

# Redox-Prozesse und Prädominanzdiagramme

## SS 2010

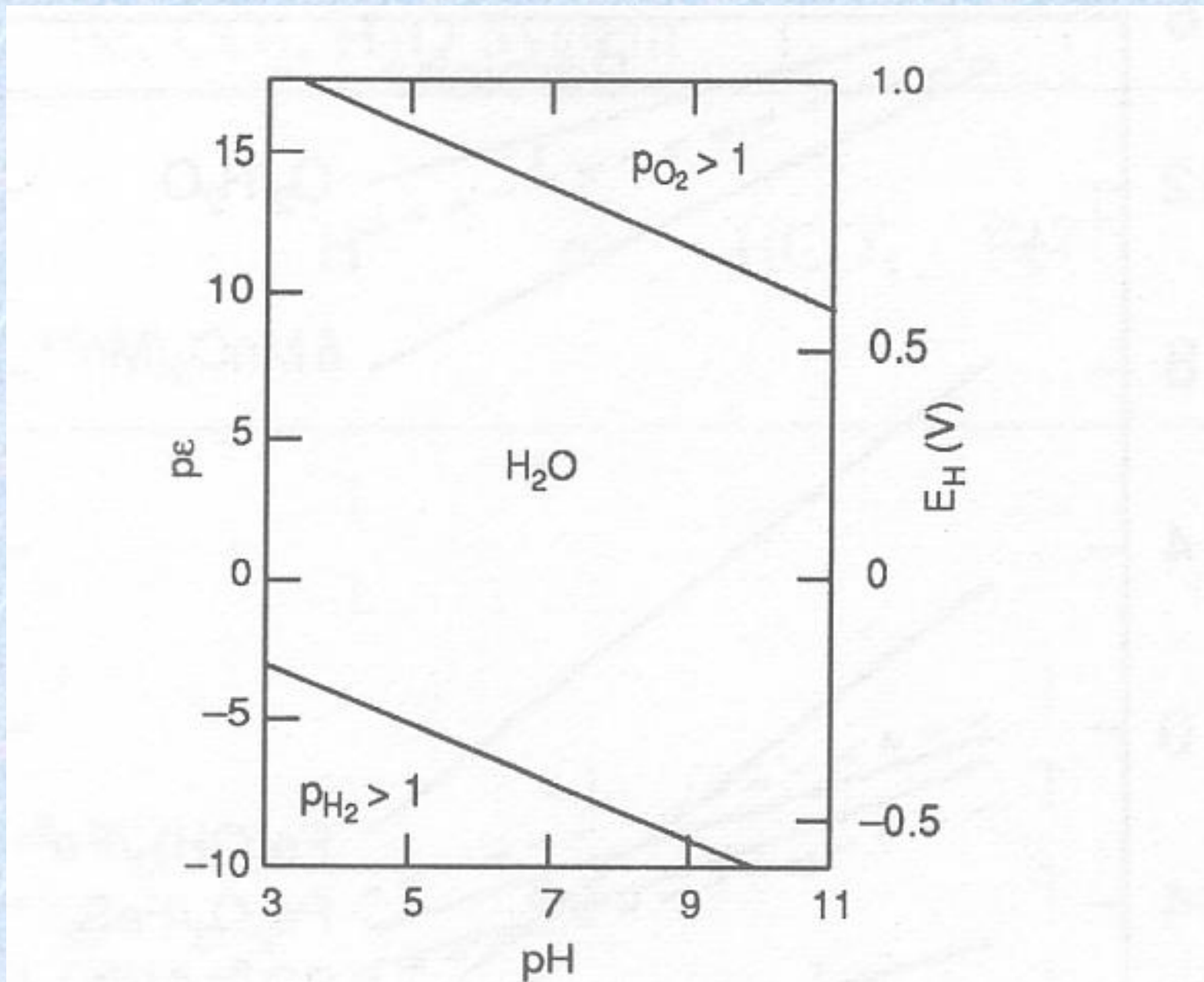
Prof. Dr.-habil. Georg Wieber



# Stabilitätsgrenzen

- werden maßgeblich durch Oxidationskraft und Säuregehalt bestimmt!
- Es gibt Bereiche, wo mehrere alternative Minerale existieren können: Stabilitätsfelder mit pH-eH-Diagrammen.

# pH-eH-Diagramm Wasser





# Nernst-Gleichung

$$E_H = E_0 + \frac{R * T}{n * F} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

$$oder \_ E_H = E_0 + 2,3 \frac{R * T}{n * F} * \log \frac{[ox]}{[red]}$$

## mit:

$E_H$ : Redoxspannung der Lösung [mV]

$E_0$ : Standard-Redoxpotential (mV) [T=298 K;  $10^5$  Pa, [ox]=[red]=1 mmol/l Aktivität]

R: universelle Gaskonstante [8,314 J/(mol\*K)]

F: Faraday-Konstante =  $96,484 * 10^3$  J/(V\*mol)

T: absolute temperatur (K)

N: Anzahl der umgesetzten Elektronen

Ox: Aktivität der oxidierten Form

Red: Aktivität der reduzierten Form



# Nernst-Spannung $E_N$

$$E_N = 2,3 * \left( \frac{R * T}{F} \right)$$

$E_N$  ist temperaturabhängig, es gilt die allgemeine Beziehung:

$$\frac{dE_N}{dT} = 0,198 mV / K$$

Die Umrechnung des bei der Temperatur gemessenen Wertes  $E_\delta$  auf  $E_0$  erfolgt nach der Gleichung:

$$E_{0(25^\circ C)} = E_\delta - 0,198 * \left( \frac{\partial}{^\circ C} - 25 \right) mV$$

# Nernst-Spannung

Tab. 28: Temperaturabhängigkeit der NERNST-Spannung  $E_N$ .

$\vartheta$ °C	$E_N$ mV	$\vartheta$ °C	$E_N$ mV	$\vartheta$ °C	$E_N$ mV
0	54,20	35	61,14	70	68,08
5	55,19	40	62,13	75	69,08
10	56,18	45	63,12	80	70,07
15	57,17	50	64,12	85	71,06
20	58,16	55	65,11	90	72,05
25	59,16	60	66,10	95	73,04
30	60,15	65	67,09	100	74,04

