

Untersuchungen über das Gleichgewicht des Hg^{2+} — Hg_2^{2+} — Hg -Systems in konzentrierten Perchloratlösungen

Ewa Malyszko und Jan Malyszko*

Institut für Chemie, Pädagogische Hochschule, PL-25020 Kielce, Polen

(Eingegangen 15. März 1982. Umarbeitung 24. Januar 1983.
Angenommen 27. Januar 1983)

Study of the Equilibrium of the Hg^{2+} — Hg_2^{2+} — Hg System in Concentrated Perchlorate Solutions

The formal potentials of the $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ and Hg^{2+}/Hg redox couples and the apparent equilibrium constants of the reaction $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ in conc. aqueous solutions of $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ and $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ have been determined from emf measurements performed using cells with liquid junction. Based on these data, the hydration numbers of the Hg^{2+} and Hg_2^{2+} ions were estimated.

(*Keywords: Hydration numbers; Mercuric ion; Mercurous ion; Potentiometric measurements; Redox equilibria*)

Einleitung

Die Stabilität von Hg_2^{2+} -Ionen im Hg^{2+} — Hg_2^{2+} — Hg -System kann durch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



als

$$K = c_{\text{Hg}_2^{2+}}/c_{\text{Hg}^{2+}} \quad (2)$$

ausgedrückt werden. Das genannte Gleichgewicht setzt sich aus Gleichgewichten der drei Redoxpaare, d. h. $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$, $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ und Hg^{2+}/Hg zusammen. Für die den Paaren entsprechenden Elektrodenpotentiale gelten die *Nernstschen* Beziehungen, die sich in folgender Form ansetzen lassen:

$$E_{21} = E_{21}^{\circ'} + \frac{RT}{2F} \ln (c_{\text{Hg}^{2+}}^2 / c_{\text{Hg}_2^{2+}}) \quad (3)$$

$$E_{20} = \overset{\circ'}{E}_{21} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Hg}_2^{2-}} \quad (4)$$

$$E_{10} = \overset{\circ'}{E}_{21} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (5)$$

wobei $E^{\circ'}$ das Formal-Standardpotential ist und alle übrigen Symbole die üblichen Bedeutungen haben.

Die Einstellung des Gleichgewichtes (1) führt zum Ausgleich der Elektrodenpotentiale: $E_{21} = E_{20} = E_{10}$. Daher kann die Gleichgewichtskonstante K für die Synproportionierungsreaktion (1) auf Grund der Differenz von Formal-Standardpotentiale gemäß

$$\ln K = \frac{F}{RT} (E_{21}^{\circ'} - E_{10}^{\circ'}) \quad (6)$$

ermittelt werden.

Die Werte von $E_{21}^{\circ'}$ und $E_{10}^{\circ'}$ sind durch einfache Potentialmessungen an den $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ - und $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ -Systemen zu bestimmen. Im Gegensatz dazu ist das Potential $E_{20}^{\circ'}$ in wäßrigen nicht-komplexierenden Medien wegen der Instabilität von Hg^{2+} -Ionen in Gegenwart des metallischen Quecksilbers nicht direkt meßbar. Dessen Wert kann man nach der *Lutherschen Regel*¹ gemäß der Gleichung

$$E_{21}^{\circ'} = \frac{E_{21}^{\circ'} + E_{10}^{\circ'}}{2} \quad (7)$$

errechnen.

