

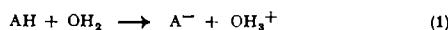
# Gleichgewichts-Exponenten und Redox-Exponenten\*

Von Prof. Dr.-Ing. F. SEEL, Anorg.-chem. Institut der TH. München

Es wird eine Zusammenstellung von Gleichgewichts-Exponenten und Redox-Exponenten für zahlreiche einfache Stoffumwandlungen in Wasser gegeben. Unter dem Begriff des „Gleichgewichts-Exponenten“ wird der negative (dekadische) Logarithmus der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten verstanden; als „Redox-Exponent“ ist der Gleichgewichts-Exponent der Elektronenübertragung an das Wasserstoff-Ion definiert. Die Größen erweisen sich als besonders vorteilhaft zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von Reaktionskombinationen; mit ihnen ist eine elegante deduktive Beschreibung der Chemie in wässrigen Systemen möglich.

## 1. Definition und physikalische Bedeutung des Gleichgewichts-Exponenten

Nach Michaelis ist der Säure-Exponent  $p_s$  als negativer (Briggscher) Logarithmus der Dissoziationskonstanten  $k_s$  einer Säure definiert. Es gilt also  $p_s = -\log k_s$ , wobei sich  $k_s$  auf den Vorgang der Dissoziation einer Säure in Wasser



bezieht. Der Begriff erscheint zunächst insofern zweckmäßig, als die Gleichgewichtskonstanten der Säuredissoziation häufig sehr kleine Werte besitzen und man so zu bequemeren Zahlenwerten gelangt. Da die Gleichgewichtskonstanten anderer Reaktionen in vielen Fällen aber ebenfalls sehr kleine (oder auch sehr große) Werte annehmen können, ist es naheliegend, auch hier eine entsprechende Vereinfachung vorzunehmen und durch die Beziehungen

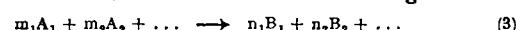
$$p = -\log k \quad \text{oder} \quad k = 10^{-p}$$

den Begriff des „Gleichgewichts-Exponenten“ zu bilden.

Sofern die Gleichgewichts-Exponenten auf die „thermodynamischen“ Gleichgewichtskonstanten bezogen werden, stellen sie nicht nur Rechengrößen für die Gleichgewichtsbeziehung oder das Massenwirkungsgesetz (MWG) dar, sondern sie besitzen auch eine unmittelbare physikalische Bedeutung. Als Funktion der (thermodynamischen) Gleichgewichtskonstanten, der Aktivitäten  $[A]$  der reagierenden Stoffe A vor der Reaktion und der Aktivitäten  $[B]$  der entstandenen Stoffe B nach der Reaktion ergibt sich die freie Bildungsenergie F der entstehenden oder die Affinität Af der reagierenden Stoffe bekanntlich durch:

$$F = -Af = -RT \left( \ln k - \ln \frac{[B_1]^{n_1} [B_2]^{n_2} \dots}{[A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2} \dots} \right) \quad (2)$$

wenn die betrachtete Reaktion durch die Gleichung



und ihre Gleichgewichtskonstante durch

$$k = \frac{[B_1]^{n_1} [B_2]^{n_2} \dots}{[A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2} \dots} \quad (4)$$

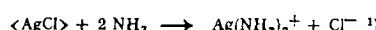
bestimmt ist. Aus (2) ist zu entnehmen, daß der Gleichgewichts-Exponent eine Maßzahl für den aktivitätsunabhängigen Teil  $F_0$  der freien Energie oder die „Normalaffinität“  $Af_0$  bei der Temperatur T darstellt:

$$F_0 = -Af_0 = -RT \ln k = -\frac{RT}{M} \log k = \frac{RT}{M} \cdot p \quad (5)$$

$$M = \text{Modul der dekadischen Logarithmen, } \frac{1}{M} = 2,30$$

## 2. Anwendung der Gleichgewichts-Exponenten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von Reaktionskombinationen

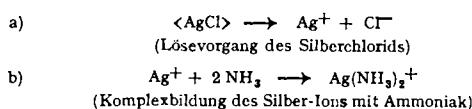
Besonders vorteilhaft erweisen sich die Gleichgewichts-Exponenten bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten von Reaktionskombinationen. Unter einer „Reaktionskombination“ soll eine chemische Umsetzung verstanden sein, welche aus bestimmten „Teilreaktionen“ zusammengesetzt werden kann. Als Beispiel hierfür möge die „Auflösung“ von Silberchlorid in einer wässrigen Ammoniak-Lösung dienen, bei welcher die Gesamtreaktion



\*) Über das Thema wurde erstmalig in einer Sitzung der Münchener Chem. Ges. am 12. Mai 1949 berichtet. Vgl. diese Ztschr. 61, 392 [1949].

\*\*) Es wird hier für reine kondensierte Phasen nach einem Vorschlag von G. Schwarzenbach die sog. „Substanzformel“ in besondere Klammern,  $\langle \rangle$ , geschrieben, wodurch in augenfälliger Weise gekennzeichnet ist, daß diese Stoffe im MWG nur durch den Faktor 1 zu berücksichtigen

sich als Kombination der beiden Teilvorgänge



darstellt.

