

Spannungs—Aktivitäts-Diagramm der Elektroden-Reaktionen für Hydroxokomplexe des Eisens

Von

T. Marković, Z. Pavlović und R. Babić

Vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technologischen Fakultät in Tuzla, Jugoslawien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1964)

Obwohl am System Eisen/wässrige Lösung intensiv gearbeitet wird, ist es bisher nur unvollkommen gelungen, die chemisch-thermodynamischen Daten der Hydroxokomplexe zu bestimmen. Um hierfür eine Basis zu schaffen, werden auf Grund einer graphischen Näherungsmethode die Werte der Bildungsaffinitäten von 1-, 4-, 5- und 6-wertigen Eisenion-Hydroxokomplexen $\text{Fe}(\text{OH})_n^-$ und $\text{Fe}(\text{OH})_n^+$ geschätzt.

1. Einleitung

Im System Eisen/wässrige Lösung kann eine große Zahl stofflich möglicher Elektrodenreaktionen ablaufen¹. Diese Zahl der Elektrodenreaktionen wird wesentlich größer, wenn man als Reaktionspartner außer Oxiden und Gasen auch die Hydroxokomplexe des Eisens in Betracht zieht. Für die im elektrochemischen Gleichgewicht mit Fe-Komplexion befindliche Eisenelektrode sind nur spärliche Werte der Bildungsaffinitäten vorhanden². In einer vorherigen Arbeit haben wir über die Ergebnisse einer Näherungsmethode für die Auswertung der Bildungsaffinitäten der Hydroxo-Komplexe berichtet³. Dabei wurden die thermo-

¹ K. Nagel, Passivierende Filme und Deckschichten, S. 92, Berlin (1956); M. Pourbaix, Thermodynamique de reactions aqueuses, Thèse, Delft (1945); Z. Pavlović und T. Marković, Werkstoffe und Korr. **14**, 458 (1963).

² I. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L. G. Sillén, Stability Constants of Metalion Complexes with solubility product of Inorganic Substances, London (1957).

³ T. Marković und Z. Pavlović, Mh. Chem. **95**, 74 (1964).

dynamischen Daten von FeOH , FeOH^- und FeOH^+ geschätzt. Die vorliegende Arbeit stellt die Ergebnisse analoger Untersuchungen an einer größeren Zahl positiv und negativ geladener Fe-Hydroxokomplexe dar.

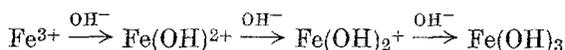
2. Chemisch-thermodynamische Daten

Im folgenden sind als Grundlage für die Aufstellung eines U_{H}/a_i -Diagramms die chemisch-thermodynamischen Daten der Hydroxokomplexe des Eisens in Tab. 1 zusammengestellt, die von *Latimer*⁴, *Deltombe* und *Pourbaix*⁵ und von *Marković* und *Pavlović*³ stammen.

Tabelle 1. Einige chemisch-thermodynamische Daten für Hydroxokomplexe des Eisens

Komplexion	Bildungswärme, ΔH° , in kcal	Bildungsaffinität, ΔF° , in kcal
FeOH	— 72,5	— 61 ³
FeOH^+	—	— 67,5 ³
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	— 67,4 ⁴ — 72,5 ³	— 55,91 ⁴ — 56,0 ³
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	— 136,0 ³	— 106,5 ⁴ — 110,0 ³
FeO_4^{2-}	—	— 111,68 ⁵
FeO_2H^-	—	— 90,63 ⁵
FeOH^-	—	— 33,0 ³

Von Fe^{3+} -Ion ausgehend ist mit nachfolgender Hydroxokomplex-Bildung

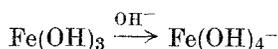


als thermodynamisch wahrscheinlich zu rechnen.

Auch die Bindung der OH^- -Ionen am 2wertigen Eisenion mit nachfolgender Umwandlung



ist ohne besondere Annahme thermodynamisch verständlich. Daher erscheint es interessant, die bereits dargestellte Bildung der Hydroxokomplexe des 2wertigen und 3wertigen Eisens weiter zu verfolgen, nämlich



bzw.



die in alkalischer Lösung entstehen können⁶. Bei $\text{pH} = 13$ löst sich $\text{Fe}(\text{OH})_2$ als Hydroxokomplex $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ auf.

⁴ W. M. Latimer, Oxidation Potentials (New York, 1953).

⁵ E. Deltombe und M. Pourbaix, Rapp. Techn. du Cebelcor Nr. 7 (1954).

⁶ W. Feitknecht, Z. Elektrochem. **63**, 34 (1959).

