

Redox-Systeme aus einem Metall und seinen Ionen in zwei und drei verschiedenen Oxydationsstufen

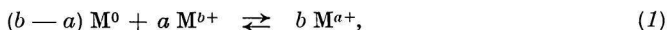
M. MALINOVSKÝ, C. KUBÍK

*Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava*

Diskutiert wurde Luthers Beziehung für die Potentiale eines Metalls, das Ionen zweier verschiedener Oxydationsstufen bildet. Die Beziehung wurde für den Fall, daß das Metall Ionen dreier verschiedener Oxydationsstufen bildet, verallgemeinert.

Das Gleichgewichtssystem M^0 , M^{a+} , M^{b+}

Für das Gleichgewicht in Redoxsystemen, die aus einem Metall und seinen Ionen zweier verschiedener Valenzen bestehen, gilt:



$$K = \frac{[M^{a+}]^b}{[M^{b+}]^a}. \quad (2)$$

(a und b bezeichnen die niedrigere und die höhere Valenz, wobei $a < b$; die Aktivität des Metalls in der Metallphase setzen wir gleich 1; M^{a+} und M^{b+} sind die Aktivitäten der entsprechenden Ionen in der Lösung.)

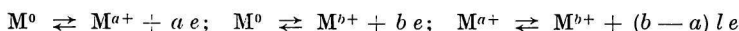
Beim Gleichgewicht stellt sich an der Phasengrenze *Elektrode/Lösung* eine Potential-Differenz E_m ein, und die Gleichgewichtsaktivitäten beider Ionenarten in der Lösung sind daher Funktionen dieser Differenz. Daher gelten die Gleichungen:

$$E_m = E_{a/0}^0 + \frac{RT}{aF} \ln [M^{a+}], \quad (3a)$$

$$E_m = E_{b/0}^0 + \frac{RT}{bF} \ln [M^{b+}], \quad (3b)$$

$$E_m = E_{b/a}^0 + \frac{RT}{(b - a)F} \ln \frac{[M^{b+}]}{[M^{a+}]}, \quad (3c)$$

wobei $E_{a/0}^0$, $E_{b/0}^0$, $E_{b/a}^0$ die Standard-Elektrodenpotentiale der Reaktionen



bezeichnen.

Durch Vergleichen der Beziehungen (3a) mit (3b), (3a) mit (3c) und (3b) mit (3c) erhalten wir:

$$\ln K = \frac{a b F}{RT} (E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0), \quad (4a)$$

$$\ln K = \frac{a(b-a)F}{RT} (E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0), \quad (4b)$$

$$\ln K = \frac{b(b-a)F}{RT} (E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0) \quad (4c)$$

Der Vergleich eines beliebigen Paares der Beziehungen (4a)–(4c) ergibt die wichtige Relation:

$$E_{b/0}^0 = \frac{(b-a)E_{b/a}^0 + a E_{a/0}^0}{b}. \quad (5)$$

Die Beziehung (5) wurde im Jahre 1899 von R. Luther [1] auf anderem Wege (im Wesentlichen auf Grund des thermodynamischen Cyklus) entdeckt und in seinen nachfolgenden Arbeiten [2, 3] überprüft. Es ist nicht schwer den Beweis zu erbringen, daß der Ausdruck (5) seine Gültigkeit behält, auch wenn der Cyklus mit Ionenaktivitäten durchgeführt wird, die von dem Wert 1 abweichen.

Aus (5) geht hervor, daß der Größe nach zweierlei Potentialanordnungen möglich sind. Es gilt entweder

$$E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0 < E_{b/a}^0, \quad (6a)$$

oder

$$E_{b/a}^0 < E_{b/0}^0 < E_{a/0}^0. \quad (6b)$$

Welche von den beiden Ungleichungen gilt, entscheidet der Wert der Konstanten K ; ist $K > 1$, erhalten wir aus den Beziehungen (4a)–(4c) die Ungleichungen*

$$E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0; \quad E_{a/0}^0 < E_{b/a}^0; \quad E_{b/0}^0 < E_{b/a}^0$$

und daher

$$E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0 < E_{b/a}^0. \quad (6a)$$

Analog** gilt für $K < 1$ die Ungleichung (6b). Aus der Gleichung (5) gewinnen wir unschwer die weiteren Beziehungen:

* Die Indexsummen der Standardpotentiale der Größe nach geordnet, haben für $K > 1$ den gleichen Charakter, wie die Ungleichungen zwischen den Potentialen: $(a + \dagger 0) < (b + 0) < (a + b)$.