Für die Chemie in wässrigen Systemen sind Reaktionskombinationen besonders charakteristisch. Sämtliche Stoffumwandlungen in Wasser lassen sich in bestimmte Gruppen einordnen oder in Schritte aufteilen, welche einzeln in diesen Gruppen untergebracht werden können. Eine zweckmäßige Gruppeneinteilung ist:

1. Phasenänderungen,
2. Dissoziationen und Assoziationen,
3. Oxydationen und Reduktionen.

Diese Einteilung enthält gleichzeitig die Arten von Teilvorgängen, als deren Kombinationen alle Stoffumwandlungen in Wasser dargestellt werden können. Bei dem angeführten Beispiel der Auflösung von Silberchlorid in einer Ammoniak-Lösung ist der erste Teilvorgang als Phasenänderung + Dissoziation, der zweite als Assoziation zu bezeichnen.

Der Gleichgewichts-Exponent einer Reaktionskombination ergibt sich nun in einfachster Weise aus den Exponenten der Teilreaktionen nach Gesetzen, welche in einem unmittelbaren Zusammenhang mit ihrer energetischen Bedeutung als Maßzahlen für die Normalaffinität stehen. Das erste lautet:

Der Gleichgewichts-Exponent der Umkehrung einer Reaktion („Gegenreaktion“) ist gleich dem negativen Wert des Exponenten der ursprünglich betrachteten Reaktion:

$$p \leftarrow = -p \rightarrow \quad (6)$$

Man kann dies unmittelbar aus dem MWG entnehmen. Wendet man dasselbe z. B. auf die Vorgänge der Auflösung und Fällung von Silberchlorid an,

$$\begin{aligned} \langle AgCl \rangle &\rightarrow Ag^+ + Cl^- & k_{\text{Lösung}} &= [Ag^+] [Cl^-] \\ Ag^+ + Cl^- &\rightarrow \langle AgCl \rangle & k_{\text{Fällung}} &= \frac{1}{[Ag^+] [Cl^-]} \end{aligned}$$

so erhält man sofort:

$$k_{\text{Fällung}} = \frac{1}{k_{\text{Lösung}}} \quad \text{oder} \quad p_{\text{Fällung}} = -p_{\text{Lösung}}$$

Da Lösung und Fällung ebenso wie Dissoziation und Assoziation im Verhältnis von Reaktion und Gegenreaktion zueinander stehen, genügt es, nur die Gleichgewichts-Exponenten einer Art der korrespondierenden Vorgänge anzugeben. Verfährt man so, wie das bei den Gleichgewichtskonstanten üblich ist, so sind die Gleichgewichts-Exponenten der Auflösungs- und Dissoziationsvorgänge zu wählen. Bei Salzen ist die Auflösung mit einer Dissoziation verbunden, der Gleichgewichts-Exponent des Vorganges ist der negative Logarithmus des Löslichkeitsproduktes.

Das zweite wichtige Gesetz ist das „Additivitätsgesetz der Gleichgewichts-Exponenten“:

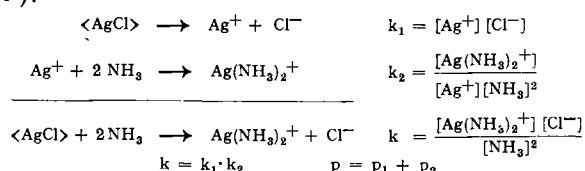
Der Gleichgewichts-Exponent einer Reaktionskombination ist gleich der Summe der Gleichgewichts-Exponenten ihrer Teilreaktionen nach Maßgabe der Beteiligung derselben. Sind die Teilvorgänge 1, 2, ..., k mit den Exponenten  $p_1, p_2, \dots, p_k$  an dem

sind. (Vgl. G. Schwarzenbach: Allgem. u. anorg. Chemie, Stuttgart 1948, S. 130). An einer Reaktion in Wasser beteiligte Gase werden durch runde Klammern,  $( )$ , hervorgehoben, sie gehen in das MWG mit ihren Drücken ein. Gelöste Stoffe, deren Aktivitäten in das MWG eingehen, werden in der Gleichung nicht besonders gekennzeichnet, ebenso wie das Lösungsmittel, welches im MWG wieder durch den Faktor 1 berücksichtigt wird.

Gesamt vorgang  $n_1, n_2, \dots, n_k$ -mal beteiligt, so gilt demnach:

$$p = n_1 p_1 + n_2 p_2 + \dots + n_k p_k \quad (7)$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß auch das zweite Gesetz schon aus der Anwendungsvorschrift (4) des MWG folgt. So ergibt sich für unser Beispiel der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{AgCl}^{\text{I}}$ :



Durch Einsetzen der Zahlenwerte, für  $p_1 = 10$ ,  $p_2 = -7,2$ , erhält man  $p = 2,8$  und  $k = 1,6 \cdot 10^{-3}$ .

Die Berechnung des „Reaktionsgrades“, d. h. des Anteils des interessierenden Reaktionsteilnehmers, welcher umgesetzt wird, kann wie üblich durch das MWG erfolgen. Meist können dabei vereinfachende Annahmen gemacht werden. Insbes. können für qualitative Betrachtungen die Aktivitäten durch die analytischen Konzentrationen ersetzt werden.

