Studium der Beziehungen zwischen den Standardpotentialen im elektrochemischen System des Typs M^0, M^{a+}, M^{b+}, M^{c+}, M^{d+}*

[a]M. MALINOVSKÝ und [b]A. REHÁKOVÁ

[a]*Lehrstuhl für Anorganische Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule, 880 37 Bratislava*

[b]*Lehrstuhl für Mathematik der Ökonomischen Hochschule, 886 33 Bratislava*

Eingegangen am 15. Juli 1976

Die Anwendung der Methode der Gleichgewichtskonstanten beim Lösen der Problematik bei der Bestimmung der relativen Größe der Standardpotentiale im elektrochemischen System des angeführten Typs ergab, daß 30 Gleichungen für die Beziehungen zwischen den Standardpotentialen und der Ionenanzahl der einzelnen Typen existieren. Durch eine Modifikation dieser Beziehungen können 10 grundlegende Abhängigkeiten gewonnen werden, von denen jede drei verschiedene Standardpotentiale enthält. Auf Grund dieser können 1024 Ungleichheiten zwischen den einzelnen Standardpotentialen gebildet werden. Eine Analyse dieser Ungleichheiten zeigte, daß 10 Standardpotentiale, die im System des angegebenen Typs vorkommen, hinsichtlich ihrer relativen Größe auf 62 grundlegende Arten angeordnet werden können, von denen der Großteil eine mehrdeutige Lösung des gegebenen Problems gewährt.

The application of the method of equilibrium constants in solving the problems of determination of the relative magnitude of the standard potentials in electrochemical systems of the given type shows that there exist thirty equations for the relations between standard potentials and the number of ions of the different types. A modification of these relations gave 10 basic dependences, each of them containing three different standard potentials. Based on them 1024 inequalities may be formed between the different standard potentials. An analysis of these inequalities shows that ten standard potentials occurring in systems of the given type, may be arranged with respect to their relative magnitude in 62 basic modes, the greater part of which provides a multiple valued solution of the given problems.

Применение метода констант равновесия для разрешения проблематики определения относительных величин стандартных потенциалов в электрохимической системе назначенного типа показало, что существует 30 уравнений, связывающих стандартные потенциалы и число ионов отдельных типов. Преобразованием этих соотношений возможно получить 10 фундаментальных зависимостей, каждая из которых содержит 3 различных стандартных потенциала. На основании этих

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

зависимостей можно получить 1024 неравенств между отдельными потенциалами. Анализ этих неравенств показал, что 10 стандартных потенциалов, которые имеются в системе данного типа, можно упорядочить по относительной величине 62 основными способами, большинство из которых дает многозначное решение данной проблемы.

Mit dem Problem der relativen Größe der Standardpotentiale in elektrochemischen Systemen, die von einem Metall und seinen Ionen zweier verschiedener Oxidationsstufen gebildet werden (des Typs M^0, M^{a+}, M^{b+}, $0<a<b$) befaßte sich zuerst *Luther* [1—3]; siehe auch [4, 5]. Bei der Lösung wandte er im Prinzip die Methode des isothermischen-isobarischen ΔG-Zyklus an. Für elektrochemische Systeme, die ein Metall und dessen Ionen in drei verschiedenen Oxidationsstufen enthalten (des Typs M^0, M^{a+}, M^{b+}, M^{c+}, $0<a<b<c$) wurde die Lösung des gegebenen Problems von *Malinovský* und *Kubík* [6] ausgearbeitet.

In der vorliegenden Arbeit wird das Problem der relativen Größe der Standardpotentiale für elektrochemische Systeme des Typs M^0, M^{a+}, M^{b+}, M^{c+}, M^{d+}, $0<a<b<c<d$ gelöst. Dabei wurde die Methode der Gleichgewichtskonstanten angewandt.

Erstrangige Aufgabe bei dieser Methode bildet die Bestimmung der sog. einfachen Ioneninteraktionen, die im Prinzip im gegebenen System vorkommen können.

Unter dem Begriff der einfachen Interaktion der Oxidationsstufen der Substanz werden wir den Fall verstehen, wenn zwei Arten unterschiedlicher Oxidationsstufen mit einander reagieren, wobei das Ergebnis dieser Interaktion eine einzige, dritte Oxidationsstufe darstellt.

Z. B. die Reaktion

$$(b-a)\,M^0 + a\,M^{b+} \rightleftarrows b\,M^{a+} \qquad (1)$$

repräsentiert eine typische einfache Interaktion.

Bei der Bildung einzelner Interaktionen muß man in Betracht ziehen, daß im Falle von einfachen Interaktionen, Reaktionen dieses Typs zwischen zwei „angrenzenden" Oxidationsstufen nicht möglich sind, falls nicht negative stöchiometrische Koeffizienten verwendet werden sollen.

