

Beziehungen zwischen den Standardpotentialen im elektrochemischen System des Typs M, M^{a+}, M^{b+} *

A. REHÁKOVÁ

*Lehrstuhl für Mathematik der Slowakischen Ökonomischen Hochschule,
886 33 Bratislava*

Eingegangen am 9. März 1976

In elektrochemischen Systemen, die von einem Metall M und dessen Ionen M^{a+} und M^{b+} ($0 < a < b$), gebildet werden, existieren drei Standardpotentiale $E_{a/o}^0, E_{b/o}^0, E_{b/a}^0$, die vom Standpunkt ihrer relativen Größen auf zweierlei Arten angeordnet werden können.

Die vorliegende Arbeit bestätigt die Richtigkeit dieser zwei Anordnungsweisen, ohne daß sie dabei von Luthers Beziehung ausginge.

In electrochemical systems formed by a metal M and its ions M^{a+} and M^{b+} ($0 < a < b$) three standard potentials, viz., $E_{a/o}^0, E_{b/o}^0$, and $E_{b/a}^0$ exist, which with respect to their relative magnitude may be arranged in two ways.

This paper proves the correctness of these two modes of arrangement without using Luther's relation.

В электрохимической системе, образованной металлом M и его ионами M^{a+} и M^{b+} ($0 < a < b$), имеются три стандартных потенциала $E_{a/o}^0, E_{b/o}^0$ и $E_{b/a}^0$, которые могут быть упорядочены двумя способами по их относительной величине.

В этой работе доказывается правильность упомянутого упорядочения без необходимости исходить из соотношения Лютера.

Formulierung des Problems und Literaturübersicht

Wenn wir Metall M in eine Lösung tauchen, die Kationen dieses Metalls M^{a+} enthält, dann wird an der Phasengrenze „Metall—Lösung“ die Gleichgewichtspotential-Differenz $E_{a/o}$ gebildet, für welche die Nernstsche Beziehung (1) gilt

$$E_{a/o} = E_{a/o}^0 + \frac{RT}{aF} \ln [M^{a+}], \quad (1)$$

wobei $E_{a/o}^0$ — Elektroden-Standardpotential für die Reaktion $M \rightleftharpoons M^{a+} + ae$,

* Vorbereitet für die I. Konferenz der Sozialistischen Länder über die Chemie und Elektrochemie geschmolzener Salze, Smolenice, November 24—26, 1975.

- e — Elektronenladung,
 a — Zahl der Elektronenladungen,
 R — universelle Gaskonstante,
 F — Faradaysche Ladung,
 $[M^{a+}]$ — Aktivität der Ionen M^{a+} in der gegebenen Lösung.

In der Elektrochemie sind mehrere Fälle bekannt, in denen das Metall M die Kationen von zwei verschiedenen Oxidationsstufen bildet. Diese Kationen werden allgemein als M^{a+} , M^{b+} bezeichnet, wobei $0 < a < b$ ist.

Das Gleichgewicht zwischen dem Metall M und dessen Ionen kann dann auf drei Arten realisiert werden



Die letzte Gleichung kann formell durch Eliminierung des Symbols M aus den zwei vorherigen Gleichungen gewonnen werden.

Für die Gleichungen (3) und (4) kann gleicherweise die Nernstsche bzw. Nernst—Peterssche Beziehung angewendet werden.

Wir erhalten dann

$$E_{b/0} = E_{b/0}^0 + \frac{RT}{bF} \ln [M^{b+}], \quad (5)$$

$$E_{b/a} = E_{b/a}^0 + \frac{RT}{(b - a)F} \ln \frac{[M^{b+}]}{[M^{a+}]} \quad (6)$$

In den Gleichungen (1), (5) und (6) kommen also drei verschiedene Standardpotentiale $E_{a/0}^0$, $E_{b/0}^0$ und $E_{b/a}^0$ vor. Vom Standpunkt der theoretischen Elektrochemie ist es wichtig ihre relativen Größen zu bestimmen.

Theoretisch sind $3! = 6$ verschiedene Anordnungen dieser Potentiale möglich

$$E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0 < E_{b/a}^0, \quad (7)$$

$$E_{a/0}^0 < E_{b/a}^0 < E_{b/0}^0, \quad (8)$$

$$E_{b/0}^0 < E_{a/0}^0 < E_{b/a}^0, \quad (9)$$

$$E_{b/0}^0 < E_{b/a}^0 < E_{a/0}^0, \quad (10)$$

$$E_{b/a}^0 < E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0, \quad (11)$$

$$E_{b/a}^0 < E_{b/0}^0 < E_{a/0}^0, \quad (12)$$

Man muß feststellen, ob alle diese mathematisch möglichen Anordnungen auch physikalischen Sinn haben.

