

BEITRÄGE ZUM ELEKTROCHEMISCHEN VERHALTEN DER ALUMINIUM(I)-IONEN

Von

N. LOHONYAI und L. RÉDEY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 7. Juni 1961)

Vorgelegt von Prof. DR. J. PROSZT

Auf der Oberfläche des anodisch geschalteten Aluminiums entwickelt sich in wäßrigen Halogenidlösungen Wasserstoff, und der Gewichtsverlust der Elektrode beträgt mehr als auf Grund des Faradayschen Gesetzes zu erwarten wäre. Dieses eigentümliche Phänomen ist seit langem bekannt [1], doch gehen die Ansichten über seine Gründe auch heute noch auseinander. In der Literatur werden zwei einander diametral entgegengesetzte Auffassungen vertreten.

Nach der einen Konzeption geht die Aluminiumanode unter der Einwirkung des polarisierenden Stromes nicht nur als dreiwertiges, sondern *zum Teil auch als einwertiges Ion* in Lösung. Die angenommenen Al^+ -Ionen wären es demnach, die das Wasser infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften unter Bildung von Wasserstoff zersetzen:



Auf diese Möglichkeit verwies im Jahre 1908 TURRENTINE [2], ohne sie jedoch experimentell beweisen zu können. Die Hypothese wurde indessen von zahlreichen Autoren akzeptiert [3—7], trotzdem der experimentelle Beweis für ihre Richtigkeit auch später nicht erbracht werden konnte. Man stützte sich auf die scheinbar beweiskräftige Tatsache, daß es mittlerweile gelungen war, bei hohen Temperaturen einwertiges Aluminium enthaltende Verbindungen herzustellen [8—9]. Einen anscheinend annehmbaren experimentellen Beweis findet man erst in einer 1956 veröffentlichten Mitteilung von RAIJOLA und DAVIDSON [10], die die von der Oberfläche von Aluminiumanoden abfließenden Halogenidlösungen untersuchten und mit ihrer Vorrichtung eine reduzierende Wirkung nachweisen konnten, die sie als eindeutigen Beweis dafür betrachteten, daß sie durch die Reduktionsfähigkeit des von der Aluminiumanode abfließenden Anolyten bzw. durch dessen Al^+ -Gehalt verursacht wurde.

Später gelang es nicht, die mit dem abfließenden Anolyten durchgeführten Versuche eindeutig zu reproduzieren [11], ja es konnte sogar nachgewiesen werden, daß die reduzierende Wirkung allem Anschein nach auf andere Faktoren und nicht auf die angenommenen Al^+ -Ionen zurückzuführen ist.

Unserer Ansicht nach ist es viel plausibler, als Erklärung für die Wasserstoffentwicklung die *Aktivierung der Aluminiumanode* anzunehmen. Diese Erklärung rechnet nur mit dreiwertigen Aluminiumionen und geht von der Annahme aus, daß die Aluminiumanode unter dem gemeinsamen Einfluß des polarisierenden Stromes und der vorhandenen Halogenidionen aktiviert wird. Die so zustande kommenden unterschiedlichen Oberflächenteile mit verschiedenen, von einander stark abweichenden Potentialen (aktiv-passiv) bilden kurzgeschlossene Mikrogalvanelemente, deren lokale sogenannte Korrosionsströme den Wasserstoff entwickeln und auf diese Weise einen Al-Überschuß in die Lösung einbringen.

Diese letztere Erklärung stammt von AKIMOW [12] (1930). Die Richtigkeit dieser Theorie wurde durch die späteren Polarisationsmessungen — unserer Ansicht nach — eindeutig bewiesen [13—17].