Das thermodynamische und elektrochemische Verhalten von Hg(II) - und Hg(I) -Ionen in wäßrigen und nichtwäßrigen Medien war Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen, die in den Übersichtsartikeln von *Hepler* und *Olafsson*² sowie *Balyatynskaya*³ ausführlich dargestellt wurden. Über das Gleichgewicht der Reaktion (1) in wäßrigen nicht komplexierenden Lösungen liegen dagegen bisher nur wenige Veröffentlichungen vor. *Forsling*, *Hietanen* und *Sillen*⁴ bestimmten einen Wert von K in verdünnten NaClO_4 -Lösungen zu 130. Aus den von *Vandersee* und *Swanson*⁵ zusammengestellten und umgerechneten Literaturangaben über die Standardpotentiale der $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ - und $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ -Elektroden in Nitrat- sowie Perchloratlösungen ergibt sich für diese Gleichgewichtskonstante ein mittlerer Wert von $K = 88$.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, das Gleichgewicht der genannten Reaktion in konzentrierten Grundelektrolytlösungen zu messen und Aussagen über den Einfluß von Wasser zu gewinnen. Als Grundelektrolyt haben wir Mg- und Ca-Perchlorat verwendet, weil deren Kationen stark hydratisiert sind und dadurch die Wasser-Aktivität wesentlich verringern. Nach verschiedenen Literaturangaben scheint das ClO_4^- -Ion die geringste Neigung zur Ionenpaarbildung zu haben.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ - und $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Standardlösungen erfolgte nach einer Vorschrift von Berka, Vulterin und Zylka⁶. Mg- und Ca-Perchlorat wurden durch die Neutralisation der entsprechenden Carbonate mit 60% HClO_4 erhalten und anschließend umkristallisiert. Die Konzentration der Ausgangslösungen wurden durch komplexometrische Titration geprüft. Quecksilber wurde durch Schütteln mit angesäuertem $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gereinigt. Alle verwendeten Reagenzien waren des Reinheitsgrades p. a. Die Lösungen wurden aus dreifach destilliertem Wasser hergestellt.

Die Versuchslösungen wurden von gelöstem Sauerstoff durch 30 min Durchleiten von Argon befreit. Während der Messung wurde die Gasspülung über der Oberfläche des Elektrolyten aufrechterhalten.

Zur Potentialmessung diente ein hochohmiges Digital-Voltmeter Typ V-533 (Fa. Meratronik) mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mV.

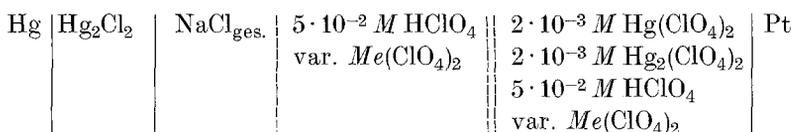
Als Bezugsselektrode diente eine von gesättigter NaCl -Lösung umgebene Kalomelektrode, deren Potential 6 mV negativer liegt, als das der Elektrode mit KCl . Alle in der Arbeit angegebenen Potentiale beziehen sich auf diese Elektrode. Um Eindiffundieren von Chloridionen in die Meßzelle zu verhindern, wurde die Bezugsselektrode durch eine mit der Grundelektrolytlösung angefüllte Brücke gekoppelt. Zur Messung des $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ -Potentials wurde eine Platinelektrode verwendet.

Für die coulometrischen Versuche wurde eine Meßzelle mit einem durch Glasfritte getrennten Kathoden- und Anodenraum verwendet. Diese Versuche erfolgten bei einer Elektrolyse mit konstantem Strom unter Verwendung eines Coulometers Typ OH-404 (Fa. Radelkis).

Alle Untersuchungen wurden bei $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durchgeführt.

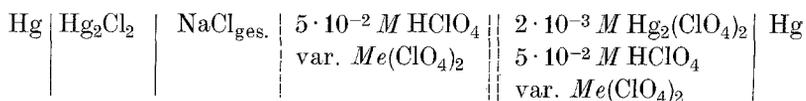
Ergebnisse

Durch EMK-Messungen an Ketten mit Überführung vom Typ



($Me = \text{Mg}, \text{Ca}$) wurden die Formal-Standardpotentiale des $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ -Redoxpaars in Abhängigkeit vom Fremdsalzgehalt bestimmt.

In analoger Weise haben wir die $E^{o'}$ -Werte für das $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ -System durch Messungen an der Kette



ermittelt. Der Zusatz von Perchlorsäure in den Meßlösungen war notwendig, um die Hydrolyse der Hg^{2+} - und Hg_2^{2+} -Ionen zu verhindern.