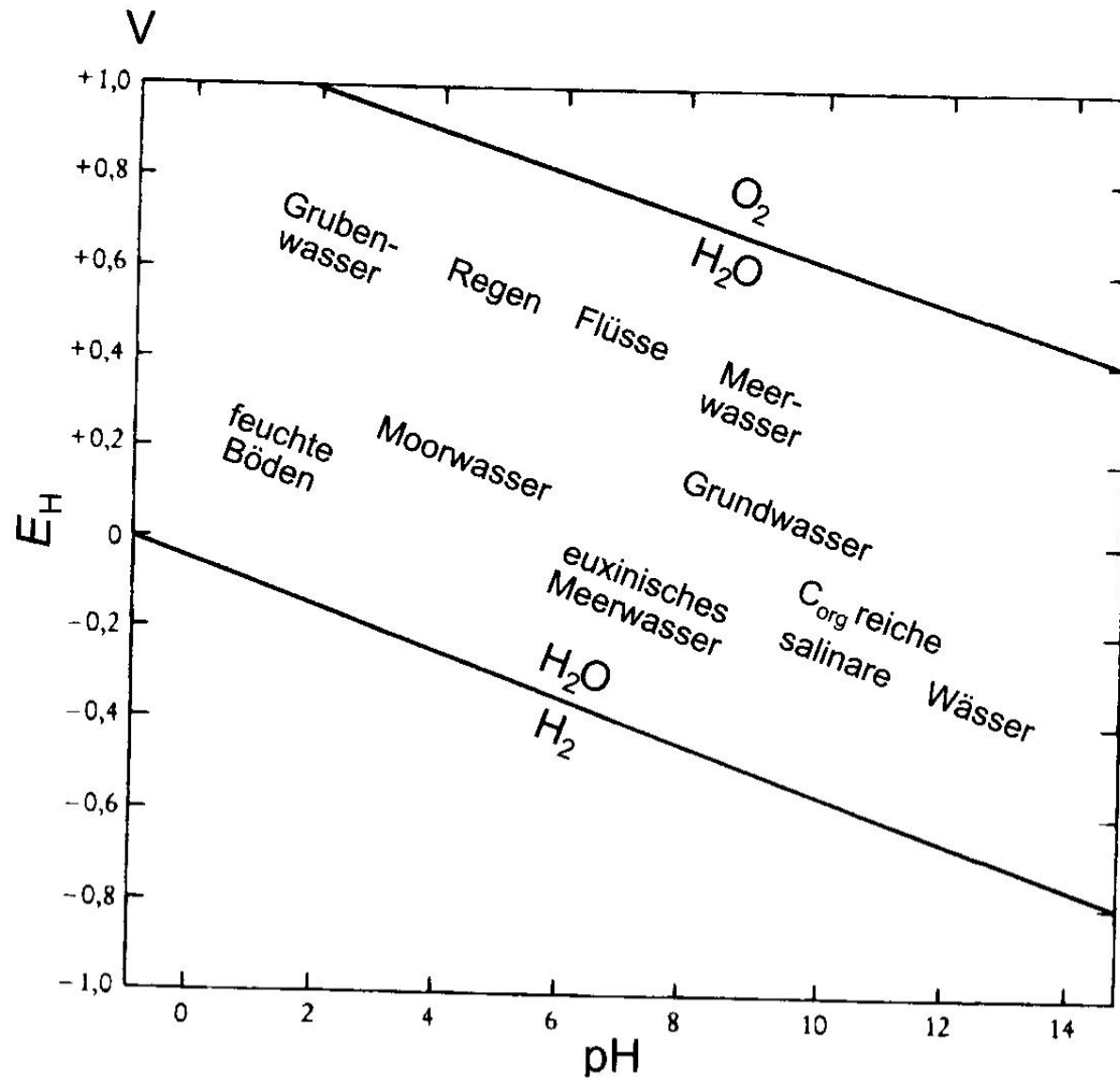


25°C pe-Wert	mV, <del>gemessen</del> gegen die Bezugselektrode			
	Ag/AgCl KCl 1 M	Ag/AgCl KCl 3 M	Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> KCl gesättigt	Standard-H <sub>2</sub> (NWE)
20	947	976	939	1183
18	829	858	821	1065
16	711	740	703	947
14	592	621	584	828
12	474	503	466	710
10	356	385	348	592
8	237	266	229	473
6	119	148	111	355
4	1	30	-7	237
2	-118	-89	-126	118
0	-236	-207	-244	0
-2	-354	-325	-362	-118
-4	-473	-444	-481	-237
-6	-591	-562	-599	-355
-8	-709	-680	-717	-473
-10	-828	-799	-836	-592

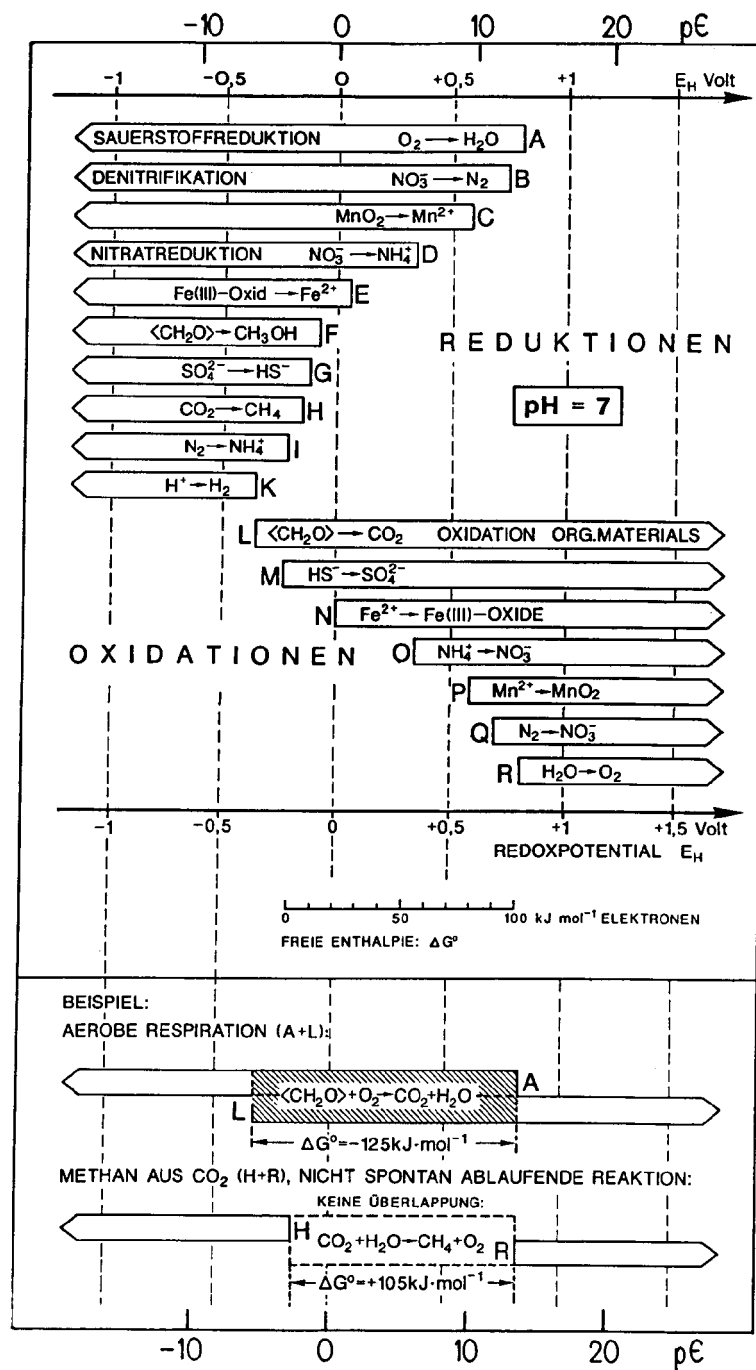
**Tab. 29: Potenziale der Elektroden zweiter Art in Abhängigkeit von der Wassertemperatur**

$\vartheta$ °C	Quecksilber/ Kalomel $\text{KCl}_{\text{ges.}}$	Silber/Silberchlorid	
	mV	KCl 1 mol/l	KCl 3 mol/l
0	260,2	249,3	224,2
5	257,2	246,9	220,9
10	254,1	244,4	217,4
15	250,9	241,8	214,0
20	247,7	239,1	210,5
25	244,4	236,3	207,0
30	241,1	233,4	203,4
35	237,7	230,4	199,8
40	234,3	227,3	196,1
45	230,8	224,1	192,3
50	227,2	220,8	188,4
55	223,6	217,4	184,4
60	219,9	213,9	180,3
65	216,2	210,4	176,4
70	212,4	206,9	172,1





**Abb. 75** Häufig vorkommende  $E_H$ /pH-Bedingungen natürlicher Wässer.



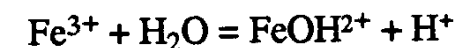
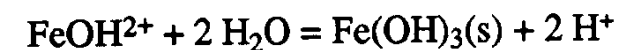
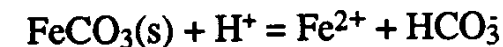
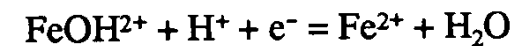
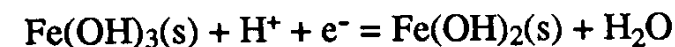
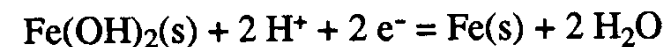
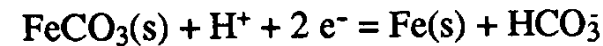
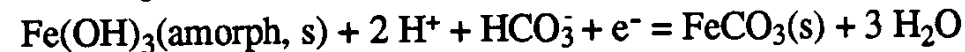
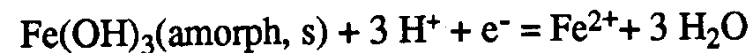
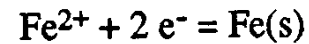
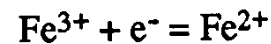
(A+L) Aufzehrung des Sauerstoffs. Sobald aller Sauerstoff aufgebraucht ist, laufen in der nachfolgenden Sequenz (Abnahme der freien Enthalpie  $\Delta G$ ) anaerobe Abbaureaktionen ab:

- (B+L) Nitratreduktion (Denitrifikation)
- (C+L) Reduktion von Manganoxid
- (D+L) Nitratreduktion zu  $NH_4^+$
- (E+L) Reduktion von Eisenhydroxiden
- (F+L) Fermentation (z.B. Alkoholgärung)
- (H+L) Methangärung