Die Bildung von Al^+ -Ionen in wäßriger Lösung ist aber auch auf Grund theoretischer Überlegungen unwahrscheinlich. Nach dem bisherigen Stand der Wissenschaft sind Sub-Verbindungen des Aluminiums nur bei hohen Temperaturen stabil, während beim Abkühlen Disproportionierung eintritt. WEIß [18] untersuchte die Bedingungen der Bildung des Aluminium(I)chlorids und stellte fest, daß sich das Gleichgewicht der Reaktion



nur bei hohen Temperaturen in Richtung der Bildung von Aluminium(I)chlorid verschiebt.

Verbindungen, die einwertiges Aluminium enthalten, können bei Raumtemperatur auch als solche nicht existieren, geschweige denn in wäßrigen Lösungen. Auf Grund der hier folgenden Überlegungen läßt sich nachweisen, daß das Redox-Normalpotential des hypothetischen $\text{Al}^+/\text{Al}^{3+}$ -Systems so stark negativ sein müßte, daß dies die Existenz der Al^+ -Ionen in wäßriger Lösung ausschließt.

Annähernde Berechnung des Standard-Elektrodenpotentials des Aluminiums(I)

Das Standard-Elektrodenpotential ε° kann auf Grund der Gleichung

$$\Delta G^\circ = z \cdot F \cdot \varepsilon^\circ \quad (3)$$

berechnet werden, in der ΔG° jene Änderung der freien Enthalpie bedeutet, die eintritt, wenn aus dem betreffenden Metall 1 g-Atom Metallionen der Ladung z in ihre Lösung der Aktivität 1 gelangen; F ist die Faradaysche Zahl. Die gleiche Änderung kann jedoch auch das Ergebnis mehrerer Detailprozesse sein. Wenn man das Metall zuerst verdampft, die Metallatome dann ionisiert

und die Metallionen schließlich in Lösung bringt, so wird die Summe der diesen drei Detailprozessen entsprechenden freien Enthalpieänderungen der bei der direkten Auflösung eintretenden Änderung gleich sein, sofern die beschriebenen Prozesse bei 25° C durchgeführt werden, die Aktivität der Lösung gleich 1 ist, und der Gasdruck 1 Atmosphäre beträgt:

$$z \cdot F \varepsilon^\circ = \Delta G_{\text{Subl}}^\circ + \sum I_i + \Delta G_{\text{Hydr}}^\circ \quad (4)$$

In der Gleichung bedeutet $\Delta G_{\text{Subl}}^\circ$ die Änderung der freien Enthalpie der Sublimation, I_i die i -te Ionisationsenergie des Metallatoms und $\Delta G_{\text{Hydr}}^\circ$ die Änderung der freien Enthalpie des Metallions bei der Hydratation. Mit Hilfe der Gleichung (4) lassen sich die freien Enthalpien der Hydratation der Metallionen berechnen, d. h. jene freie Enthalpieänderung, die eintritt, wenn 1 Mol Gasionen im Standardzustand in ihre Lösung der Aktivität gleich 1 gebracht werden.

Zur Berechnung der freien Enthalpie der Ionenhydratation aus der obigen Gleichung sei folgendes bemerkt: Da mit den auf die normale Wasserstoffelektrode bezogenen Standardpotentialen gearbeitet wird, erhält man für die freie Enthalpie der Hydratation nur einen relativen Wert, d. h. also, der so erhaltene Wert wird vom absoluten Wert um eine additive Konstante abweichen. An Stelle der bei der Ionisation auftretenden Änderung der freien Enthalpie wird in der Berechnung mit der Ionisationsenergie gearbeitet, d. h. die freie Enthalpie der Elektronen, die ein neues Additionsmitglied im Wert der freien Enthalpie der Ionenhydratation bedeutet, bleibt unberücksichtigt. Das aus der Differenz der Multiplizität des Grundzustandes der Atome und Ionen resultierende Entropieglied wird vernachlässigt und damit ein kleiner Fehler in Kauf genommen.

Tabelle I zeigt die Standard-Elektrodenpotentiale (ε°) der einwertigen Metalle, ihre Ionisationsenergie (I_1), die freie Enthalpie der Sublimation ($\Delta G_{\text{Subl}}^\circ$), die anhand der Gleichung (4) berechnete freie Enthalpie der Hydratation ($\Delta G_{\text{Hydr}}^\circ$) in Elektronenvolt und die Ionenradien (r) in Ångström-Einheiten ausgedrückt.