Zur Überprüfung der Gültigkeit der *Nernstschen* Gleichung (3) für das $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ -Redoxpaar haben wir coulometrische Versuche durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Hg_2^{2+} -haltigen Meßlösungen an einer Pt-Elektrode kathodisch reduziert und in gewissen Zeitabständen das sich einstellende Potential im stromlosen Zustand gemessen. Die Ausgangskonzentration von Hg_2^{2+} -Ionen betrug jeweils $10^{-2} M$. Die Zunahme der Hg_2^{2+} - sowie auch die Abnahme der Hg_2^{2+} -Konzentration wurde nach der Menge der bei der Elektrolyse verbrauchten Ladung berechnet. Dieses Verfahren ermöglichte uns, das $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ -Elektrodenpotential als Funktion des Ausdrucks $c_{\text{Hg}_2^{2+}}^2/c_{\text{Hg}_2^{2+}}$ in einem breiten Konzentrationsbereich zu bestimmen. Die Auftragung von E_{21} gegen $\log(c_{\text{Hg}_2^{2+}}^2/c_{\text{Hg}_2^{2+}})$ für Lösungen von verschiedener Konzentration des Grundelektrolyten ergab Geraden mit der fast theoretischen Neigung von 28 ± 2 mV. Die oben diskutierte Abhängigkeit ist beispielsweise für eine $2,5 M \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung in Abb. 1 dargestellt.

In ähnlicher Weise wurden die Abhängigkeiten für das $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ -System ermittelt. In diesem Fall wurden die Hg_2^{2+} -Ionen durch die anodische Auflösung von Quecksilber hergestellt. Die Auftragung von E_{10} gegen $\log c_{\text{Hg}_2^{2+}}$ ergab Geraden mit der theoretisch zu erwartenden Neigung von 30 ± 1 mV. Die Extrapolation der erhaltenen Geraden auf $c_{\text{Hg}_2^{2+}} = 1$ gestattet die Bestimmung der Formal-Standardpotentiale des hier behandelten Systems. Ein repräsentatives Beispiel für den untersuchten Potentialverlauf ist in Abb. 1 dargestellt. Die auf diese Weise gefundenen $E_{10}^{o'}$ -Werte stimmen gut mit den aus den einfachen EMK-Messungen ermittelten überein.

Auf der Grundlage der potentiometrischen Meßergebnisse haben wir die Formal-Standardpotentiale des $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ - und $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ -Systems für verschiedene Konzentrationen der eingesetzten Grundelektrolyten nach Gl. (3) und (5) ermittelt. Die nicht direkt bestimmbareren $E_{20}^{o'}$ -Potentiale wurden nach der *Lutherschen* Regel (7) berechnet. Sämtliche Formal-Standardpotentiale sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die tabellierten Größen sind Mittelwerte aus wenigstens drei Messungen. Mit den in Tabelle 1 angegebenen $E^{o'}$ -Werten lassen sich dann Werte für K mit Hilfe der Gl. (6) errechnen, die ebenfalls tabelliert sind.

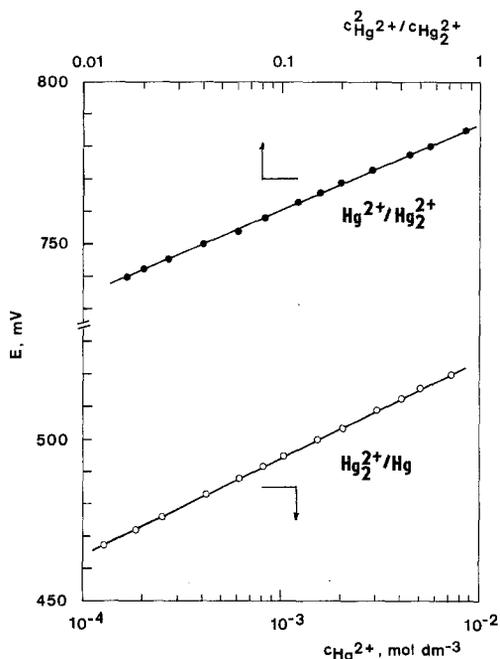


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials für das $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ - (obere Kurve) und $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ -Redoxpaar (untere Kurve) in angesäuerter 2,5 M $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung

Diskussion

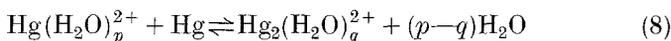
Aus den in Tabelle 1 dargestellten Meßangaben ist ersichtlich, daß sich die Formal-Standardpotentiale der untersuchten Redoxpaare mit steigender Grundelektrolytkonzentration wesentlich in positivere Richtung verschieben. Unter gegebenen Bedingungen nimmt auch die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (1) erheblich zu. Diese Ergebnisse lassen sich nur mit einem entscheidendem Einfluß von Hydrationserscheinungen auf das Verhalten des vorliegenden Systems befriedigend deuten. Die Steigerung der Konzentration der verwendeten Perchlorate hat eine Abnahme von Wasser-Aktivität⁷ zur Folge, die weiterhin den Bindungszustand Zentralion-Solvathülle der Redoxkomponenten beeinflusst.

Nach den Literaturangaben^{4,8} ist die Hydrolyse der Hg^{2+} - und Hg_2^{2+} -Ionen beim eingesetzten pH -Wert der Versuchslösungen völlig zu vernachlässigen. Da auch die Ionenpaarbildung zwischen den ClO_4^- -Anionen und Metallkationen sehr schwach ist⁹, kann geschlossen

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Formal-Standardpotentiale und der Gleichgewichtskonstante (2) von der Konzentration des Grundelektrolyten*

Grundelektrolyt	$E_{21}^{\circ'}$ mV	$E_{20}^{\circ'}$ mV	$E_{10}^{\circ'}$ mV	K
0,5 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	671	604	537	$1,8 \cdot 10^2$
1,0	690	617	545	$2,8 \cdot 10^2$
1,5	727	644	560	$6,6 \cdot 10^2$
2,0	765	670	575	$1,6 \cdot 10^3$
2,5	803	697	591	$3,8 \cdot 10^3$
0,1 M $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	657	594	531	$1,3 \cdot 10^2$
0,5	671	605	539	$1,7 \cdot 10^2$
1,0	693	619	544	$3,3 \cdot 10^2$
1,5	720	638	556	$5,9 \cdot 10^2$
2,0	755	662	569	$1,4 \cdot 10^3$
2,5	789	686	583	$3,0 \cdot 10^3$

werden, daß die von uns untersuchten Ionen in der Form von Hydratkomplexen vorliegen. Daher sollte die Reaktion (1) unter Berücksichtigung der Teilnahme von Wassermolekeln im allgemeinen wie folgt geschrieben werden:



Darin ist die mit den thermodynamischen Literaturangaben⁵ übereinstimmende Annahme enthalten, daß die Hg_2^{2+} -Ionen im Vergleich zu den Hg^{2+} stärker hydratisiert sind.

Das Gleichgewicht der oben formulierten Reaktion (8) läßt sich mit Hilfe einer von der Zusammensetzung der Lösung unabhängigen Standardkonstante als

$$K_0 = c_{\text{Hg}_2^{2+}} y_{\text{Hg}_2^{2+}} (a_{\text{H}_2\text{O}}^c)^{p-q} / c_{\text{Hg}^{2+}} y_{\text{Hg}^{2+}} \quad (9)$$

ausdrücken. Dabei bedeuten: $a_{\text{H}_2\text{O}}^c$ die Wasser-Aktivität, $y_{\text{Hg}_2^{2+}}$ und $y_{\text{Hg}^{2+}}$ die individuellen Aktivitätskoeffizienten der nicht-hydratisierten Einzelionen¹⁰ (im Sinne von *Debye* und *Hückel*); alle Größen sind in molarem Konzentrationsmaßstab (mol dm^{-3}) gegeben. Gleichsetzen von (2) und (9) ergibt:

$$K_0 = K (a_{\text{H}_2\text{O}}^c)^{p-q} y_{\text{Hg}_2^{2+}} / y_{\text{Hg}^{2+}} \quad (10)$$

Die Differentiation der logarithmierten Form von (10) liefert:

$$-\frac{\partial \log K}{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^c} = p - q + \frac{\partial \log (y_{\text{Hg}_2^{2+}} / y_{\text{Hg}^{2+}})}{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^c} \quad (11)$$

