

# Abschätzung des Normalpotentiales von Mangan über das Potential von Manganamalgam

Von

G. Jangg

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe  
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 17. Februar 1964)

Das direkt nicht meßbare Normalpotential von Mangan lässt sich mit großer Sicherheit abschätzen, wenn man dem gut reproduzierbaren Wert für das Potential von Manganamalgam einen Betrag zuzählt, der der freien Enthalpie der Bildung von Manganamalgam aus den Elementen entspricht. Der erhaltene Wert von — 1,168 V ist negativer als in den meisten Tabellenwerken angegeben, stimmt aber sehr gut mit dem von *Béthune* aus thermodynamischen Berechnungen gewonnenen überein.

Die direkte Bestimmung des elektrochemischen Potentials von Mangan gegenüber wäßrigen Lösungen seiner Ionen ergibt infolge des sehr unedlen Charakters des Mangans keine zuverlässigen Werte<sup>1-3</sup>. In älteren Tabellenwerken<sup>4, 5</sup> und auch noch im kürzlich neu aufgelegten *Landolt—Börnstein*<sup>6</sup> werden für das Normalpotential des Mangans Werte zwischen — 1,05 und — 1,10 V angegeben. Demgegenüber bringt *Ch. D. Hodgman*<sup>7</sup> einen Wert von — 1,18 V, der einer Arbeit von *A. J. de Béthune*<sup>8</sup>

<sup>1</sup> G. Grube und H. Metzker, Z. Elektrochem. **29**, 17 (1923).

<sup>2</sup> H. D. Royce und L. Kahlenberg, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 821 (1926).

<sup>3</sup> J. M. Bockris und J. F. Heringshaw, Disc. Faraday Soc. **1**, 328 (1947).

<sup>4</sup> J. d'Ans und E. Lax, Taschenb. Chemiker u. Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1943.

<sup>5</sup> W. M. Latimer, Oxidation States of the Elements and their Potential in Aqu. Solut., Prentice Hall, 1938.

<sup>6</sup> Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. II/7 S. 750, Springer-Verlag, Berlin 1960.

<sup>7</sup> Ch. D. Hodgman, Handbook Chem. and Physics, 44. Aufl. S. 1740. Cleveland (Ohio) 1963.

<sup>8</sup> A. J. de Béthune, J. Chem. Physics **29**, 616 (1958).

entnommen ist, in der verschiedene Potentiale auf Grund von thermodynamischen Berechnungen abgeleitet sind. Wenn man berücksichtigt, daß bei der direkten Messung von Potentialen unedler Metalle Passivierungerscheinungen bzw. chemische Umsetzungen nicht völlig auszuschließen sind, so erscheint der negativer Wert von *Béthune* eher den Tatsachen entsprechend. Für den negativeren Wert spricht auch, daß das Potential von Manganamalgam, das sich wegen der Möglichkeit, die Oberfläche ständig und rasch zu erneuern, reproduzierbar messen läßt, nach *H. D. Royce* und *L. Kahlenberg*<sup>2</sup> bei 20°C gegenüber 0,5m-MnSO<sub>4</sub>-Lösung — 1,167 V beträgt. Umgerechnet auf Mn-Lösungen der Aktivität 1 würde dies einem Wert von — 1,128 V entsprechen.

Nun ist nach neueren Arbeiten<sup>9</sup> das Potential eines gesättigten und Bodenkörper enthaltenden Amalgams, wie es das Manganamalgam darstellt und wie es auch bei den Messungen von *Royce* und *Kahlenberg* vorlag, gleich dem Potential des den Bodenkörper bildenden Stoffes. Bildet also ein Metall mit Hg keine Verbindung, so ist das gemessene Potential eines solchen Amalgams gleich dem Potential des reinen Metalles in derselben Lösung. Werden aber Verbindungen gebildet, muß das Amalgam ein Potential aufweisen, das um den der freien Bildungsenthalpie der Verbindung entsprechenden Betrag positiver ist als jenes des reinen Metalles:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_L \cdot a_{\text{Hg}}^{+y}$$

$\varepsilon$ : Potential des Amalgams.

$\varepsilon_0$ : Normalpotential des Metalls.

$\Delta G^0$ : Freie Bildungsenthalpie der Me—Hg-Verbindung.

$a_L$ : Aktivität der Metallionen in der Lösung.

$a_{\text{Hg}}^{+y}$ : Aktivität des Hg in dem am Metall gesättigten Amalgam.

(Bei geringer Löslichkeit des Metalles in Hg  $\approx 1$ .)

$y$ : Mole Hg je Mol Metall in der Me—Hg-Verbindung.

Die Gleichung gibt in allgemeiner Form das Potential eines beliebigen Amalgams, das mit einem Bodenkörper, gebildet aus einer Quecksilberverbindung, im Gleichgewicht steht, wieder. Der Ausdruck  $a_{\text{Hg}}^{+y}$  in der Gleichung kommt dadurch zustande, daß man, da ja nur das Metall als solches, nicht aber in Form einer Verbindung, mit seinen Ionen in der wäßrigen Lösung im Gleichgewicht stehen kann, eine Dissoziation der primär unzersetzt im Quecksilber gelösten Verbindung annehmen muß, deren Grad von der Aktivität des Quecksilbers im Amalgam abhängt. Dieser Zusammenhang konnte im Rahmen der schon zitierten Arbeit<sup>9</sup> auch experimentell nachgewiesen werden. Für die beiden Grenzfälle, daß

<sup>9</sup> G. Jangg und H. Kirchmayr, Z. Chemie 3, 47 (1963).

keine Quecksilberverbindungen vorliegen ( $y = 0$  und  $\Delta G^0 = 0$ ) oder daß die Löslichkeit des amalgam-bildenden Metalles in Quecksilber sehr gering ist ( $a_{\text{Hg}}^+ \approx 1$ ), wird der Ausdruck  $a_{\text{Hg}}^{+y} = 1$  und die Gleichung nimmt die allgemein bekannte Form

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_L \quad \text{bzw.} \quad \epsilon = \epsilon_0 - \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_L \quad \text{an,}$$

Da Mangan mit Quecksilber die Verbindungen  $\text{MnHg}$  und  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$  bildet<sup>10</sup>, muß das Potential von Manganmetall negativer sein als jenes des Amalgams und daher mehr als  $-1,128$  gegenüber der  $n\text{-H}_2$ -Elektrode betragen.

Über diese Aussage hinaus läßt sich bei Kenntnis der freien Bildungsenergie der im Amalgam vorliegenden  $\text{Mn—Hg}$ -Verbindung nach der in einer früheren Arbeit<sup>9</sup> abgeleiteten und oben erwähnten Beziehung das Normalpotential des Mangans mit einiger Sicherheit errechnen.

#### a) Der Aufbau von Manganamalgam

Da Mangan nur eine sehr geringe Löslichkeit in Quecksilber besitzt ( $1 \cdot 10^{-3}$  Gew.-% bei  $25^\circ\text{C}$ )<sup>11</sup> und Mangan mit überschüssigem Quecksilber die definierte Verbindung  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$ <sup>13, 14</sup> bildet, stellt Manganamalgam mit nicht zu geringem Mangangehalt eine Suspension von  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$ -Teilchen in Quecksilber dar. Diese Verbindung zerfällt bei  $75^\circ\text{C}$  peritaktisch in  $\text{Hg}$  und  $\text{MnHg}$ <sup>10</sup>, welche Verbindung bis zu hohen Temperaturen beständig ist. Die Zerfallstemperatur von  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$  wurde im Zusammenhang mit dieser Arbeit gesondert überprüft und in Übereinstimmung mit<sup>12</sup> zu  $75,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$  gefunden.

#### b) Freie Bildungsenthalpien der $\text{Mn—Hg}$ -Verbindungen

Die thermodynamischen Daten der  $\text{Mn—Hg}$ -Verbindungen sind in der Literatur nicht angegeben; sie konnten aber in folgender Weise bestimmt werden: Aus Messungen des Dampfdruckes über Manganamalgam im Temperaturbereich von  $270$ – $390^\circ\text{C}$ , die an anderer Stelle beschrieben sind<sup>13</sup>, wurde für die Bildung von  $\text{MnHg}$  aus den Elementen im Normalzustand für  $\Delta H_{270-390} = -2,1 \pm 0,3 \text{ kCal/Mol}$  und für  $\Delta S_{270-390} = -1,4 \text{ Cal/mol}$  errechnet.

Unter der Annahme, daß  $\Delta H$  und  $\Delta S$  auch über den untersuchten Temperaturbereich hinaus konstant bleiben, ergibt sich für  $\Delta G_{298}^0 = -1,6 \text{ kCal/Mol}$ . Die Extrapolation erscheint zulässig, weil die Dampf-

<sup>10</sup> M. Hansen, Constitut. Binary Alloys, McGraw Hill 1958.

<sup>11</sup> G. Jangg und H. Palman, Z. Metallkde. **54**, 364 (1963).

<sup>12</sup> F. Lihl, Mh. Chem. **86**, 186 (1955).

<sup>13</sup> G. Jangg und F. Steppan, Z. Metallkde., im Druck.

<sup>14</sup> E. Wicke und M. Eigen, Z. Elektrochem. **57**, 140, 319 (1953).

druckkurve von Hg im  $\log p = 1/T$ -Diagramm bis zu tiefen Temperaturen und die gemessenen Zersetzungsdampfdruck-Temperaturkurven von MnHg im gesamten untersuchten Temperaturbereich strenge Gerade ergeben.