Die Bildungsaffinität der Hydroxokomplexe $\text{Fe}(\text{OH})_n^+$ und $\text{Fe}(\text{OH})_n^-$ läßt sich unter Voraussetzung der Linearität³ zwischen der Bildungsaffinität und der Zahl der OH^- -Ionen, sofern nur zwei entsprechende

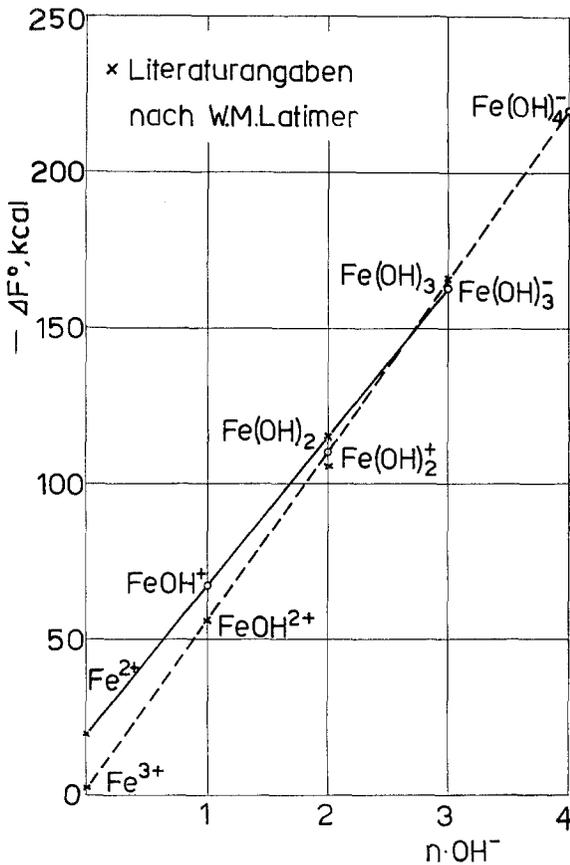


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Bildungsaffinität der Hydroxokomplexe des Eisens mit positiver und negativer Ladung von der Zahl der OH^- -Ionen. Ausgangspunkte: Bildungsaffinitäten von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen

Bildungsaffinitäten bekannt sind, in einfacher Weise graphisch ermitteln (Abb. 1):

$$\Delta F^0_{\text{Fe}(\text{OH})_3^-} = -163 \text{ kcal};$$

$$\Delta F^0_{\text{Fe}(\text{OH})_4^-} = -220 \text{ kcal}.$$

Durch die bekannten Werte der Bildungsaffinitäten $\Delta F^0_{\text{FeOH}^-}$ und $\Delta F^0_{\text{Fe}(\text{OH})_3^-}$ wird nach Abb. 2 die Bildungsaffinität von $\Delta F^0_{\text{Fe}(\text{OH})_2^-} = -99 \text{ kcal}$ ermittelt. Mit diesem Wert und jenem von $\Delta F^0_{\text{FeOH}^-}$ läßt sich:

$$\Delta F^0_{\text{Fe}^+} = -19,6 \text{ kcal}$$

bestimmen. Die Existenz der Subionen Mg^+ , Al^+ , Na^+ wurde schon mehrmals für die Erklärung des Auflösungs Vorganges herangezogen⁷. Trotz der Unsicherheit der thermodynamischen Daten für die Bildung von Fe^+ scheint es genügend sicher zu sein, daß die Bildung ein freiwilliger Vorgang ist.

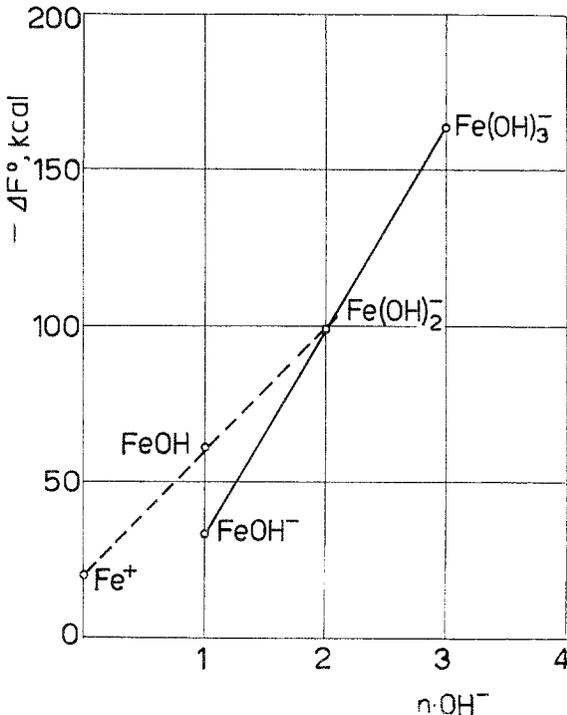


Abb. 2. Graphische Ermittlung der Bildungsaffinitäten von 1wertigem Eisen [Fe(OH)₂⁻ und FeOH⁻]