** Die Indexsummen der Standardpotentiale der Größe nach geordnet, haben für den Fall von $K < 1$ den genau entgegengesetzten Charakter als die Ungleichungen zwischen den Potentialen: $(a + b) > (b + 0) > (a + 0)$.

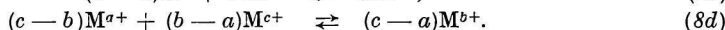
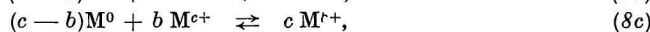
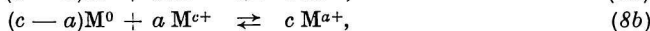
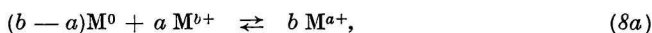
$$\frac{E_{b/0}^0 - E_{b/a}^0}{E_{a/0}^0 - E_{b/a}^0} = \frac{a}{b}, \quad (7a)$$

$$\frac{E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0} = \frac{b-a}{b}, \quad (7b)$$

$$\frac{E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/0}^0 - E_{b/a}^0} = \frac{a-b}{a}. \quad (7c)$$

Das Gleichgewichtssystem $M^0, M^{a+}, M^{b+}, M^{c+}$

Für das Gleichgewicht in Redoxsystemen, die ein Metall M^0 und seine Ionen M^{a+}, M^{b+}, M^{c+} ($a < b < c$) enthalten, gelten folgende Beziehungen:



Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten sind:

$$K_{a/b} = \frac{[M^{a+}]^b}{[M^{b+}]^a}; \quad K_{a/c} = \frac{[M^{a+}]^c}{[M^{c+}]^a};$$

$$K_{b/c} = \frac{[M^{b+}]^c}{[M^{c+}]^b}; \quad K_{b/a,c} = \frac{[M^{b+}]^{c-a}}{[M^{a+}]^{c-b} \cdot [M^{c+}]^{b-a}}.$$

Von den die Gleichgewichtszustände beschreibenden Gleichungen (8a)–(8d), in denen drei verschiedene Valenzen des Stoffes M vorkommen, sind nur zwei unabhängig; wählen wir die Gleichungen (8a) und (8b) als unabhängig, dann gilt:

$$\text{Gl. (8c)} = \frac{1}{a} [b \cdot \text{Gl. (8b)} - c \cdot \text{Gl. (8a)}] \quad (9)$$

oder

$$K_{b/c} = \frac{[K_{a/c}]^{\frac{b}{a}}}{[K_{a/b}]^{\frac{c}{a}}} \quad (9a)$$

und weiter

$$\text{Gl. (8d)} = \frac{1}{a} [(b-a) \cdot \text{Gl. (8b)} - (c-a) \cdot \text{Gl. (8a)}] \quad (10)$$

oder

$$K_{b/a,c} = \frac{[K_{a/c}]^{\frac{b-a}{a}}}{[K_{a/b}]^{\frac{c-a}{a}}}. \quad (10a)$$

Tabelle 1

Die Gleichgewichtskonstanten $K_{a/b}$, $K_{a/c}$ und $K_{b/c}$ als Funktion der Potentiale $E_{a/0}^0$, $E_{b/0}^0$, $E_{c/0}^0$, $E_{b/a}^0$, $E_{c/a}^0$, $E_{c/b}^0$

