

Der Einfluß des Mediums auf die Kinetik der katalytischen Oxydation des Thalliums(I) durch Cer(IV)

Von

M. Cyfert und Maria Wrońska

Institut für Chemie, Universität Wrocław, Polen

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Juli 1976)

Effect of the Medium on the Kinetics of the Catalytic Oxidation of Thallium(I) by Cerium(IV)

The influence of NaClO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , and HClO_4 on the oxidation of Tl(I) by Ce(IV) in the presence of Mn(IV) as a catalyst was investigated. It was found that in the presence of NaClO_4 and HClO_4 the existence of CeSO_4^{2+} facilitated the reaction progress. An increase of the SO_4^{2-} concentration favours the formation of negative complexes of Ce(IV) and Ce(III) such as $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, $\text{HCe}(\text{SO}_4)_3^-$, and $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^-$ inhibiting the course of the reaction.

Unsere vorangehenden Untersuchungen betrafen die katalytische Oxydation des Thalloions durch Cr(IV) -ion in Schwefelsäure¹. Als Katalysator wurde das nach der Methode von *Krishna* und *Sinha*² gewonnene Mn(IV) verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse haben aber die Resultate von *Krishna* und *Sinha*^{2, 3} betreffs der Reaktionsordnung und der Rolle des Katalysators nicht bestätigt.

Die vorliegende Fortsetzung unserer Untersuchungen soll den Reaktionsmechanismus durch eingehende Untersuchung der Effekte von Ionen der zugesetzten Neutralsalze sowie der während der Reaktion entstehenden Ionen aufklären. Sie beschäftigt sich auch mit dem Einfluß von Schwefel- und Perchlorsäure auf den Verlauf der Thallium(I)-Oxydation mit Ce(IV) .

Experimenteller Teil

Die Stammlösungen von Tl_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaClO_4 , H_2SO_4 und HClO_4 wurden aus p. a.-Reagentien und redestill. Wasser hergestellt, die von Ce(IV) aus $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, mit Zugabe von etwas H_2SO_4 , um Hydrolyse zu verhindern. Die genaue Einstellung erfolgte durch Titration:

Ce(IV) mit Fe(II) gegen Ferroin als Indikator, H_2SO_4 in der $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung mit NaOH gegen Phenolphthalein titriert, nach vorangehender Reduktion des Ce^{4+} mit H_2O_2 und Fällung des Ce(III) als Oxalat⁴. Die

Lösung des $Ce_2(SO_4)_3$ wurde durch Reduktion des $Ce(SO_4)_2$ mit H_2O_2 erhalten, und Ce^{3+} nach *Willard* und *Young* bestimmt⁵. Die Lösungen des Tl_2SO_4 und des Katalysators sind hergestellt worden, wie in unserer vorigen Arbeit¹ beschrieben.

Tabelle 1

C_{NaClO_4} M	$C_{H_2SO_4}$ M	μ	$k, \text{mol}^{-1/2} \text{l}^{1/2}$
0,25	—	0,38	$0,265 \pm 0,001$
0,25	0,05	0,43	$0,256 \pm 0,003$
0,25	0,15	0,53	$0,235 \pm 0,004$
0,25	0,30	0,68	$0,206 \pm 0,003$
0,25	0,45	0,83	$0,174 \pm 0,004$

Tabelle 2

$C_{H_2SO_4}$ M	$C_{Na_2SO_4}$ M	μ	$k, \text{mol}^{-1/2} \text{l}^{1/2}$
0,25	—	0,38	$0,265 \pm 0,001$
0,25	0,05	0,53	0,202
0,25	0,10	0,68	0,180
0,25	0,15	0,83	0,158
0,25	0,25	1,13	0,107

Die kinetischen Messungen wurden bei $35 \pm 0,1$ °C ausgeführt, das Fortschreiten der Reaktion durch Bestimmung der $Ce(IV)$ -Konzentration verfolgt. Zu diesem Zweck wurde die Probe in gekühlte $0,01M$ - $Fe(II)$ -Lösung eingebracht und der Überschuß von Eisen mit $0,01M$ - $Ce(SO_4)_2$ gegen Ferroin zurücktitriert. Die Kühlung des Reaktionsgemisches (auf etwa 0 °C) verlangsamte nicht nur den Reaktionsablauf, sondern verhinderte auch die Oxydation der Ferroionen durch $Tl(III)$ -ion⁶. Der Einfluß des Reaktionsmediums auf die Oxydationsgeschwindigkeit des $Tl(I)$ mit $Ce(IV)$ wurde bei folgenden Konzentrationen der Reaktanten untersucht: $0,01M$ - $Ce(SO_4)_2$, $0,0025M$ - Tl_2SO_4 und $1,3 \cdot 10^{-5}M$ - $Mn(IV)$. Die Geschwindigkeitskonstante wurde nach folgender Formel berechnet:

$$k = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{1}{t} \cdot \left[\frac{1}{(1-x')^{1/2}} - 1 \right]$$

wobei x' den Umsatzgrad $x' = \frac{x}{a}$ bedeutet, wobei x die laufende Konzentration des Produkts, a die Anfangskonzentration des Substrats bedeutet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, die bei verschiedener Ionenstärke, variiert mit Hilfe von $NaClO_4$, durchgeführt wurden, zeigt Tab. 1.

In Tab. 2. ist der Einfluß des Na_2SO_4 auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Thalliums(I) dargestellt.

Die Gegenwart von Natriumsulfat im Reaktionsmedium verursacht Störungen des Reaktionsverlaufs: Die Geschwindigkeitskonstante, die aus den einzelnen Meßpunkten berechnet wurde, zeigt eine systematische Abnahme während des Reaktionsverlaufs. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der im Natriumsulfatmedium verlaufenden Reaktion wurden graphisch bestimmt (Abb. 1).

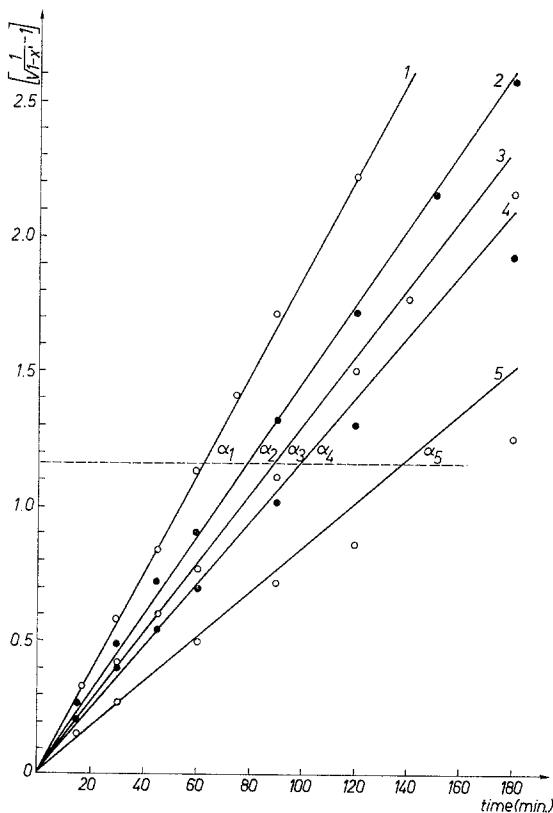


Abb. 1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Konzentrationen von Na_2SO_4 ; $k = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \text{tg } \alpha$. 1. Ohne Salzzusatz; 2. 0,05 mol/l Na_2SO_4 ; 3. 0,1 mol/l Na_2SO_4 ; 4. 0,15 mol/l Na_2SO_4 ; 5. 0,25 mol/l Na_2SO_4

Bei Fehlen des Na_2SO_4 oder geringen Konzentrationen ergibt die Abhängigkeit $\left[\frac{1}{(1-x')^{1/2}} - 1 \right]$ von der Zeit eine Gerade (Kurve 1, 2). Bei höheren Konzentrationen des Na_2SO_4 (0,1—0,25M) tritt eine stufenweise Abweichung von der geraden Linie (Kurven 3, 4, 5) auf,

was auf eine gewisse Änderung der Reaktionsordnung hinweist. Dagegen verursacht die Konzentrationserhöhung des Katalysators oder die Konzentrationsverringeringung des Thallium(I) und des Cer(IV) in Gegenwart von 0,25M-Na₂SO₄, also der höchsten verwendeten Kon-

Tabelle 3

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ M	$C_{\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3}$ M	μ	$k, \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \text{l}^{\frac{1}{2}}$
0,25	—	0,38	$0,265 \pm 0,001$
0,25	0,005	0,45	0,111
0,25	0,010	0,53	0,075
0,25	0,020	0,68	0,048
0,25	0,030	0,83	0,035

zentration des Na₂SO₄, keine Veränderung der Reaktionsordnung. Die Zugabe von Cerosulfat, also des Reaktionsproduktes, bewirkt Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Tab. 3 stellt die gewonnenen kinetischen Daten dar.

Auch in diesem Fall wurden die Werte der Geschwindigkeitskonstanten graphisch bestimmt (Abb. 2), da sich der Wert k der einzelnen Versuche, aus den Meßpunkten errechnet, mit der Zunahme des Umsatzgrades verringerte. Aus Abb. 2 geht hervor, daß mit Zunahme

Tabelle 4

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ M	C_{HClO_4} M	μ	$k, \text{mol}^{-\frac{1}{2}} \text{l}^{\frac{1}{2}}$
0,25	0,25	0,88	$0,201 \pm 0,004$
0,25	0,50	0,88	$0,262 \pm 0,002$
0,07	0,43	0,88	$0,317 \pm 0,003$

der Konzentration des Ce₂(SO₄)₃ im Reaktionsgemisch die Abweichungen der experimentellen Punkte von der geraden Linie immer größer werden. Ähnliche Veränderungen wurden beim Zusatz von Schwefelsäure in das Reaktionsmedium erhalten. Die Erhöhung der H₂SO₄-Konzentration von 0,25 auf 0,75M führt zur Abnahme der Geschwindigkeitskonstante von 0,265 auf 0,166 mol^{-½} · l^½ · min⁻¹.

Ein anderer Effekt wurde durch die Einführung von HClO₄ in das Reaktionsmedium erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Zunahme der HClO₄-Konzentration an, und die Geschwindigkeitskonstante, aus den einzelnen Meßpunkten errechnet, zeigte keine fallende Tendenz bei Erhöhung des Umsatzgrades (Tab. 4).

Beachtenswert ist, daß die Geschwindigkeitskonstante nicht mit zunehmender Acidität des Reaktionsgemisches steigt, sondern desto höher ist, je größer das Konzentrationsverhältnis $\text{HClO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ ist.

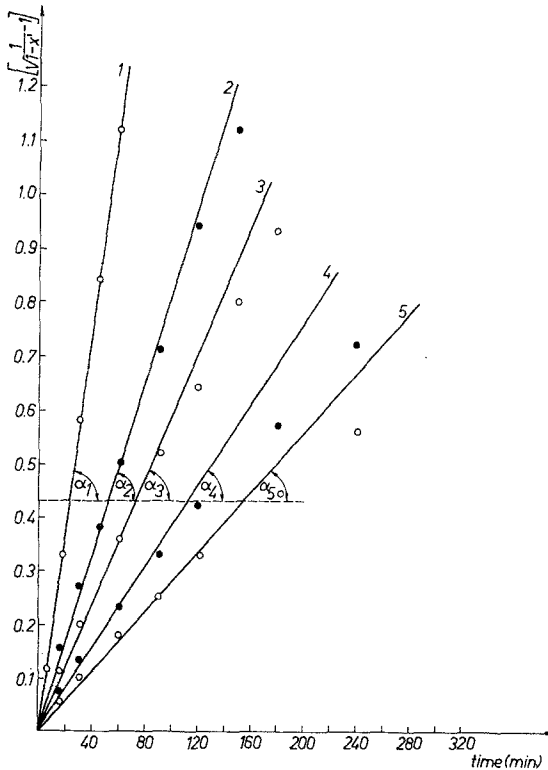


Abb. 2. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Konzentrationen von $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; $k = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \text{tg } \alpha$. 1. Ohne Salzzusatz; 2. 0,005 mol/l $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; 3. 0,01 mol/l $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; 4. 0,02 mol/l $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$; 5. 0,03 mol/l $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$

Diskussion

Unsere vorigen Untersuchungen der Oxydation des Thallium(I) mit Cer(IV) in Gegenwart von Mn(IV) als Katalysator ergaben, daß die vollständige Reaktionsordnung gleich $3/2$ ist, und die Ordnungen, bezogen Ce(IV) und Tl(I) entsprechend 1 bzw. $1/2$ betragen. Die Reaktionsordnung betreffs des Katalysators betrug 1, und der Wert der

aktuellen katalytischen Geschwindigkeitskonstante, aus der Abhängigkeit $k = \frac{k_{\text{exp}}}{[\text{Mn(IV)}]}$ berechnet, betrug $12,4 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-3/2} \cdot \text{l}^{3/2} \cdot \text{min}^{-1}$.

Es wurde auch festgestellt, daß ohne Katalysator keine Reaktion stattfindet, was zwar die Beobachtungen von *Krishna*² und *Shaffer*⁷ bestätigt, aber mit den Ergebnissen von *Schenk* und *Bazelle*⁸ nicht übereinstimmt.

Der in unserer vorangehenden Arbeit angenommene Reaktionsmechanismus war, wie nachstehend angeführt:

1. $\text{Tl(I)} + \text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Tl(II)} + \text{Mn(III)}$ langsame Initiierung.
2. $\text{Mn(III)} + \text{Ce(IV)} \rightleftharpoons \text{Mn(IV)} + \text{Ce(III)}$, schnell.
3. $2 \text{Tl(II)} \rightarrow \text{Tl(I)} + \text{Tl(III)}$, schnell.
4. $\text{Tl(III)} + \text{Mn(III)} \rightleftharpoons \text{Tl(II)} + \text{Mn(IV)}$, schnell.
5. $\text{Tl(II)} + \text{Ce(IV)} \rightarrow \text{Tl(III)} + \text{Ce(III)}$, schnell.

Die vorliegenden Untersuchungen, die bei denselben Substratkonzentrationen angewandt wurden, sollten den Einfluß von NaClO_4 , Na_2SO_4 , des Reaktionsproduktes, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, und von H_2SO_4 und HClO_4 auf die Kinetik der katalytischen Oxydation des Tl(I) mit Ce(IV) aufklären.

Festgestellt wurde, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Konzentration der zugegebenen Salze und von Schwefelsäure abnimmt. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, von den einzelnen Meßpunkten gezählt, weisen während der Reaktion nur im Falle von NaClO_4 und HClO_4 keine Änderungen auf.

Das „Driften“ der Geschwindigkeitskonstante mit der Zeit in Gegenwart von Na_2SO_4 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ und H_2SO_4 kann durch die verschiedenen Sulfatkomplexe, sowohl des Ce(IV) , wie auch des Ce(III) , die sich im Reaktionsgemisch bilden, verursacht sein.

Auf das Vorhandensein von Anionkomplexen des Ce(III) in der Schwefelsäurelösung weisen die Untersuchungen von *Yakubson* und *Kostromina*⁹ hin. Sie haben festgestellt, daß Ce(III) in einem H_2SO_4 enthaltenden Medium in Form von CeSO_4^+ und $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^-$ auftreten kann, wobei die Konzentration der zweiten Form mit Zunahme der Säurekonzentration ansteigt. Auch *Waters* et al.¹⁰ beobachteten den Abfall der Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart von Na_2SO_4 und H_2SO_4 , indem sie die Hydroxylaminoxidation mit Cer-sulfat untersuchten. Die Einführung von Na_2SO_4 in das Reaktionsmedium führt zur Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration; die in Tab. 5 dargestellten pH-Werte weisen darauf hin.

Die Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration ist mit der Zunahme der HSO_4^- -Ionenkonzentration verbunden, da die HSO_4^- -

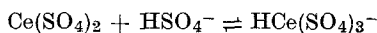
Ionen den Reaktionsverlauf durch die Bildung von Gleichgewichten mit Ceri- und Cero-ionen stören können.

Untersuchungen von *Hardwick* und *Robertson*¹¹ erwiesen, daß im Bereich der H₂SO₄-Konzentrationen von 0,01M bis 1M die Ce(IV)-Komplexe mit einer, zwei oder drei Sulfatgruppen im Gleichgewicht bestehen können.

Tabelle 5. *pH-Messungen der Lösungen von 0,01 mol/l Ce(SO₄)₂, 0,0025 mol/l Tl₂SO₄ in 0,25M-H₂SO₄ bei verschiedenen Konzentrationen von Na₂SO₄*

$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ M	pH	C_{H^+} M
—	0,65	0,225
0,2	0,80	0,159
0,4	0,90	0,126
0,58	1,00	0,100

*Bugajenko*¹² berichtet, daß in diesem Bereich auch der Komplex HCe(SO₄)₃ nach dem Gleichgewicht



entstehen kann.

Die Möglichkeit der Entstehung von Komplexen mit verschiedenen Ladungen ändert zweifellos den Reaktionsverlauf, was sich im systematischen Abfall der Gleichgewichtskonstante äußert. Es dürfte sehr wahrscheinlich sein, daß der Oxydationsprozeß am schnellsten stattfindet, wenn das Ce(IV) in der Reaktionslösung als Ce(SO₄)₂²⁺ vorhanden ist. Dieses bestätigen die Versuche, die bei derselben Ionenstärke im Gemisch von Schwefel- und Perchlorsäure durchgeführt wurden (Tab. 4). Es erwies sich, daß selbst die zum Teil durch Perchlorsäure ersetzte Schwefelsäure die Geschwindigkeitszunahme bewirkt, und daß auch das „Driften“ der aus den einzelnen Meßpunkten errechneten Geschwindigkeitskonstante verschwindet.

Die Geschwindigkeitskonstante ist umso höher, je größer das Verhältnis der Perchlor- zur Schwefelsäurekonzentration ist. Aus Literaturangaben geht hervor, daß das Ce(IV) im Perchlorsäuremedium vielmehr in Kationenform¹³ vorkommt, und daß diese Form aktiv am Oxydationsprozeß teilnehmen kann.

Der festgestellte negative Salzeffekt weist darauf hin, daß die über die Geschwindigkeit entscheidende Reaktion zwischen den Ionen von verschiedenen Vorzeichen verläuft.

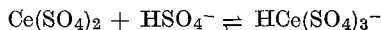
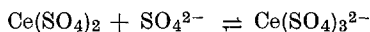
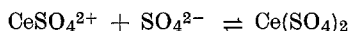
Unsere vorangehenden Untersuchungen ergaben, daß das Thalloion, das in Kationenform vorkommt, mit dem ins Reaktionsmedium ein-

geführten Katalysator reagiert. Die Bildung eines negativen Ions kann durch Umsetzung des submikrokolloidalen MnO_2 zum $\text{Mn}(\text{SO}_4)_3^{2-}$, das die Reaktion mit dem nicht hydrolysierbaren Thalloion initiiert, aufgeklärt werden.

Als Ergebnis dieser Reaktion entsteht der aktive Komplex $\text{TlMn}(\text{SO}_4)_3^-$, der in das instabile $\text{Tl}(\text{II})$ und $\text{Mn}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ zerfällt¹. Der von uns vorangehend angenommene Reaktionsmechanismus der Oxydation des $\text{Tl}(\text{I})$ mit $\text{Ce}(\text{IV})$ stimmt mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

Die Untersuchungen des Medieeinflusses ergaben, daß das $\text{Ce}(\text{IV})$ in Kationenform auftritt.

Die Zunahme der Sulfatkonzentration im Reaktionsgemisch kann das allmähliche Verschwinden dieser Form infolge der Einstellung von folgenden Gleichgewichten veranlassen:



Der systematische Abfall der Geschwindigkeitskonstante in der Zeit kann durch das Entstehen solcher Gleichgewichte verursacht werden. Angesichts des festgestellten negativen Salzeffektes wird der Geschwindigkeitsabfall der Reaktion mit der Zunahme von Cero-ionen begreiflich.

Die Komplexierung dieser Ionen führt zum Entstehen großer Anionen, die eine entscheidende Bedeutung für die Verlangsamung der Reaktion haben^{14, 15}.

Es soll betont werden, daß der angenommene Mechanismus die zweistufige Oxydation des $\text{Tl}(\text{I})$ mit der Bildung von $\text{Tl}(\text{II})$ berücksichtigt. Das $\text{Tl}(\text{II})$ unterliegt in den darauffolgenden Reaktionen einer Disproportionierung oder Oxydation durch das $\text{Ce}(\text{IV})$.

Die von *Falcinella*, *Felgate* und *Laurence*¹⁶ bestimmten Redox-Potentiale $\text{Tl}(\text{III}) = 0,33 \text{ V}$, und $\text{Tl}(\text{II})/\text{Tl}(\text{I}) = 2,22 \text{ V}$ bestätigen vollkommen den von uns angenommenen Mechanismus.

Literatur

- ¹ M. Wrońska und M. Cyfert, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 841 (1975).
- ² B. Krishna und B. P. Sinha, Z. Phys. Chem. **212**, 149 (1959).
- ³ B. Krishna und B. P. Sinha, Z. Phys. Chem. **213**, 177 (1960).
- ⁴ M. K. Dorfman und J. W. Gryder, Inorg. Chem. **1**, 799 (1962).
- ⁵ M. Willard und P. J. Young, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1379 (1928).
- ⁶ C. E. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 959 (1952).
- ⁷ P. A. Shaffer, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2169 (1933).
- ⁸ G. H. Schenk und W. E. Bazzelle, Anal. Chem. **40**, 162 (1968).

- ⁹ *S. I. Yakubson und N. A. Kostromina*, Zh. neorg. Khim. **3**, 1688 (1958).
¹⁰ *W. A. Waters und I. R. Wilson*, J. Chem. Soc. A **1966**, 534.
¹¹ *T. J. Hardwick und E. Robertson*, Canad. J. Chem. **29**, 828 (1951).
¹² *L. T. Bugayenko und Huan-Lin*, Zh. neorg. Khim. **11**, 2479 (1963).
¹³ *A. Stefanovski*, Zh. neorg. Khim. **11**, 970 (1941).
¹⁴ *M. Wrońska und B. Banaś*, Kinet. Katal. **10**, 1010 (1969).
¹⁵ *M. Wrońska und M. Wawrzeńczyk*, Z. Phys. Chem. **250**, 129 (1972).
¹⁶ *B. Falcinella, P. D. Felgate und G. S. Lawrence*, J. Chem. Soc. Dalton **1974**, 1367.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. Maria Wrońska
Institut für Chemie
Universität Wrocław
ul. Joliot-Curie 14
PL-50 383 Wrocław
Polen*