Abb. 3 erlaubt, vorausgesetzt daß wieder eine lineare Abhängigkeit zwischen der Bildungsaffinität der positiv geladenen Hydroxokomplexe des Eisens und der Zahl der OH⁻-Ionen besteht (Gerade 1), die Ermittlung der Bildungsaffinitäten:

$$\Delta F^0_{Fe(OH)_3^+} = -153 \text{ kcal};$$

$$\Delta F^0_{Fe(OH)_4^+} = -196 \text{ kcal}.$$

Durch die Gerade 2 besteht die Möglichkeit der Schätzung der Bildungsaffinität für das 4wertige Eisen

$$\Delta F^0_{Fe^{4+}} = +34 \text{ kcal}.$$

⁷ H. H. Emons, D. Richter, W. Grothe und U. Reckzeh, Z. Chem. 2, 313 (1962); H. H. Emons und G. Roewer, Z. Physik. Chem. A 222, 65 (1963).

Zur Bestimmung der Grund-Bezugsspannung für die Auflösung von Eisen als Fe^{4+} -Ion (Tab. 2) wird wieder eine lineare Abhängigkeit zwischen

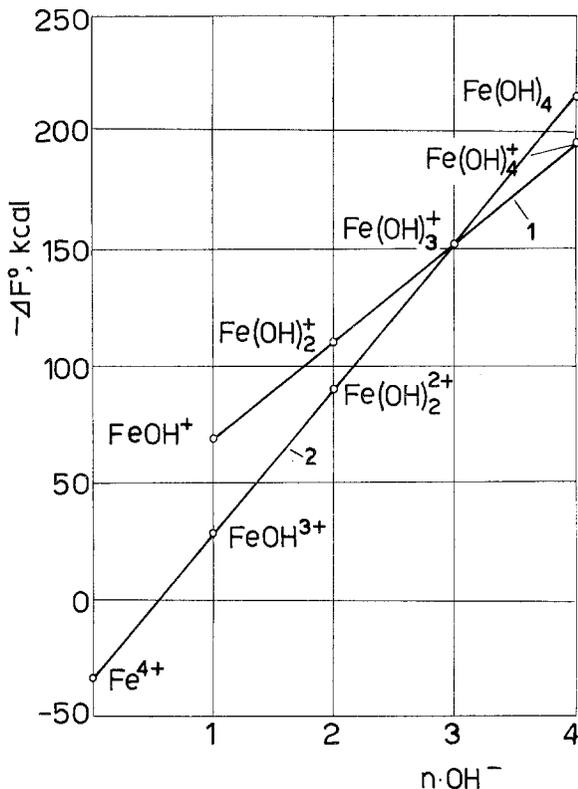


Abb. 3. Graphische Ermittlung der Bildungsaffinität Fe^{4+}

Tabelle 2. Chemisch-thermodynamische Daten für die anodische Auflösung des Eisens bei der Bildung des Fe^{n+} -Ions

Elektrodenreaktion	Grund-Bezugsspannung, U_{H} , Volt	Bildungsaffinität, ΔF^0 , kcal
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^+ + e$	- 0,84	- 19,6
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e$	- 0,44	- 20,34
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 e$	- 0,036	- 2,534
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{4+} + 4 e$	+ 0,37	+ 34
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{5+} + 5 e$	+ 0,77	+ 88,6
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{6+} + 6 e$	+ 1,19	+ 160

der Grund-Bezugsspannung und der Zahl der positiven Ladungen des Eisens zugrunde gelegt (Abb. 4).

Für die Berechnung der Bildungsaffinitäten $\Delta F^0_{\text{Fe}^+}$ und $\Delta F^0_{\text{Fe}^{4+}}$ bevorzugt man die Auswertung der Bindungsenergie für das OH^- -Ion an

atomarem Eisen oder Eisen-Ion³. Auch in diesem Fall ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen der Bindungsenergie und der Zahl der in Reaktion tretenden OH⁻-Ionen.