Für unser Beispiel ist

$$\frac{(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) (\text{Cl}^-)}{(\text{NH}_3)^2} = 10^{-2,8}$$

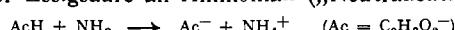
Da die Dissoziation des Komplex-Ions sehr gering ist, kann  $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = (\text{Cl}^-)$  gesetzt werden, und man erhält

$$(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = (\text{AgCl gelöst}) = 10^{-1,4} \cdot (\text{NH}_3).$$

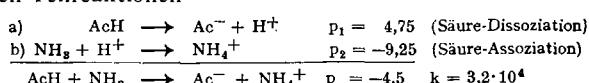
Für  $(\text{NH}_3) = 1$  wird  $(\text{AgCl gelöst}) = 0,04$ , d. h. durch Übergießen von Silberchlorid mit einer 1-molaren Ammoniak-Lösung erhält man eine Lösung, welche im 1,04 g-Atome Silber enthält.

Nimmt die Gleichgewichtskonstante sehr große oder sehr kleine Werte an (was häufig der Fall ist), so sind solche Berechnungen überflüssig, und es kann ohne weiteres angenommen werden, daß die Reaktion praktisch vollständig bzw. nicht verläuft. In jedem Fall sind sofort Aussagen über die Reaktionsrichtung zu machen, wenn im Anfangszustand die Aktivitäten aller in der Gleichung vorkommenden Stoffe 1 sind („Zustand der Einheiten der Aktivitäten“). Aus dem MWG (4) ist unmittelbar zu entnehmen, daß die Reaktion dann in der Pfeilrichtung (von links nach rechts) verläuft, wenn (nach der gewählten Definition der Gleichgewichtskonstanten)  $k > 1$  oder  $p < 0$  (d. h. negativ) ist. Bei  $k < 1$  oder  $p > 0$  (d. h. positiv) ist die Reaktionsrichtung natürlich umgekehrt.

Im Anschluß hieran seien einige weitere Beispiele für das Arbeiten mit Gleichgewichts-Exponenten gebracht. Einen wichtigen Sonderfall der Dissoziations- und Assoziationsvorgänge in wässrigen Systemen bilden die Säuredissoziation und die Säureassoziation, welche die Teilvorgänge aller Protonenübergänge darstellen<sup>2)</sup>. So ergibt sich z. B. die Protonen-Übertragung der Essigsäure an Ammoniak („Neutralisation“)



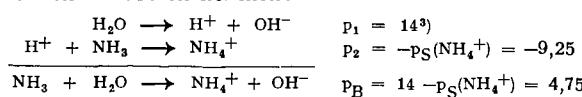
aus den Teilreaktionen



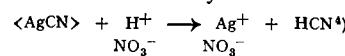
Um alle Protonen-Übergänge einheitlich behandeln zu können, empfiehlt es sich, nach der Brönstedschen Definition ganz allgemein Systeme, welche Protonen abgeben können, als Säuren, und Systeme, welche solche aufnehmen können, als Basen zu bezeichnen. (Auf diese Weise ist auch das Ammonium-Ion eine Säure und es konnte beim Teilvorgang b von einer Säure-Assoziation gesprochen werden). Da die Säure-Assoziation die Gegenreaktion der Säure-Dissoziation bildet, genügt es natürlich wieder, einen der beiden Gleichgewichts-Exponenten anzugeben. Bekanntlich wird hierzu der Gleichgewichts-Exponent der Säure-Dissoziation – „Säure-Exponent“ – gewählt. Auf diese Weise erübrigt sich eigentlich auch die Angabe von „Base-

<sup>2)</sup> Es sei daran erinnert, daß die Säuredissoziation in Wasser eigentlich eine Protonen-Übertragung an das Lösungsmittel darstellt. Der Säure-Exponent bezieht sich auf diesen Vorgang und nicht etwa auf die Abspaltung eines Protons aus der Säure. Bei der Anwendung des MWG ist zu beachten, daß die Konstanz der Aktivität des Wassers in verdünnten Lösungen bereits in der Dissoziationskonstanten und im Säure-Exponenten berücksichtigt ist und das Wasser durch einen Faktor 1 in die Gleichgewichtsbeziehung eingeht.

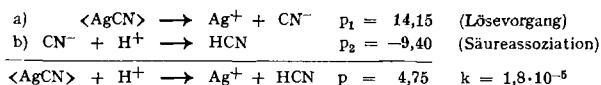
Exponenten“ als negative Logarithmen der Base-Dissoziationskonstanten. So kann man aus der Formulierung der Base-Reaktion von Ammoniak in Wasser in Teilreaktionen sofort die für die Gesamtreaktion angegebene Beziehung zwischen dem Base-Exponenten einer Base und dem Säure-Exponenten der „korrespondierenden“ Säure entnehmen:



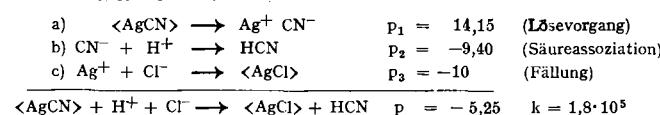
Ein weiteres sehr lehrreiches Beispiel bildet die Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure auf Silbercyanid. Eine im ersten Fall denkbare Umsetzung ist die Umwandlung von Silbercyanid in Silbernitrat und Cyanwasserstoff:



Zerlegt man diese Reaktion in Teilvorgänge, so sieht man nach Addition der Gleichgewichts-Exponenten, daß die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion sehr klein ist, was der Tatsache entspricht, daß Silbercyanid in Salpetersäure kaum löslich ist und keine merkliche Entwicklung von Cyanwasserstoff stattfindet:

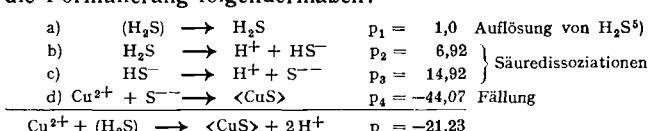


Ganz anders verläuft die Einwirkung von Salzsäure, denn nun kommt zu den bisherigen Teilreaktionen noch ein energie-liefernder Vorgang (p negativ!) hinzu, welcher in der Fällung von Silberchlorid besteht:



Die Gleichgewichtskonstante des Gesamtorganges ist jetzt sehr groß geworden, was darin seinen Ausdruck findet, daß Silbercyanid beim Übergießen mit Salzsäure tatsächlich Cyanwasserstoff entwickelt.

Schließlich sei noch eine Reaktion behandelt, welche in der analytischen Chemie besondere Bedeutung besitzt, nämlich die Fällung von Metallsulfiden aus einer Metallsalzlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Für den Fall der Abscheidung von Kupfersulfid aus einer Kupfersalzlösung gestaltet sich die Formulierung folgendermaßen:



Durch Anwendung des MWG findet man

$$k = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] p(\text{H}_2\text{S})} \quad [\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{k p(\text{H}_2\text{S})}$$

und für  $[\text{H}^+] = 1$ ,  $p(\text{H}_2\text{S}) = 1$ :  $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-21}$ . Das bedeutet, daß die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration über  $\text{CuS}$  in einer ca. 1-normalen Säurelösung beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  verschwindend gering ist, oder mit anderen Worten, daß  $\text{CuS}$  aus einer Kupfersalzlösung bei  $p_H = 0$  quantitativ gefällt wird. Setzt man in die Teilreaktion d andere Metalle ein, so läßt sich der  $\text{H}_2\text{S}$ -Trennungsgang reproduzieren.

### 3. Redox-Exponenten

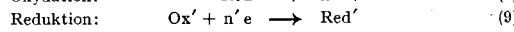
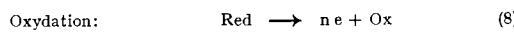
Die Beschreibung der Protonen-Übertragungen oder „Säure-Base-Reaktionen“ durch Säuredissoziation und Säureassoziation findet ihre Parallele in der Beschreibung der Elektronenübergänge oder Oxydations-Reduktions-Prozesse durch Oxydation und Reduktion; denn der Vorgang der Abgabe von Elektronen wird in Erweiterung des

<sup>3)</sup> Der Gleichgewichts-Exponent der Dissoziation des Wassers ist gleich dem negativen Logarithmus seines Ionenproduktes, weil die Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen in Wasser üblicherweise so definiert werden, daß in ihnen die konstante Aktivität des Wassers bereits berücksichtigt ist. (Vgl. <sup>2)</sup>).

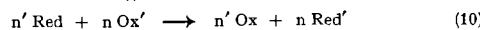
<sup>4)</sup> Die nicht beteiligten Ionen sind unter die Gleichung geschrieben.

<sup>5)</sup> Der Gleichgewichts-Exponent des Löseorganges eines Gases ist (wenn die Aktivitätskoeffizienten näherungsweise gleich 1 gesetzt werden) gleich dem negativen Logarithmus der molaren Löslichkeit des Gases.

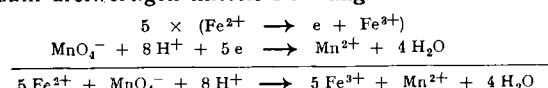
ursprünglichen Begriffes der Oxydation bekanntlich als Oxydation eines Systems bezeichnet und die Aufnahme von Elektronen als Reduktion. Bedeutet Ox die oxydierte Form eines Systems, welche als Oxydationsmittel (Oxydans) wirken kann, und Red die reduzierte Form (Reduktionsmittel, Reduktör), so kann man die Vorgänge der Oxydation und Reduktion wiedergeben:



n und n' geben dabei Zahl der abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen e an. Durch Eliminieren der Elektronen ergibt sich aus den beiden Gleichungen (8), (9) die Formulierung einer Reduktions-Oxydations- oder „Redoxreaktion“:



Es sei dies nochmals an der Oxydation des zweiwertigen Eisen-Ions zum dreiwertigen mittels Permanganat erläutert:



Die Gleichgewichtskonstante einer Redox-Reaktion kann aus den „Redox-Normalpotentialen“  $E_0$ ,  $E'_0$  der an der Reaktion beteiligten Redox-Systeme (8), (9) ermittelt werden. Aus der Nernstschen Beziehung für ihre „Redoxpotentiale“  $E$ ,  $E'$ ,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nMF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

und

$$E' = E'_0 + \frac{RT}{n'MF} \log \frac{[\text{Ox}']}{[\text{Red}']}$$

erhält man nämlich unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung  $E = E'$ :

$$-\log k = p = \frac{n'n'MF}{RT} (E_0 - E'_0). \quad (11)$$

Diese Beziehung ermöglicht es, die Richtung einer Redoxreaktion bei dem Zustand der Einheiten der Aktivitäten aus den Redoxpotentialen vorauszusagen, da die Differenz derselben das Vorzeichen von p bestimmt. (Es ist dabei darauf zu achten, daß das Potential des Reduktors vor das des Oxydans zu stehen kommt, wenn ebenso wie beim Gleichgewichts-Exponenten negatives Vorzeichen bedeuten soll, daß die Reaktion in der Pfeilrichtung verläuft). Ungünstig ist der Ausdruck (11) dann, wenn eine Redoxreaktion mit anderen Vorgängen kombiniert werden soll, welche normalerweise durch Gleichgewichtskonstanten oder -Exponenten charakterisiert werden, da die Umrechnung der Differenz der Normalpotentiale in den Gleichgewichts-Exponenten eine Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{MF}{RT} nn' = 17,35 nn'$  (bei 18°) erfordert. Um Reduktions- und Oxydationsvorgänge auf einfache Weise mit anderen Reaktionen kombinieren zu können, soll die Größe

$$p_R = \frac{MF}{RT} nE_0 \quad (12)$$

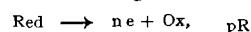
als „Redox-Exponent“ eines Redoxsystems definiert werden. Wir erhalten damit für den Gleichgewichts-Exponenten der Redoxreaktion (10)

$$p = n'p_R - n p_R' \quad (13)$$

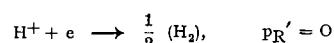
wenn  $p_R$  und  $p_R'$  die zu  $E_0$  und  $E'_0$  gehörigen Redox-Exponenten sind.

Die Beziehung (13) zeigt, daß Redox-Exponenten die allgemeinen Rechenregeln für Gleichgewichts-Exponenten befolgen, wenn man beachtet, daß sie mit positivem Vorzeichen einzusetzen sind, wenn der Reduktör auf der linken Seite des Teillvorganges steht, und mit negativem, wenn er auf der rechten Seite steht.

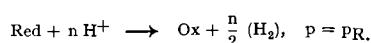
Die physikalische Bedeutung des Redox-Exponenten erkennt man, wenn man mit einem beliebigen Redoxsystem



das Redoxsystem des Wasserstoffs



zu einer Redoxreaktion kombiniert:



<sup>a</sup> R bedeutet die Gaskonstante, T die absol. Temp., F die Ladungsmenge 1 Faraday, [Ox] und [Red] sind die Aktivitätenprodukte der Oxydans- und Reduktorseite.

Für den Gleichgewichts-Exponenten ergibt sich dann  $p = p_R$ , weil der Redox-Exponent des Wasserstoff-Systems infolge  $E_0 = 0$  ebenfalls 0 ist. Der Redox-Exponent ist also der Gleichgewichts-Exponent des Elektronenüberganges zum Wasserstoff-Ion<sup>b</sup>.

Im nachfolgenden soll an einigen Beispielen die Anwendung der Redox-Exponenten gezeigt werden. Die ersten beiden führen den Nachweis, daß Jodide aus Kupfer(II)-Salzlösungen Kupfer(I)-jodid fällen, aus ammoniakalischen dagegen nicht.

		p
$\text{Cu}^{++} + e \rightarrow \text{Cu}^+$		-2,9 (Reduktion)
$\text{J}^- \rightarrow e + \frac{1}{2} \text{J}_2$		9,3 (Oxydation)
$\text{Cu}^{++} + \text{J}^- \rightarrow \langle \text{CuJ} \rangle$		-11,3 (Fällung)
$\text{Cu}^{++} + 2 \text{J}^- \rightarrow \langle \text{CuJ} \rangle + \frac{1}{2} \text{J}_2$	-4,9	$k = 8 \cdot 10^4$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$		-13,3 (Dissoziation)
$\text{Cu}^{++} + e \rightarrow \text{Cu}^+$		-2,9 (Reduktion)
$\text{J}^- \rightarrow e + \frac{1}{2} \text{J}_2$		9,3 (Oxydation)
$\text{Cu}^+ + \text{J}^- \rightarrow \langle \text{CuJ} \rangle$		-11,3 (Fällung)
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{J}^- \rightarrow \langle \text{CuJ} \rangle + \frac{1}{2} \text{J}_2 + 4 \text{NH}_3$		$+ 8,4 \quad k = 4 \cdot 10^{-8}$

Die nächsten beiden Beispiele zeigen, daß man Quecksilbersulfid in wässriger Suspension mit Chlor oder mit Zink und Mineralsäure „aufschließen“ kann.

$\langle \text{HgS} \rangle \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	52,4 (Auflösung)
$2 e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	-17,6 (Reduktion)
$\text{S}^{2-} \rightarrow 2 e + \langle \text{S} \rangle$	-47 (Oxydation)
$\text{Hg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2$	-14 (Assoziation)
$\langle \text{HgS} \rangle + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \langle \text{S} \rangle$	$-26,2 \quad k = 1,6 \cdot 10^{26}$
$\langle \text{HgS} \rangle \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	52,4 (Auflösung)
$\text{Hg}^{2+} + 2 e \rightarrow \langle \text{Hg} \rangle$	-29,4 (Reduktion)
$\langle \text{Zn} \rangle \rightarrow 2 e + \text{Zn}^{2+}$	-26,4 (Oxydation)
$\text{S}^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{SH}_2$	-21,8 (Säureassoz.)
$\text{SH}_2 \rightarrow (\text{SH}_3)$	-1 (Gasentbind.)
$\langle \text{HgS} \rangle + \langle \text{Zn} \rangle + 2 \text{H}^+ \rightarrow \langle \text{Hg} \rangle + \text{Zn}^{2+} + (\text{H}_2\text{S})$	$-26,4 \quad k = 2,5 \cdot 10^{26}$