Tabelle I

	ε°	$\Delta G_{\text{Subl}}^\circ$	I_1	$\Delta G_{\text{Hydr}}^\circ$	r
Li	-3,045	1,265	5,39	-9,700	0,60
Na	-2,714	0,809	5,38	-8,903	0,95
K	-2,925	0,634	4,339	-7,898	1,33
Rb	-2,925	0,579	4,177	-7,681	1,48
Cs	-2,923	0,531	3,90	-7,354	1,69
Ag	+0,7991	2,595	7,575	-9,371	1,26
Tl ^I	-0,3363	1,569	6,11	-8,015	1,44
Cu ^I	+0,521	3,124	7,736	-10,339	0,96

Die ersten drei Daten stammen aus LATIMER: »Oxydation Potentials« [19], die Ionenradien aus PAULING: »The Nature of the Chemical Bond« [20].

Stellt man die so erhaltenen Werte der freien Enthalpie der Hydratation als Funktion des Ionenradius graphisch dar (Diagramm 1), so zeigt sich, daß die nicht komplexbildenden Ionen (Alkalimetalle) größtenteils auf einer monoton flach verlaufenden Kurve liegen. (Im Diagramm sind auch die Daten der zwei- und dreiwertigen Ionen aufgetragen. Die den zur Komplexbildung weniger geeigneten Ionen entsprechenden Punkte liegen auch hier einer monoton flach verlaufenden Kurve entlang.) Die komplexbildenden Ionen (Übergangsmetalle) zeigen eine Abweichung von den entsprechenden Kurven in negativer Richtung. Die Ursache der Abweichung kann einesteils darin liegen, daß in der Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel der Komplexbildung eine größere Rolle zukommt, anderenteils aber auch darin, daß auch die saltartigen Verbindungen der komplexbildenden Metalle nicht vollkommen ionisiert und somit auch die Werte der Ionenradien ungenau sind.

Anhand des bekannten Ionenradius des Aluminium(I) läßt sich mit Hilfe des Diagramms 1 die freie Enthalpie der Ionenhydratation dieses Ions bzw.

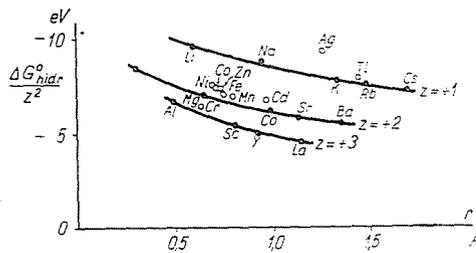


Diagramm 1. Die freie Enthalpie der Hydratation einiger Ionen dividiert durch das Quadrat der Ionenladung, als Funktion des Ionenradius

mit Hilfe der Gleichung (4) auch sein Standard-Elektrodenpotential ermitteln. Weiters darf wohl mit Recht angenommen werden, daß das einwertige Aluminium (Al^+) im Gegensatz zum dreiwertigen (Al^{3+}) kein komplexbildendes Ion ist. IRMANN [21] ermittelte für den Ionenradius des Al^+ auf Grund der halbempirischen Zusammenhänge für die Radien der Ionen mit veränderlicher Wertigkeit einen Wert von $r_{\text{Al}^+} = 0,75 \text{ \AA}$. Der Ionenradius des Al^+ läßt sich aber auch auf Grund der Gitterkonstante des immerhin nur bei höheren Temperaturen beständigen Aluminium(I)oxyds bestimmen, die durch die röntgenographischen Untersuchungen HOCHS und JOHNSTONS [22] gewonnen wurde. Nach den Untersuchungen dieser Autoren ist der Kristall des Aluminium(I)oxyds kubisch, und seine Gitterkonstante ist $a = 4,98 \text{ \AA}$ (bei 1100°C). Unter der Voraussetzung, daß das Aluminium(I)oxyd ein Antifluorit-Gitter besitzt,

