

Zur Theorie der Oxydation von Ferro-Ion durch Sauerstoff.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 1. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

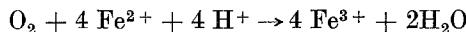
In einer kürzlich erschienenen Publikation¹ habe ich versucht, den Mechanismus, über den sich im allgemeinen Oxydationen durch Sauerstoff in wäßrigem System zu vollziehen scheinen², der Oxydation von Sulfit zu Sulfat zugrunde zu legen. Die sehr reichhaltige Literatur³

¹ Zur Theorie der Oxydation von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff, Mh. Chem. 82, 815 (1951).

² E. Abel, (a) Mh. Chem. 82, 39 (1951); (b) Über einen mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff. II. Mh. Chem. 82, 547 (1951); (c) Österr. Chemiker-Ztg., 52, 105 (1951).

³ J. W. McBain, J. physic. Chem. 5, 623 (1901). — W. Manchot, Z. anorg. allg. Chem. 27, 420 (1901). — G. Just, Z. physik. Chem. 63, 385 (1908); Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3695 (1908). — J. Boselli, C. R. Acad. Sci. Paris 152, 256, 374, 602 (1911). — F. R. Ennos, Proc. Cambridge philos. Soc. 17, 182 (1913). — O. Baudisch, Ber. dtsch. chem. Ges. 52 B, 35 (1919). — R. Thomas und E. T. Williams, J. chem. Soc. London 119, 749 (1921). — J. H. Reedy und J. S. Machin, Ind. Engng. Chem. 15, 1271 (1923). — H. A. Spoehr, J. Amer. chem. Soc. 46, 1494 (1924). — J. H. C. Smith und H. A. Spoehr, J. Amer. chem. Soc. 48, 107 (1926). — Potschak, Amer. Inst. min. metallurg. Engr. No. 1615-D (1926). — S. Miyamoto, Bull. chem. Soc. Japan 2, 40 (1927); Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 9, 203 (1928). — W. Glood und W. Reise, Gas- u. Wasserfach 72, 1201 (1929). — J. Cornog und A. Hershberger, Chem. Abstr. 25, 1146 (1931). — C. Sandonnini, Gazz. chim. ital. 60, 321 (1930). — E. M. Milchelson, J. gen. Chem. (U. S. S. R.) 1, 905 (1931). — A. B. Lamb und L. W. Elder, jun., J. Amer. chem. Soc. 53, 137 (1931). — A. Agde und F. Schimmel, Z. anorg. allg. Chem. 225, 29 (1935). — V. V. Ipatieff jun., V. A. Komarov und D. K. Kurmanov, J. physic. Chem. (U. S. S. R.) 6, 1043 (1935). — J. Weiß, Naturwiss. 23, 64 (1935). — A. Krause und Z. Ernst, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 B, 656, 805 (1936). — Sergeev, Khim. Referat. Zhur. 2, Nr. 5, 111 (1939). — J. R. Pound, J. physic. Chem. 43, 955 (1939). — Yūzū Yamamoto, Chem. Abstr. 35, 7861 (1941). — A. Chrétien und R. Röhmer, Ann. Chim. 18, 267 (1943). — K. A. Kobe und W. Dickey, Ind. Engng. Chem. 37, 429 (1945). — A. P. Belopolskii und

über Oxydation von Ferro-Ion zu Ferri-Ion durch Sauerstoff weist nun zwar kaum ähnlich fundiertes Zahlenmaterial auf, wie dieses bezüglich der Sulfitoxydation zu Gebote stand, und das daher zu quantitativer Prüfung herangezogen werden konnte; in qualitativer Hinsicht indessen gibt der gleiche Mechanismus, exemplifiziert am Beispiel der Ferro-Oxydation, ein so charakteristisches Merkmal dieser Umsetzung wieder — Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmender Azidität —, daß es von Interesse sein mag, diesen nunmehr auch an Hand der Bruttoreaktion



zu entwickeln⁴; hierbei sei auch eventuelle Rückreduktion⁵ der Oxydationsstufe in Betracht gezogen.