Mit elektrochemischen Systemen des Typs M , M^{a+} , M^{b+} , die von einem Metall und dessen Ionen von zwei verschiedenen Oxidationsstufen gebildet werden, befaßte sich zum erstenmal Luther [1]. Eine tiefere Bearbeitung dieses Problemgebietes enthalten erst seine folgenden Arbeiten [2, 3]. In allen wird das elektrochemische System des Typs M^0 , M^{a+} , M^{b+} behandelt. Das Ergebnis dieser Studien war die Herleitung der Gesetzmäßigkeit

$$bE_{b/0}^0 = aE_{a/0}^0 + (b - a)E_{b/a}^0 \quad (13)$$

die mit Recht als „Luthers Beziehung“ bezeichnet wird.

Den ersten Schritt zur Verallgemeinerung der von Luther ausgearbeiteten Gesetzmäßigkeiten machten erst Bajmakov und Žurin [4], bei der Analyse des Systems Cr , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} als sie die unbekanntenen Werte zweier Potentiale bestimmten. Eine allgemeine Analyse machten sie jedoch nicht.

Eine Auflösung des Problems des Gleichgewichtes im elektrochemischen System M , M^{a+} , M^{b+} , M^{c+} brachte erst die Arbeit von Malinovský und Kubík [5]. Außer der Methode des isothermisch-isobarischen ΔG -Zyklus, benützten diese Autoren für die Herleitung der Beziehung (13) eine neue Methode, die in der Anwendung der Gleichgewichtskonstante des Redox-Prozesses beruht.

Mit Hilfe der Lutherschen Beziehung kann bewiesen werden, daß vom Standpunkt ihrer gegenseitigen Größe, zweierlei Anordnungsarten der Elektroden-Standardpotentiale existieren.

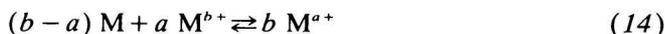
Von sechs möglichen Anordnungen der Standardpotentiale mit Rücksicht auf ihre Größen, sind also physikalisch nur zwei möglich, u. zw. (7) und (12).

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit behandelt, die gegenseitige Größe der Standardpotentiale $E_{a/0}^0$, $E_{b/0}^0$, $E_{b/a}^0$ zu bestimmen, ohne Luthers Beziehung (13) direkt in Anwendung zu bringen.

In der Fachliteratur wurde dieses Problem bis nun noch nicht analysiert.

*Die relative Größe der Standardpotentiale im elektrochemischen System,
das von einem Metall und dessen Ionen von mehreren Oxidationsstufen gebildet
wird*

Für das Gleichgewicht im System, dargestellt durch das Metall M , das mit seinen Ionen M^{a+} und M^{b+} in Kontakt ist, gilt



Diese Gleichung drückt sichtlich sowohl die Gewichts- als auch die Ladungsgleichheit aus. Auf Grund der Gl. (14) kann die Beziehung für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K aufgestellt werden

$$K = \frac{[M^{a+}]^b}{[M]^{b-a} [M^{b+}]^a}; \quad K = \frac{[M^{a+}]^b}{[M^{b+}]^a} \quad (15)$$

in der die Beziehungen $[M^{a+}]$, $[M^{b+}]$ die Gleichgewichtsaktivitäten der einzelnen Ionen der Lösung bedeuten. Als Einheitsaktivität wählen wir die Aktivität des reinen Metalls $[M]$. Aus der physikalischen Bedeutung der Gleichgewichtskonstante folgt, daß $K > 0$.

Wenn wir das Metall M in eine Lösung tauchen, die gleichzeitig die Ionen M^{a+} und M^{b+} enthält, entsteht an der Phasengrenze „Elektrode—Lösung“ eine bestimmte Potentialdifferenz, die wir mit E_m bezeichnen. Ihren Zahlenwert können wir bei Anwendung der Gleichungen (1), (5) und (6) auf drei verschiedene Arten bestimmen

$$E_m = E_{a/0}^0 + \frac{RT}{aF} \ln [M^{a+}], \quad (16)$$

$$E_m = E_{b/0}^0 + \frac{RT}{bF} \ln [M^{b+}], \quad (17)$$

$$E_m = E_{b/a}^0 + \frac{RT}{(b-a)F} \ln \frac{[M^{b+}]}{[M^{a+}]}. \quad (18)$$

Das Potential E_m ist selbstverständlich in allen drei Gleichungen dasselbe, daher können wir die Gleichungen (16—18) vergleichen. Von den Gleichungen (16) und (17) erhalten wir

$$\ln \frac{[M^{a+}]^b}{[M^{b+}]^a} = \frac{abF}{RT} (E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0),$$

d. h. laut Gl. (15)

$$\ln K = \frac{abF}{RT} (E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0) \quad (19)$$

Analoger Vorgang ergibt aus dem Vergleich weiterer Gleichungspaare

$$\ln K = \frac{a(b-a)F}{RT} (E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0), \quad (20)$$

$$\ln K = \frac{b(b-a)F}{RT} (E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0) \quad (21)$$

Weitere Informationen erhalten wir durch einen Vergleich der Gleichungen für natürliche Logarithmen der thermodynamischer Konstanten K . Dann erhalten wir aus den Beziehungen (19) und (20)

$$\frac{E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0} = \frac{b-a}{b} \quad (22)$$

Aus den Beziehungen (19) und (21) bekommt man

$$\frac{E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0} = \frac{b-a}{a} \quad (23)$$

Die Beziehungen (20) und (21) ergeben

$$\frac{E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0} = \frac{b}{a} \quad (24)$$

Alle angeführten Beziehungen haben eine klare physikalische Bedeutung: Sie drücken die quantitativen Verhältnisse zwischen den Differenzen der einzelnen elektrochemischen Standardpotentiale aus. Nun folgt eine mathematische Analyse dieser Beziehungen. Weil es gilt, daß $0 < a < b$, sind alle Glieder auf der rechten Seite dieser Beziehungen positive Größen. Vergleichen wir die einzelnen Gleichungspaare, z. B. (23) und (24). Es gibt drei mathematisch mögliche Fälle

$$\text{a) } \frac{b}{a} > \frac{b-a}{a}; \quad \text{b) } \frac{b}{a} < \frac{b-a}{a}; \quad \text{c) } \frac{b}{a} = \frac{b-a}{a}$$

Möglich ist nur die Beziehung a), d. h. wenn $a > 0$.

Wenn wir nun auch die linken Seiten der Gleichungen auf dieselbe Weise analysieren, bekommen wir

$$\left| \frac{E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0} \right| > \left| \frac{E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0} \right| \quad (25)$$

Zwecks Vereinfachung der Schreibweise werden wir in den weiteren Ausführungen die Null „0“ bei E auslassen. Den ersten Bruch aus dem Ausdruck (25) bezeichnen wir als „I“, den zweiten als „II“. Der Zähler des Bruches „I“ wird mit „ x_1 “, der Nenner mit „ x_2 “ bezeichnet. Der Zähler des Bruches „II“ wird analog „ y_1 “, der Nenner „ y_2 “ sein.

Durchführung der Analyse

$$\begin{array}{ll} \text{a) } I > 0 & \text{II} > 0; & \text{b) } I < 0 & \text{II} < 0; \\ \text{c) } I > 0 & \text{II} < 0; & \text{d) } I < 0 & \text{II} > 0. \end{array}$$

Zuerst die Möglichkeit a):

$$(x_1 > 0 \wedge x_2 > 0) \wedge (y_1 > 0 \wedge y_2 > 0), \quad (26)$$

$$(x_1 > 0 \wedge x_2 > 0) \wedge (y_1 < 0 \wedge y_2 < 0), \quad (27)$$

$$(x_1 < 0 \wedge x_2 < 0) \wedge (y_1 > 0 \wedge y_2 > 0), \quad (28)$$

$$(x_1 < 0 \wedge x_2 < 0) \wedge (y_1 < 0 \wedge y_2 < 0); \quad (29)$$

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}}, \quad (26)$$

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{a/0} - E_{b/0}}{E_{b/0} - E_{b/1}} \quad (27)$$

Wenn wir annehmen, daß der Nenner $E_{b/a} - E_{b/0} > 0$, erhalten wir aus beiden Ausdrücken die Ungleichheitsbeziehung

$$E_{b/a} > E_{b/0} \quad (30)$$

Wenn wir den Nenner für < 0 annehmen, dann führt die Modifikation der Ausdrücke (26) und (27) zum Widerspruch

$$\frac{E_{a/0} - E_{b/a}}{E_{b/0} - E_{b/1}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}}, \quad (28)$$

$$\frac{E_{a/0} - E_{b/a}}{E_{b/0} - E_{b/1}} > \frac{E_{a/0} - E_{b/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}} \quad (29)$$

Wenn wir annehmen, daß der Nenner $E_{b/0} - E_{b/a} > 0$, dann führt die Beziehung (28) zum Widerspruch, Beziehung (29) gibt den Ausdruck $E_{b/a} < E_{b/0}$, der gleichzeitig die Beziehung (31) darstellt

$$E_{b/a} < E_{b/0} \quad (31)$$

Wenn angenommen wird, daß der Nenner kleiner als Null ist, erhalten wir durch Modifikation der Beziehung (28) die Ungleichheitsbeziehung $E_{b/a} < E_{b/0}$ (31) und die Beziehung (29) führt zum Widerspruch.

Jetzt gehen wir zum Punkt b) über

$$(x_1 > 0 \wedge x_2 < 0) \wedge (y_1 > 0 \wedge y_2 < 0), \quad (32)$$

$$(x_1 < 0 \wedge x_2 > 0) \wedge (y_1 > 0 \wedge y_2 < 0), \quad (33)$$

$$(x_1 < 0 \wedge x_2 > 0) \wedge (y_1 < 0 \wedge y_2 > 0), \quad (34)$$

$$(x_1 > 0 \wedge x_2 < 0) \wedge (y_1 < 0 \wedge y_2 > 0) \quad (35)$$

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/0} - E_{b/1}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}}, \quad (32)$$

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/0} - E_{b/1}} > \frac{E_{a/0} - E_{b/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}} \quad (35)$$

Wird der Nenner $E_{b/0} - E_{b/a} < 0$ angenommen, erhalten wir durch Modifikation der Ausdrücke (32) und (35) die Ungleichheitsbeziehung $E_{b/a} > E_{b/0}$. Dies ist wieder Beziehung (30).

Wenn der Nenner für > 0 angenommen wird, kommen wir zum Widerspruch

$$\frac{E_{a/0} - E_{b/a}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}}, \quad (33)$$

$$\frac{E_{a/0} - E_{b/a}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{a/0} - E_{b/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}} \quad (34)$$

Wenn wir annehmen, daß der Nenner $E_{b/a} - E_{b/0} > 0$, kommen wir zu einem Widerspruch. Wenn aber der Nenner für < 0 angenommen wird, erhalten wir die Ungleichheitsbeziehung $E_{b/a} < E_{b/0}$, die wiederum eigentlich die Beziehung (31) ist.

Betrachten wir nun den Punkt c)

$$(x_1 > 0 \wedge x_2 > 0) \wedge (y_1 < 0 \wedge y_2 > 0), \quad (36)$$

$$(x_1 > 0 \wedge x_2 > 0) \wedge (y_1 > 0 \wedge y_2 < 0), \quad (37)$$

$$(x_1 < 0 \wedge x_2 < 0) \wedge (y_1 < 0 \wedge y_2 > 0), \quad (38)$$

$$(x_1 < 0 \wedge x_2 < 0) \wedge (y_1 > 0 \wedge y_2 < 0) \quad (39)$$

Endlich den Punkt d)

$$(x_1 > 0 \wedge x_2 < 0) \wedge (y_1 > 0 \wedge y_2 > 0), \quad (40)$$

$$(x_1 < 0 \wedge x_2 > 0) \wedge (y_1 > 0 \wedge y_2 > 0), \quad (41)$$

$$(x_1 > 0 \wedge x_2 < 0) \wedge (y_1 < 0 \wedge y_2 < 0), \quad (42)$$

$$(x_1 < 0 \wedge x_2 > 0) \wedge (y_1 < 0 \wedge y_2 < 0); \quad (43)$$

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{a/0} - E_{b/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}}, \quad (36)$$

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}}, \quad (37)$$

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}}, \quad (40)$$

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}} > \frac{E_{a/0} - E_{b/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}} \quad (42)$$

Aus den Beziehungen (36), (37), (40) und (42) erhalten wir den Ausdruck

$$E_{a/0} < \frac{E_{b/a} + E_{b/0}}{2}; \quad (44)$$

$$\frac{E_{a/0} - E_{b/a}}{E_{b/0} - E_{b/a}} > \frac{E_{a/0} - E_{b/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}}, \quad (38)$$

$$\frac{E_{a/0} - E_{b/a}}{E_{b/0} - E_{b/a}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}}, \quad (39)$$

$$\frac{E_{a/0} - E_{b/a}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}}, \quad (41)$$

$$\frac{E_{a/0} - E_{b/a}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{a/0} - E_{b/0}}{E_{b/0} - E_{b/a}} \quad (43)$$

Aus den Beziehungen (38), (39), (41) und (43) erhalten wir den Ausdruck

$$E_{a/0} > \frac{E_{b/a} + E_{b/0}}{2} \quad (44a)$$

Beide Ausdrücke (44) und (44a) sind wohl mathematisch richtig, jedoch physikalisch nicht eindeutig und daher für uns nicht genügend, da das Kriterium der physikalischen Klarheit und Eindeutigkeit in unseren Betrachtungen erstrangig ist. Wir erhielten zwei mögliche Beziehungen: $E_{b/a} > E_{b/0}$ und das ist gleich der Beziehung (30) oder die umgekehrte Ungleichheit: $E_{b/a} < E_{b/0}$, was die Beziehung (31) ist.

Bei dem Vergleich der Beziehungen (22) und (24) gehen wir schon schneller vor. Bei der Bedingung $0 < a < b$ sind die rechten Seiten und daher auch die linken Seiten der Gleichungen positiv

$$\frac{E_{b/a} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}}$$

Für $E_{b/a} - E_{b/0} > 0$, erhalten wir wieder den Ausdruck (30). Für $E_{b/a} - E_{b/0} < 0$, erhalten wir den Ausdruck (31).

Um auch für das Potential $E_{a/0}$ einen Vergleich zu erhalten, werden wir die noch übrigen Gleichungen (22) und (23) vergleichen.

Es existieren hier drei mögliche Fälle

$$\text{a) } \frac{b-a}{a} > \frac{b-a}{b}, \quad \text{b) } \frac{b-a}{a} < \frac{b-a}{b}, \quad \text{c) } \frac{b-a}{a} = \frac{b-a}{b}$$

Bei der Bedingung $0 < a < b$ gilt nur der Fall a). Danach gilt

$$\frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{b/0}} > \frac{E_{b/0} - E_{a/0}}{E_{b/a} - E_{a/0}}$$

Wir betrachten nur den Fall, wenn beide Ausdrücke positiv sind, und lassen die detaillierte mathematische Diskussion weg.

Für $E_{b/0} - E_{a/0} > 0$ erhalten wir nach vorgenommener Modifikation

$$E_{a/0} < E_{b/0} \quad (45)$$

Für $E_{b/0} - E_{a/0} < 0$ erhalten wir analog

$$E_{a/0} > E_{b/0} \quad (46)$$

Wenn wir die Beziehungen (30) und (45) zusammenfassen, erhalten wir

$$E_{a/0} < E_{b/0} < E_{b'} \quad (47)$$

und nach Zusammenfassung der Ausdrücke (31) und (46)

$$E_{a/0} > E_{b/0} > E_{b'} \quad (48)$$

Wir erhielten also zweierlei physikalisch mögliche Anordnungen der Standardpotentiale hinsichtlich ihrer relativen Größe, ausgedrückt durch die Beziehungen (47) und (48). Es ist das Ergebnis der mathematischen und physikalischen Analyse der Beziehungen (22—24).

Für den gegebenen Fall ist charakteristisch, daß das Elektroden-Standardpotential $E_{b/0}^0$, das dem Übergang von der Oxidationsstufe Null auf die von b entspricht ($0 < a < b$), sich hinsichtlich seiner relativen Größe immer zwischen den zwei übrigen Standardpotentialen befindet.

Wir erbrachten also den Beweis, daß für die Bestimmung dieser Anordnungen die direkte Anwendung der Lutherschen Beziehung (13) nicht unbedingt notwendig ist.

Literatur

1. Luther, R., *Z. Phys. Chem.* **30**, 651 (1899).
2. Luther, R. und Wilson, D. R., *Z. Phys. Chem.* **34**, 488 (1900).
3. Luther, R., *Z. Phys. Chem.* **36**, 385 (1901).
4. Bajmakov, Ju. V und Žurin, A. I., *Elektroliz v gidrometallurgii*. (Die Elektrolyse in der Hydrometallurgie.) Metallurgizdat, Moskau 1963.
5. Malinovský, M. und Kubík, C., *Chem. Zvesti* **22**, 819 (1968).

Übersetzt von T. Guttmanová