Für die Zahl der einfachen Interaktionen, die alle angeführten Bedingungen erfüllen, gilt die Beziehung (*2*): $P = C_3(5) = 10$ Möglichkeiten, die übersichtlich in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Es gibt 10 verschiedene Möglichkeiten die Auswahl linear unabhängiger Potential-Dreiergruppen zu realisieren.

Als quantitativer Parameter für den Verlauf der Reaktionen (*3*—*12*) dient die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K

$$K = \frac{[R]^r}{[P]^p \cdot [Q]^q}, \qquad (13)$$

Tabelle 1

Einfache Interaktionen im elektrochemischen System M^0, M^{a+}, M^{b+}, M^{c+}, M^{d+}

0 *a* *b*	$(b-a)\ M^0 + a\ M^{b+} \rightleftarrows b\ M^{a+}$	(*3*)
0 *b* *c*	$(c-b)\ M^0 + b\ M^{c+} \rightleftarrows c\ M^{b+}$	(*4*)
0 *a* *c*	$(c-a)\ M^0 + a\ M^{c+} \rightleftarrows c\ M^{a+}$	(*5*)
0 *a* *d*	$(d-a)\ M^0 + a\ M^{d+} \rightleftarrows d\ M^{a+}$	(*6*)
a *b* *c*	$(c-b)\ M^{a+} + (b-a)\ M^{c+} \rightleftarrows (c-a)\ M^{b+}$	(*7*)
a *b* *d*	$(d-b)\ M^{a+} + (b-a)\ M^{d+} \rightleftarrows (d-a)\ M^{b+}$	(*8*)
a *c* *d*	$(d-c)\ M^{a+} + (c-a)\ M^{d+} \rightleftarrows (d-a)\ M^{c+}$	(*9*)
b *c* *d*	$(d-c)\ M^{b+} + (c-b)\ M^{d+} \rightleftarrows (d-b)\ M^{c+}$	(*10*)
0 *b* *d*	$(d-b)\ M^0 + b\ M^{d+} \rightleftarrows d\ M^{b+}$	(*11*)
0 *c* *d*	$(d-c)\ M^0 + c\ M^{d+} \rightleftarrows d\ M^{c+}$	(*12*)

wo [R], [P], [Q] die thermodynamischen Aktivitäten der Stoffe R, P, Q in der gegebenen Mischung bezeichnen (Tabelle 2).

Von den Reaktionsschemas (*3—12*) sind nur drei geeignet gewählte unabhängig. Daher ist offensichtlich, daß von allen Gleichgewichtskonstanten nur geeignet gewählte Dreiergruppen unabhängig sind. Z. B. K_1, K_2, K_5.

Betrachten wir ein elektrochemisches System, gebildet vom reinen Metall M (das die Oxidationsstufe M^0 repräsentiert) und in eine Lösung getaucht ist, die gleichzeitig auch die Ionen M^{a+}, M^{b+}, M^{c+}, M^{d+} enthält.

Beim Gleichgewicht wird an der Grenze „Metall—Lösung" ein einziges Gleichgewichtspotential entstehen. Im Gleichgewichtsfall ist es nicht möglich, daß an derselben Phasengrenze mehrere Gleichgewichtspotentiale gebildet werden. Dieses Potential E_m kann auf Grund jedes der Standardpotentiale $E^0_{a/0}$, $E^0_{b/0}$, $E^0_{c/0}$, $E^0_{d/0}$, $E^0_{b/a}$, $E^0_{c/a}$, $E^0_{d/a}$, $E^0_{c/b}$, $E^0_{d/b}$, $E^0_{d/c}$ ausgedrückt werden.

Durch Anwendung der Nernstschen, bzw. der Nernst—Petersschen Beziehungen erhalten wir also 10 unterschiedliche Beziehungen für das Potential E_m. In Tabelle 3 werden sie näher gezeigt.

Tabelle 2

Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt auf Grund der Schemas (*3—12*)

aus (*3*) $$K_1 = \frac{[M^{a+}]^b}{[M^{b+}]^a} \qquad (14)$$

aus (*4*) $$K_3 = \frac{[M^{b+}]^c}{[M^{c+}]^b} \qquad (15)$$

aus (*5*) $$K_2 = \frac{[M^{a+}]^c}{[M^{c+}]^a} \qquad (16)$$

aus (*6*) $$K_5 = \frac{[M^{a+}]^d}{[M^{d+}]^a}. \qquad (17)$$

aus (*7*) $$K_4 = \frac{[M^{b+}]^{c-a}}{[M^{a+}]^{c-b} \cdot [M^{c+}]^{b-a}} \qquad (18)$$