In insbes. im Zusammenhang mit der zuletzt gegebenen Anwendung des MWG auf Redoxreaktionen in wässrigen Systemen darf nicht unerwähnt bleiben, daß dasselbe zur vollständigen Beschreibung des Verhaltens von Stoffsystemen nicht ausreichend ist, da es wohl über die Möglichkeit, nicht aber über die Geschwindigkeit einer Reaktion Aussagen macht. So findet man vor allem unter den Redox-Reaktionen sogenannte „gehemmte“ Reaktionen, welche wohl energetisch möglich sind, nicht aber (ohne Katalysatoren) freiwillig verlaufen. Besonders augenfällig Beispiele hierfür sind, daß molekularer Wasserstoff nicht alle Oxydationsmittel, deren Normalpotential bei der Wasserstoffionenaktivität 1 über 0 Volt liegt, reduziert, oder daß Oxydationsmittel, deren Potential über 1,23 Volt ist, in ebensolcher Lösung nicht Sauerstoff entwickeln. Es ist jedoch ein besonders glücklicher Umstand, daß in Wasser gehemmte Reaktionen verhältnismäßig selten sind.

In den nachfolgenden Tabellen ist eine Zusammenstellung<sup>a</sup> von Gleichgewichts-Exponenten und Redox-Exponenten gegeben, die es gestattet, eine außerordentlich große Anzahl der wichtigeren Reaktionen in wässrigen Systemen nach der angeführten Methode zu interpretieren. (So kann man z. B. mit Hilfe der angegebenen 47 Säure-Exponenten den Ablauf von 1081 Säure-Base-Reaktionen voraussagen). Die Genauigkeit der errechneten Gleichgewichts-Exponenten von Reaktionskombinationen hängt selbstverständlich von der Zuverlässigkeit der Exponenten der Teilreaktionen ab. Auch ist zu berücksichtigen, daß der Gleichgewichts-Exponent von Lösungs- und Fällungs-Vorgängen bei verschiedener Oberflächenbeschaffenheit der festen Phase unter Umständen innerhalb weiter Grenzen schwanken kann (z. B. bei Hydroxyden). An einer sehr großen Zahl von überprüften Reaktionskombinationen ergaben sich aber Resultate, die als mindestens qualitativ zuverlässig zu betrachten sind, und die Methode erwies dabei eine außerordentliche Leistungsfähigkeit in der deduktiven Beschreibung der Chemie in wässrigen Systemen. Besonders nützlich ist sie dann, wenn rasch darüber entschieden werden soll, ob in der Literatur bisher unerwähnte Reaktionen prinzipiell durchführbar sind.

<sup>a</sup> Dieser Gleichgewichts-Exponent besitzt allerdings zumeist keine direkte praktische Bedeutung, weil Reduktionen mit molekularem Wasserstoff „gehemmte“ Reaktionen sind.

<sup>b</sup> Die Daten sind größtenteils durch Umrechnung der Angaben einer sehr vollständigen Zusammenstellung von Gleichgewichtskonstanten und Redoxpotentialen entnommen, welche in „Oxidation-Potentials“ von Latimer (Prentice-Hall Inc. New York, City, 1938) zu finden ist.

**Tabelle 1. Gleichgewichts-Exponenten von Lösungs- und Dissoziations-Vorgängen in Wasser.**

Die Angaben beziehen sich auf die Dissoziation der Salze und Komplex-Ionen in Kationen und Anionen bzw. Ammonium und gelten für den Temperaturbereich 18–25° C.