Diese Beziehung ist dann praktisch anwendbar, wenn der die Veränderung von $y_{\text{Hg}^{2+}}/y_{\text{Hg}_2^{2+}}$ umfassende Term entweder bestimmt oder auch eliminiert wird. Man kann vermuten, daß das Verhältnis zwischen den Aktivitätskoeffizienten der beiden Quecksilberionen von gleichen Ladungen in einem nicht-komplexierenden Medium etwa konstant bleibt. Es ist auch zu erwarten, daß sich die individuellen Aktivitätskoeffizienten von Einzelionen im Sinne der *Debye-Hückel*-Theorie in konzentrierten Lösungen kaum ändern. Dafür sprechen einige von *Leifer* und *Högfeldt*¹¹ erhaltenen Versuchsergebnisse. In den letzten Jahren hat auch die theoretische Überlegung von *Jacobsen* und *Skou*¹⁰ gezeigt, daß der Energieanteil an der *Coulombschen* Wechselwirkung zwischen den gelösten Ionen in Lösungen hoher Konzentration (über 1 *M*) im Vergleich zum Hydratationseffekt sehr gering ist. Unter Anwendung der hier behandelten Voraussetzung geht die Gleichung (11) über in:

$$-\frac{\partial \log K}{\partial \log a_{\text{H}_2\text{O}}^c} = p - q \quad (12)$$

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit von K gegen $a_{\text{H}_2\text{O}}^c$ für $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen doppellogarithmisch aufgetragen. Hierzu wurden frühere Angaben über die Wasser-Aktivität in molarem Maßstab herangezogen¹². Die relativ kleine Zugabe von Perchlorsäure wurde nicht berücksichtigt. Die graphische Darstellung ergibt bei $a_{\text{H}_2\text{O}}^c \rightarrow 1$ entsprechend der Gl. (12) eine Gerade, deren Neigung $-5,8$ beträgt. Dieses Ergebnis führt zu der Vorstellung, daß etwa 6 Wasser-Molekeln unter den gegebenen Bedingungen an der Reaktion (8) beteiligt sind. Die Extrapolation des linearen Teils der Kurven in Abb. 2 auf Standardbedingungen, d. h. $a_{\text{H}_2\text{O}}^c = 1$, erlaubt die Bestimmung einer von der Konzentration unabhängigen Gleichgewichtskonstanten $K'_0 = K_0 (y_{\text{Hg}^{2+}}/y_{\text{Hg}_2^{2+}})$ zu $1,26 \cdot 10^2$. Dieser Wert stimmt gut mit dem von *Forstling* und Mitarb.⁴, für die Standardkonstante erhaltenen überein.

Bei höheren Konzentrationen des Grundelektrolyten wird eine Abweichung von der Linearität zwischen $\log K$ und $\log a_{\text{H}_2\text{O}}^c$ beobachtet. Diesen Befund führen wir auf eine beträchtliche Änderung der Hydratation von reagierenden Ionen zurück.

Auffallend ist, daß die durch die Meßpunkte in Abb. 2 gelegte Kurve für beide Grundelektrolyte gilt, obwohl sich die Wasser-Aktivität mit der $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - und $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Konzentration unterschiedlich verändert. Dies spricht für die Richtigkeit der Annahme über die geringe Änderung der interionischen Wechselwirkungen in konzentrierten Lö-

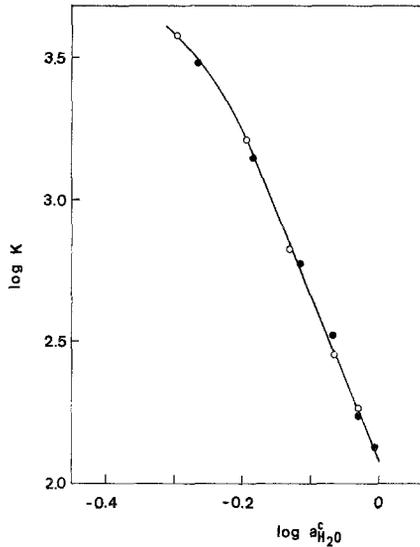


Abb. 2. Doppeltlogarithmische Auftragung der Gleichgewichtskonstante K gegen die Wasser-Aktivität in (○) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - und (●) $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen

sungen und der daraus resultierenden individuellen Aktivitätskoeffizienten im Sinne von *Debye* und *Hückel*.