aus (*8*) $$K_6 = \frac{[M^{b+}]^{d-a}}{[M^{a+}]^{d-b} \cdot [M^{d+}]^{b-a}} \qquad (19)$$

aus (*9*) $$K_7 = \frac{[M^{c+}]^{d-a}}{[M^{a+}]^{d-c} \cdot [M^{d+}]^{c-a}} \qquad (20)$$

aus (*10*) $$K_8 = \frac{[M^{c+}]^{d-b}}{[M^{b+}]^{d-c} \cdot [M^{d+}]^{c-b}} \qquad (21)$$

aus (*11*) $$K_9 = \frac{[M^{b+}]^d}{[M^{d+}]^b} \qquad (22)$$

aus (*12*) $$K_{10} = \frac{[M^{c+}]^d}{[M^{d+}]^c} \qquad (23)$$

Da das Potential E_m in allen Fällen (*24—33*) dasselbe ist, kann es aus einem beliebigen Beziehungspaar eliminiert werden.

Wenn die Zahl der Oxidationsstufen mit s bezeichnet wird, ist die Zahl der unterschiedlichen Ausdrücke für E_m gleich $\binom{s}{2}$ und die Zahl der Paare, die wir durch Eliminierung des Ausdruckes E_m erhalten, ist gleich

$$P=\left[\frac{\binom{s}{2}}{2}\right] \qquad (34)$$

d. h.

$$P=\left[\frac{\binom{5}{2}}{2}\right]=45\,. \qquad (35)$$

Tabelle 3

Ausdrücke zur Bestimmung des Potentials E_m auf Grund der einzelnen Standard-Elektrodenpotentiale

$$E_\mathrm{m}=E^0_{a/0}+\frac{RT}{aF}\ln\,[\mathrm{M}^{a+}] \qquad (24)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{b/0}+\frac{RT}{bF}\ln\,[\mathrm{M}^{b+}] \qquad (25)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{c/0}+\frac{RT}{cF}\ln\,[\mathrm{M}^{c+}] \qquad (26)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{d/0}+\frac{RT}{dF}\ln\,[\mathrm{M}^{d+}] \qquad (27)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{b/a}+\frac{RT}{(b-a)F}\ln\frac{[\mathrm{M}^{b+}]}{[\mathrm{M}^{a+}]} \qquad (28)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{c/a}+\frac{RT}{(c-a)F}\ln\frac{[\mathrm{M}^{c+}]}{[\mathrm{M}^{a+}]} \qquad (29)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{d/a}+\frac{RT}{(d-a)F}\ln\frac{[\mathrm{M}^{d+}]}{[\mathrm{M}^{a+}]} \qquad (30)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{c/b}+\frac{RT}{(c-b)F}\ln\frac{[\mathrm{M}^{c+}]}{[\mathrm{M}^{b+}]} \qquad (31)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{d/b}+\frac{RT}{(d-b)F}\ln\frac{[\mathrm{M}^{d+}]}{[\mathrm{M}^{b+}]} \qquad (32)$$

$$E_\mathrm{m}=E^0_{d/c}+\frac{RT}{(d-c)F}\ln\frac{[\mathrm{M}^{d+}]}{[\mathrm{M}^{c+}]} \qquad (33)$$

Von diesen 45 Kombinationen werden wir im weiteren nur denen Aufmerksamkeit widmen, die direkt Ausdrücke für die einzelnen Konstanten K_1—K_{10} gewähren. Dieser Kombinationen gibt es insgesamt 30. Jede der Konstanten K_1—K_{10} kommt genau 3mal vor und ist jedesmal anders ausgedrückt. Zwecks Illustrierung bringen wir nur die Ausdrücke für $\ln K_1$—$\ln K_4$ (Tabelle 4).

Die einzelnen Dreiergruppen können untereinander verglichen werden. Wir haben insgesamt 10 Konstanten, daher existieren $3 \cdot 10 = 30$ Gleichungen. Von diesen Gleichungen bringen wir zur Illustration nur diejenigen, die durch das Vergleichen der Beziehungen für $\ln K_1$—$\ln K_4$ entstanden (Tabelle 5).