# Beispiel Fe

Die Gleichungen für die Konstruktion des Diagramms:



1) Nummern und Buchstaben beziehen sich auf die Linien in der Abbildung

pE-Funktionen:

$$\text{pE} = 13 + \log\{\text{Fe}^{3+}\} / \{\text{Fe}^{2+}\}$$

$$\text{pE} = -6.9 + \frac{1}{2} \log\{\text{Fe}^{2+}\}$$

$$\text{pE} = 16 - \log\{\text{Fe}^{2+}\} - 3 \text{pH}$$

$$\text{pE} = 16 - 2 \text{pH} + \log\{\text{HCO}_3^-\}$$

$$\{\text{HCO}_3^-\} = C_T \alpha_1$$

$$\text{pE} = -7.0 - \frac{1}{2} \text{pH} - \frac{1}{2} \log\{\text{HCO}_3^-\}$$

$$\text{pE} = -1.1 - \text{pH}$$

$$\text{pE} = 4.3 - \text{pH}$$

$$\text{pE} = 15.2 - \text{pH} - \log(\{\text{Fe}^{2+}\} / \{\text{FeOH}^{2+}\})$$

pH-Funktionen:

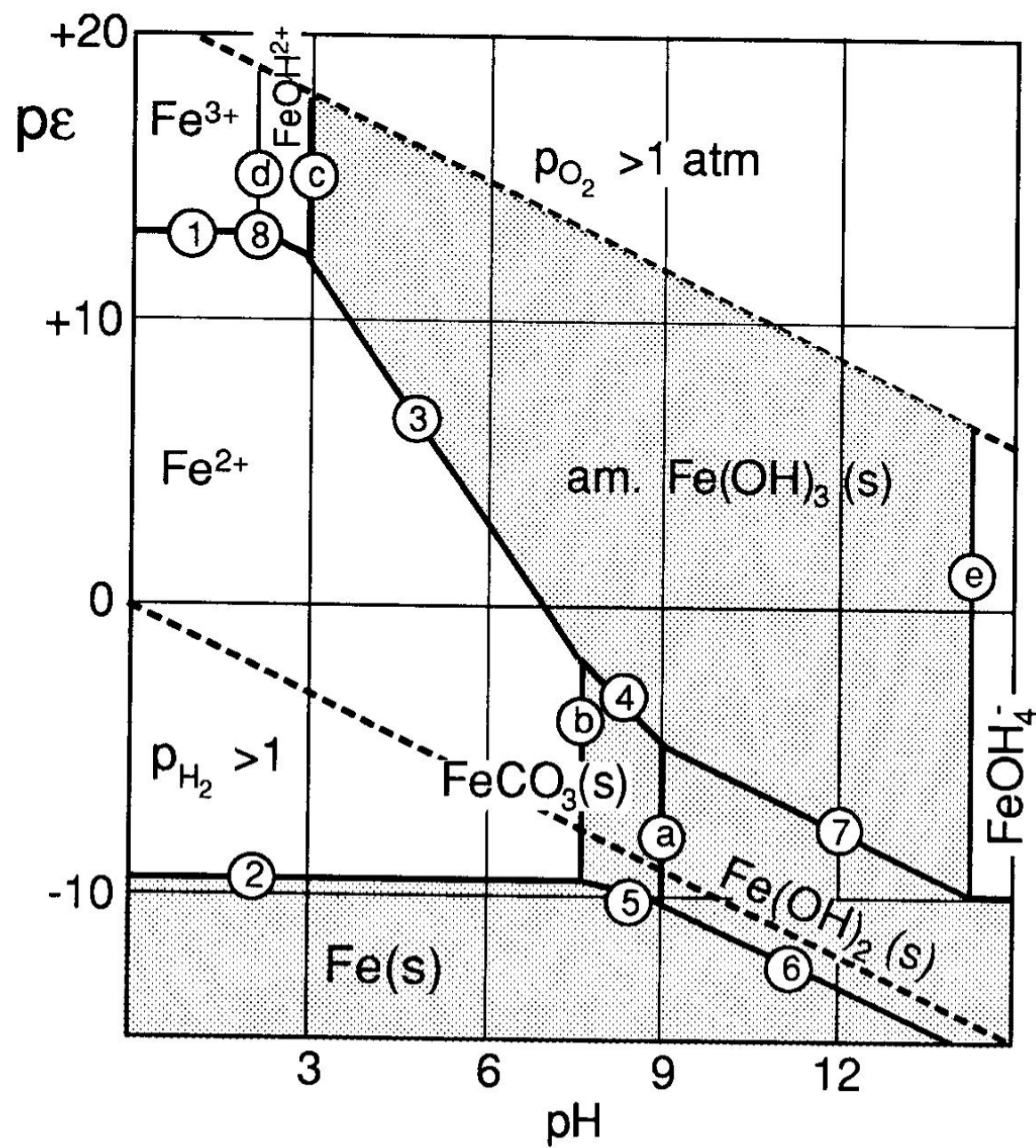
$$\text{pH} = 11.9 + \log\{\text{HCO}_3^-\}$$

$$\text{pH} = 0.2 - \log\{\text{Fe}^{2+}\} - \log\{\text{HCO}_3^-\}$$

$$\text{pH} = 0.4 - \frac{1}{2} \log\{\text{FeOH}^{2+}\}$$

$$\text{pH} = 2.2 - \log(\{\text{Fe}^{3+}\} / \{\text{FeOH}^{2+}\})$$

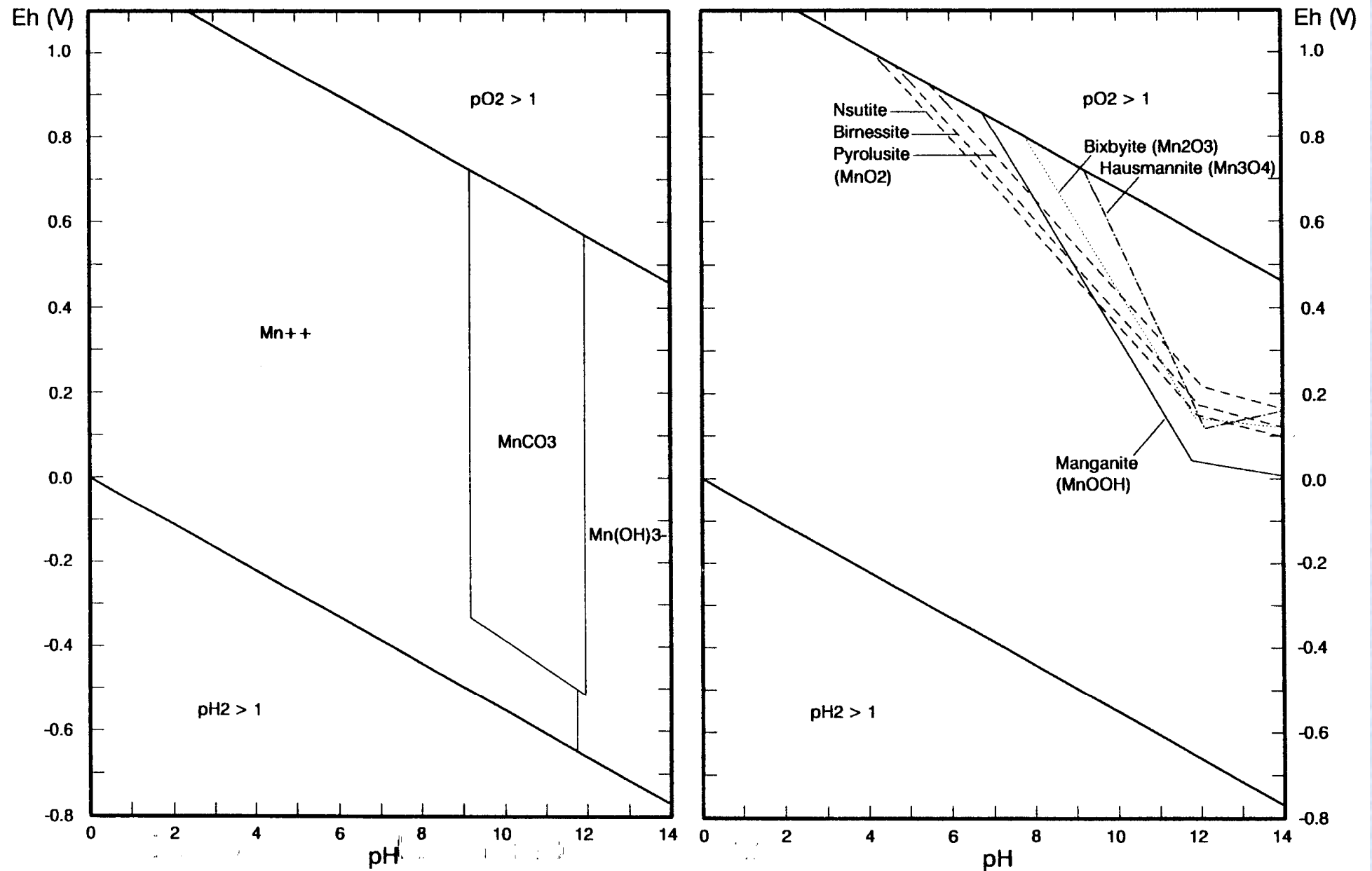
$$\text{pH} = 19.2 + \log\{\text{Fe(OH)}_4^-\}$$