Hiernach zergliedert sich die genannte Oxydation in die Teilvorgänge⁶

$\alpha; \text{O}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}^-; \quad \alpha'; \text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{OH}; \quad \gamma'$

$k_1; \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{O}^-$

$k_2; \text{Fe}^{2+} + \text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$

$k_3; \text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^7.$

Die Stationaritätsbedingungen für $\text{O}_2^- ([\text{O}_2^-]_{\text{st}} = \zeta)$ und $\text{OH}^- ([\text{OH}]_{\text{st}} = \eta)$ führen zu dem Ansatz

$$\lambda p^8 = \{\lambda' \eta + k_1[\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{Fe}^{3+}]\} \zeta = \{\lambda' \zeta + k_2[\text{Fe}^{2+}]\} \eta - 2 k_1[\text{Fe}^{2+}] \zeta,$$

woraus

$$\eta = \varrho \zeta; \quad \varrho = \frac{3 k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]}{k_2 [\text{Fe}^{2+}]} = \frac{r}{k_2 [\text{Fe}^{2+}]}$$

folgt; mit den Bezeichnungen

$$k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}] = q$$

$$k_1 [\text{Fe}^{2+}] - k_3 [\text{Fe}^{3+}] = s$$

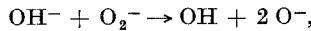
V. V. Urossov, Zhur. Priklad. Khim. (J. Applied Chem.) **21**, 903 (1948). — *J. Weiss*, Société de Chimie Physique, Réunion Mai 1951.

⁴ Die Ausführungen beschränken sich auf homogenes wäßriges System.

⁵ Reaktionslinie (3) in Publ. (a) (siehe Anm. 2), S. 40; vergl. daselbst auch Anm. 2; siehe insbesondere auch (b), S. 549, Anm. 6, sowie (c).

⁶ Die Bezeichnungen schließen sich eng an jene an, die in der Publikation über die Sulfitoxydation (siehe Anm. 1) Verwendung fanden.

⁷ Die Rückreduktion drückt sich bruttgemäß in der Umsetzung aus:



oder, unter beiderseitiger Addition von 2H^+ , in der Reaktion:



$$^8 \lambda = \frac{\bar{\alpha} + \bar{\gamma} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2}; \quad \lambda' = \frac{\bar{\alpha}' + \bar{\gamma}' [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}.$$

ergibt sich

$$\zeta = \frac{q}{2 \lambda' \varrho} \{ \sqrt{R+1} - 1 \}$$

$$\eta = \frac{q}{2 \lambda'} \{ \sqrt{R+1} - 1 \},$$

wo

$$R = \frac{4 \lambda \lambda' p \varrho}{q^2}.$$

Für die Geschwindigkeit der Fe^{2+} -Oxydation folgt hiernach

$$\begin{aligned} v &= \frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} = -\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} = 4 \left(-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right) = \\ &= s \zeta + k_2 [\text{Fe}^{2+}] \eta = \frac{q}{2 \lambda'} \frac{s+r}{\varrho} \{ \sqrt{R+1} - 1 \} = \\ &= \frac{2 k_1 k_2 [\text{Fe}^{2+}]^2}{\lambda'} \cdot \frac{k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]}{3 k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]} \cdot \\ &\cdot \left\{ \sqrt{4 \lambda \lambda' p \frac{3 k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]}{k_2 [\text{Fe}^{2+}] \{ k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}] \}^2}} + 1 - 1 \right\}. \end{aligned}$$

Für die Anfangsgeschwindigkeit ($t = 0$; $v = v_0$), sofern Vorlage des Oxydationsproduktes, von Ferrisalz, unterbleibt ($[\text{Fe}^{3+}]_{t=0} = 0$), bzw. allgemein für v , sofern Rückreduktion überhaupt nicht stattfindet ($k_3 = 0$), wird erhalten:

$$v_0 \text{ bzw. } v_{k_3=0} = \frac{2}{3} \frac{k_1 k_2 [\text{Fe}^{2+}]^2}{\lambda'} \left\{ \sqrt{12 \lambda \lambda' p \frac{1}{k_1 k_2 [\text{Fe}^{2+}]^2}} + 1 - 1 \right\}.$$