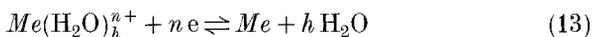
Die in Gl. (8) auftretenden Hydratationszahlen lassen sich auf Grund der Abhängigkeit entsprechender Elektrodenpotentiale von der Wasser-Aktivität näherungsweise ermitteln. Es sei jedoch darauf verwiesen, daß dieses Problem über den Rahmen der klassischen Thermodynamik hinausgeht.

Aus den Literaturangaben geht hervor, daß die steigende Konzentration des nicht-komplexierenden Grundelektrolyten jeweils eine merkliche Verschiebung des Potentials von Elektroden erster Art in positive Richtung verursacht. Diese Erscheinung wurde für mehrere Redoxsysteme, wie z. B. $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ ¹²⁻¹⁷, $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$ ¹⁵, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{Hg})$ ^{18,19}, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{Hg})$ ²⁰, Cu^{2+}/Cu ²¹ und Cu^+/Cu ²¹ festgestellt. Die Richtung dieser Veränderung ist weder von der Ladung des an der Elektrodenreaktion teilnehmenden Ions noch von der Natur des Grundelektrolyten beeinflusst.

Die beobachtete Verschiebung der E^{oi} -Werte für ein Me^{n+}/Me -Redoxpaar ist in erster Linie durch den Abfall der Wasser-Aktivität mit steigendem Fremdsalzgehalt erklärbar. Die Hydratation der zu untersuchenden Kationen kann unter diesen Bedingungen als spezifische Art der Komplexbildung betrachtet werden. Auf diese Erschei-

nung überlagert sich auch eine Änderung des Diffusionspotentials E_d an der Phasengrenze zwischen der Versuchslösung und der Bezugselektrode.

Für eine Elektrode erster Art, an der eine elektrochemische Reaktion vom Typ



abläuft, kann folgende Beziehung geschrieben werden:

$$\frac{\partial E^{o'}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} = \frac{RT}{nF} \frac{\partial \ln y_{Me^{n+}\cdot aq}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} + \frac{\partial E_d}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} \quad (14)$$

Dabei bedeutet $y_{Me^{n+}\cdot aq}$ den individuellen Aktivitätskoeffizienten der hydratisierten Me^{n+} -Ionen¹⁰.

Nach *Leifer* und *Högfeldt*¹¹ gilt für die hydratisierten Ionen

$$\frac{\partial \ln y_{Me^{n+}\cdot aq}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} = \frac{\partial \ln y_{Me^{n+}}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} - h_{Me^{n+}} \quad (15)$$

Durch Einsetzen von (15) in (14) erhält man

$$\frac{\partial E^{o'}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} = -h_{Me^{n+}} + \frac{RT}{nF} \frac{\partial \ln y_{Me^{n+}}}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} + \frac{\partial E_d}{\partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c} \quad (16)$$

In den bisherigen Untersuchungen zur Bestimmung von Hydrationszahlen wurde vorausgesetzt, daß der Term $\partial \ln y_{Me^{n+}} / \partial \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^c$ etwa gleich Null ist. Unter Beachtung der früher angeführten Ergebnisse von *Jacobsen* und *Skou*¹⁰ sowie *Leifer* und *Högfeldt* scheint diese Annahme gültig zu sein.

Eine relativ genaue experimentelle Bestimmung oder theoretische Berechnung des Diffusionspotentials an der Phasengrenze gesättigte Kalomelektrode — hochkonzentrierte Elektrolytlösung ist sehr schwierig. Wegen des Fehlens von Literaturangaben über die Beweglichkeiten und Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionenarten ist die *Hendersonsche* Formel in diesem Falle nicht zu verwenden. Daher wurde meist angenommen, daß der E_d -Wert nahe Null liegt. Das Diffusionspotential läßt sich jedoch durch Messung am Ferricinium/Ferrocen-Redoxpaar (*Fic/Foc*) näherungsweise abschätzen. Dieses Redoxpaar wurde mehrfach als Bezugssystem bei den Potentialmessungen in nichtwäßrigen und gemischten Lösungen benutzt. Vor kurzem wurden derartige Messungen am *Fic/Foc*-System von *Borodzinski* und *Galus*¹⁹ für $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen im Konzentrationsbereich

7—14 mol kg⁻¹ bei einer Temperatur von 85 °C an der Quecksilber-elektrode durchgeführt. Die Autoren stellten jedoch fest, daß die Messung bei niedrigeren Temperaturen sowie für kleinere Konzentrationen des Grundelektrolyten wegen geringer Löslichkeit des Ferrocens und dessen spezifischen Adsorption an der Elektrodenoberfläche nicht zugänglich war. Die Versuche bei der erhöhten Temperatur zeigten, daß sich das Diffusionspotential mit steigender Elektrolytkonzentration in negative Richtung verschiebt. Diese Potentialänderungen erweisen sich jedoch im Vergleich zu den für die Zn²⁺/Zn(Hg)- und Ni²⁺/Ni(Hg)-Elektrode nicht groß.

Weitere Schlüsse über das Diffusionspotential kann man aus der Potentialmessung an Metall—Aromaten-Komplexen als Bezugssystem in Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln ziehen. Derartige Messungen wurden z. B. von *Borkowska* und *Dojlido*²² am Kobaltcinium/Kobaltocen in Wasser—*DMF* sowie von *Taraszewska*²³ am Dibenzolchrom (I)/Dibenzolchrom(O) in Wasser—*DMSO*-Lösungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Änderung des Diffusionspotentials in Mischungen hohen Wassergehalts, d. h. oberhalb 80 Mol-% H₂O, geringfügig ist.

Man hat also damit zu rechnen, daß der Fehler durch das Diffusionspotential im Bereich von kleineren Konzentrationen des Grundelektrolyten ziemlich unwesentlich ist. Unter Beachtung der vorgestellten Argumente können der zweite und dritte Term auf der rechten Seite von (16) vernachlässigt werden. Daher ergibt sich eine annähernde Formel zur Bestimmung der Hydratationszahl:

$$h_{Me^{n+}} = - \frac{nF}{RT} \frac{\partial E^{\circ'}}{\partial \ln a_{H_2O}^c} \quad (17)$$

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Formal-Standardpotentiale vom dekadischen Logarithmus der Wasser-Aktivität für das Hg²⁺/Hg- und Hg₂²⁺/Hg-Redoxpaar. In den erhaltenen Kurven sind geradlinige Abschnitte bei $a_{H_2O}^c \rightarrow 1$ erkennbar. Aus der Neigung der Geraden, die entsprechend 385 und 215 mV beträgt, werden die effektiven Hydratationszahlen des Hg²⁺ und Hg₂²⁺ gemäß (17) zu

$$\begin{aligned} h_{Hg^{2+}} &= p = 13,0 \\ h_{Hg_2^{2+}} &= q = 7,3 \end{aligned}$$

ermittelt.

Die erhaltenen Ergebnisse sollten als Näherungswerte betrachtet werden. Bezugsnehmend auf die Richtung der Änderung des Diffusionspotentials kann man vermuten, daß die echten Hydratationszahlen ein wenig größer sind.

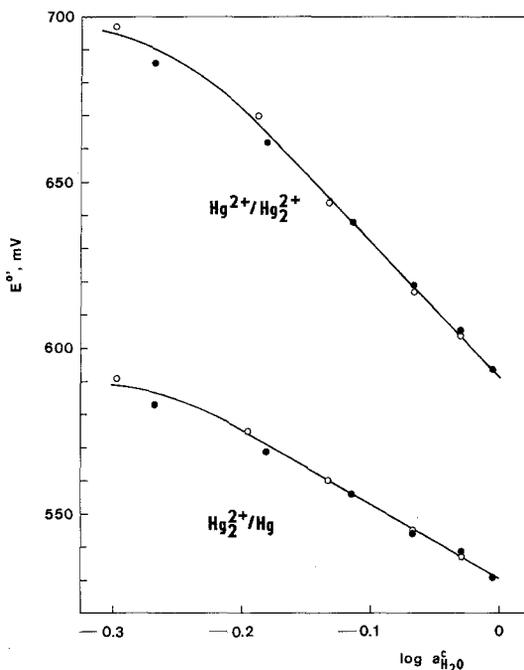


Abb. 3. Die Verschiebung der Formal-Standardpotentiale der Redoxsysteme $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ und $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Wasser-Aktivität in (○) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - und (●) $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen

Die effektive Hydratationszahl des Hg^{2+} liegt denen für die Ni^{2+} -^{18,19}, Cu^{2+} -^{20,21} und Zn^{2+} -Ionen^{10,12,16,17} bestimmten nahe. Der niedrigere h -Wert für das Hg_2^{2+} ist mit dessen größerem kristallographischen Radius bei gleicher Ladung verbunden.

Im Bereich hochkonzentrierter Lösungen weichen die Kurven in Abb. 3 vom geradlinigen Verlauf ab. Die Ursache dafür liegt hauptsächlich in einer Konzentrationsabhängigkeit der Hydratationszahlen. Der auftretende Wassermangel und die damit verbundene Konkurrenz der Ionen um das vorhandene Wasser bewirkt eine Verminderung der zweiten Solvatationssphäre der Hydratkomplexe. Diese Erscheinung ist analog zur stufenweisen Komplexbildung.

Dank

Herrn Prof. *Zbigniew Galus*, Universität Warschau, sind wir für wertvolle Hinweise bei der Diskussion der Ergebnisse dankbar. Dem Forschungsprogramm M.R. I—11 danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ Luther R., Z. physik. Chem. **36**, 385 (1901).
- ² Hepler L. G., Olofson G., Chem. Revs. **75**, 585 (1975).
- ³ Balyatynskaya L. N., Usp. Khim. **48**, 772 (1979).
- ⁴ Forstling W., Hietanen S., Sillen L. G., Acta Chem. Scand. **6**, 901 (1952).
- ⁵ Vandersee C. E., Swanson J. A., J. Chem. Thermodyn. **6**, 828 (1974).
- ⁶ Berka A., Vullerín J., Zyka J., Vybrane oxydačne redukni odmerne metody. Praha: S. N. T. L. 1961.
- ⁷ Robinson R. A., Stokes R. H., Electrolyte Solutions. London: Butterworths. 1959.
- ⁸ Hietanen S., Sillen L. G., Acta Chem. Scand. **6**, 747 (1952).
- ⁹ Gordon J. E., The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions, Chap. 3. New York: Wiley. 1975.
- ¹⁰ Jacobsen T., Skou E., Electrochim. Acta **22**, 161 (1977).
- ¹¹ Leifer L., Högfeldt E., in: First Australian Conf. Electrochim. (Friend A., Gutmann F., Hrsg.), S. 107. Oxford: Pergamon. 1964.
- ¹² Behr B., Malyszko J., Roczn. Chem. **41**, 1589 (1967).
- ¹³ Sellers D. E., Vanderborgh N. E., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1934 (1964).
- ¹⁴ Vanderborgh N. E., Sellers D. E., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2790 (1964).
- ¹⁵ Schwabe K., J. Electroanal. Chem. **65**, 199 (1975).
- ¹⁶ Jindal H. L., Matsuda K., Tamamushi R., J. Electroanal. Chem. **90**, 185 (1978).
- ¹⁷ Andreu R., Sluyters-Rehbach M., Remijnse A. G., Sluyters J. H., J. Electroanal. Chem. **134**, 101 (1982).
- ¹⁸ Galus Z., Roczn. Chem. **42**, 783 (1968).
- ¹⁹ Borodzinski J. J., Galus Z., J. Electroanal. Chem. **135**, 221 (1982).
- ²⁰ Malyszko J., Wrona P., Galus Z., Bull. Acad. Sci. Polon. ser. sci. chim. **31**, 141 (1973).
- ²¹ Malyszko J., Duda L., Monatsh. Chem. **106**, 633 (1975).
- ²² Borkowska Z., Dojlido J., Polish J. Chem. **52**, 2007 (1978).
- ²³ Taraszewska J. J. Electroanal. Chem. **121**, 215 (1981).