

Der Einfluß großer Salzkonzentrationen auf die Oxydationsreaktion von $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ mit $\text{Ce}(\text{IV})$ in Schwefelsäure

Maria Cyfert, Barbara Latko und Maria Wronska*

Institut für Chemie, Universität Wrocław, Polen

(Eingegangen 17. Oktober 1978. Angenommen 19. Dezember 1978)

The Influence of High Concentration of Salts on the Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ by $\text{Ce}(\text{IV})$ in Sulphuric Acid Medium

The influence of NaClO_4 , NaCl and Na_2SO_4 on the oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ by $\text{Ce}(\text{IV})$ was investigated by means of the stopped-flow method. At the concentrations range of NaClO_4 and NaCl 0.1–1.0 *M* the rate constant values decrease from $1.03 \cdot 10^5$ to $0.56 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and from $1.08 \cdot 10^5$ to $0.81 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectively.

In varying concentrations of Na_2SO_4 solutions (0.05–0.35 *M*) the rate constant values decrease from $1.05 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to $0.45 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Taking into account the negative salt effect the mechanism of the reaction progress is proposed.

(*Keywords: Kinetics; Negative salt effect; Oxidation; Stopped-flow*)

Einleitung

Das Problem der Elektronenübertragung in Oxydations- und Reduktionsreaktionen war und ist der Untersuchungsgegenstand vieler Autoren in experimentellen sowie auch theoretischen Arbeiten. Viele Arbeiten betreffen die Oxydation der Eisen(II)-ionen mit verschiedenen Oxydationsmitteln^{1,2}.

Silverman und *Dodson*³ untersuchten die Umsetzung zwischen unkomplexierten Kationen $\text{Fe}(\text{II})$ und $\text{Fe}(\text{III})$ und bestimmten die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 2. Ordnung mit $4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C.

Eichler und *Wahl*⁴ fanden eine Reaktions-Geschwindigkeitskonstante $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} - \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ von $10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Sutin und *Gordon*⁵ studierten die Oxydationsreaktion des $\text{Fe}(\text{II})$ -

ions durch $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$, wobei unter schnellem Rühren die Durchflußtechnik angewandt wurde. Diese Autoren bestimmten die Geschwindigkeitskonstante mit $3,70 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 25°C und $0,5 \text{ mol/dm}^3$ HClO_4 und berechneten die Aktivierungsenergie und -entropie mit $0,8 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$ und $-37,2 \text{ cal/grad mol}$. Die Oxydationsreaktion des $\text{Fe}(\text{II})$ und $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ mit $\text{Ce}(\text{IV})$ in $0,5 \text{ mol/dm}^3$ H_2SO_4 und bei 25°C studierten *Dulz* und *Sutin*⁶. Die Autoren bestimmten die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion $\text{Fe}(\text{II})-\text{Ce}(\text{IV})$ bzw. $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}-\text{Ce}(\text{IV})$ mit $1,3 \cdot 10^6$ bzw. $1,42 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, sowie die Aktivierungsenergie mit $9,5$ und $6,5 \text{ kcal/mol}$ und diskutieren den Oxydationsprozeß im Hinblick auf die *Marcus*-Theorie⁷. *Dulz* und *Sutin* bemerkten ebenfalls, daß mit der Konzentrationszunahme von H_2SO_4 im Reaktionsmedium von $0,05-1,0 \text{ mol/dm}^3$ die Geschwindigkeitskonstante von $1,37 \cdot 10^5$ auf $1,61 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ansteigt. Diese Untersuchungen wurden jedoch nicht bei konstanter Ionenstärke durchgeführt, was uns veranlaßt hat, diese Reaktion hinsichtlich des Einflusses von Ioneneffekten zu studieren, da das wertvolle Hinweise auf den Mechanismus des Reaktionsablaufes geben kann.

Experimenteller Teil

Reagentien

Alle angewendeten Reagentien waren p. a. Reagentien, und das Wasser war redestilliert.

Eine $0,01 \text{ mol/dm}^3$ Ausgangslösung wurde aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ und Monohydrat—1,10-Phenanthrolin in Wasser hergestellt, wobei die Konzentration der Lösung durch Titration mit $0,01 \text{ mol/dm}^3$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ im sauren Medium bestimmt wurde.

Das Eisen(II)-sulfat wurde vorher vom Alkohol kristallisiert und mit Rhodanid geprüft, ob es Eisen(III)-ionen enthält.

Eine Ausgangslösung von $0,01 \text{ mol/dm}^3$ $\text{Ce}(\text{IV})$ wurde aus $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ unter Zusatz von H_2SO_4 hergestellt, um eine Hydrolyse zu verhindern. Die Konzentration $\text{Ce}(\text{IV})$ wurde durch Titration mit $0,01 \text{ mol/dm}^3$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ bestimmt.

Die Konzentration des H_2SO_4 in den zur Reaktion verwendeten Lösungen $\text{Ce}(\text{IV})$ betrug $0,25 \text{ mol/dm}^3$. Die Salze NaClO_4 , Na_2SO_4 und NaCl wurden bei entsprechenden Temperaturen kristallisiert und getrocknet, dann die Ausgangslösungen hergestellt.