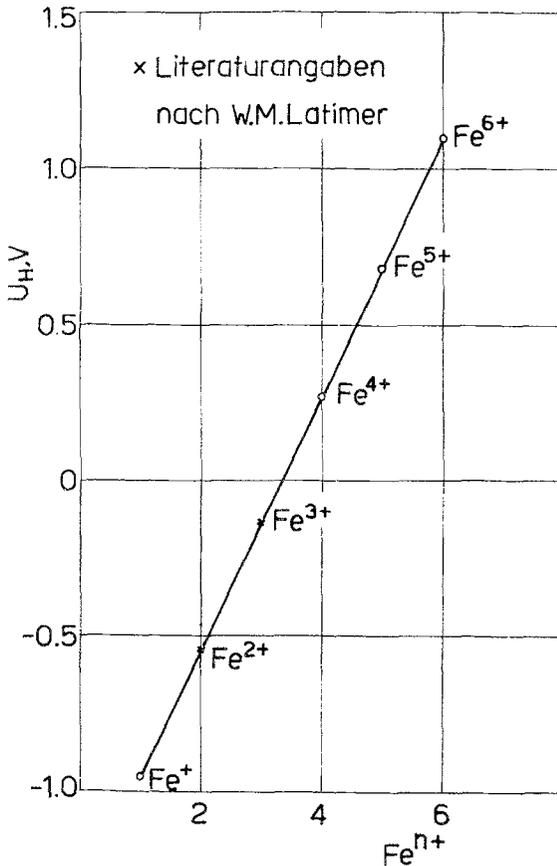


Abb. 4. Grund-Bezugsspannung der Elektrodenreaktion $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{n+} + ne$ gegen die Normalwasserstoffelektrode in Abhängigkeit von der Zahl der positiven Ladungen der Eisenionen

Tabelle 3

Wertigkeit des Eisens	Bindungsenergie von OH ⁻ -Ionon in kcal
0	+ 4
1	- 3,2
4	- 23,6

Aus der Reaktion



wird die Bildungsaffinität ΔF^0_{FeOH} mit 60 kcal geschätzt. Dadurch wird $\Delta F^0_{\text{Fe}^{2+}} \approx 19,6$ kcal. Die Reaktion des 4wertigen Eisenions mit OH^- -Ionen



ergibt dann:

$$\Delta F^0_{\text{Fe}(\text{OH})_4} = -210,8 \text{ kcal.}$$

Beim Vergleich der rechnerisch ermittelten Werte der Bildungsaffinität für $\text{Fe}(\text{OH})_4$ mit den durch graphische Extrapolation erhaltenen ergibt sich eine Differenz von etwa 3 kcal.

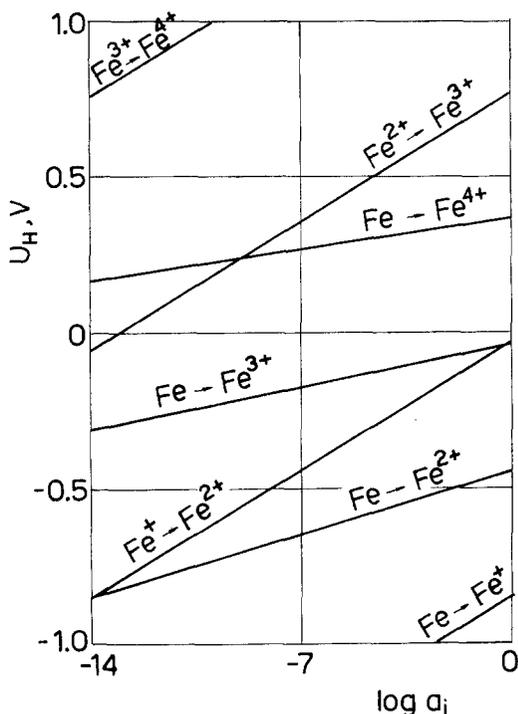


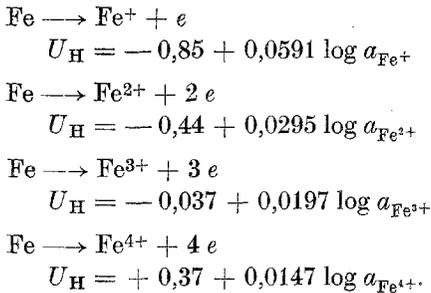
Abb. 5. U_{H}/a_i -Diagramm der Redox-Elektroden mit gelösten Eisenionen

Die bisher behandelte thermodynamische Formulierung der Hydroxokomplexe des Eisens soll durch die Werte der Grund-Bezugsspannungen und durch die Bildungsaffinitäten zum Ausdruck kommen. Aus dem graphisch veranschaulichten Vergleich (Abb. 5) derartiger chemisch-thermodynamischer Daten ergibt sich also, daß die Grund-Bezugsspannungen mit steigender Wertigkeit höhere Werte annehmen können.