Kombinationsfolge	Standardpotentiale	Ausdruck für die Konstanten
1	$E_{a/0}^0, E_{b/0}^0$	$\ln K_{a/b} = \frac{a b F}{RT} (E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0)$
2	$E_{a/0}^0, E_{c/0}^0$	$\ln K_{a/c} = \frac{a c F}{RT} (E_{c/0}^0 - E_{a/0}^0)$
3	$E_{a/0}^0, E_{b/a}^0$	$\ln K_{a/b} = \frac{a(b-a)F}{RT} (E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0)$
4	$E_{a/0}^0, E_{c/a}^0$	$\ln K_{a/c} = \frac{a(c-a)F}{RT} (E_{c/a}^0 - E_{a/0}^0)$
5	$E_{a/0}^0, E_{c/b}^0$	$\ln \frac{K_{a/c}}{K_{a/b}} = \frac{a(c-b)F}{RT} (E_{c/b}^0 - E_{a/0}^0)$
6	$E_{b/0}^0, E_{c/0}^0$	$\ln K_{b/c} = \frac{b c F}{RT} (E_{c/0}^0 - E_{b/0}^0)$
7	$E_{b/0}^0, E_{b/a}^0$	$\ln K_{a/b} = \frac{b(b-a)F}{RT} (E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0)$
8	$E_{b/0}^0, E_{c/a}^0$	$\ln K_{a/b} \cdot K_{b/c} = \frac{b(c-a)F}{RT} (E_{c/a}^0 - E_{b/0}^0)$
9	$E_{b/0}^0, E_{c/b}^0$	$\ln K_{b/c} = \frac{b(c-b)F}{RT} (E_{c/b}^0 - E_{b/0}^0)$
10	$E_{c/0}^0, E_{b/a}^0$	$\ln \frac{K_{a/c}}{K_{b/c}} = \frac{c(b-a)F}{RT} (E_{b/a}^0 - E_{c/0}^0)$
11	$E_{c/0}^0, E_{c/a}^0$	$\ln K_{a/c} = \frac{c(c-a)F}{RT} (E_{c/a}^0 - E_{c/0}^0)$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kombinationsfolge	Standardpotentiale	Ausdruck für die Konstanten
12	$E_{c/0}^0, E_{c/b}^0$	$\ln K_{b/c} = \frac{c(c-b)F}{RT} (E_{c/b}^0 - E_{c/0}^0)$
13	$E_{b/a}^0, E_{c/a}^0$	$\ln \frac{K_{a/b} \cdot K_{b/c}}{K_{a/c}} = \frac{(b-a)(c-a)F}{RT} (E_{c/a}^0 - E_{b/a}^0)$
14	$E_{b/l}^0, E_{c/b}^0$	$\ln \frac{K_{a/b} \cdot K_{b/c}}{K_{a/c}} = \frac{(b-a)(c-b)F}{RT} (E_{c/b}^0 - E_{b/a}^0)$
15	$E_{c/a}^0, E_{c/b}^0$	$\ln \frac{K_{a/b} \cdot K_{b/c}}{K_{a/c}} = \frac{(c-a)(c-b)F}{RT} (E_{c/b}^0 - E_{c/a}^0)$

Die Gleichungen (8c) und (8d) sind daher eine lineare Kombination der Gleichungen (8a) und (8b).

Im gegebenen System sind insgesamt sechs Standardpotentiale vorhanden: $E_{a/0}^0, E_{b/0}^0, E_{c/0}^0, E_{b/a}^0, E_{c/a}^0, E_{c/b}^0$. Im Gleichgewichtszustand stellt sich an der Phasengrenze *Metallphase/Lösung* ein einziges Potential E_m ein, das als Funktion jedes beliebigen dieser sechs Potentiale ausgedrückt werden kann.

$$\text{Z. B.:} \quad E_m = E_{a/0}^0 + \frac{RT}{aF} \ln (M^{a+}) = E_{b/0}^0 + \frac{RT}{bF} \ln (M^{b+}).$$

Insgesamt sind $\binom{6}{2} = 15$ solche Beziehungen möglich; aus diesen ergeben sich die verschiedenen Möglichkeiten die Konstanten $K_{a/b}, K_{a/c}$ und $K_{b/c}$ auf Grund der einzelnen Standardpotentiale auszudrücken (Tab. 1).

