

Zur Autoxydation von Ferroion.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 15. Oktober 1955.)

Das Interesse, das den Mechanismen der Autoxydation in steigendem Maße entgegengebracht zu werden scheint, mag es rechtfertigen, an Hand der kürzlich entwickelten Überlegungen¹ über den mutmaßlichen Primärschritt dieses Vorganges in wäßrigem unbelichtetem System eine jüngst erschienene Untersuchung über Autoxydation von Ferroion² von gleichem Gesichtspunkte aus zu diskutieren, wiewohl deren Ergebnisse nicht vollends durchsichtig sind.

Ferroammoniumsulfat wurde in phosphorsaurer Lösung, und zwar in $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{PO}_4^-$ -Pufferlösung, bei 30° C der Oxydation durch Sauerstoff unterworfen, wobei zur Erzielung vergleichbarer ionaler Konzentration das System rund 1 molar an NaClO_4 gehalten wurde.

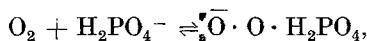
Die Autoxydationsgeschwindigkeit ergab sich unabhängig von der H^+ -Ion- und der H_3PO_4 -Konzentration, proportional dem Sauerstoffdruck und dem Ferrosalzgehalt und schließlich stark ansteigend mit der Konzentration an H_2PO_4^- -Ion, das als Monophosphat in wechselndem Ausmaße zugesetzt wurde. Dieser letztere, wohl überraschende Befund ist es, der mir mit dem l. c. erörterten Autoxydationsmechanismus in Zusammenhang zu stehen scheint; die Autoren selbst geben merkwürdigweise keinerlei Erklärung für diese eigenartige Abhängigkeit.

Die genannte, Geschwindigkeit beeinflussende Rolle eines Anions bei Autoxydation legt die Vermutung nahe, daß dieses Anion — H_2PO_4^- — der primäre Elektronensender ist, der unter gleichzeitiger Anlagerung an das O_2 -Molekül diesem sein Elektron überträgt. Dann wäre der erste Schritt der electron transfer

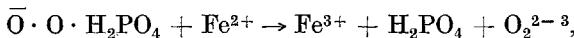
* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Mh. Chem. 85, 227, 722, 1003 (1954).

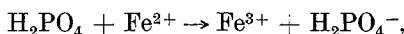
² Mark Cher und Norman Davidson, The kinetics of the oxygenation of ferrous iron in phosphoric acid solution. J. Amer. Chem. Soc. 77, 793 (1955). — Die Autoren nehmen keinerlei Bezug auf meine in Anm. 1 genannten Publikationen, obwohl diese vor Absendung ihres Manuskriptes erschienen waren, die in Anm. 1 erstgenannte Publikation volle sieben Monate vor diesem Termin.



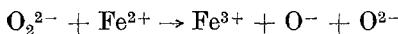
im Gleichgewicht verlaufend, Geschwindigkeit bestimmt gefolgt von



und hieran anschließend



und weiterhin in bekannter Weise⁴



Dieser, wie ich glaube, recht plausible Mechanismus führt ersichtlicherweise zu einer Oxydationsgeschwindigkeit proportional der ersten Potenz von $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$. Die Autoren aber fanden Proportionalität zur zweiten Potenz, allerdings nicht ohne gelegentlich abweichende Ergebnisse zu erhalten, auch war, wie die Verfasser selbst betonen, die Konstanz des auf $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2$ bezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten keineswegs eine durchaus zufriedenstellende; ferner mußten für die Gleichgewichtskonstante der H_3PO_4 -Dissoziation jeweils etwas willkürliche Schätzungen vorgenommen werden, um der hohen ionalen Konzentration der Lösungen Rechnung zu tragen⁵; immerhin scheint es zweifellos zu sein, daß die Autoxydationsgeschwindigkeit schneller — vielleicht sogar erheblich schneller — wächst, als proportional $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$.

Über die Ursache dieses Verhaltens läßt der Bereich der Experimente eine Entscheidung nicht zu; es müßte die detaillierte Konstitution der Lösungen bekannt sein, deren Phosphorsäuregehalt den Gehalt an Ferrosalz (0,01 m)⁶ um rund das 20- bis 90fache überstieg. Sollte die Ordnung in bezug auf H_2PO_4^- -Ion tatsächlich 2 sein, so könnte dies auf ein weithin links gelegenes Gleichgewicht



zurückzuführen sein, dessen Rechtskomponente es wäre, die sich mit $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ geschwindigkeitbestimmend umsetzt; doch eine solche Deutung eröffnet mehr Fragen als sie beantwortet.

³ Mit gleicher Berechtigung könnte die Rechtsseite auch lauten: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{O}_2^-$, wobei sich die Folgereaktionen entsprechend ändern würden.

⁴ Die Formulierung ist so gewählt, daß die Reduktionsstufen von O_2 möglichst zum Ausdruck kommen.

⁵ Die in der Arbeit wiedergegebenen Resultate verschieben sich ein wenig sofern man beachtet, daß in den phosphorsauren Lösungen Sulfation, stammend von Ferroammoniumsulfat, zu erheblichem Anteil als Bisulfation vorgelegen sein mußte; auf die allgemeine Sachlage hat diese Korrektur jedoch wenig Einfluß.

⁶ Für den hier diskutierten Gegenstand kommen bloß die Tabellen II und III (l. c., S. 795) in Betracht.