Extreme⁹:

$$\begin{aligned} \underline{v_R} &= 4 k_1 \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda'} p \frac{k_2 [\text{Fe}^{2+}]^3}{3 k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]}} = \\ &= {}^{10} \text{prop.}_R \sqrt{\frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^3}{3 k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]}} \end{aligned}$$

$$\underline{(v_0, \text{ bzw. } v_{k_3=0})_R} = [\text{Fe}^{2+}] \frac{4}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\lambda}{\lambda'} p k_1 k_2} = {}^{10} \text{prop.}_R \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{\sqrt{[\text{H}^+]}};$$

$$\underline{v_r} = 4 \lambda p \frac{k_1 [\text{Fe}^{2+}]}{k_1 [\text{Fe}^{2+}] + k_3 [\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\underline{(v_0, \text{ bzw. } v_{k_3=0})_r} = 4 \lambda p.$$

⁹ v_R ad $R \gg 1$; v_r ad $R \ll 1$.

¹⁰ Unter der Voraussetzung konstant gehaltenen Druckes p und unter Vernachlässigung der jedenfalls stark zurücktretenden H^+ -Abhängigkeit des Quotienten $\frac{\lambda + \gamma [\text{H}^+]}{\lambda' + \gamma' [\text{H}^+]}$; letztere verschwindet, sofern die Schaffung der Radikale O_2^- und O^- bloß im Zuge der γ - und nicht auch im Zuge der α -Reaktion erfolgt.

In Hinblick auf den im allgemeinen recht langsamem Verlauf, in welchem Sauerstoff (Luft) von Ferrosalz aufgenommen wird, wird man, ähnlich wie bei der Sulfitoxydation, kaum fehlgehen, der Nachbarschaft der Oxydationsgeschwindigkeit zu v_R eine größere Wahrscheinlichkeit zuzuerkennen als jener zu v_r . Den Formeln für beide Extreme ist antitabte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H^+ -Ionenkonzentration innerhalb des gesamten Bereiches zu entnehmen, ein Zusammenhang, der, wie bereits einleitend bemerkt, von der Erfahrung vollauf bestätigt wird. Mechanismen, welche zu entgegengesetztem Effekt führen, stehen daher mit der Erfahrung offenbar nicht im Einklang.

Soweit mir bekannt, liegt bloß ein einziger Versuch vor, aus einem als plausibel angenommenen Mechanismus die Kinetik der Oxydation von Ferrosalz abzuleiten: *J. Weiss*³ gelangt unter Annahme unmittelbarer Umsetzung zwischen O_2 und Fe^{2+} über einen Mechanismus, an dem die Radikale O_2^- , HO_2 und OH , sowie H_2O_2 ¹¹ beteiligt sind, zu einer Geschwindigkeitsformel, deren H^+ -Ion enthaltender Faktor F die Form hat

$$\frac{\text{prop.}_1 [Fe^{2+}][H^+]}{\text{prop.}_1 [Fe^{2+}][H^+] + \text{prop.}_2 [Fe^{3+}]}.$$

Dies würde bedeuten, daß unter den üblichsten Versuchsbedingungen — das ist ohne Vorlage von Ferrisalz — die einsetzende Oxydationsgeschwindigkeit ($t = 0$; $[Fe^{3+}]_{t=0} = 0$; $v = v_0$ ¹²) im gesamten Säurebereich gänzlich unabhängig von dem Betrage der Säurekonzentration ist, und daß unter allen Bedingungen die Oxydationsgeschwindigkeit während des Reaktionsablaufes ceteris paribus um so größer ist, je größer die Azidität ist; die Oxydation würde also um so günstiger verlaufen, je saurer das System ist; dies aber steht bekanntlich in vollem Gegensatz zur Erfahrung. Auch liegt meines Wissens kein Versuchsmaterial vor, demzufolge bei Vorlage von Ferrisalz die Sauerstoffaufnahme — etwa zu Zeitpunkten gleichen Ausmaßes an Umsetzung — mit wachsendem Säuregehalt ansteigt.