Aus den Gleichungen der Tab. 1 kann man durch Eliminieren der Gleichgewichtskonstanten Beziehungen zwischen den Unterschieden der Standardpotentiale und den Zahlenwerten der Valenzen a, b und c herstellen (Tab. 2).

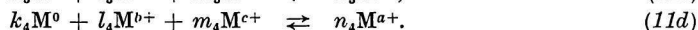
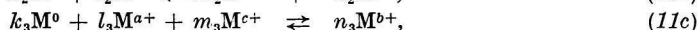
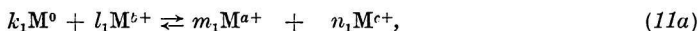
Außer den Gleichgewichten, bei denen drei verschiedene Valenzen eines gegebenen Metalls gemeinsam vorkommen (Gl. (8a)–(8d)), gibt es vom formellen Standpunkt aus auch Gleichgewichte, bei denen alle vier Valenzen gleichzeitig vorhanden sind*:

* Offensichtlich muß die niedrigste Valenz der Stoffe auf der einen Seite der Beziehungen (11a)–(11d) kleiner sein, als die höchste Valenz auf der anderen Seite und umgekehrt, wenn die Koeffizienten k, l, m und n positive Zahlen sein sollen.

Tabelle 2

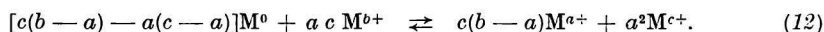
Abhängigkeitsbeziehungen zwischen den Differenzen der einzelnen Standardpotentiale und den Werten der Valenzen a, b, c

$\frac{E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0} = \frac{b - a}{b}$	$\frac{E_{b/a}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0} = \frac{b}{a}$
$\frac{E_{c/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{c/a}^0 - E_{a/0}^0} = \frac{c - a}{c}$	$\frac{E_{c/a}^0 - E_{a/0}^0}{E_{c/a}^0 - E_{c/0}^0} = \frac{c}{a}$
$\frac{E_{c/0}^0 - E_{b/0}^0}{E_{c/b}^0 - E_{b/0}^0} = \frac{c - b}{c}$	$\frac{E_{c/0}^0 - E_{b/0}^0}{E_{c/b}^0 - E_{c/0}^0} = \frac{c}{b}$
$\frac{E_{b/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{b/a}^0 - E_{b/0}^0} = \frac{b - a}{a}$	$\frac{E_{b/a}^0 - E_{c/a}^0}{E_{b/a}^0 - E_{c/b}^0} = \frac{c - b}{c - a}$
$\frac{E_{c/0}^0 - E_{a/0}^0}{E_{c/a}^0 - E_{c/0}^0} = \frac{c - a}{a}$	$\frac{E_{c/b}^0 - E_{c/a}^0}{E_{c/a}^0 - E_{b/a}^0} = \frac{b - a}{c - b}$
$\frac{E_{c/0}^0 - E_{b/0}^0}{E_{c/b}^0 - E_{c/0}^0} = \frac{c - b}{b}$	$\frac{E_{c/b}^0 - E_{c/a}^0}{E_{c/b}^0 - E_{b/a}^0} = \frac{b - a}{c - a}$



(Die Koeffizienten k, l, m, n sind Funktionen der Zahlenwerte der Valenzen b, c .)

Der Gleichgewichtstyp (11d) kann z. B. auch folgend ausgedrückt werden:

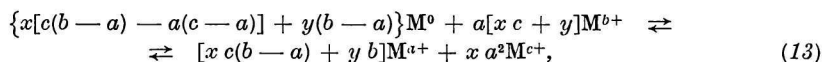


Die Gültigkeit der Gesetzmäßigkeit

$$\text{Gl. (12)} = c \cdot \text{Gl. (8a)} - a \cdot \text{Gl. (8b)}$$

ist unschwer festzustellen.