Tabelle 4

Beziehungen für $\ln K$ gebildet aus der Kombination von Paaren bei Eliminierung von E_m

aus *(24)* und *(25)*
$$\ln K_1 = \frac{abF}{RT}(E^0_{b/0} - E^0_{a/0}) \quad (36)$$

aus *(24)* und *(28)*
$$\ln K_1 = \frac{a(b-a)F}{RT}(E^0_{b/a} - E^0_{a/0}) \quad (37)$$

aus *(25)* und *(28)*
$$\ln K_1 = \frac{b(b-a)F}{RT}(E^0_{b/a} - E^0_{b/0}) \quad (38)$$

aus *(24)* und *(26)*
$$\ln K_2 = \frac{acF}{RT}(E^0_{c/0} - E^0_{a/0}) \quad (39)$$

aus *(24)* und *(29)*
$$\ln K_2 = \frac{a(c-a)F}{RT}(E^0_{c/a} - E^0_{a/0}) \quad (40)$$

aus *(26)* und *(29)*
$$\ln K_2 = \frac{c(c-a)F}{RT}(E^0_{c/a} - E^0_{c/0}) \quad (41)$$

aus *(25)* und *(26)*
$$\ln K_3 = \frac{bcF}{RT}(E^0_{c/0} - E^0_{b/0}) \quad (42)$$

aus *(25)* und *(31)*
$$\ln K_3 = \frac{b(c-b)F}{RT}(E^0_{c/b} - E^0_{b/0}) \quad (43)$$

aus *(26)* und *(31)*
$$\ln K_3 = \frac{c(c-b)F}{RT}(E^0_{c/b} - E^0_{c/0}) \quad (44)$$

aus *(28)* und *(29)*

$$\ln K_4 = \frac{(b-a)\,(c-a)F}{RT}\,(E^0_{c/a} - E^0_{b/a}) \qquad (45)$$

aus *(28)* und *(31)*

$$\ln K_4 = \frac{(c-b)\,(b-a)F}{RT}\,(E^0_{c/b} - E^0_{b/a}) \qquad (46)$$

aus *(29)* und *(31)*

$$\ln K_4 = \frac{(c-b)\,(c-a)F}{RT}\,(E^0_{c/b} - E^0_{c/a}) \qquad (47)$$

Tabelle 5

Gleichungen gewonnen durch Vergleichen der Ausdrücke, enthaltenen in den einzelnen Dreiergruppen, die die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten K_1—K_{10} definieren . .

(39) = *(40)*

$$\frac{E^0_{c/0} - E^0_{a/0}}{E^0_{c/a} - E^0_{a/0}} = \frac{c-a}{c} \qquad (48)$$

(40) = *(41)*

$$\frac{E^0_{c/a} - E^0_{a/0}}{E^0_{c/a} - E^0_{c/0}} = \frac{c}{a} \qquad (49)$$

(39) = *(41)*

$$\frac{E^0_{c/0} - E^0_{a/0}}{E^0_{c/a} - E^0_{c/0}} = \frac{c-a}{a} \qquad (50)$$

(42) = *(43)*

$$\frac{E^0_{c/0} - E^0_{b/0}}{E^0_{c/b} - E^0_{b/0}} = \frac{c-b}{c} \qquad (51)$$

(42) = *(44)*

$$\frac{E^0_{c/0} - E^0_{b/0}}{E^0_{c/b} - E^0_{c/0}} = \frac{c-b}{b} \qquad (52)$$

(43) = *(44)*

$$\frac{E^0_{c/b} - E^0_{b/0}}{E^0_{c/b} - E^0_{c/0}} = \frac{c}{b} \qquad (53)$$

(45) = *(46)*

$$\frac{E^0_{c/a} - E^0_{b/a}}{E^0_{c/b} - E^0_{b/a}} = \frac{c-b}{c-a} \qquad (54)$$

(45) = *(47)*

$$\frac{E^0_{c/a} - E^0_{b/a}}{E^0_{c/b} - E^0_{c/a}} = \frac{c-b}{b-a} \qquad (55)$$

(46) = *(47)*

$$\frac{E^0_{c/b} - E^0_{b/a}}{E^0_{c/b} - E^0_{c/a}} = \frac{c-a}{b-a} \qquad (56)$$

Analog erhalten wir Beziehungen auch für die übrigen Gleichgewichtskonstanten. Jede dieser Beziehungen enthält 3 unterschiedliche Standardpotentiale.

Diese Beziehungen können in die Form von Gleichungen umgewandelt werden. Jede Gleichung erscheint dreimal in derselben Form, also die endgültige Zahl der Gleichungen ist 10. Diese Gleichungen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Von den 10 Gleichungen (*57—66*) sind nachweisbar nur 6 geeignet gewählt, unabhängig.