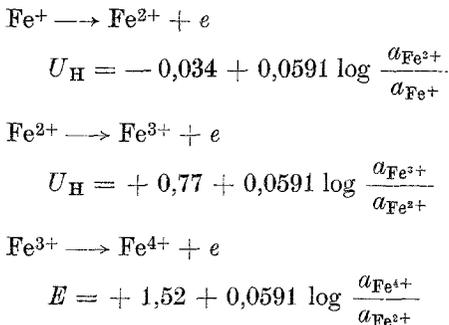
3. Übergang von Eisenionen zwischen Eisen und Lösung

Die Abhängigkeit der Gleichgewichts- U_{H} -Werte dieser Elektrodenreaktionen von der Aktivität a der Eisenionen i läßt sich in Abb. 5 überblicken.

In dieser graphischen Darstellung sind folgende stofflich möglichen Elektrodenreaktionen eingetragen:

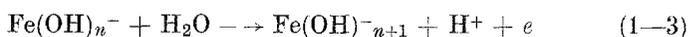
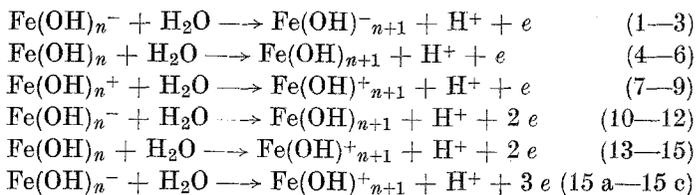


Redox-Elektroden mit gelösten Eisenionen sind durch folgende Elektrodenreaktionen in Abb. 5 dargestellt.

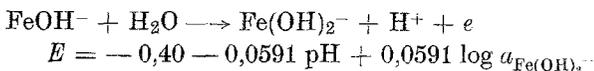


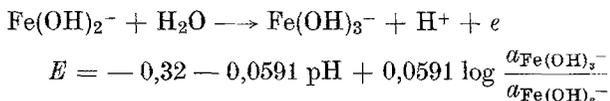
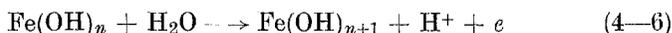
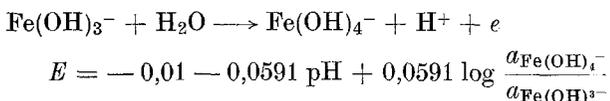
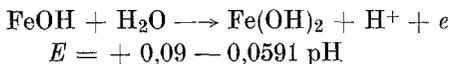
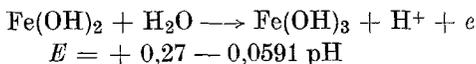
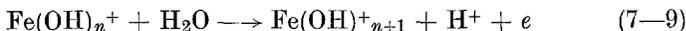
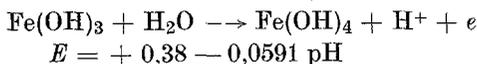
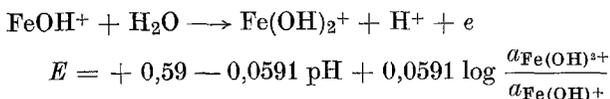
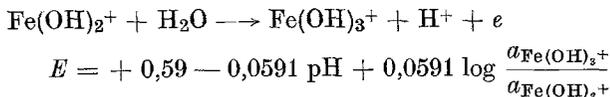
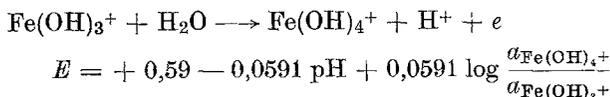
4. Redox-Elektroden mit gelösten Eisen-Hydroxokomplexen

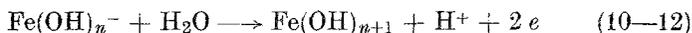
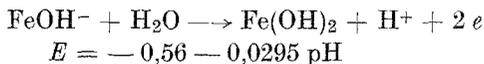
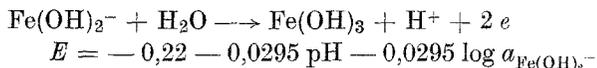
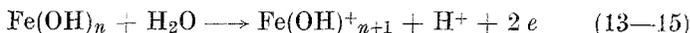
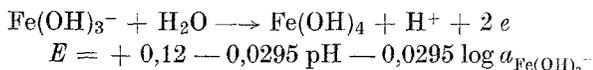
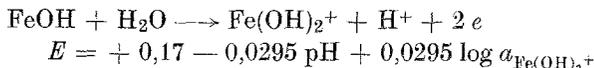
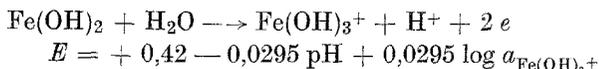
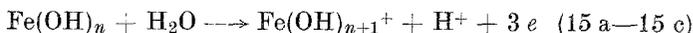
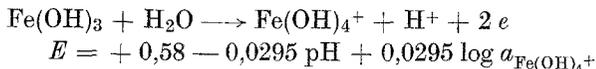
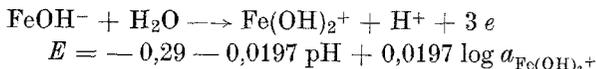
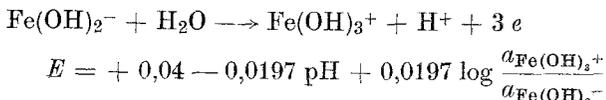
Die wichtigsten Redox-Elektroden am System Fe/wäßrige Lösung (Nr. 1—15) lassen sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