Eine lineare Kombination derselben Gleichungen (8a) und (8b) ergibt auch die Beziehung:



wo $x = 1, 2, 3,$ $y = 0, 1, 2, 3,$

Der Typ (11b) kann z. B. folgend geschrieben werden:

$$(c - b)M^0 + a M^{c+} \rightleftharpoons (c - b)M^{a+} + a M^{b+}. \quad (14)$$

Dabei gilt:

$$\text{Gl. (14)} = \text{Gl. (8b)} - \text{Gl. (8a)}.$$

Eine andere einfache Ausdrucksform von (11b) ist:

$$(c - a)M^0 + b M^{c+} \rightleftharpoons (c - a)M^{b+} + b M^{a+}, \quad (15)$$

wobei

$$\text{Gl. (15)} = \frac{b}{a} \cdot \text{Gl. (8b)} - \frac{c - a}{a} \cdot \text{Gl. (8a)}.$$

Typ (11c) wird z. B. folgend ausgedrückt:

$$[a(c - a) - c(b - a)]M^0 + c(b - a)M^{a+} + a^2M^{c+} \rightleftharpoons a c M^{b+}, \quad (16)$$

wobei

$$\text{Gl. (16)} = a \cdot \text{Gl. (8b)} - c \cdot \text{Gl. (8a)}.$$

Schließlich kann für Typ (11d) z. B. dieser Ausdruck angewendet werden:

$$(c + b - 2a)M^0 + a M^{b+} + a M^{c+} \rightleftharpoons (b + c)M^{a+}, \quad (17)$$

wobei die Beziehung gilt:

$$\text{Gl. (17)} = \text{Gl. (8a)} + \text{Gl. (8b)}.$$

In konkreten Fällen zeigt es sich, daß die Typen (11a)–(11d) in einander übergehen.

Zum Unterschied von der begrenzten Zahl der Gleichgewichte, die von drei Valenzen eines gegebenen Stoffes gebildet werden, ist die Zahl der von vier Valenzen gebildeten Gleichgewichte formell unbegrenzt (Gl. (13)). Jede Beziehung, die eine dieser Gleichgewichte ausdrückt, stellt eine lineare Kombination zweier Gleichungen der Gruppe (8a)–(8d) dar.

Ein Vergleich der Ausdrücke für dieselbe Gleichgewichtskonstante (Tab. 1) ergibt:

für $K_{a/b}$:

$$a E_{a/0}^0 + (b - a) E_{b/a}^0 - b E_{b/0}^0 = 0, \quad (18)$$

für $K_{a/c}$:

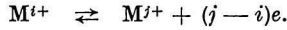
$$a E_{a/0}^0 + (c - a) E_{c/a}^0 - c E_{c/0}^0 = 0, \quad (19)$$

für $K_{b/c}$:

$$b E_{b/0}^0 + (c - b) E_{c/b}^0 - c E_{c/0}^0 = 0. \quad (20)$$

Die Gleichungen (18)–(20) bilden den Ausdruck der gegenseitigen Beziehungen zwischen den einzelnen Dreiergruppen der Standardpotentiale.

Zu den Ausdrücken (18)–(20) kann man auch mittels der Methode des thermodynamischen reversiblen Cyclus gelangen; ein anschauliches quadratisches Schema (Abb. 1) benutzte J. V. Bajmakov [4] (S. 518) für das Gleichgewicht Cr^0 , Cr^{2+} , Cr^{3+} und Cr^{6+} ; mit gleichem Erfolg kann auch ein tetraedrisches Schema (Abb. 2) angewendet werden. Die Bezeichnung $A_{j/i}$ steht für die maximale Nutzarbeit entsprechend der reversibel verlaufenden Reaktion (bei konstanten T und P):



Aus den beiden Schemen folgt außer den Gleichungen (18)–(20) auch die Gleichung

$$(b - a)E_{b/a}^0 + (c - b)E_{c/b}^0 - (c - a)E_{c/a}^0 = 0, \quad (21)$$

in welcher die Ionen dreier Valenzen koexistieren, sowie drei Gleichungen mit der Koexistenz aller vier Valenzen:

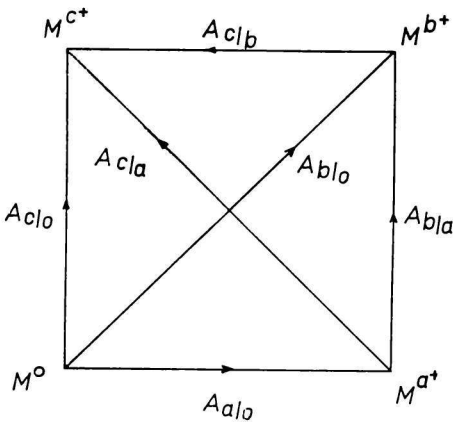


Abb. 1. Quadratisches Schema zur Ableitung der Abhängigkeitsverhältnisse zwischen den Potentialen im System M^0 , M^{a+} , M^{b+} , M^{c+} .

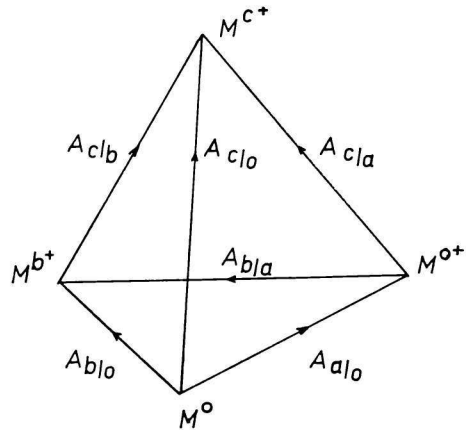


Abb. 2. Tetraedrisches Schema zur Ableitung der Abhängigkeitsverhältnisse zwischen den Potentialen im System M^0 , M^{a+} , M^{b+} , M^{c+} .

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

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

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

Die Matrix des Systems von homogenen linearen Gleichungen (18)–(24) ist gleich:

$$\begin{vmatrix} a & -b & 0 & (b-a) & 0 & 0 \\ a & 0 & -c & 0 & (c-a) & 0 \\ 0 & b & -c & 0 & 0 & (c-b) \\ 0 & 0 & 0 & (b-a) & -(c-a) & (c-b) \\ a & -b & 0 & 0 & (c-a) & -(c-b) \\ a & -b & 0 & (b-a) & 0 & (c-b) \\ 0 & b & -c & -(b-a) & (c-a) & 0 \end{vmatrix}$$

Der Rang der Koeffizientenmatrix dieses Systems ist gleich drei; das bedeutet, daß aus dem Gleichungssystem (18)–(24) nur drei Gleichungen unabhängig sind. Wählen wir hierfür die Gl. (18)–(20), so gilt:

$$\text{Gl. (21)} = \text{Gl. (18)} - \text{Gl. (19)} + \text{Gl. (20)},$$

$$\text{Gl. (22)} = \text{Gl. (19)} - \text{Gl. (20)},$$

$$\text{Gl. (23)} = \text{Gl. (18)} + \text{Gl. (20)},$$

$$\text{Gl. (24)} = \text{Gl. (19)} - \text{Gl. (18)}.$$

Diese Tatsache führt zur wichtigen Schlußfolgerung: im System M^0 , M^{a+} , M^{b+} und M^{c+} genügt es, drei beliebige Potentiale zu kennen, um die drei übrigen bestimmen zu können.

Aus der Gruppe der Gleichungen (18)–(21) folgt ein System von Ungleichungen:

$$E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0 < E_{b/a}^0, \quad (25a)$$

$$E_{b/a}^0 < E_{b/0}^0 < E_{c/0}^0, \quad (25b)$$

$$E_{a/0}^0 < E_{c/0}^0 < E_{c/a}^0, \quad (26a)$$

$$E_{c/a}^0 < E_{c/0}^0 < E_{a/0}^0, \quad (26b)$$

$$E_{b/0}^0 < E_{c/0}^0 < E_{c/b}^0, \quad (27a)$$

$$E_{c/b}^0 < E_{c/0}^0 < E_{b/0}^0, \quad (27b)$$

$$E_{b/a}^0 < E_{c/a}^0 < E_{c/b}^0, \quad (28a)$$

$$E_{c/b}^0 < E_{c/a}^0 < E_{b/a}^0. \quad (28b)$$

Welche Ungleichung von den angeführten Ungleichungspaaren im konkreten Fall gültig ist, kann z. B. auf Grund der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen (8a)–(8d) bestimmt werden; wenn wir den Fall, daß alle Konstanten gleich sind 1, ausschließen, erhalten wir $2^4 = 16$ Möglichkeiten für das Verhältnis der Konstanten zu 1 (Tab. 3). Diese Anzahl der Alternativen verringert sich, wenn wir in Betracht ziehen, daß nur zwei unabhängige Variablen vorhanden sind, z. B. $K_{a/b}$ und $K_{a/c}$.