Kinetische Messungen

Der Oxydationsprozeß wurde mit der Methode des angehaltenen Durchflusses (stopped-flow) mittels eines Apparates, der entsprechend dem *Gibson*⁸-Modell gebaut wurde und in vorherigen Arbeiten^{9,10} beschrieben ist, untersucht. Das Licht vom Monochromator durchsetzt eine Beobachtungskammer von 2 cm Länge und einem Durchmesser von $0,2 \text{ cm}$. Die Abhängigkeit der Transmission von der Zeit (bei $\lambda = 510 \text{ nm}$) wurde auf einem Oszilloskopschirm verfolgt und auf einer Aufnahmeplatte registriert.

Die in zwei Spritzen untergebrachten Reaktantenlösungen wurden bei $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, ungefähr 0,5 h vor Beginn der Reaktion, thermostatiert.

In einer Spritze war die Wasserlösung des Komplexes und in einer zweiten Ce(IV), H_2SO_4 und entsprechendes Neutral-Salz untergebracht. In dieser Weise wurde eine eventuelle Dissoziation $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ in saurer Lösung verhindert.

Die Konzentration von H_2SO_4 im Reaktionsmedium war in allen Fällen konstant und betrug $0,125 \text{ mol/dm}^3$.

Der unter diesen Bedingungen bestimmte Molarextinktions-Koeffizient $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ betrug $\epsilon = 11\,600 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Messungen wurden bei 3—5 verschiedenen (0,05, 0,1, 0,2, 0,5 und 1,0 s) Zeitbasis für jede Lösungsreihe durchgeführt. Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten weichten vom Mittelwert weniger als 5% ab.

Ergebnisse und Diskussion

Die gesamte Reaktionsordnung (gleich 2) wurde mit der *Ostwald*-Methode bestimmt, indem die Reaktion bei zwei stöchiometrischen Substratkonzentrationen untersucht wurde. Die geradlinige Abhängigkeit der reziproken Konzentration von $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ von der Zeit (Abb. 1) zeigt, daß die Reaktion bezogen auf $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ und auf Ce(IV) jeweils 1. Ordnung ist.

Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, berechnet nach einer Integration der Geschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]}{dt} = k[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}][\text{Ce(IV)}],$$

betragen $1,31 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $1,24 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ für anfängliche Substratkonzentrationen von $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ und $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Die obigen Ergebnisse sind denen von *Dulz* und *Sutin*⁶ sehr ähnlich.

Die Untersuchungen des Salzeinflusses auf die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion des $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ wurden in $0,125 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei Anfangskonzentrationen von $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe(II)}$ bzw. Ce(IV) durchgeführt. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Konzentrationen des NaClO_4 des NaCl und des Na_2SO_4 sind in Tab. 1 angegeben.

Die Ionenstärke wurde berechnet, indem für H_2SO_4 der erste Dissoziationsgrad angenommen wurde.

In allen Fällen wurde eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, bei Zunahme der Salzkonzentration beobachtet. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten verringerten sich am meisten in Na_2SO_4 und weniger bei der Anwesenheit von NaCl.

Das Abhängigkeitsdiagramm der Geschwindigkeitskonstante von der Salzkonzentration (Abb. 2) ergibt eine Gerade (abgesehen von Sulfat).

Der festgestellte negative Salzeffekt legt nahe, daß der geschwindigkeitsentscheidende Schritt eine Reaktion zwischen Ionen mit verschiedenen Ladungen¹¹⁻¹³ ist.

Aus der Literatur ist bekannt, daß Ce(IV) in H₂SO₄ in verschiedenen Formen auftreten kann.

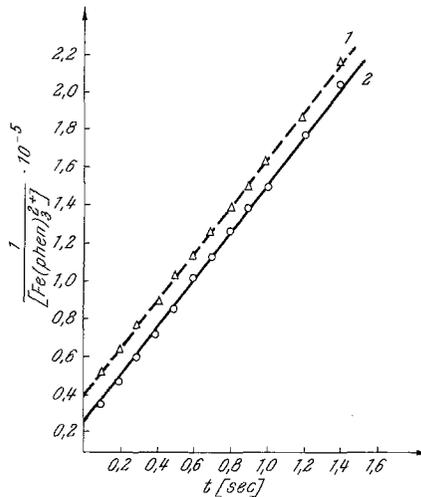
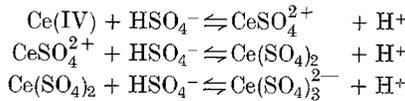
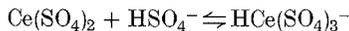


Abb. 1. Abhängigkeit 2. Ordnung $1/[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ gegen die Zeit; $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = [\text{Ce}(\text{IV})]_0$, 1. $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, 2. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³

Hardwick und Robertson¹⁴ teilten mit, daß im Bereich 0,001—1 mol/dm³ H₂SO₄ die folgenden Gleichgewichte bestehen können:



Bugayenko¹⁵ unterscheidet auf Grund der spektralphotometrischen Untersuchungen hauptsächlich zwei Formen des Ce(IV) im Bereich 0,1—2 mol/dm³ H₂SO₄, die sich im Gleichgewicht befinden:



Die Gleichgewichte der Sulfatkomplexe Ce(IV) werden sich jedoch abhängig von der Art und Konzentration des zugegebenen Salzes ändern. Das von Bugayenko¹⁵ vorgeschlagene Gleichgewicht müßte eine grundsätzliche Rolle im Sulfatmedium spielen, wobei die Menge von HCe(SO₄)₃⁻ zunehmen sollte.