Der  $\Delta G$ -Wert der unter  $75^\circ\text{C}$  stattfindenden Reaktion von MnHg mit überschüssigem Hg zu  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$  konnte nicht aus Dampfdruckmessungen abgeleitet werden, sondern wurde auf kalorimetrischem Wege bestimmt. Eine gewogene Menge Manganamalgam mit 10,42% Mn wurde in ein Kalorimeter gefüllt, das seinerseits, um den Wärmetausch mit der Umgebung möglichst vollkommen einzuschränken, in einen auf  $75^\circ\text{C}$  beheizten Thermo- staten gestellt war. Das Amalgam wurde mittels eines eingehängten, isolierten Heizdrahtes elektrisch beheizt und aus der Haltezeit bei der Zersetzung des  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$  die Zersetzungswärme bestimmt.

Für die Enthalpie der Bildung von  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$  aus MnHg und Hg wurde ein Wert von  $\Delta H = -3,60 \pm 0,1 \text{ kCal/Mol}$  gefunden. Da bei der Zersetzungstemperatur die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion  $2 \text{ MnHg} + 3 \text{ Hg} = \text{Mn}_2\text{Hg}_5$  gleich Null ist, ergibt sich für  $\Delta S = -10,3 \pm 0,3 \text{ Cal/Mol}$  und, extrapoliert, für  $\Delta G_{298} = -0,53 \pm 0,1 \text{ kCal/mol}$ .

Messung der beim Abkühlen aus Temperaturen über  $75^\circ\text{C}$  durch die Bildung des  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$  frei werdenden Wärmemenge führte nicht zum Ziel, da nur der Zerfall, nicht aber die Bildung der Hg-reichen Verbindung mit genügender Geschwindigkeit erfolgt.

Für die Bildung von  $\text{Mn}_2\text{Hg}_5$  aus den Elementen im Normalzustand erhält man durch Summation  $\Delta G_{298} = -1,88 \pm 0,4 \text{ kCal/gAt Mangan}$ .

### c) Potential von Manganamalgam

Genaue Werte für das Potential von Manganamalgam in *m*- $\text{MnSO}_4$ -Lösung bei  $15^\circ\text{C}$  sind einer schon zitierten eigenen Arbeit<sup>9</sup> zu entnehmen. Bezogen auf die *n*-H<sub>2</sub>-Elektrode wurde für Manganamalgam mit Mangan- gehalten von  $2 \cdot 10^{-3}$  Gew.% bis 0,4 Gew.% Mn, unabhängig von der Konzentration,  $-1,162 \text{ V} \pm 1 \text{ mV}$  gemessen. Zur Umrechnung auf das Amalgampotential in  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen der Aktivität 1 wurde nach *Wicke* und *Eigen*<sup>14</sup> der Aktivitätskoeffizient in *m*- $\text{MnSO}_4$ -Lösung mit  $\log f = -1,20$  abgeschätzt. Für Manganamalgam in  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen der Aktivität 1 ergibt sich somit bei  $15^\circ\text{C}$  ein Potential von  $-1,127 \text{ V}$ . Dieser Wert stimmt übrigens ausgezeichnet mit dem auf gleiche Weise auf  $\text{MnSO}_4$ -Lösungen der Aktivität 1 umgerechneten Wert von *Royce* und *Kahlenberg*<sup>2</sup> ( $-1,128 \text{ V}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ) überein. Eine Umrechnung der Werte auf die Bezugstemperatur von  $25^\circ\text{C}$  mußte unterbleiben, da keine Daten für die Entropie von Manganmetall und Manganion bekannt sind. Die Korrektur dürfte aber nur gering sein und würde z. B. nur etwa 4 mV ausmachen, wenn man für Manganmetall und Manganion die wahrscheinlich ähnlichen Daten von Eisen bzw. Zink und die bekannten Daten

von  $Mn_2Hg_5$  in die Rechnungen einsetzt. Dieser Betrag würde die Größenordnung der anderen Fehler bei der Abschätzung nicht übersteigen.

d) *Abschätzung des Normalpotentials*

Um das Potential von Manganmetall zu erhalten, ist nach dem früher Gesagten dem gemessenen Wert für das Potential von Manganamalgam der der freien Enthalpie der Bildung von  $Mn_2Hg_5$  aus den Elementen entsprechende Betrag von  $-41,0 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$  zuzuzählen. Der gewonnene Wert von  $-1,168 \text{ V} \pm 5 \text{ mV}$  für das Normalpotential von Mangan stimmt gut mit dem auf anderem Wege von Béthune<sup>8</sup> zu  $-1,18 \text{ V}$  abgeschätzten Wert überein.