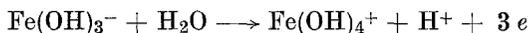


Elektrodenreaktion 1



Elektrodenreaktion 2*Elektrodenreaktion 3**Elektrodenreaktion 4**Elektrodenreaktion 5**Elektrodenreaktion 6**Elektrodenreaktion 7**Elektrodenreaktion 8**Elektrodenreaktion 9*

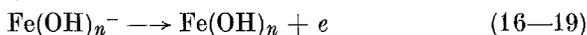
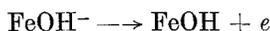
*Elektrodenreaktion 10**Elektrodenreaktion 11**Elektrodenreaktion 12**Elektrodenreaktion 13**Elektrodenreaktion 14**Elektrodenreaktion 15**Elektrodenreaktion 15 a**Elektrodenreaktion 15 b*

Elektrodenreaktion 15 c

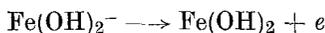
$$E = + 0,35 - 0,0197 \text{ pH} + 0,0197 \log \frac{a_{\text{Fe(OH)}_4^+}}{a_{\text{Fe(OH)}_3^-}}$$

Tabelle 4. Die pH-Werte für die Gleichgewichtsspannung $E_{\text{H},n} = 0$ der Fe-Elektrodenreaktionen ($\alpha = 10^{-2m}$)

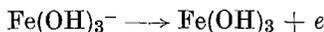
Umwandlung	pH
$\text{FeOH} \longrightarrow \text{Fe(OH)}_2$	0,8
$\longrightarrow \text{Fe(OH)}_2^+$	3,0
$\text{Fe(OH)}_2 \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3$	4,6
$\longrightarrow \text{Fe(OH)}_3^+$	12,1
$\text{Fe(OH)}_3 \longrightarrow \text{Fe(OH)}_4$	6,0
$\longrightarrow \text{Fe(OH)}_4^+$	> 15,0
$\text{FeOH}^+ \longrightarrow \text{Fe(OH)}_2^+$	8,5
$\text{Fe(OH)}_2^+ \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3^+$	8,0
$\text{Fe(OH)}_3^+ \longrightarrow \text{Fe(OH)}_4^+$	8,0

*Elektrodenreaktion 16*

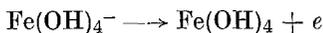
$$E = - 1,21$$

Elektrodenreaktion 17

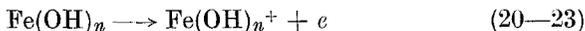
$$E = - 0,72 - 0,0591 \log a_{\text{Fe(OH)}_2^-}$$

Elektrodenreaktion 18

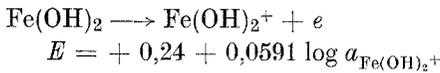
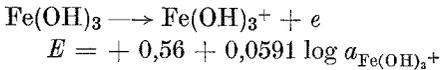
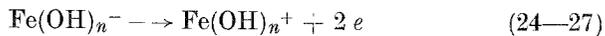
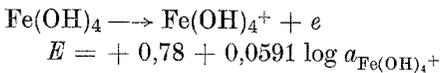
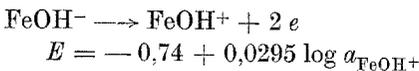
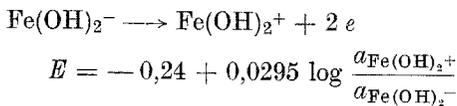
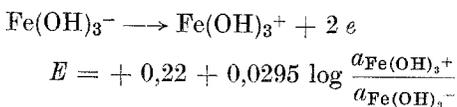
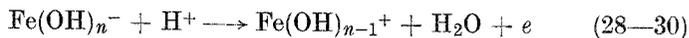
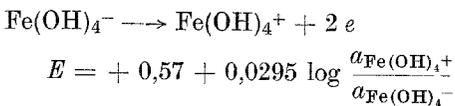
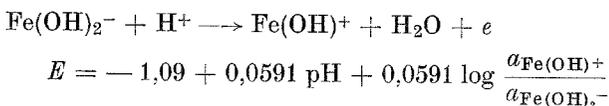
$$E = - 0,13 - 0,0591 \log a_{\text{Fe(OH)}_3^-}$$