So folgt z. B. aus der Gleichung (9a) die Erkenntnis, wenn $K_{a/b} < 1$, $K_{a/c} > 1$, gilt auch $K_{b/c} > 1$ und umgekehrt; folglich sind Kombinationen, deren erste drei Glieder $K_{a/b} < 1$, $K_{a/c} > 1$, $K_{b/c} < 1$ und $K_{a/b} > 1$, $K_{a/c} < 1$, $K_{b/c} > 1$ sind (in Tab. 3 sind es die Kombinationen 5, 6, 11 und 12) unreal. Tatsächlich, wenn wir die Ungleichungen (25b), (26a) und (27b), die für $K_{a/b} < 1$, $K_{a/c} > 1$ und $K_{b/c} < 1$ Geltung haben, vergleichen, gelangen wir zu einem Widerspruch. Ungleichungen, die die relative Größe der Standardpotentiale charakterisieren, sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Eine eindeutige Anordnung der Standardpotentiale vom Standpunkt der Größe gewähren nur vier Kombinationen: die zweite, achte, neunte und fünfzehnte. Zweideutige Anordnungen folgen aus der ersten und sechzehnten, vierdeutige aus der vierten und vierzehnten Kombination. Insgesamt existieren also für die Anordnung der Standardpotentiale 16 reale Möglichkeiten.

Tabelle 3

Die relative Größe der Standardpotentiale für das Gleichgewicht M^0 , M^{a+} , M^{b+} , M^{c+}

Alternative Gültigkeit der Ungleichungen				Relative Größe der Potentiale	Kombinationsfolge
(25)	(26)	(27)	(28)		
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	$E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0 < \begin{matrix} E_{c/0}^0 \\ E_{b/a}^0 \end{matrix} < E_{c/a}^0 < E_{c/b}^0$	1
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0 < E_{c/0}^0 < E_{c/b}^0 < E_{c/a}^0 < E_{b/a}^0$	2
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	Es besteht keine Relation	3
<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	$\begin{matrix} E_{a/0}^0 \\ E_{c/b}^0 \end{matrix} < E_{c/0}^0 < \begin{matrix} E_{b/0}^0 \\ E_{c/a}^0 \end{matrix} < E_{b/a}^0$	4
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	Es besteht keine Relation	5
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	Es besteht keine Relation	6
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	Es besteht keine Relation	7
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	$E_{c/b}^0 < E_{c/a}^0 < E_{c/0}^0 < E_{a/0}^0 < E_{b/0}^0 < E_{b/a}^0$	8
<i>b</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	$E_{b/a}^0 < E_{b/0}^0 < E_{a/0}^0 < E_{c/0}^0 < E_{c/a}^0 < E_{c/b}^0$	9
<i>b</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	Es besteht keine Relation	10
<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	Es besteht keine Relation	11
<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	Es besteht keine Relation	12
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	Es besteht keine Relation	13
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$E_{b/a}^0 < \begin{matrix} E_{b/0}^0 \\ E_{c/a}^0 \end{matrix} < E_{c/0}^0 < \begin{matrix} E_{a/0}^0 \\ E_{c/b}^0 \end{matrix}$	14
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	$E_{b/a}^0 < E_{c/0}^0 < E_{c/b}^0 < E_{c/0}^0 < E_{b/0}^0 < E_{a/0}^0$	15
<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	$E_{c/b}^0 < E_{c/a}^0 < \begin{matrix} E_{c/0}^0 \\ E_{b/a}^0 \end{matrix} < E_{b/0}^0 < E_{a/0}^0$	16

Anmerkung: Gilt die Alternative *a*, so bedeutet dies auch, daß die betreffende Gleichgewichtskonstante größer ist als 1; hat die Alternative *b* Gültigkeit, gilt umgekehrt: $K < 1$.