Tabelle 6

Gleichungstypen für die Dreiergruppen der Potentiale

$$aE^0_{a/0} + (b-a)E^0_{b/a} - bE^0_{b/0} = 0 \qquad (57)$$

$$aE^0_{a/0} + (c-a)E^0_{c/a} - cE^0_{c/0} = 0 \qquad (58)$$

$$aE^0_{a/0} + (d-a)E^0_{d/a} - dE^0_{d/0} = 0 \qquad (59)$$

$$bE^0_{b/0} + (c-b)E^0_{c/b} - cE^0_{c/0} = 0 \qquad (60)$$

$$bE^0_{b/0} + (d-b)E^0_{d/b} - dE^0_{d/0} = 0 \qquad (61)$$

$$cE^0_{c/0} + (d-c)E^0_{d/c} - dE^0_{d/0} = 0 \qquad (62)$$

$$(b-a)E^0_{b/a} + (c-b)E^0_{c/b} - (c-a)E^0_{c/a} = 0 \qquad (63)$$

$$(b-a)E^0_{b/a} + (d-b)E^0_{d/b} - (d-a)E^0_{d/a} = 0 \qquad (64)$$

$$(c-a)E^0_{c/a} + (d-c)E^0_{d/c} - (d-a)E^0_{d/a} = 0 \qquad (65)$$

$$(c-b)E^0_{c/b} + (d-c)E^0_{d/c} - (d-b)E^0_{d/b} = 0 \qquad (66)$$

Wenn wir von der physikalischen Bedeutung der Größen in diesen Gleichungen ausgehen, wobei $0 < a < b < c < d$, führt jede dieser Gleichungen zu zwei möglichen Ungleichheitsbeziehungen. Z. B. für das Verhältnis der gegenseitigen Größen der Standardpotentiale $E^0_{a/0}$, $E^0_{b/0}$, $E^0_{b/a}$ gilt für

$$K > 1 \qquad E^0_{a/0} < E^0_{b/0} < E^0_{b/a} \qquad (67)$$

und für

$$K < 1 \qquad E^0_{b/a} < E^0_{b/0} < E^0_{a/0}\,. \qquad (68)$$

(Der Fall für $K = 1$ ist für uns nicht interessant.)

Unsere Aufgabe ist also, die gegenseitige Größe aller zehn verschiedener Potentiale zu bestimmen.

Da es zwei Möglichkeiten gibt, nämlich $K > 1$ und $K < 1$ und wir 10 verschiedene Ungleichheiten haben, existieren $2^{10} = 1024$ Ungleichheitsbeziehungen. Nachdem hinsichtlich $K > 1$ und $K < 1$ eine Symmetrie besteht, genügt es 512 Ungleichheiten zu überprüfen. Daraus wurde festgestellt, daß 31 davon real möglich sind. Also insgesamt $31 + 31 = 62$ existierende, real mögliche, vollständige Ungleichheitsbeziehungen, von denen der Großteil mehrdeutig ist. Tabelle 7 verzeichnet den Vergleich der Potentiale hinsichtlich ihrer Größe. Nur 31 Beziehungen sind eingetragen (links befindet sich das kleinste Potential). Die weiteren 31 Beziehungen entstehen aus den hier angeführten durch Änderung des Sinnes des Ungleichheitszeichens (links befindet sich das größte Potential; die Potentialwerte vermindern sich von links nach rechts). Die Zahlen am Anfang der Ungleichheitsbeziehungen bezeichnen ihre Mehrdeutigkeit. Wenn wir die Mehrdeutigkeit dieser Ungleichheitsbeziehungen in Betracht ziehen, erhalten wir die Gesamtanzahl der real möglichen Lösungen, nämlich 768.

Tabelle 7

Vollständige Ungleichheitsbeziehungen der Standardpotentiale

122
$$E^0_{a/0},\ E^0_{b/0},\ \left\{\begin{matrix} E^0_{b/a} \\ E^0_{c/0} \end{matrix}\right.,\ \underset{\underset{E^0_{d/0}}{\longleftrightarrow}}{E^0_{c/a}},\ \left\{\begin{matrix} E^0_{c/b} \\ E^0_{d/a} \end{matrix}\right.,\ E^0_{d/b},\ E^0_{d/c} \tag{69}$$

5
$$E^0_{a/0},\ E^0_{b/0},\ \left\{\begin{matrix} E^0_{b/a} \\ E^0_{c/0} \end{matrix}\right.,\ \underset{\underset{E^0_{d/0}}{\longleftrightarrow}}{E^0_{c/a}},\ E^0_{d/a},\ E^0_{d/c},\ E^0_{d/b},\ E^0_{c/b} \tag{70}$$

8
$$E^0_{a/0},\ E^0_{b/0},\ \underset{\underset{E^0_{b/a}}{\longleftrightarrow}}{E^0_{c/0},\ E^0_{d/0},\ E^0_{d/c}},\ E^0_{d/a},\ \left\{\begin{matrix} E^0_{c/a} \\ E^0_{d/b} \end{matrix}\right.,\ E^0_{c/b} \tag{71}$$