			Log	Log	Log	
Species		Molality	Activity	Molality	Activity	Gamma
S(6)	9.889e-004					
	SO4-2	8.347e-004	5.719e-004	-3.078	-3.243	-0.164
	CaSO4	7.607e-005	7.622e-005	-4.119	-4.118	0.001
	MgSO4	7.402e-005	7.418e-005	-4.131	-4.130	0.001
	NaSO4-	3.438e-006	3.122e-006	-5.464	-5.506	-0.042
	KSO4-	5.865e-007	5.326e-007	-6.232	-6.274	-0.042
	HSO4-	7.497e-008	6.808e-008	-7.125	-7.167	-0.042
	BaSO4	3.582e-008	3.589e-008	-7.446	-7.445	0.001
	SrSO4	2.113e-008	2.118e-008	-7.675	-7.674	0.001
	CaHSO4+	6.801e-010	6.176e-010	-9.167	-9.209	-0.042

# Mangan





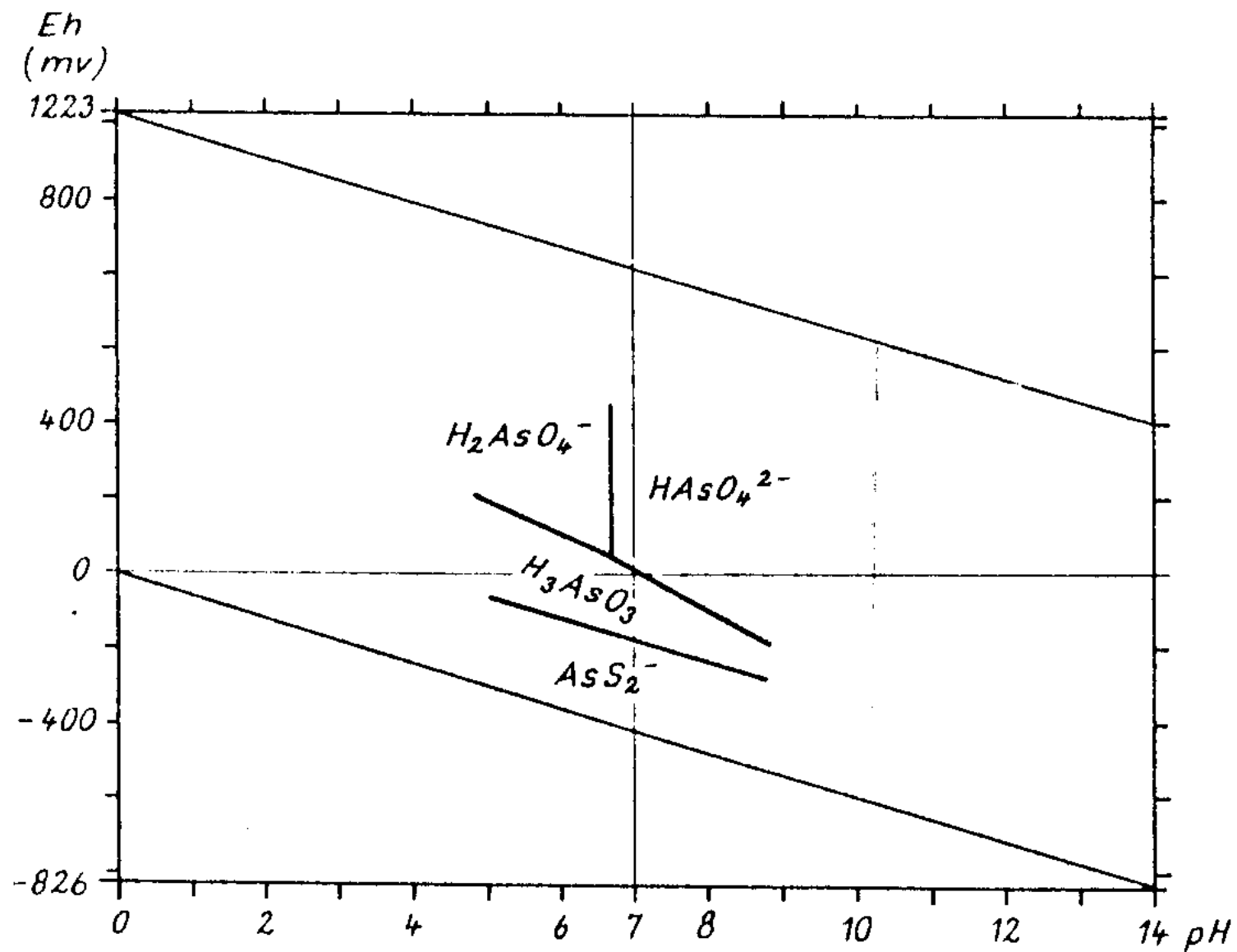
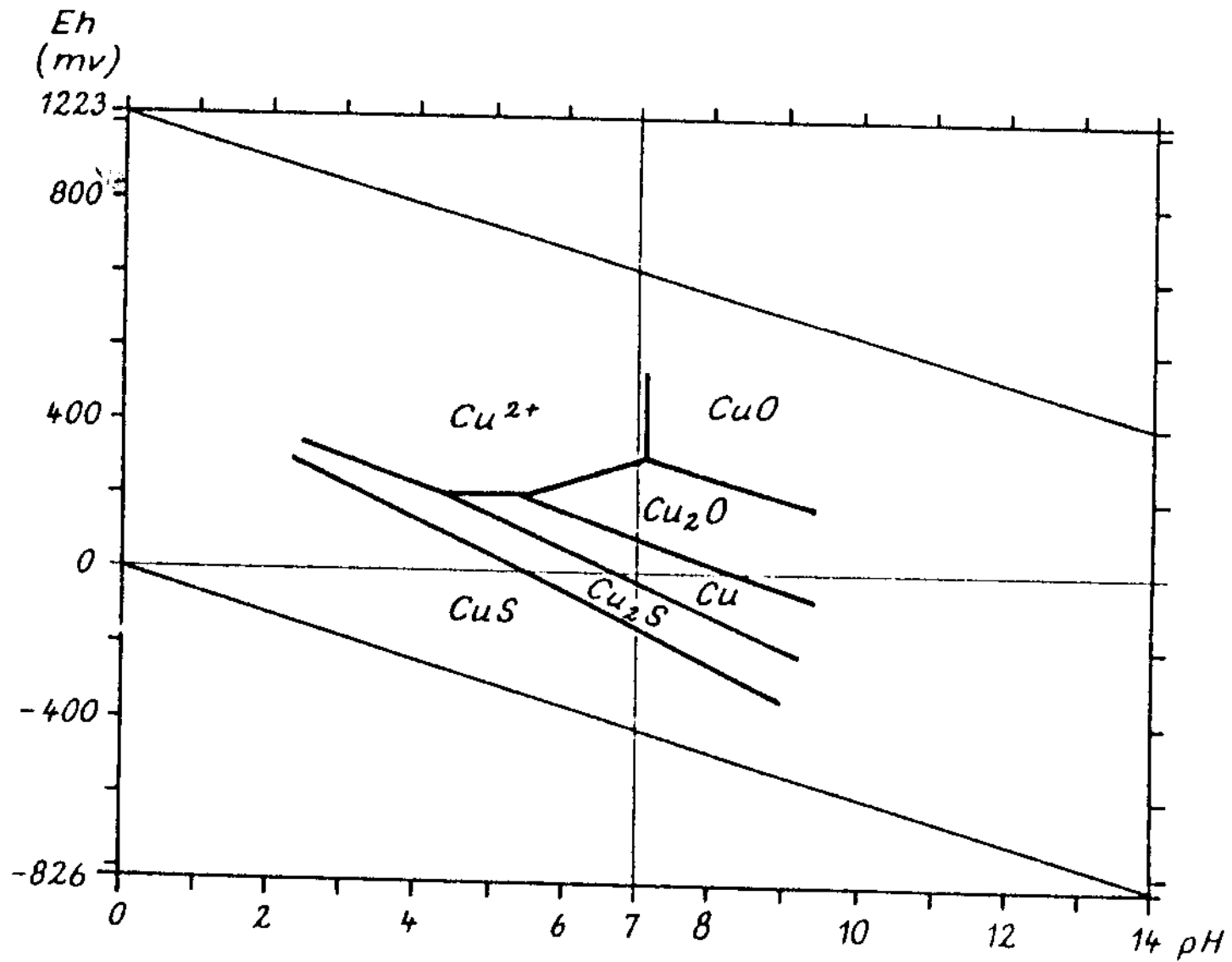
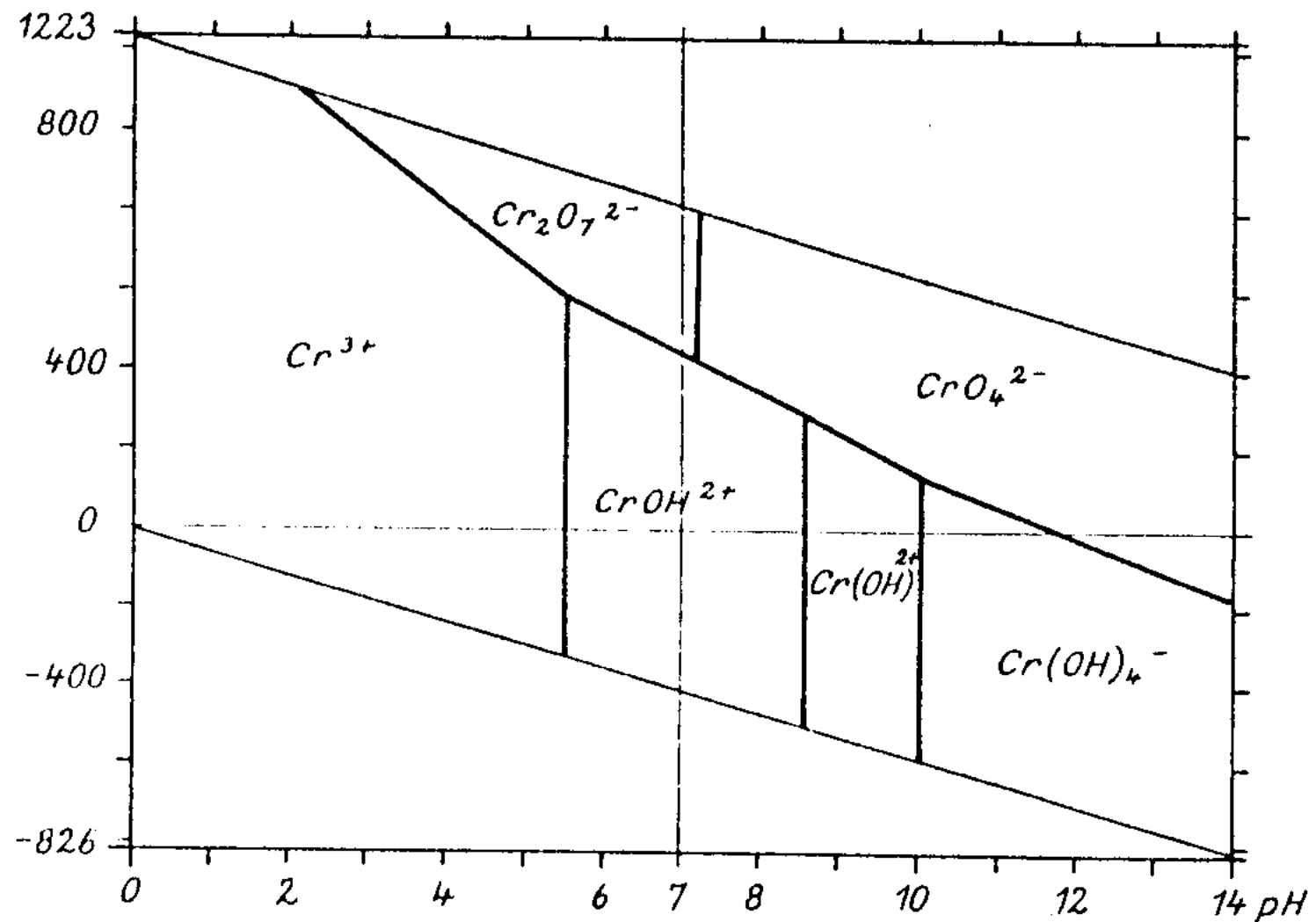