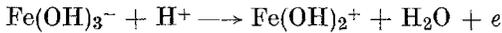
Elektrodenreaktion 19

$$E = + 0,26 - 0,0591 \log a_{\text{Fe(OH)}_4^-}$$

*Elektrodenreaktion 20*

$$E = - 0,28 + 0,0591 \log a_{\text{FeOH}^+}$$

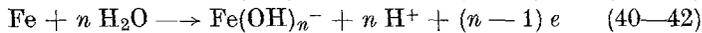
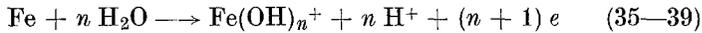
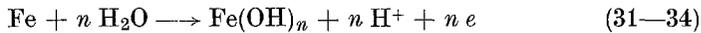
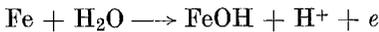
Elektrodenreaktion 21*Elektrodenreaktion 22**Elektrodenreaktion 23**Elektrodenreaktion 24**Elektrodenreaktion 25**Elektrodenreaktion 26**Elektrodenreaktion 27**Elektrodenreaktion 28*

Elektrodenreaktion 29

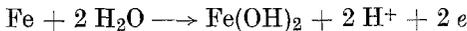
$$E = -0,16 + 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe(OH)}_2^+}}{a_{\text{Fe(OH)}_3^-}}$$

Elektrodenreaktion 30

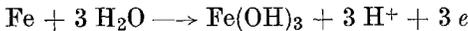
$$E = +0,44 + 0,0591 \text{ pH} + 0,0591 \log \frac{a_{\text{Fe(OH)}_3^+}}{a_{\text{Fe(OH)}_4^-}}$$

*Elektrodenreaktion 31*

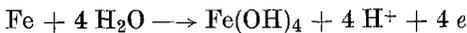
$$E = -0,19 - 0,0591 \text{ pH}$$

Elektrodenreaktion 32

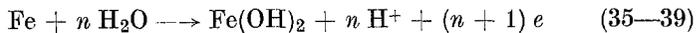
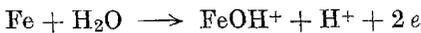
$$E = -0,05 - 0,0591 \text{ pH}$$

Elektrodenreaktion 33

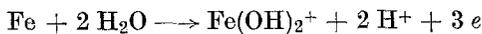
$$E = +0,06 - 0,0591 \text{ pH}$$

Elektrodenreaktion 34

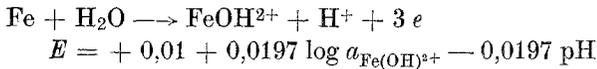
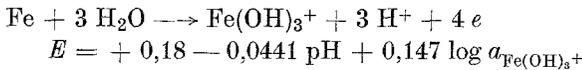
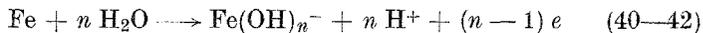
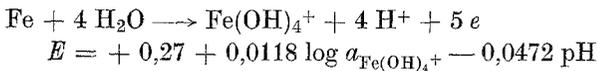
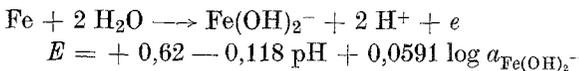
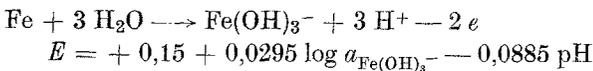
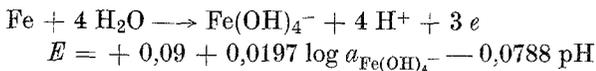
$$E = +0,138 - 0,0591 \text{ pH}$$

*Elektrodenreaktion 35*

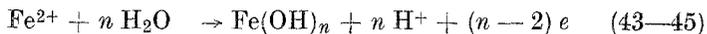
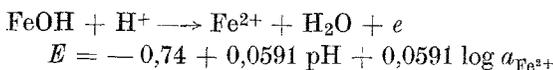
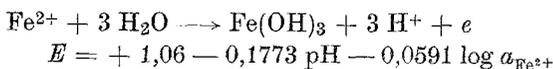
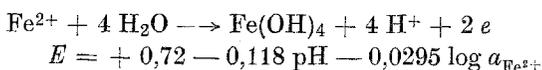
$$E = -0,224 + 0,0295 \log a_{\text{FeOH}^+} - 0,0295 \text{ pH}$$

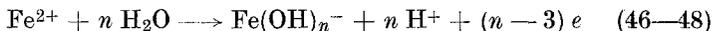
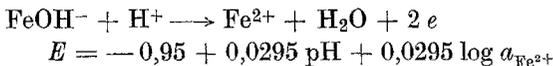
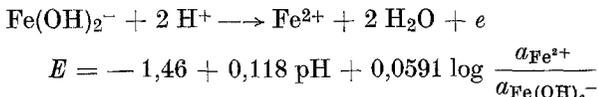
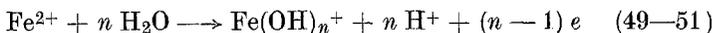
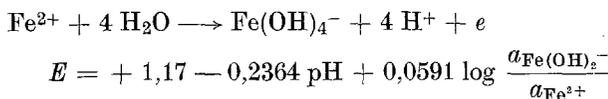
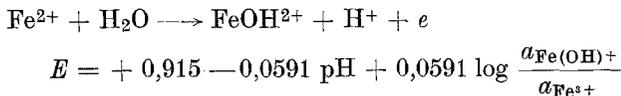
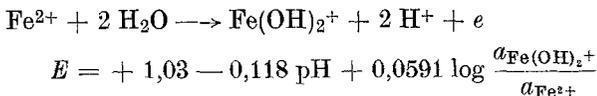
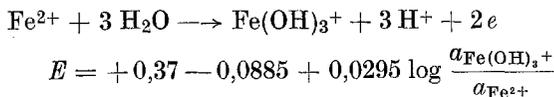
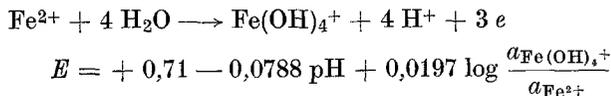
Elektrodenreaktion 36

$$E = +0,05 + 0,0197 \log a_{\text{Fe(OH)}_2^+} - 0,0394 \text{ pH}$$

Elektrodenreaktion 37*Elektrodenreaktion 38**Elektrodenreaktion 39**Elektrodenreaktion 40**Elektrodenreaktion 41**Elektrodenreaktion 42*

Die Bildung der Eisenhydroxokomplexe und Eisenhydroxyde in wäßriger Lösung mit dem 2wertigen Eisenion läßt sich durch die allgemeine Schreibweise formulieren:

*Elektrodenreaktion 43**Elektrodenreaktion 44**Elektrodenreaktion 45*

*Elektrodenreaktion 46**Elektrodenreaktion 47**Elektrodenreaktion 48**Elektrodenreaktion 49**Elektrodenreaktion 49 a**Elektrodenreaktion 50**Elektrodenreaktion 51*

Aus dem graphisch veranschaulichten Vergleich (Abb. 6) lassen sich die Bildungsaffinitäten und die Grund-Bezugsspannungen der positiv und

negativ geladenen Hydroxokomplexe besser überblicken. Hierbei fungieren als Festwerte chemisch-thermodynamische Daten von $\text{Fe}(\text{OH})_n$. Der erste Reaktionsweg stellt den Übergang



dar. Die Bildungsreaktion der positiv geladenen Hydroxokomplexe läßt sich allgemein mit der Elektrodenreaktion



formulieren. Beiden Fällen ist gemeinsam, daß mit dem Zuwachs der Hydroxogruppen die Grund-Bezugsspannungen positiver werden.

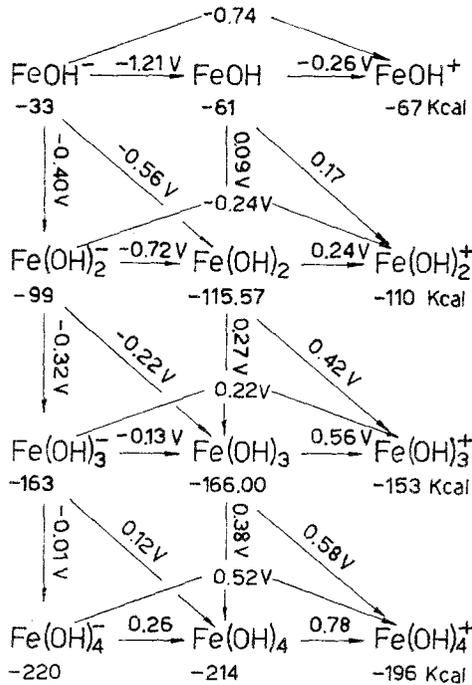


Abb. 6. Graphischer Vergleich der Bildungsaffinitäten und der Grund-Bezugsspannungen $\text{Fe}(\text{OH})_n$, $\text{Fe}(\text{OH})_n^-$ und $\text{Fe}(\text{OH})_n^+$

Die oben beschriebene Näherungsmethode gestattet auch die Schätzung der chemisch-thermodynamischen Daten der Oxykomplexe des 2- und 3wertigen Eisens. Darüber werden wir demnächst in dieser Zeitschrift berichten.