beträgt die Distanz zwischen den O^{2-} und Al^{+} -Ionen

$$d = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot 4,98 = 2,16 \text{ \AA},$$

und wenn man aus diesem Wert den Radius des O^{2-} -Ions in Abzug bringt (der nach PAULING [20] $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ beträgt), so erhält man für den Ionenradius des Al^{+} $r_{Al^{+}} = 2,16 - 1,40 = 0,76 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit dem durch IRMANN festgestellten Wert. Die freie Hydratationsenthalpie des Al^{+} -Ions beträgt nach dem Diagramm ungefähr $-9,35 \text{ eV}$. Auf Grund der bekannten freien Sublimationsenthalpie des Aluminiums ($2,831 \text{ eV}$) und der bekannten Ionisationsarbeit [20] ($5,984 \text{ eV}$) ergibt sich aus der Gleichung (4) für das Standard-Elektrodenpotential des Aluminium(I) ein Wert von

$$\varepsilon_{Al/Al^{+}}^{\circ} = -0,55 \text{ V}.$$

Das Redox-Normalpotential kann aus den Standardpotentialen des ein- und dreiwertigen Aluminiums mit Hilfe der Lutherschen Regel berechnet werden:

$$\varepsilon_{Al^{+}/Al^{3+}}^{\circ} = \frac{3 \varepsilon_{Al^{3+}}^{\circ} - \varepsilon_{Al^{+}}^{\circ}}{2} = \frac{3(-1,66) - (-0,55)}{2} = -2,76 \text{ V}.$$

Feststellungen über die Existenz wäßriger Lösungen von Al^{+} -Ionen

Die Zersetzlichkeit eines Stoffes wird außer durch seine thermodynamische Stabilität, die bei Redoxprozessen z. B. durch das Redox-Normalpotential charakterisiert ist, in erster Linie durch die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion bestimmt. Die bei der Zersetzungsreaktion auftretende Reaktionshemmung hingegen kann mit der Überspannung charakterisiert werden. Die wäßrige Lösung der Al^{+} -Ionen wäre, vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus betrachtet, weitgehend instabil, da das Redoxpotential des Al^{+}/Al^{3+} -Systems kann nämlich thermodynamisch nur dann als stabil angesehen werden, wenn sein Redoxpotential einen pH-abhängigen Grenzwert [23] nicht überschreitet, der bei $pH = 0$ gleich $0,00 \text{ V}$, bei $pH = 7$ gleich $-0,41 \text{ V}$ und bei $pH = 14$ gleich $-0,82 \text{ V}$ ist. Erfahrungsgemäß können jedoch infolge der Reaktionshemmungen auch Systeme mit negativeren Potentialen in wäßriger Lösung existieren. Diese Überspannung beträgt jedoch bei Redoxreaktionen im allgemeinen nicht mehr als $0,5-0,6 \text{ V}$ [23]. Zur Existenzmöglichkeit des Al^{+} -Ions in wäßriger Lösung wäre also eine Überspannung von ungefähr 2 V notwendig, die jedoch vollkommen unwahrscheinlich ist. Infolge des großen negativen Potentials würde sich die Reaktion zwischen dem Wasser und den Al^{+} -Ionen selbst bei deren Zustandekommen noch vor ihrer Hydratation abspielen, da die Reaktionshemmungen zur Verlangsamung der Reaktion nicht genügend stark wären. Beurteilt man die Zersetzlichkeit auf Grund der

Redoxpotentiale, so ergibt sich, daß die Al^+ -Ionen zersetzlicher wären als die wäßrige Lösung des negativen Wasserstoffions ($\epsilon_{H^-} = -2,25$ V) [24]. Auf dieser Grundlage erachten wir es als bewiesen, daß Al^+ -Ionen in wäßriger Lösung nicht existieren können.

