoxpotentiale aus und verschiebt auch das untersuchte Gleichgewicht erheblich zugunsten der Cu^+ -Ionen. Das beobachtete Verhalten ist nur unter der Annahme zu erklären, daß die Hydratationserscheinungen hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Die Erhöhung der $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -

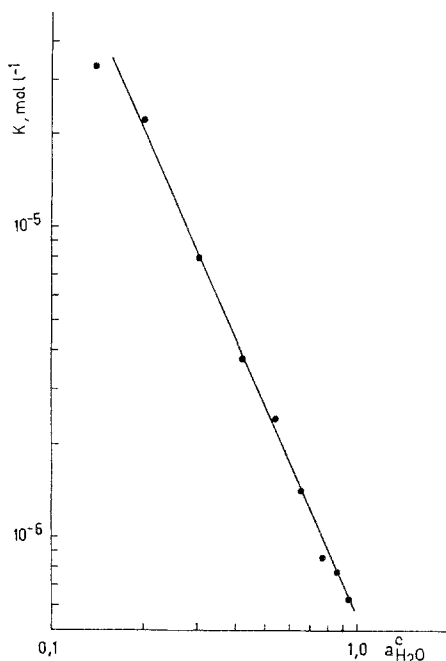
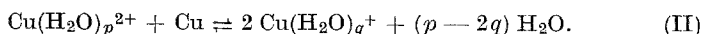


Abb. 1. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K von der Wasseraktivität

Konzentration bewirkt eine Verringerung der Wasseraktivität⁷ und demzufolge eine Änderung der Bindungszustände Zentralion—Solvathülle von Redoxpartnern.

Eine Bestätigung dieser Vorstellung folgt aus der Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtskonstante K von der Wasseraktivität (Abb. 1). Hierzu wurden frühere Angaben über die Aktivität des Wassers in molarem Maßstab herangezogen⁸. Die relativ kleine Zugabe von Perchlorsäure wurde nicht berücksichtigt.

Der beobachtete Abfall von K mit zunehmender Wasseraktivität weist eindeutig darauf hin, daß die Reaktion (I) unter Wasserabspaltung erfolgt:



Für die Standardkonstante K_0 des oben formulierten Gleichgewichts ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$K_0 = \frac{c_{\text{Cu}^+}^2}{c_{\text{Cu}^{2+}}} (a_{\text{H}_2\text{O}}^c)^{p-2q} = K (a_{\text{H}_2\text{O}}^c)^{p-2q} \quad (8)$$

Der Anstieg

$$-\left(\frac{\log K}{\log a_{\text{H}_2\text{O}}^c}\right)_T = p - 2q$$

zeigt fast im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich einen Wert von 2,2; das beweist, daß die Disproportionierung von Cu^+ -Ionen zweiter Ordnung in bezug auf das Wasser ist.

Durch Extrapolation der in Abb. 1 aufgetragenen Geraden auf Standardbedingungen, d. h. $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, wurde die Konstante K_0 zu

$$K_0 = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

bestimmt. Der erhaltene Wert stimmt befriedigend mit den Angaben von *Tindall* und *Bruckenstein*⁴ für eine verdünnte Schwefelsäurelösung überein (siehe Tab. 1).

Eine analoge Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten von der Wasseraktivität wird im Falle der am Kupferamalgam ablaufenden Reaktion (Ia) erhalten (Abb. 2). Die Konstanten K' wurden auf Grund unserer früheren Angaben⁹ über die Formalpotentiale des $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$ -Redoxsystems in hochkonz. $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen mit Hilfe der Gl. (3) errechnet. Die durch Extrapolation auf $a_{\text{H}_2\text{O}}^c = 1$ bestimmte wahre Gleichgewichtskonstante hat den Wert

$$K_0' = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

Die Neigung der Geraden $\log K = f(\log a_{\text{H}_2\text{O}}^c)$ beträgt $-2,4$; dies weist darauf hin, daß in der Reaktion, ähnlich wie im vorangehenden Falle (I), etwa zwei Wassermoleküle beteiligt sind.

Um ein komplettes Schema für die Reaktion (I) bzw. (Ia) aufzustellen, ist die Kenntnis der Hydratationszahlen von Cu^{2+} - und Cu^+ -Ionen notwendig. Die genannten Zahlen können aus der Abhängigkeit der Formalpotentiale für die Cu^{2+}/Cu - und Cu^+/Cu -Redoxsysteme von der Wasseraktivität gemäß folgender Gl. (9) errechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_j^c}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} &= \left(\frac{\partial \ln y_{M^{n+}}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} \right)_T + \frac{\partial E_j}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} = \\ &= \frac{RT}{nF} \left(\frac{\partial \ln y_{M^{n+}} \cdot a_q}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} - h_{M^{n+}} \right)_T + \frac{\partial E_j}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} \end{aligned} \quad (9)$$

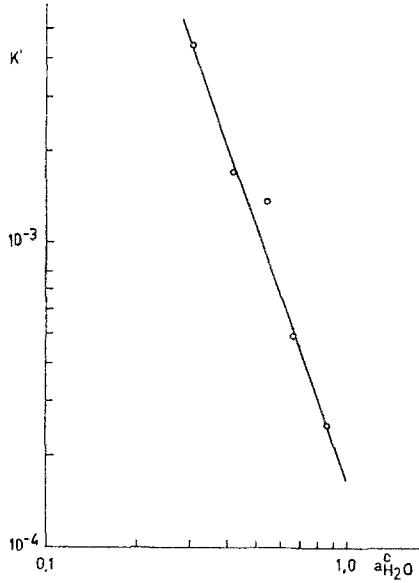


Abb. 2. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K' von der Wasseraktivität

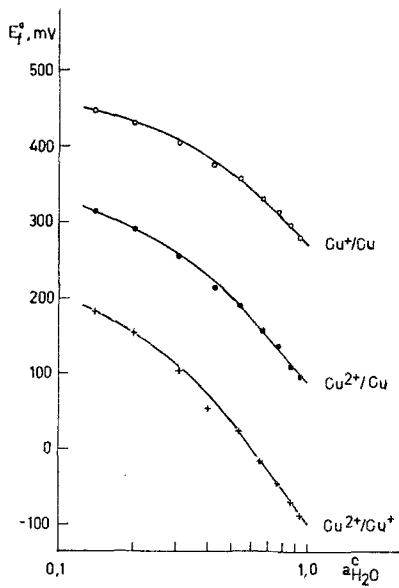


Abb. 3. Formelpotentiale der Cu^+/Cu -, Cu^{2+}/Cu - und $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -Redoxsysteme als Funktion der Wasseraktivität

Dabei bedeuten: $h_{Me^{n+}}$ -Hydratationszahl der Kationen mit einer Wertigkeit von n , $y_{Me^{n+}}$ -Aktivitätskoeffizient im molaren Maßstab, $y_{Me^{n+}} \cdot a_q$ -Aktivitätskoeffizient im Sinne von *Debye* und *Hückel*, E_j -Diffusionspotential an der Grenzfläche: Versuchslösung-Bezugselektrode. Nimmt man nur an, daß bei hohen Konzentrationen von Grundelektrolyten ($\partial \ln y_{Me^{n+}} \cdot a_q / \partial \ln a_{H_2O}^c \rightarrow 0$) und vernachlässigt man die Änderung des Diffusionspotentials, so erhält man aus (9) eine annähernde Formel zur Bestimmung der Hydratationszahl

$$h_{Me^{n+}} \simeq - \frac{n F \left(\frac{\partial E_j^c}{\partial \ln a_{H_2O}^c} \right)}{R T} \quad T, y_{Me^{n+}} \cdot a_q \quad (10)$$

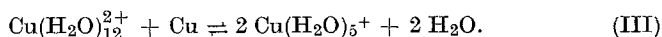
In Abb. 3 sind die Formalpotentiale der untersuchten Redoxsysteme gegen den dekadischen Logarithmus aus der Wasseraktivität dargestellt und ergeben Kurven, die für $a_{H_2O}^c \rightarrow 1$ in Gerade übergehen. Aus den Neigungen der linearen Abschnitte für die Cu^{2+}/Cu - und Cu^+/Cu -Redoxsysteme wurden die Hydratationszahlen ermittelt zu:

$$h_{Cu^{2+}} = p = 12 \pm 2$$

$$h_{Cu^+} = q = 5 \pm 1$$

Bei der Erniedrigung der Wasseraktivität unter etwa 0,4 beobachtet man ein Abbiegen von den Geraden. Die Abweichung verstärkt sich mit der abnehmenden Wasseraktivität und dürfte auf die Überschreitung „der Grenze von voller Hydratation“ des Elektrolyten nach *Mistschenko*¹⁰ zurückzuführen sein. In diesem Konzentrationsbereich besteht eine starke Konkurrenz um das Wasser und es setzt auch in immer größerem Maße die Bildung von Ionenpaaren ein.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse läßt sich die Bruttoreaktion (I) in relativ verdünnten $Ca(ClO_4)_2$ -Lösungen, d. h. bei $a_{H_2O}^c \rightarrow 1$, unter Berücksichtigung der Teilnahme von Wassermolekülen wie folgt formulieren



Ein völlig analoges Schema kann für die Reaktion (Ia) am Kupferamalgam aufgestellt werden.