<AgBr>	12,4	<Cd <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >	7,96	Fe(SCN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	3,5	<Pb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >	10,5
<AgBr <sub>3</sub> >	4,3	Cd		<Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> >	20,9	<PbCrO <sub>4</sub> >	13,75
<AgCl>	9,96	(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup>	6,6	HgBr <sub>4</sub>	21,7	<PbF <sub>2</sub> >	8,16
<AgCN>	14,15	<Cd(OH) <sub>2</sub> >	13,92	<Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> >	17,5	<PbJ <sub>2</sub> >	7,5
Ag(CN) <sub>2</sub>	18,4	<CdS>	28,4	HgCl <sub>2</sub>	14	<Pb(JO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> >	12,92
<Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> >	11,3	<Ce <sub>2</sub>		HgCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	16,2	<Pb(OH) <sub>2</sub> >	15,55
<Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> >	11,7	(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> >	28,4	Hg(CN) <sub>4</sub>	41,4	Pb(OH) <sub>3</sub>	13,9
<Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> >	6,7	<Ce <sub>2</sub>		<Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub> >	27,9	Pb <sub>3</sub>	
<AgJ>	16	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> >	19,0	HgJ <sub>4</sub>	31,3	(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> >	43,5
<AgJO <sub>3</sub> >	7,7	<Ce(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> >	9,46	<HgO>	25,9	<PbS>	29
Ag		<CoCO <sub>3</sub> >	12	<HgS>	52,4	<PbSO <sub>4</sub> >	8
	(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	7,2	Co	Hg	(SH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1	
Ag(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,8	(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>++</sup>	4,9	(SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22	<Sb(OH) <sub>3</sub> >	41,4
<AgOH>	7,7	<Co(OH) <sub>2</sub> >	15,7	<KC <sub>4</sub>		<Sn(OH) <sub>2</sub> >	25,3
<Ag <sub>2</sub> S>	48,8	<CoS, $\alpha$ >	22,15	H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> H>	3,5	Sn(OH) <sub>3</sub>	22,1
Ag		<CoS, $\beta$ >	26,7	<La <sub>2</sub>		<Sn(OH) <sub>4</sub> >	56
	(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	13,6	<Cr(OH) <sub>3</sub> >	~30,2	<SnS>	28,1	
<AgSCN>	12	Cr(OH) <sub>4</sub>	28,2	<La <sub>2</sub>		<SrCO <sub>3</sub> >	8,80
<Al				(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> >	18,7	<Sr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >	7,3
(OH) <sub>3</sub>	~32,7	<CuBr>	7,4	<La(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> >	9,23	<SrCrO <sub>4</sub> >	4,44
Al(OH) <sub>4</sub>	34,3	<CuCl>	6	<MgCO <sub>3</sub> >	3,7	<SrF <sub>2</sub> >	8,52
<Ba		Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	16	<Mg <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >	4,1	<SrSO <sub>4</sub> >	6,56
(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> >	5,26	Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	27,3	<MgF <sub>2</sub> >	8,16	<TiBr>	5,7
<BaCO <sub>3</sub> >	8,16	<Cu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >	7,54			<TiBrO <sub>3</sub> >	4,07
<Ba <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >	6,77	<CuJ>	11,3	<Mg(OH) <sub>2</sub> >	~10,9	<TiCl>	3,82
<BaCrO <sub>4</sub> >	9,7	<Cu(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> >	6,85	<Mg>		<TiJ>	7,55
<BaF <sub>2</sub> >	5,77	Cu		NH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	12,6	<TiJO <sub>3</sub> >	5,66
<Ba(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> >	9,22	(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>++</sup>	13,3	<MnCO <sub>3</sub> >	10,06	<Ti(OH) <sub>3</sub> >	53
<BaSO <sub>4</sub> >	10	<Cu(OH) <sub>2</sub> >	19,75	<Mn(OH) <sub>2</sub> >	14,15	<Ti <sub>2</sub> S>	22,35
<Be(OH) <sub>2</sub> >	18,6	<Cu <sub>2</sub> S>	46,7	<MnS>	15,25	ZnCO <sub>3</sub>	10,22
<BiOCl>	6,15	<CuS>	44,1	Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	22	Zn <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,9
<Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> >	96	<CuSCN>	10,8	<NiCO <sub>3</sub> >	6,85	Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>-16,7</sup>	
(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	1,4	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>-4</sup>	44	Ni		Zn	
<CaCO <sub>3</sub> >	7,92			(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>++</sup>	7,7	(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>++</sup> 10	
<Ca <sub>2</sub> O <sub>4</sub> >	8,07	<Fe(OH) <sub>2</sub> >	~13,5	<Ni(OH) <sub>2</sub> >	13,8	<Zn(OH) <sub>2</sub> >	16,75
<CaF <sub>2</sub> >	10,46			<NiS, $\alpha$ >	20,5	Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	15,8
<Ca(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> >	6,2	<Fe(OH) <sub>3</sub> >	~37,4	<NiS, $\beta$ >	26	<ZnS, $\alpha$ >	24
<CaSO <sub>4</sub> >	4,32	<FeS>	18,43	<NiS, $\gamma$ >	27,7	<ZnS, $\beta$ >	25,16
(Cd(CN) <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	16,85			<PbCl <sub>2</sub> >	4,77		
<CdCO <sub>3</sub> >	13,6	Fe(SCN) <sub>3</sub>	5,6	<PbCO <sub>3</sub> >	13,48		

**Tabelle 2. Säure-Exponenten.**

Die Zahlenwerte beziehen sich auf die Abspaltung des ersten Wasserstoff-Ions.

PS	PS	PS	PS
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>++</sup>	4,85	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3,3
AsO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	9,22	CO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	10,40
AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,30	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1,42
AsO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>-</sup>	7	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	4,21
AsO <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	13	NH <sub>3</sub>	~23
BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	9,24	ClH	~3
BrH	~6	ClO <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	7,25
BrOH	8,68	ClO <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	~9
CH <sub>4</sub>	~34	CrO <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	6,5
CHO <sub>2</sub> H	3,7	FH	3,14
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	4,75	Fe(OH) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	2,22
CO <sub>2</sub> + OH <sub>2</sub>	6,52	Fe(OH) <sub>2</sub>	38,6
		JH	~8

**Tabelle 3. Redox-Exponenten und Redox-Normalpotentiale für saure Lösungen ( $[H^+] = 1$ ).**

Die Zahlen über den Pfeilen geben die Oxydationszahl das Zentralatoms vor und nach der Oxydation an.