Für das Interesse, mit dem er unsere Arbeit verfolgte, und für seine wertvollen Ratschläge sind wir Herrn Prof. Dr. J. PROSZT, korresp. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften zu besonderem Dank verpflichtet. Für die Durchführung der Berechnungen bezüglich des Radius der Al^- -Ionen danken wir Herrn Dipl.-Ing. Chem. T. MÁNDY.

Zusammenfassung

1. Mit Hilfe des Standardpotentials und der freien Enthalpie der Sublimation des Metalls sowie mit Hilfe der Ionisationsarbeit der Metallatome wurde ein Zusammenhang zur Berechnung der relativen freien Enthalpie der Hydratation der Metallionen festgelegt. Die auf Grund dieses Zusammenhanges berechnete freie Enthalpie der Hydratation hängt bei den nicht komplexbildenden Ionen nur vom Ionenradius ab. Bei komplexbildenden Ionen (Übergangsmetalle) ist die Abweichung umso größer, je stärker das Ion zur Komplexbildung neigt.

2. Mit Hilfe des Radius der Al^- -Ionen wurde das Standard-Elektrodenpotential des Aluminiums (I) sowie das Redox-Normalpotential des Systems Al^+/Al^3^- berechnet und festgestellt, daß die reduzierende Eigenschaft der Al^- -Ionen derart stark wäre, daß ihre Existenz in wäßriger Lösung als unmöglich betrachtet werden kann.

Literatur

1. WÖHLER, F., BUFF, H.: Lieb. Ann. **103**, 218 (1857).
2. TURRENTINE, J. W.: J. Phys. Chem. **12**, 448 (1908)
3. DEL BOCA, M. C.: Helv. Chim. Acta **16**, 565—71 (1933)
4. DAVIDSON, A. W., JIRIK, F.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1700. (1950)
5. McELROY, A. D., KLEINBERG, J., DAVIDSON, A. W.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 5178—80 (1950)
6. BENNETT, W. E., DAVIDSON, A. W., KLEINBERG, J.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 732 (1952)
7. RAUSCH, M. D., McEWEN, W. E., KLEINBERG, J.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 2093—96 (1955)
8. KLEMM, W., VOSS, E.: Z. Anorg. Chem. **251**, 233 (1943), **256**, 15 (1948)
9. KLEMM, W., GEIERSBERGER, K.: Z. Anorg. Chem. **255**, 287 (1948)
10. RAIJOLA, E., DAVIDSON, A. W.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 556 (1956)
11. PROSZT, J.—RÉDEY, L.: noch nicht veröffentlicht
12. AKIMOW, G. W.: Trudi CAGI **70**, (1930)
13. AKIMOW, G. W., PALEOLOG, E. N.: Isledowania po Korrosii Metalow. I. Isd. A. N. SSSR. **22** (1951)
14. TOMASOW, N. D., MODESZTOWA, W. N.: Isledowania po Korrosii Metalow. I. Isd. A. N. SSSR **42** (1951)
15. ERGANG, R., MASSING, G.: Z. Metallkunde **40**, 311 (1949)
16. RÉDEY, L.: Magy. Kém. Foly. **66**, 112 (1960)
17. RÉDEY, L.: Periodica Polytechnica **4**, 219 (1960)
18. WEISS, P.: Metall u. Erz. **3**, 241 (1950)
19. LATIMER, W. M.: Oxidation Potentials (1956) Prentice-Hall Inc.
20. PAULING, L.: The Nature of the Chemical Bond (1948) II. ed. Cornell University Press.
21. IRMANN, P.: Helv. Chim. Acta **33**, 1449 (1950)
22. HOCH, M., JOHNSTON, H. L.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2560 (1954)
23. LATIMER, W. M.: Oxidation Potentials (1956) 42.
24. LATIMER, W. M.: Oxidation Potentials (1956) 36.

N. LOHONYAI }
L. RÉDEY } Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn.