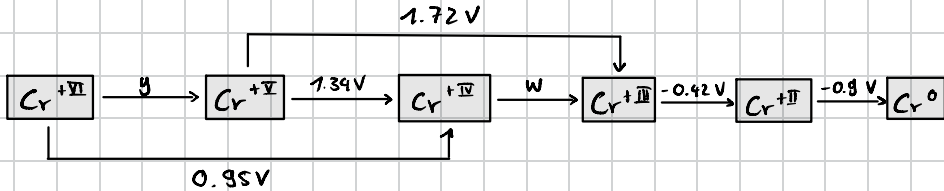


ÜS 9 - Redoxreaktionen III

Latimer-Diagramme

Falls eine Spezies viele Oxidationszahlen annehmen kann und viele Reaktionen zwischen diesen Oxidationsstufen bekannt sind, kann man das grafisch in einem Latimer-Diagramm darstellen.



Fehlende Reaktionspotenziale berechnen sich mit:

$$z_{\alpha \rightarrow \gamma} \cdot E^{\circ}_{\alpha \rightarrow \gamma} = z_{\alpha \rightarrow \beta} \cdot E^{\circ}_{\alpha \rightarrow \beta} + z_{\beta \rightarrow \gamma} \cdot E^{\circ}_{\beta \rightarrow \gamma}$$

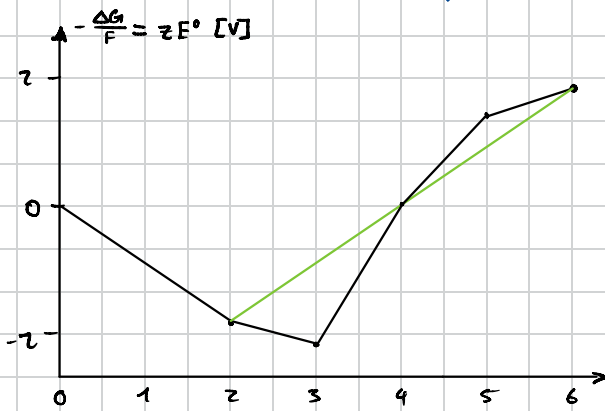
Bsp.: Wir wollen y berechnen, also betrachten wir $+VI$, $+V$ und $+IV$.

$$z_{+VI \rightarrow +IV} \cdot E^{\circ}_{+VI \rightarrow +IV} = z_{+VI \rightarrow +V} \cdot E^{\circ}_{+VI \rightarrow +V} + z_{+V \rightarrow +IV} \cdot E^{\circ}_{+V \rightarrow +IV}$$

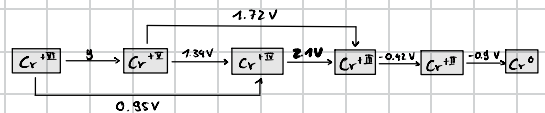
$$2 \cdot 0.95 \text{ V} = 1 \cdot y + 1 \cdot 1.34 \text{ V} \Rightarrow y = 0.56 \text{ V}$$

Frost-Diagramme

Frost-Diagramme ist eine weitere Darstellung von Redoxpotenzialen von Spezies mit vielen möglichen Oxidationszuständen. Es lässt sich direkt aus einem Latimer-Diagramm konstruieren. Vorteil eines Frost-Diagramms ist, dass man aus ihm direkt die Stabilität einer Spezies abschätzen kann.



Frost-Diagramm für Chrom.



Frost-Diagramme interpretieren

- Globales Minimum: thermodynamisch stabilster Oxidationszustand (hier +III)
- Wir zeichnen eine Gerade zwischen zwei OZs wobei mindestens eine Spezies dazwischen liegt (hier von +II bis +VI)
 - ↳ Liegt die zwischenliegende Spezies darüber (konvexer Punkt), so neigt dieser Oxidationszustand zur Disproportionierung (hier +V)
Disproportionierung: $2 \text{Cr}^{+V} \rightarrow \text{Cr}^{+VI} + \text{Cr}^{+IV}$
 - ↳ Liegt die zwischenliegende Spezies darunter (konkaver Punkt), so neigen die benachbarten Spezies zur Komproportionierung zur zwischenliegenden Spezies. (hier +IV)
Komproportionierung: $\text{Cr}^{+III} + \text{Cr}^{+V} \rightarrow 2 \text{Cr}^{+IV}$

Frost-Diagramme konstruieren

- 1.) Beginnt bei OZ=0 und zeichnet es bei P(0,0) ein (da $\Delta_f G^\circ(\text{Element}) = 0$)



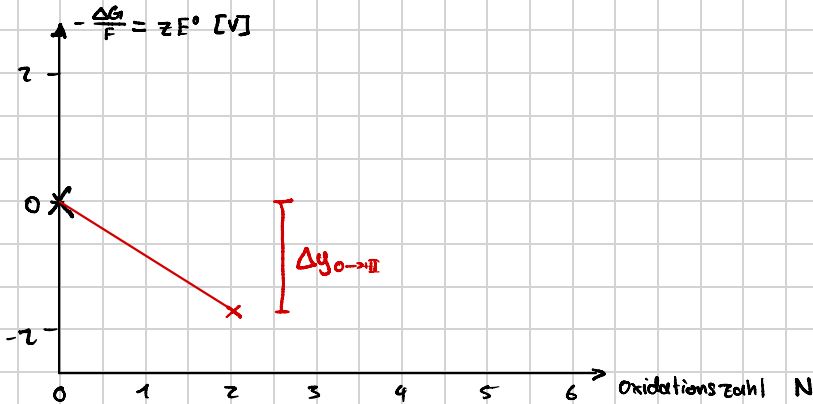
- 2.) Jetzt gehen wir immer von einem vorhandenen Punkt aus und berechnen die nächsthöhere Oxidationsstufe. Der Unterschied vom betrachteten Punkt zum zu berechnenden Punkt auf der y-Achse berechnet sich mit:

$$\Delta y_{\alpha \rightarrow \beta} = -z_{\alpha \rightarrow \beta} \cdot \Delta E^\circ_{\alpha \rightarrow \beta}$$

Wir kennen den Punkt für $OZ=0$. Der nächsthöhere Oxidationszustand ist $+II$, da $+I$ nicht existiert!

achtet auf die Richtung!

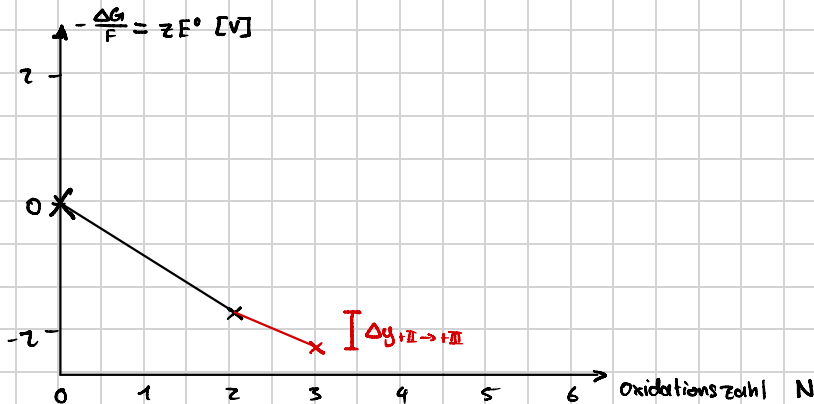
$$\Delta y_{0 \rightarrow +II} = -z_{0 \rightarrow +II} \cdot \Delta E_{0 \rightarrow +II}^{\circ} = -2 \cdot (-\Delta E_{+II \rightarrow 0}^{\circ}) = -2 \cdot (-(-0.90V)) = \underline{\underline{-1.80V}}$$



Wichtig: Die Steigung der Gerade ist ΔE_{red}° .

3.) Führt den dritten Schritt für alle weiteren Punkte aus.

$$\Delta y_{+II \rightarrow +III} = -z_{+II \rightarrow +III} \cdot \Delta E_{+II \rightarrow +III}^{\circ} = \Delta E_{+III \rightarrow +II}^{\circ} = \underline{\underline{-0.42V}}$$



$$\Delta y_{+III \rightarrow +IV} = -z_{+III \rightarrow +IV} \cdot \Delta E^\circ_{+III \rightarrow +IV} = \Delta E^\circ_{+IV \rightarrow +III} = \underline{\underline{2.10 \text{ V}}}$$