1
$$E^0_{a/0},\ E^0_{b/0},\ E^0_{c/0},\ E^0_{d/0},\ E^0_{d/c},\ E^0_{d/b},\ E^0_{d/a},\ E^0_{b/a},\ E^0_{c/a},\ E^0_{c/b} \tag{72}$$

4
$$E^0_{a/0},\ E^0_{b/0},\ E^0_{c/0},\ \underset{\underset{E^0_{d/0}}{\longleftrightarrow}}{E^0_{c/b},\ E^0_{c/a},\ E^0_{b/a},\ E^0_{d/a}},\ E^0_{d/b},\ E^0_{d/c} \tag{73}$$

Tabelle 7 (Fortsetzung)

10	$E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{c/0}, \left\{\begin{matrix} E^0_{d/0} \\ \\ E^0_{c/b} \end{matrix}\right., \underset{E^0_{c/a}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/b}}}, E^0_{d/a}, \left\{\begin{matrix} E^0_{d/c} \\ \\ E^0_{b/a} \end{matrix}\right.$	(74)
2	$E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{c/0}, \left\{\begin{matrix} E^0_{c/b} \\ \\ E^0_{d/0} \end{matrix}\right., E^0_{d/b}, E^0_{d/c}, E^0_{d/a}, E^0_{c/a}, E^0_{b/a}$	(75)
2	$E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{c/0}, E^0_{d/0}, E^0_{d/c}, E^0_{d/b}, \left\{\begin{matrix} E^0_{c/b} \\ \\ E^0_{d/a} \end{matrix}\right., E^0_{c/a}, E^0_{b/a}$	(76)
41	$\underset{E^0_{d/c}}{\underleftrightarrow{E^0_{a/0}, E^0_{b/0}}}, \left\{\begin{matrix} E^0_{d/0} \\ \\ E^0_{b/a} \end{matrix}\right., \underset{E^0_{c/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/a}}}, \left\{\begin{matrix} E^0_{c/a} \\ \\ E^0_{d/b} \end{matrix}\right., E^0_{c/b}$	(77)
12	$\underset{E^0_{d/c}}{\underleftrightarrow{E^0_{a/0}, E^0_{b/0}}}, E^0_{d/0}, \underset{E^0_{c/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/b}, E^0_{d/a}, E^0_{b/a}}}, E^0_{c/a}, E^0_{c/b}$	(78)
15	$\underset{E^0_{d/c}}{\underleftrightarrow{E^0_{a/0}, E^0_{b/0}}}, E^0_{d/0}, \underset{E^0_{c/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/b}}}, \left\{\begin{matrix} E^0_{d/a} \\ \\ E^0_{c/b} \end{matrix}\right., E^0_{c/a}, E^0_{b/a}$	(79)
15	$\underset{E^0_{a/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/c}, E^0_{d/b}}}, E^0_{d/0}, \underset{E^0_{d/a}}{\underleftrightarrow{E^0_{b/0}}}, \left\{\begin{matrix} E^0_{b/a} \\ \\ E^0_{c/0} \end{matrix}\right., E^0_{c/a}, E^0_{c/b}$	(80)
12	$\underset{E^0_{a/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/c}, E^0_{d/b}}}, E^0_{d/0}, \underset{E^0_{d/a}}{\underleftrightarrow{E^0_{b/0}, E^0_{c/0}, E^0_{c/b}}}, E^0_{c/a}, E^0_{b/a}$	(81)
10	$\left\{\begin{matrix} E^0_{a/0} \\ \\ E^0_{c/b} \end{matrix}\right., E^0_{c/0}, \underset{E^0_{c/a}}{\underleftrightarrow{E^0_{b/0}}}, \left\{\begin{matrix} E^0_{d/0} \\ \\ E^0_{b/a} \end{matrix}\right., E^0_{d/a}, E^0_{d/b}, E^0_{d/c}$	(82)

Tabelle 7 (Fortsetzung)