Bild 23: Arsen-Prädominanzfeld nach KHOUREY (1981).  
Schwefelkonzentration: 0,001 mmol/l



**Bild 25:** Kupfer-Prädominanzfeld nach NEUMAYR (1979)





**Bild 24:** Chrom-Prädominanzfeld nach HEM (1970). Aktivitäten:  
 $Cr = 10^{-6}$ ,  $C, \text{anorg.} = 10^{-3}$ ,  $S = 10^{-4}$  mol/l

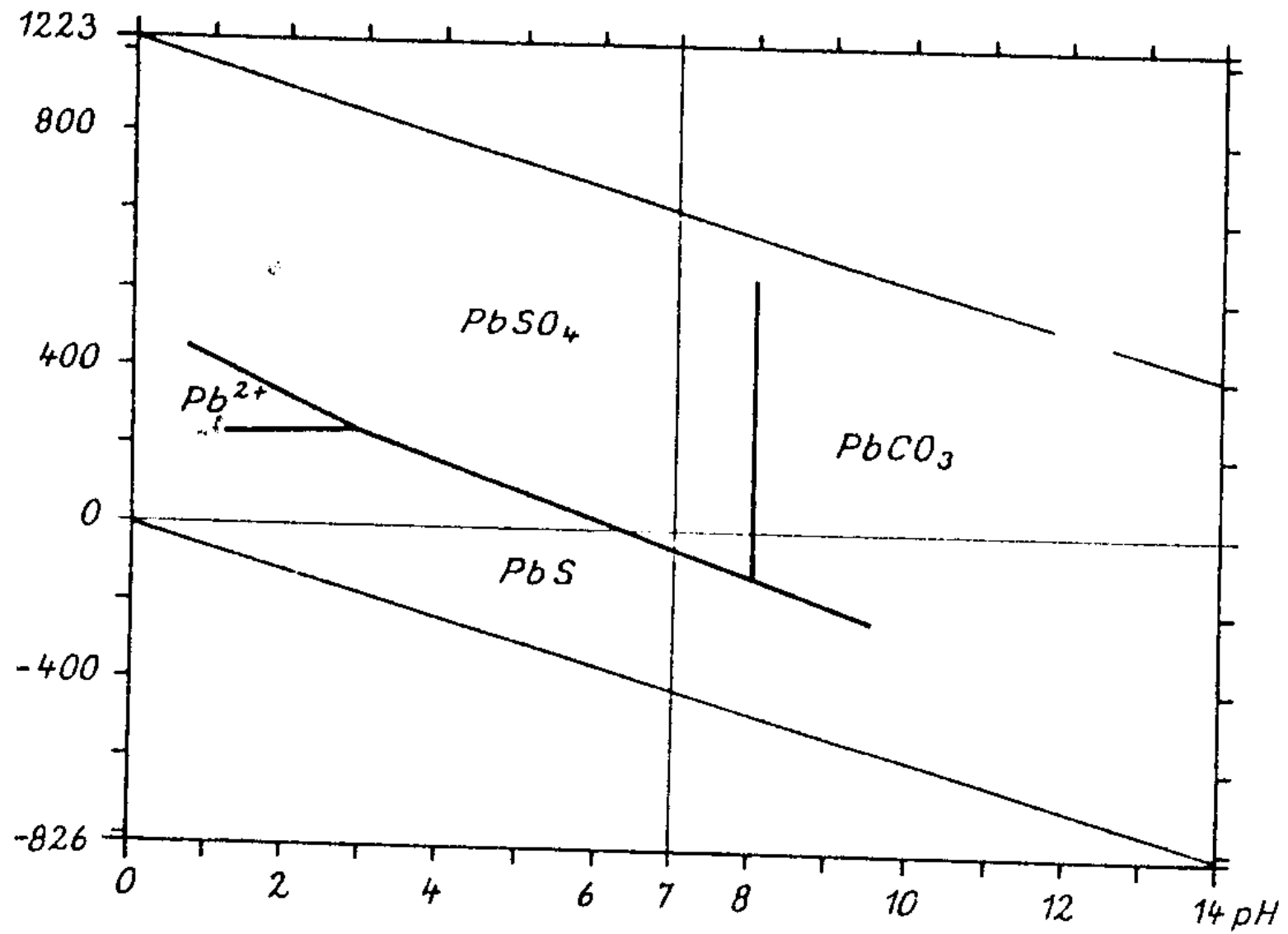
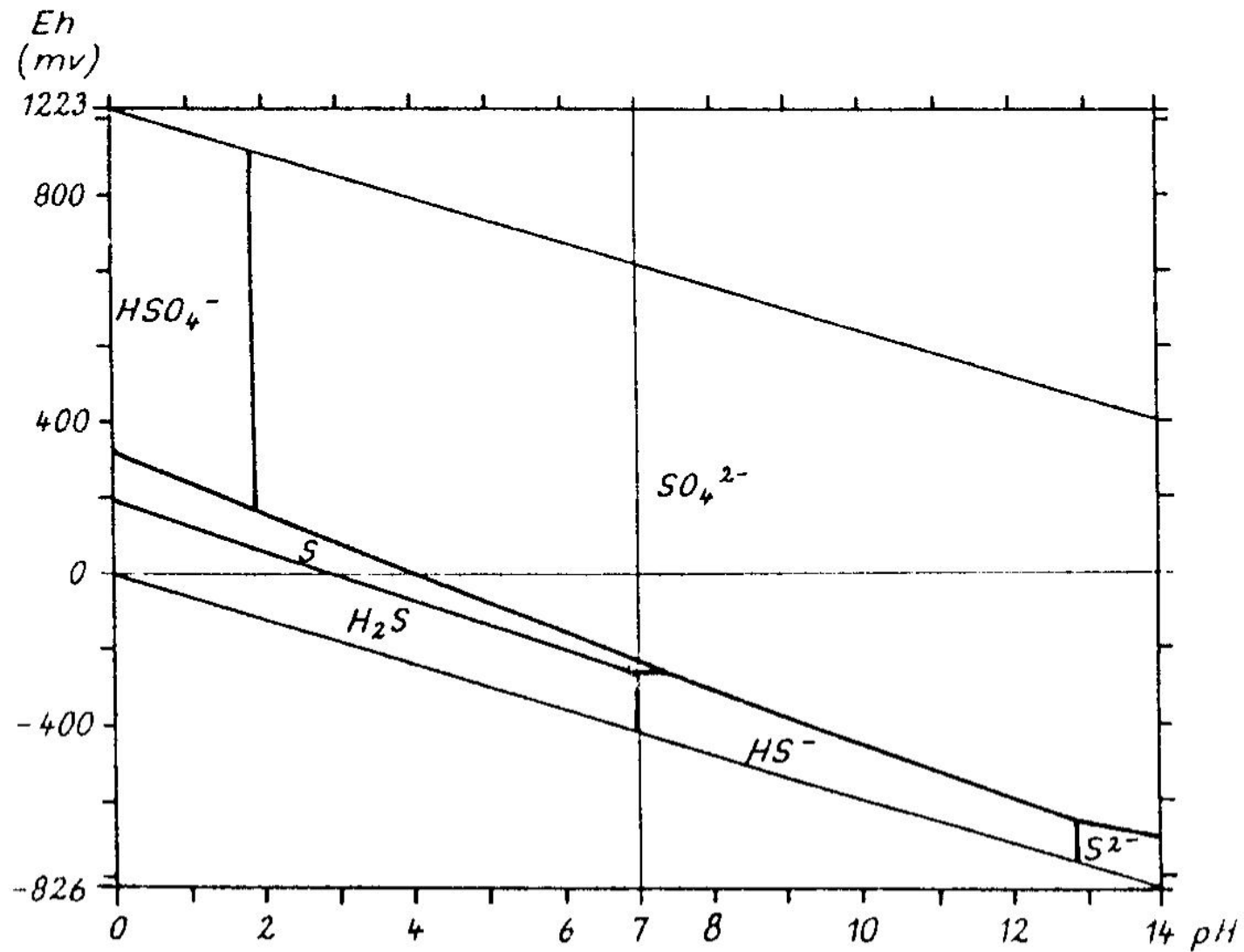
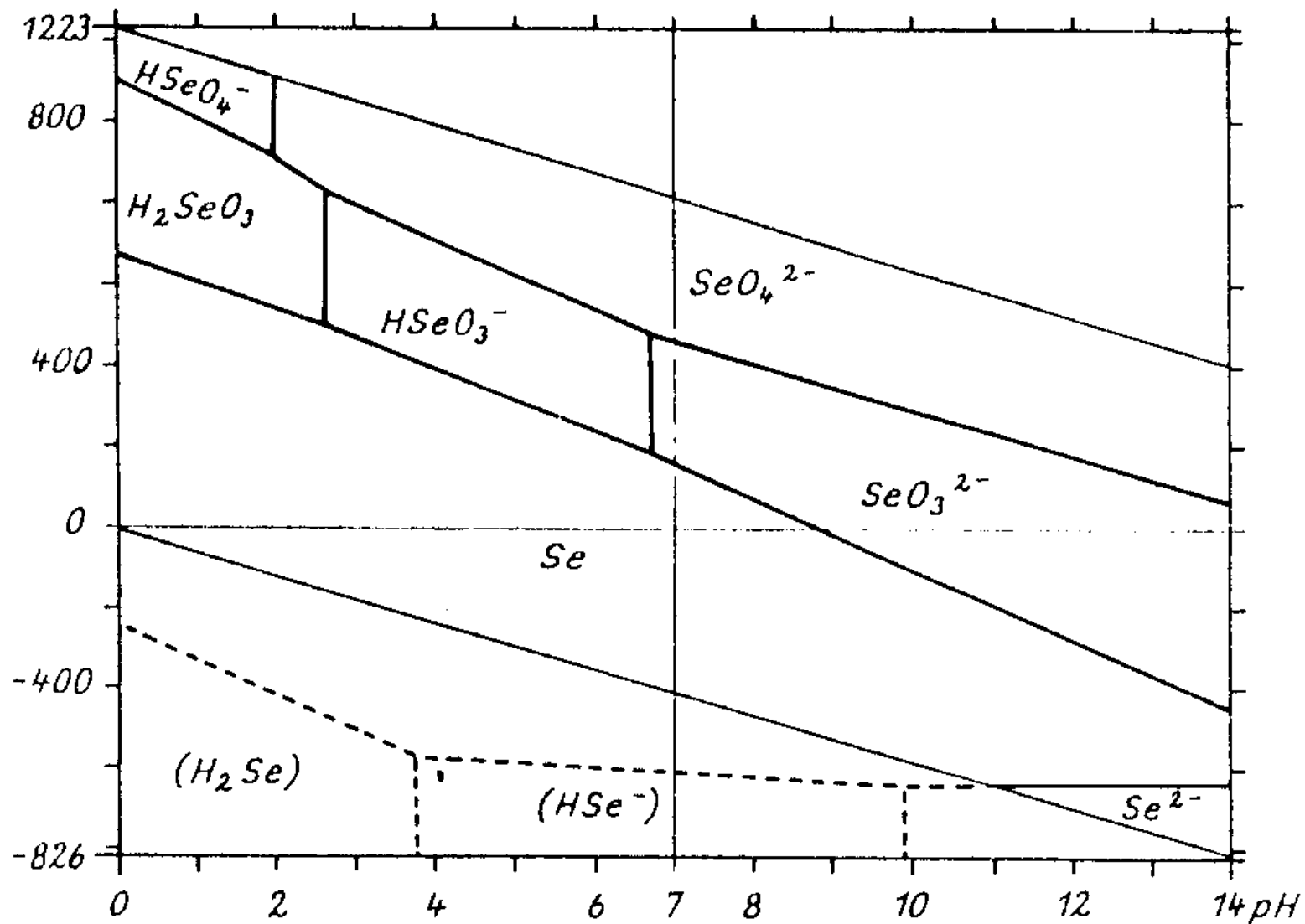