PR	E <sub>0</sub> V	PR	E <sub>0</sub> V
<Ag>	0/1	Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
<Al>	0/3	Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67
<As>	0/3	As(OH) <sub>3</sub>	12,5 0,24
AsO <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	3/5	AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	19,4 0,56
<Au>	0/1	Au <sup>+</sup>	26 1,5
<Au>	0/3	Au <sup>++</sup>	70,8 1,36
Ba	0/2	Ba <sup>++</sup>	-100,5 -2,90
<Be>	0/2	Be <sup>++</sup>	-58,6 -1,69
<Bi>	0/3	Bi <sup>+++</sup>	14,6 0,28
Bi <sup>++</sup>	-1/0	BiO <sub>3</sub> H	59 1,7
Br <sup>-</sup>	-1/1	Br <sub>2</sub>	18,8 1,09
Br <sup>-</sup>	-1/1	BrOH	46,1 1,33
Br <sup>-</sup>	-1/5	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 1,44
1/2Br <sub>2</sub>	0/1	BrOH	27,6 1,59
		<K>	
		Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
		Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67
		As(OH) <sub>3</sub>	12,5 0,24
		AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	19,4 0,56
		Au <sup>+</sup>	26 1,5
		Au <sup>++</sup>	70,8 1,36
		Ba <sup>++</sup>	-100,5 -2,90
		Be <sup>++</sup>	-58,6 -1,69
		Bi <sup>+++</sup>	14,6 0,28
		BiO <sub>3</sub> H	59 1,7
		Br <sub>2</sub>	18,8 1,09
		BrOH	46,1 1,33
		BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 1,44
		1/2Br <sub>2</sub>	27,6 1,59
		<K>	
		Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
		Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67
		As(OH) <sub>3</sub>	12,5 0,24
		AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	19,4 0,56
		Au <sup>+</sup>	26 1,5
		Au <sup>++</sup>	70,8 1,36
		Ba <sup>++</sup>	-100,5 -2,90
		Be <sup>++</sup>	-58,6 -1,69
		Bi <sup>+++</sup>	14,6 0,28
		BiO <sub>3</sub> H	59 1,7
		Br <sub>2</sub>	18,8 1,09
		BrOH	46,1 1,33
		BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 1,44
		1/2Br <sub>2</sub>	27,6 1,59
		<K>	
		Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
		Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67
		As(OH) <sub>3</sub>	12,5 0,24
		AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	19,4 0,56
		Au <sup>+</sup>	26 1,5
		Au <sup>++</sup>	70,8 1,36
		Ba <sup>++</sup>	-100,5 -2,90
		Be <sup>++</sup>	-58,6 -1,69
		Bi <sup>+++</sup>	14,6 0,28
		BiO <sub>3</sub> H	59 1,7
		Br <sub>2</sub>	18,8 1,09
		BrOH	46,1 1,33
		BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 1,44
		1/2Br <sub>2</sub>	27,6 1,59
		<K>	
		Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
		Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67
		As(OH) <sub>3</sub>	12,5 0,24
		AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	19,4 0,56
		Au <sup>+</sup>	26 1,5
		Au <sup>++</sup>	70,8 1,36
		Ba <sup>++</sup>	-100,5 -2,90
		Be <sup>++</sup>	-58,6 -1,69
		Bi <sup>+++</sup>	14,6 0,28
		BiO <sub>3</sub> H	59 1,7
		Br <sub>2</sub>	18,8 1,09
		BrOH	46,1 1,33
		BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 1,44
		1/2Br <sub>2</sub>	27,6 1,59
		<K>	
		Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
		Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67
		As(OH) <sub>3</sub>	12,5 0,24
		AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	19,4 0,56
		Au <sup>+</sup>	26 1,5
		Au <sup>++</sup>	70,8 1,36
		Ba <sup>++</sup>	-100,5 -2,90
		Be <sup>++</sup>	-58,6 -1,69
		Bi <sup>+++</sup>	14,6 0,28
		BiO <sub>3</sub> H	59 1,7
		Br <sub>2</sub>	18,8 1,09
		BrOH	46,1 1,33
		BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 1,44
		1/2Br <sub>2</sub>	27,6 1,59
		<K>	
		Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
		Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67
		As(OH) <sub>3</sub>	12,5 0,24
		AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	19,4 0,56
		Au <sup>+</sup>	26 1,5
		Au <sup>++</sup>	70,8 1,36
		Ba <sup>++</sup>	-100,5 -2,90
		Be <sup>++</sup>	-58,6 -1,69
		Bi <sup>+++</sup>	14,6 0,28
		BiO <sub>3</sub> H	59 1,7
		Br <sub>2</sub>	18,8 1,09
		BrOH	46,1 1,33
		BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 1,44
		1/2Br <sub>2</sub>	27,6 1,59
		<K>	
		Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
		Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67
		As(OH) <sub>3</sub>	12,5 0,24
		AsO <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	19,4 0,56
		Au <sup>+</sup>	26 1,5
		Au <sup>++</sup>	70,8 1,36
		Ba <sup>++</sup>	-100,5 -2,90
		Be <sup>++</sup>	-58,6 -1,69
		Bi <sup>+++</sup>	14,6 0,28
		BiO <sub>3</sub> H	59 1,7
		Br <sub>2</sub>	18,8 1,09
		BrOH	46,1 1,33
		BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	150 1,44
		1/2Br <sub>2</sub>	27,6 1,59
		<K>	
		Ag <sup>+</sup>	13,9 0,80
		Al <sup>+++</sup>	-86,8 -1,67