J. Weiss glaubt eine Stütze für seine Theorie in den Arbeiten³ von *Smith* und *Spoehr*, *Lamb* und *Elder* und von *Just* zu sehen, die in Ferronatriumpyrophosphat- bzw. Ferrobikarbonatlösungen sehr stark vergrößerte Oxydationsgeschwindigkeiten gefunden hatten. *Weiss* führt diese Befunde auf den Umstand zurück, daß hier durch Komplexbildung bzw. Hydrolyse die Konzentration der Ferri-Ionen so stark herabgedrückt

¹¹ In Hinblick auf intermediäre Bildung von H_2O_2 [siehe Anm. 2, Publ. (b) und (c)], dürfte es von Interesse sein, darauf hinzuweisen, daß im vorliegenden Falle diese Bildung (unter Normalbedingungen) unter Zunahme an freier Energie verläuft: $O_2 + 2 Fe^{2+} + 2 H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + H_2O_2$; $\Delta F = + 2990 \text{ cal}; 25^\circ \text{ C}$.

¹² Eventuell im Wege von Extrapolation leicht erfaßbar.

sei, daß deren verzögernder Einfluß¹³, wie dieser im Faktor F zum Ausdruck kommt, zurücktritt bzw. wegfällt. Da indessen, wie aus der Literatur ersichtlich, keine der in Betracht kommenden Lösungen einen Zusatz von Ferrisalz enthalten haben, so kann zumindest der beobachtete große Betrag der *Anfangsgeschwindigkeiten* keineswegs in einem Effekt des *Oxydationsproduktes* gelegen sein; dieser muß vielmehr bedingt sein durch den (Anfangs-) Zustand der zur Oxydation gelangenden Systeme. Man wird nicht fehlgehen, in diesem Zustand in der Tat die Voraussetzung für schnelle Oxydation zu sehen; denn es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß die Zusammensetzung der genannten Lösungen ein — im Wege einer Art von Pufferung während des Oxydationsfortschrittes nahezu konstantes — sehr niedriges H^+ -Niveau mit sich bringt¹⁴. Dies aber ist nach den Beziehungen, die vorstehend abgeleitet wurden, eine der Hauptbedingungen für schnellen Sauerstoffangriff¹⁵. Es sprechen somit die von *J. Weiss* im Sinne seiner Theorie herangezogenen Arbeiten weit eher zugunsten jenes Mechanismus und jener Kinetik, die Gegenstand vorliegender Mitteilung sind.

Zusammenfassung.

Der in vorangegangenen Publikationen angegebene mutmaßliche Mechanismus, längs dessen Sauerstoff in wäßrigem System zu oxydieren scheint, wird an Hand der Oxydation von Ferro- zu Ferri-Ion exemplifiziert. Die Erfahrungstatsache, daß Ferrosalz von Sauerstoff um so langsamer oxydiert wird, also um so beständiger gegen Sauerstoff ist, je höher die Azidität der Lösung ist, wird durch die gewonnene Kinetik gedeckt. Ein kürzlich von *J. Weiss* angenommener Mechanismus und die aus letzterem abgeleitete Kinetik sind mit der Erfahrung nicht vereinbar.

¹³ Ohne Angabe der numerischen Beträge der von *Weiss* angeführten Geschwindigkeitskoeffizienten scheint es mir nicht ohne Willkür zu sein, die im allgemeinen beobachtete Langsamkeit des Oxydationsfortschrittes ausschließlich zu Lasten des Oxydationsproduktes (im Wege angenommener Rückreduktion) zu buchen. — Der Standpunkt des Autors, in Verbindung mit dem „rate of the exchange $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ “ von „ O_2 -catalysis“ zu sprechen, scheint mir bedenklich.

¹⁴ Es liegen leider in keiner der genannten Arbeiten pH-Bestimmungen vor; im übrigen weist auch *J. Weiss* auf Hydrolyse beförderndes, also hohes pH hin.

¹⁵ Man beachte, daß die durch Komplexbildung offenbar niedrig gehaltene Konzentration an Ferro-Ion an sich eine niedrige Oxydationsgeschwindigkeit bedingen würde.