Bild 26: Blei-Prädominanzfeld nach NEUMAYR (1979)



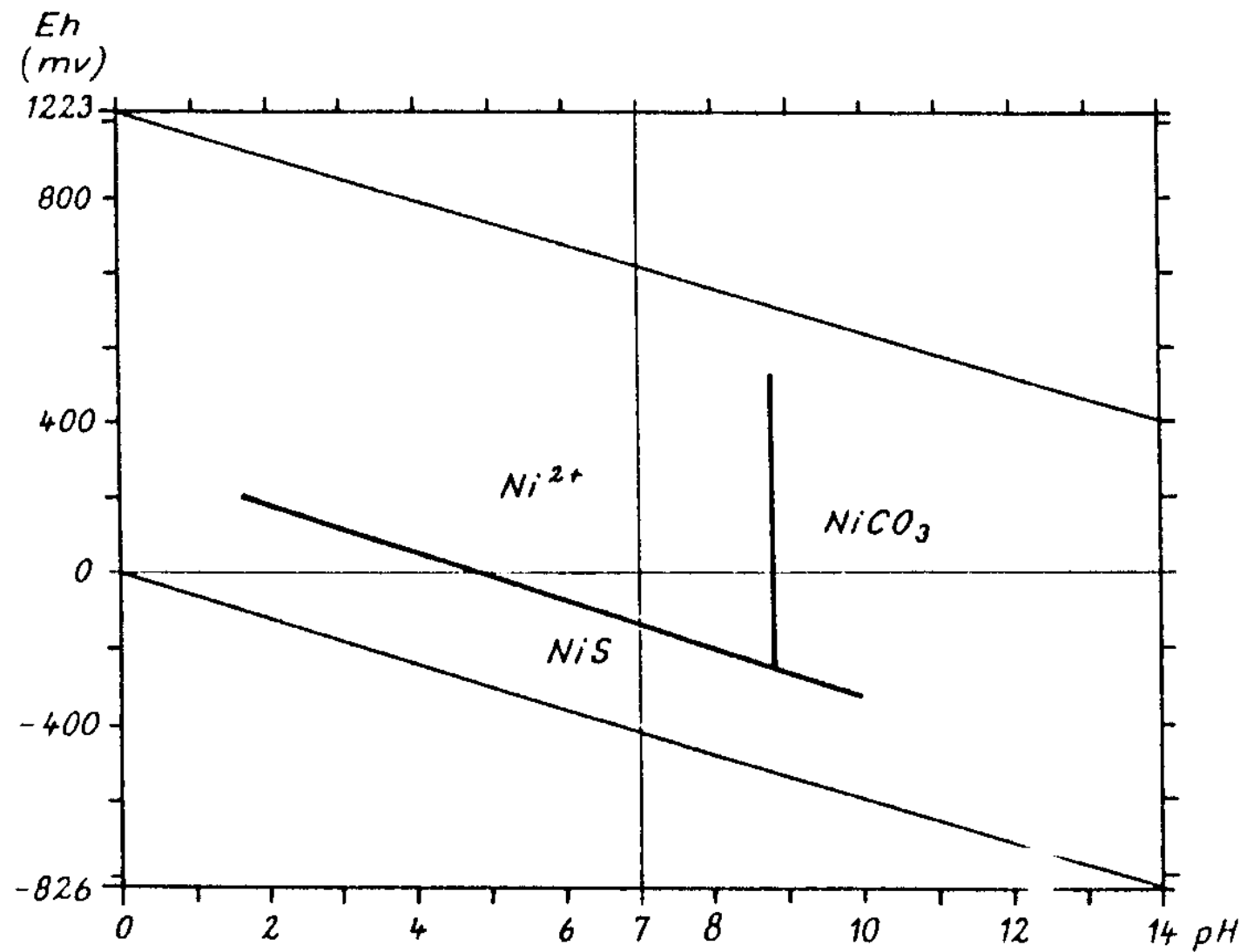


**Bild 21:** Schwefel-Prädominanzfeld nach TISCHENDORF & UNGETHÜM (1964). S.-Aktivität: 100 mmol/l bei 25°C und 1 a:



**Bild 22:** Selen-Prädominanzfeld nach TISCHENDORF & UNGETHÜM (1964). Se-Aktivität: 0,01 mol/l bei 25°C und 1 at





**Bild 27:** Nickel-Prädominanzfeld nach NEUMAYR (1979)

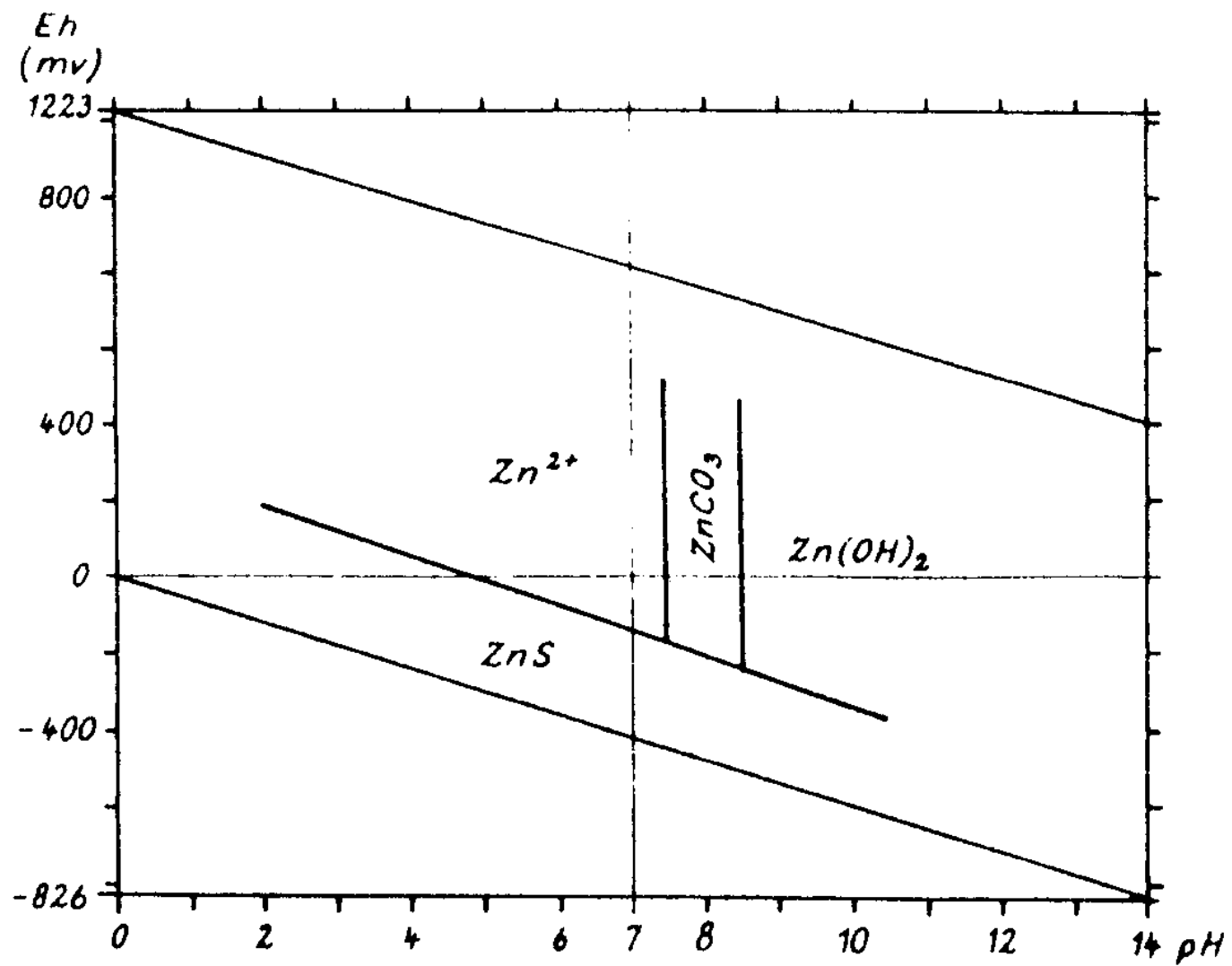
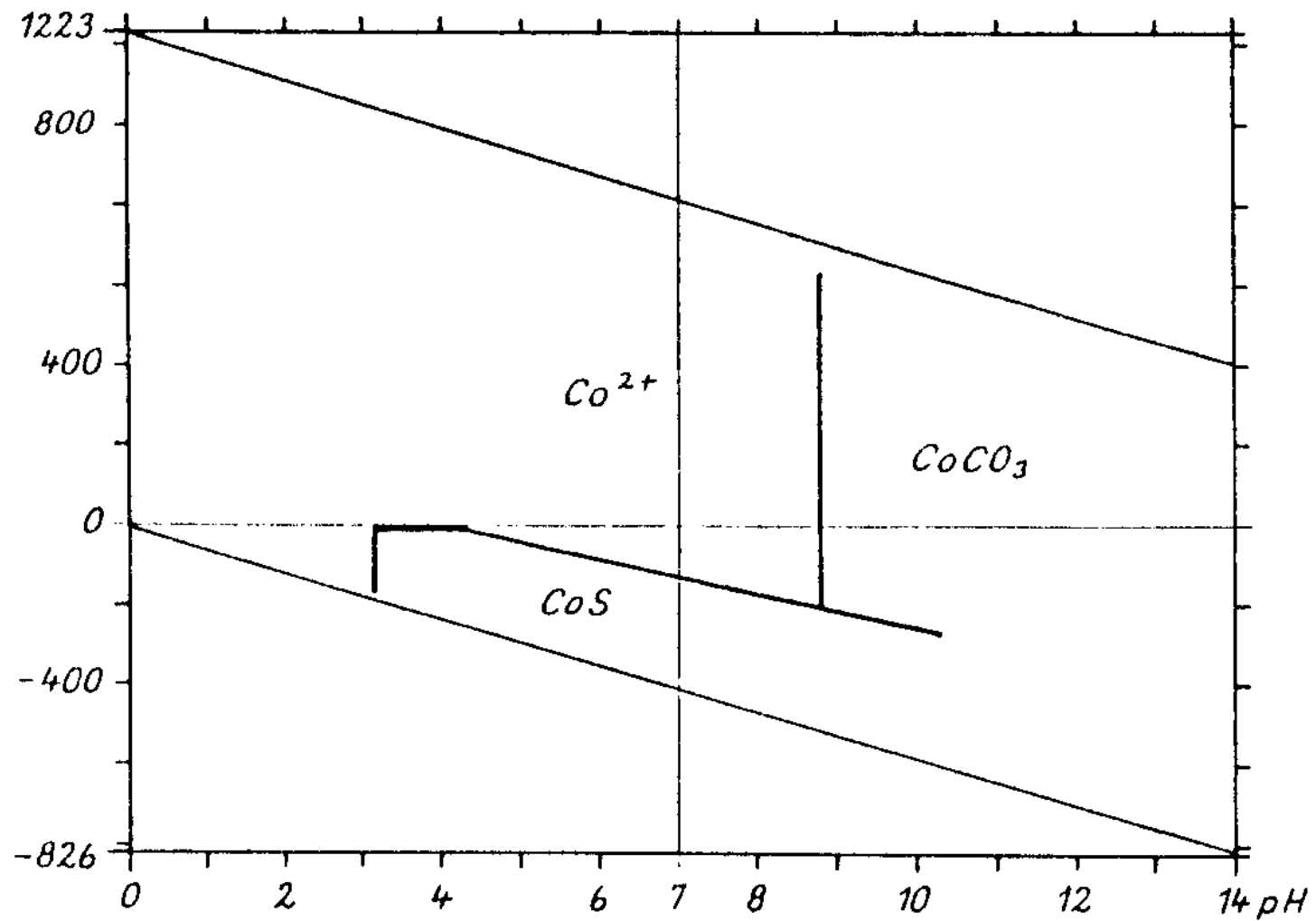


Bild 29: Zink-Prädominanzfeld nach NEUMAYR (1979)





**Bild 28:** Kobalt-Prädominanzfeld nach NEUMAYR (1979)

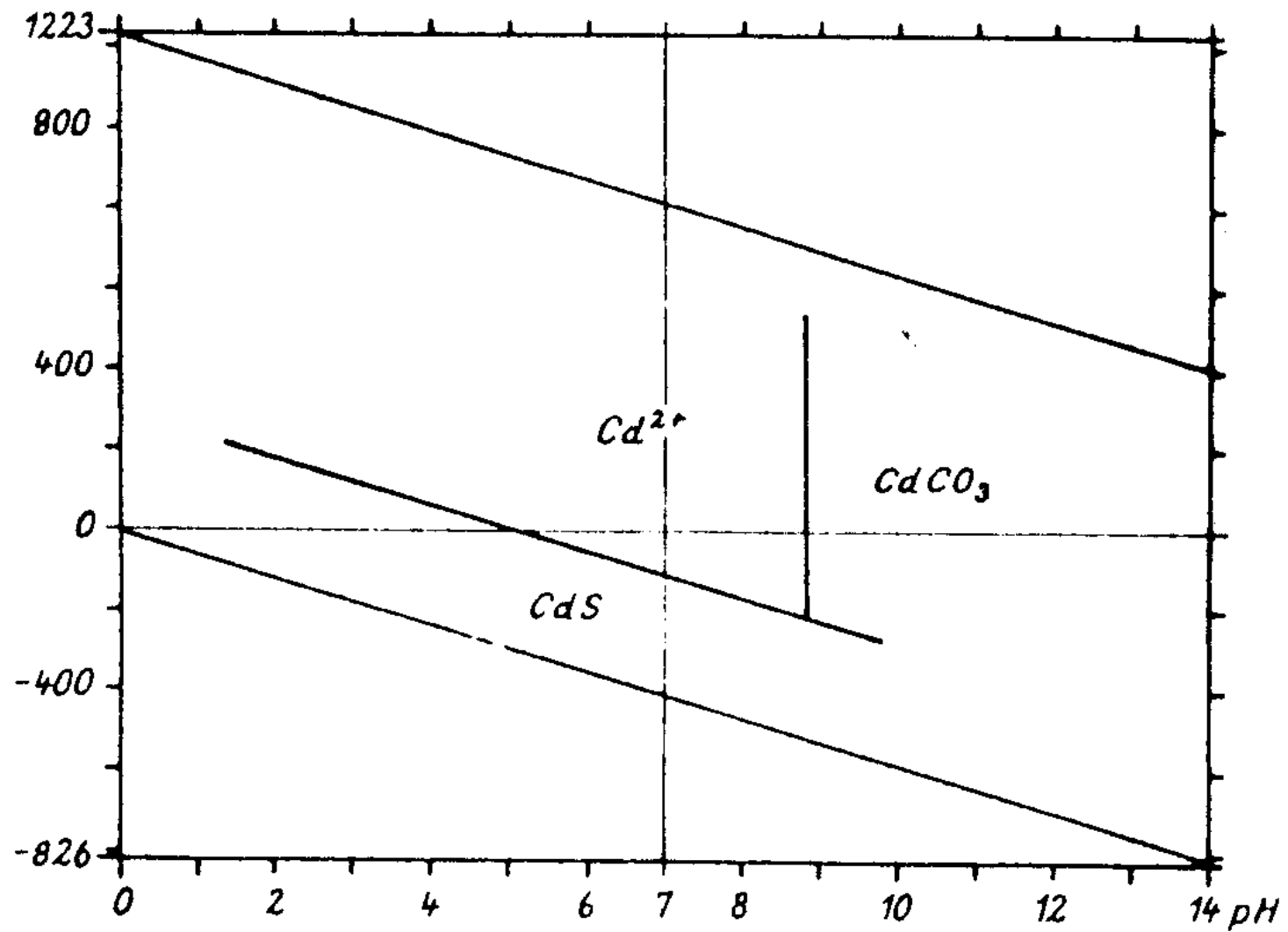


Bild 30: Kadmium-Prädominanzfeld nach NEUMAYR (1979)