16	$\left\{\begin{matrix}E^0_{a/0}\\ \\ E^0_{c/b}\end{matrix}\right., \underset{E^0_{c/a}}{\underleftrightarrow{E^0_{c/0}, E^0_{b/0}, E^0_{d/0}, E^0_{d/b}}}, E^0_{d/a}, \left\{\begin{matrix}E^0_{d/c}\\ \\ E^0_{b/a}\end{matrix}\right.$	(*83*)
2	$\left\{\begin{matrix}E^0_{a/0}\\ \\ E^0_{c/b}\end{matrix}\right., E^0_{c/0}, E^0_{b/0}, E^0_{d/0}, E^0_{d/b}, E^0_{d/c}, E^0_{d/a}, E^0_{c/a}, E^0_{b/a}$	(*84*)
70	$\left\{\begin{matrix}E^0_{c/b}\\ \\ E^0_{a/0}\end{matrix}\right. \underset{\underset{E^0_{d/b}}{\longleftrightarrow}}{, E^0_{c/0},} \left\{\begin{matrix}E^0_{c/a}\\ \\ E^0_{d/0}\end{matrix}\right. \underset{\underset{E^0_{b/0}}{\longleftrightarrow}}{, E^0_{d/a},} \left\{\begin{matrix}E^0_{b/a}\\ \\ E^0_{d/c}\end{matrix}\right.$	(*85*)
20	$\underset{E^0_{a/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{c/b},}} \left\{\begin{matrix}E^0_{c/0}\\ \\ E^0_{d/b}\end{matrix}\right., E^0_{d/0}, \underset{E^0_{b/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/c}, E^0_{d/a}, E^0_{c/a},}} E^0_{b/a}$	(*86*)
20	$\underset{E^0_{a/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{c/b}, E^0_{d/b}, E^0_{d/c},}} E^0_{d/0}, \left\{\begin{matrix}E^0_{d/a}\\ \\ E^0_{c/0}\end{matrix}\right. \underset{E^0_{b/0}}{\underleftrightarrow{, E^0_{c/a},}} E^0_{b/a}$	(*87*)
41	$\underset{E^0_{a/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/c}, E^0_{d/b},}} \left\{\begin{matrix}E^0_{c/b}\\ \\ E^0_{d/0}\end{matrix}\right. \underset{\underset{E^0_{d/a}}{\longleftrightarrow}}{, E^0_{c/0},} \left\{\begin{matrix}E^0_{c/a}\\ \\ E^0_{b/0}\end{matrix}\right., E^0_{b/a}$	(*88*)
2	$E^0_{d/c}, E^0_{d/b}, E^0_{d/a}, E^0_{d/0}, E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, \left\{\begin{matrix}E^0_{c/0}\\ \\ E^0_{b/a}\end{matrix}\right., E^0_{c/a}, E^0_{c/b}$	(*89*)
1	$E^0_{d/c}, E^0_{d/b}, E^0_{d/a}, E^0_{d/0}, E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{c/0}, E^0_{c/b}, E^0_{c/a}, E^0_{b/a}$	(*90*)
2	$E^0_{c/b}, E^0_{d/b}, E^0_{d/c}, E^0_{d/a}, E^0_{d/0}, E^0_{a/0}, E^0_{c/0}, \left\{\begin{matrix}E^0_{b/0}\\ \\ E^0_{c/a}\end{matrix}\right., E^0_{b/a}$	(*91*)

Tabelle 7 (Fortsetzung)

8	$E^0_{d/c}, E^0_{d/b}, \underset{E^0_{c/b}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/a}, E^0_{d/0}, E^0_{a/0}}}, E^0_{c/0}, \left\{\begin{matrix} E^0_{b/0} \\ E^0_{c/a} \end{matrix}\right., E^0_{b/a}$	(92)
2	$E^0_{c/b}, E^0_{c/a}, E^0_{c/0}, E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, \left\{\begin{matrix} E^0_{b/a} \\ E^0_{d/0} \end{matrix}\right., E^0_{d/a}, E^0_{d/b}, E^0_{d/c}$	(93)
20	$E^0_{c/b}, \underset{E^0_{d/b}}{\underleftrightarrow{E^0_{c/a}, E^0_{c/0}, E^0_{a/0}}}, E^0_{d/0}, \left\{\begin{matrix} E^0_{d/a} \\ E^0_{b/0} \end{matrix}\right., \underset{E^0_{d/c}}{E^0_{b/a}}$	(94)
2	$E^0_{c/b}, E^0_{c/a}, E^0_{c/0}, E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{d/0}, E^0_{d/b}, E^0_{d/a}, \left\{\begin{matrix} E^0_{d/c} \\ E^0_{b/a} \end{matrix}\right.$	(95)
5	$E^0_{d/c}, E^0_{d/b}, \underset{E^0_{c/b}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/a}}}, \left\{\begin{matrix} E^0_{c/a} \\ E^0_{d/0} \end{matrix}\right., E^0_{c/0}, E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{b/a}$	(96)
2	$E^0_{c/b}, E^0_{d/b}, E^0_{d/c}, E^0_{d/a}, \left\{\begin{matrix} E^0_{c/a} \\ E^0_{d/0} \end{matrix}\right., E^0_{c/0}, E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{b/a}$	(97)
2	$E^0_{c/b}, \left\{\begin{matrix} E^0_{c/a} \\ E^0_{d/b} \end{matrix}\right., E^0_{d/a}, E^0_{d/c}, E^0_{d/0}, E^0_{c/0}, E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{b/a}$	(98)
20	$E^0_{c/b}, \left\{\begin{matrix} E^0_{c/a} \\ E^0_{d/b} \end{matrix}\right., \underset{E^0_{c/0}}{\underleftrightarrow{E^0_{d/a}}}, E^0_{d/0}, \underset{E^0_{d/c}}{\underleftrightarrow{E^0_{a/0}, E^0_{b/0}, E^0_{b/a}}}$	(99)