Infolge der geringen thermodynamischen Stabilität von Cu^+ -Ionen in wäßrigen nichtkomplexierenden Lösungen verläuft die elektrochemische Bruttoreaktion am Cu^{2+}/Cu - bzw. $Cu^{2+}/Cu(Hg)$ -Redoxsystem in einer Zweielektronenstufe nach der Gleichung



In den letzten Jahren wurden in der Literatur¹¹⁻¹⁷ Mechanismen vorgeschlagen und diskutiert, die für die Cu^{2+}/Cu -Elektrode einen konsekutiven Ladungsaustausch zum Inhalt haben. Es wurde gezeigt, daß der Bruttovorgang (IV) in zwei aufeinanderfolgenden Teilschritten unter Beteiligung jeweils einer Elementarladung gemäß



erfolgt. Die bisherigen Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß der Teilschritt (V) geschwindigkeitsbestimmend ist.

In einer vorangehenden Arbeit⁹ haben wir die Kinetik der Reaktion (IV) an der Quecksilberelektrode in hochkonzentrierten $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen als Grundelektrolyt untersucht. Die Messungen zeigten, daß mit steigender $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Konzentration sowohl die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion erheblich zunimmt als auch der Wert des kathodischen Durchtrittsfaktors sich verändert. Dieses haben wir einer Verringerung der Wasseraktivität in den Versuchslösungen und demzufolge einer Veränderung der Hydratationsenergie von Cu^{2+} -Ionen zugeschrieben. Hierbei wurde auch vermutet, daß die abnehmende Aktivität des Wassers zur Stabilität der Cu^+ -Ionen wesentlich beiträgt.

Diese Vorstellung wird durch die vorliegenden Meßergebnisse erhärtet. Die erhaltenen Daten bestätigen quantitativ, daß die im Ablauf der Elektrodenreaktion (IV) intermediär entstehenden Cu^+ -Ionen mit steigender $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Konzentration immer stabiler werden und dadurch den Reaktionsmechanismus verändern können.

Herrn Prof. Z. Galus möchten wir für die Diskussionen zu dieser Arbeit recht herzlich danken.

Literatur

- ¹ W. P. Wassiljev, E. K. Solotarjev, A. F. Kapustinskij, K. P. Mistschenko, E. A. Podgornaja und K. B. Jazimirskij, J. Fiz. Khim. [russ.] **34**, 1763 (1960).
- ² R. Luther, Z. physik. Chem. **36**, 385 (1901).
- ³ F. Fenwick, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 860 (1926).
- ⁴ G. W. Tindall und S. Bruckenstein, Anal. Chem. **40**, 1402 (1968).
- ⁵ J. P. Desmarquest, C. Trinh-Dinh und E. Bloch, J. Electroanal. Chem. **27**, 101 (1970).
- ⁶ A. I. Molodov, G. N. Markosjan, I. P. Ljumkis und W. W. Losjev, Elektrokhemija **9**, 1460 (1973).
- ⁷ R. A. Robinson und R. H. Stockes, Electrolyte Solutions, Butterworths, London 1959.
- ⁸ B. Behr und J. Malyszko, Roczn. Chem. **41**, 1589 (1967).

- ⁹ J. Malyszko, P. Wrona und Z. Galus, Bull. Acad. Sci. Polon. ser. sci. chim. **31**, 145 (1973).
- ¹⁰ K. P. Mistschenko und G. M. Poltorazkij, Probleme der Thermodynamik und Struktur von wäßrigen und nichtwäßrigen Elektrolytlösungen [russ.] Chimija, Leningrad. 1968.
- ¹¹ L. N. Njekrasov und H. P. Bjerjesina, Dokl. Akad. Nauk SSSR **142**, 855 (1962).
- ¹² J. Jacq, B. Cavalier und O. Bloch, Electrochim. Acta **13**, 1119 (1968).
- ¹³ L. Kiss und J. Farkas, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **66**, 395 (1970).
- ¹⁴ A. I. Molodov und W. W. Losjev, In: Elektrochemie [russ.] (Hrsg. Akad. Nauk SSSR), Vol. 7. Moskau, 1971, S. 65.
- ¹⁵ I. C. Raducanu und W. J. Lorenz, Electrochim. Acta **16**, 1143 (1971).
- ¹⁶ W. J. Lorenz, I. Moumtzis und E. Schmidt, J. Electroanal. Chem. **33**, 121 (1971).
- ¹⁷ H. C. Albaya und W. J. Lorenz, Z. phys. Chem. [N. F.] **81**, 294 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. J. Malyszko
Institut für Chemie
Pädagogische Hochschule Siedlce
ul. 3 Maja 54
08-110 Siedlce
Polen