Bei vier Kombinationen gibt die durchgeführte Analyse keine Informationen über die gegenseitige Größe einiger Potentiale; so z. B. bei der ersten Kombination sind es die Potentiale $E_{c/0}^0$ und $E_{b/a}^0$, bei der vierten — das Potentialpaar $(E_{a/0}^0, E_{c/b}^0)$ so wie $(E_{b/0}^0, E_{c/a}^0)$ usw.

Zur Illustration führen wir das Gleichgewichtssystem Cr^0 , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} an. In diesem Fall existieren insgesamt sechs Standardpotentiale: $E_{2/0}^0$, $E_{3/0}^0$, $E_{6/0}^0$, $E_{3/2}^0$, $E_{6/2}^0$ und $E_{6/3}^0$. Sind drei von diesen Potentialen bekannt, können die Werte der übrigen bestimmt werden.

Nach C. A. Hampel [5] (S. 416 u. a.) gilt:

$$E_{3/0}^0 = -0,744 \text{ V}; \quad E_{3/2}^0 = -0,408 \text{ V}; \quad E_{6/3}^0 = +1,33 \text{ V}.$$

Mittels der Beziehung (18) finden wir, daß $E_{2/0}^0 = -0,912 \text{ V}$; dann können wir aus Gl. (20) bestimmen, daß $E_{6/0}^0 = +0,293 \text{ V}$. Schließlich gewährt die Gl. (19) den letzten gesuchten Potentialwert $E_{6/2}^0 = +0,895 \text{ V}$.

Die Anordnung der Potentiale ist nun

$$E_{2/0}^0 < E_{3/0}^0 < E_{3/2}^0 < E_{6/0}^0 < E_{6/2}^0 < E_{6/3}^0$$

und entspricht daher der zweiten Variante der ersten Kombinationsfolge.

OXIDAČNO-REDUKČNÁ SÚSTAVA TVORENÁ KOVOM A JEHO IÓNMI O DVOCH A TROCH RÔZNYCH OXIDAČNÝCH STUPŇOCH

M. Malinovský, C. Kubík

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava

Posudzoval sa Lutherov vzťah pre potenciály kovu, ktorý je v kontakte so svojimi iónmi v dvoch rôznych oxidačných stupňoch.

Uskutočnil sa termodynamický rozbor prípadu, keď kov vytvára ióny v troch rôznych oxidačných stupňoch a , b , c . Dokázalo sa, že zo šiestich štandardných potenciálov: $E_{a/0}^0$, $E_{b/0}^0$, $E_{c/0}^0$, $E_{b/a}^0$, $E_{c/a}^0$, $E_{c/b}^0$ sú nezávislé len tri a že existuje 16 možných usporiadaní týchto potenciálov čo do vzájomnej veľkosti.

└

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ОБРАЗОВАННАЯ МЕТАЛЛОМ И ЕГО ИОНАМИ В ДВУХ И ТРЕХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЯХ

М. Малиновский, Ц. Кубик

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Дискутируется соотношение Лютера для потенциалов металла, который образует ионы в двух разных окислительных степенях. Соотношение было обобщено для случая, когда металл образует ионы в трех разных окислительных степенях.

Перевел М. Федоронько

LITERATUR

1. Luther R., *Z. phys. Chem.* **30**, 660 (1899).
2. Luther R., *Z. phys. Chem.* **34**, 488 (1900).

3. Luther R., *Z. phys. Chem.* **36**, 385 (1901).
4. Bajmakov J. V., Žurin A. I., *Elektroliz v gidrometallurgii*. Metallurgizdat, Moskva 1963.
5. Hampel C. A. (Editor), *The Encyclopedia of Electrochemistry*, 416. Reinhold, New York 1964.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1967

Adresse der Autoren:

Doc. Ing. Milen Malinovský, CSc., Ing. Ctirad Kubík, CSc., Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.