Beispiel: Zur Illustrierung wählen wir das elektrochemische System Mn, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}, Mn^{7+}. Nach *Bajmakov* und *Žurin* [7], sind die experimentell gemessenen Werte der einzelnen Standardpotentiale wie folgt

$$E^0_{2/0} = -1,10\,; \quad E^0_{3/2} = 1,51\,; \quad E^0_{4/2} = 1,84\,; \quad E^0_{7/2} = 1,51\,.$$

Alle Werte sind in Volt angeführt. *Hampel* [8] bringt für das Potential $E^0_{2/0}$ einen genaueren Wert $-1,18$. Diese vier Potentiale genügen zur Bestimmung der übrigen sechs Potentiale im gegebenen System

$$E^0_{3/0} = -0,283\,; \quad E^0_{4/0} = 0,33\,; \quad E^0_{7/0} = 0,741\,; \quad E^0_{7/4} = 1,51\,; \quad E^0_{7/3} = 1,51\,; \quad E^0_{4/3} = 2,17\,.$$

Die einzelnen Potentialwerte geordnet nach ihrer Größe, ergeben

$$E^0_{2/0},\ E^0_{3/0},\ E^0_{4/0},\ E^0_{7/0},\ E^0_{7/4},\ \begin{cases} E^0_{3/2} \\ E^0_{7/2}, \\ E^0_{7/3} \end{cases} E^0_{4/2},\ E^0_{4/3}\,.$$

Die Zahlenwerte sind

$$-1,18\,; \ -0,283\,; \ 0,33\,; \ 0,741\,; \ 1,29\,; \begin{cases} 1,51 \\ 1,51\,; \\ 1,51 \end{cases} 1,84\,; \ 2,17\,.$$

Im allgemeinen handelt es sich um die Ungleichheitsbeziehung

$$E^0_{a/0},\ E^0_{b/0},\ E^0_{c/0},\ E^0_{d/0},\ E^0_{d/c},\ \begin{cases} E^0_{b/a} \\ E^0_{d/a}, \\ E^0_{d/b} \end{cases} E^0_{c/a},\ E^0_{c/b}\,.$$

Wenn wir diese Beziehung mit dem Ergebnis unserer theoretischen Betrachtungen vergleichen, finden wir, daß sie mit zwei Ungleichheiten übereinstimmen

$$\text{a)}\ E^0_{a/0},\ E^0_{b/0},\ E^0_{c/0},\ E^0_{d/0},\ E^0_{d/c},\ E^0_{b/a},\ E^0_{d/a},\ E^0_{d/b},\ E^0_{c/a},\ E^0_{c/b}\,;$$

$$\text{b)}\ E^0_{c/b},\ E^0_{c/a},\ E^0_{d/b},\ E^0_{d/a},\ E^0_{b/a},\ E^0_{d/c},\ E^0_{d/0},\ E^0_{c/0},\ E^0_{b/0},\ E^0_{a/0}\,.$$

Daher ist es offensichtlich, daß 3 Potentiale $E^0_{b/a}$, $E^0_{d/a}$ und $E^0_{d/b}$, die beim Messen den gleichen Wert aufzeigten, nur auf zwei von sechs mathematisch möglichen Arten angeordnet werden können, und zwar

$$E^0_{b/a},\ E^0_{d/a},\ E^0_{d/b}$$

und

$$E^0_{d/b},\ E^0_{d/a},\ E^0_{b/a}\,.$$

Es ist also offensichtlich, daß im gegebenen System drei Potentiale nicht den gleichen Wert haben können.

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. Lange, E. und Göhr, H., *Thermodynamische Elektrochemie*, S. 277—291. A. Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg 1962.
5. Reháková, A., *Chem. Zvesti* ***30***, 832 (1976).
6. Malinovský, M. und Kubík, C., *Chem. Zvesti* ***22***, 819 (1968).
7. Bajmakov, Ju. V. und Žurin, A. I., *Elektroliz v gidrometallurgii.* (Die Elektrolyse in der Hydrometallurgie.) S. 503. Metallurgizdat, Moskau 1963.
8. *The Encyclopedia of Electrochemistry.* (C. A. Hampel, Editor.) S. 416. Reinhold, New York 1964.

Übersetzt von T. Guttmannová