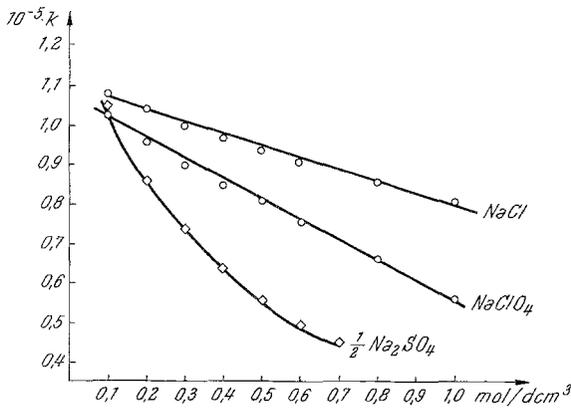


Abb. 2. Geschwindigkeitskonstanten gegen Salzkonzentrationen

Tabelle 1. c in mol/dm^3 ; k in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

$c\text{NaClO}_4$	$10^{-5} \cdot k$	μ
—	1,31	0,125
0,1	1,03	0,225
0,2	0,96	0,325
0,3	0,90	0,425
0,4	0,85	0,525
0,5	0,81	0,625
0,6	0,76	0,725
0,8	0,66	0,925
1,0	0,56	1,125
$c\text{NaCl}$	$10^{-5} \cdot k$	μ
0,1	1,08	0,225
0,2	1,04	0,325
0,3	1,00	0,425
0,4	0,97	0,525
0,5	0,94	0,625
0,6	0,91	0,725
0,8	0,86	0,925
1,0	0,81	1,125
$c\text{Na}_2\text{SO}_4$	$10^{-5} \cdot k$	μ
0,05	1,05	0,275
0,10	0,86	0,425
0,15	0,74	0,575
0,20	0,64	0,725
0,25	0,56	0,875
0,30	0,50	1,025
0,35	0,45	1,175

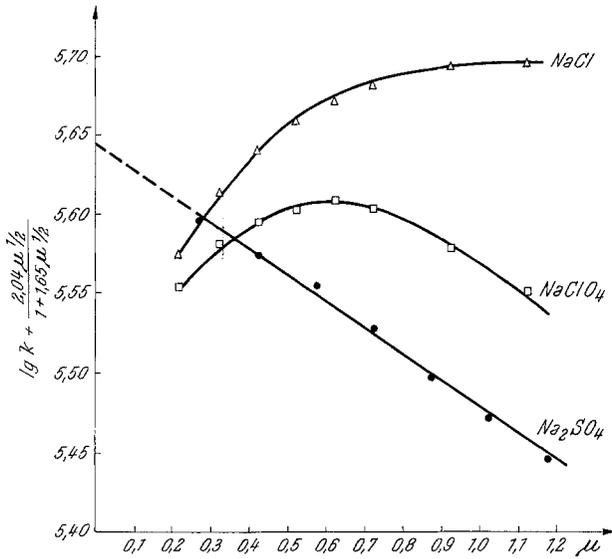


Abb. 3. Diagramm nach Gl. (2)

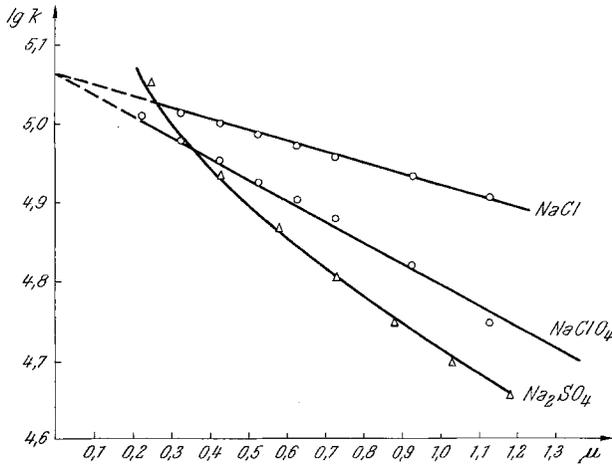


Abb. 4. Diagramm nach Gl. (3)

Das wurde auch durch pH -Messungen in einer Lösung mit einer konstanten Schwefelsäurekonzentration bei der Konzentrationszunahme des Na_2SO_4 bestätigt¹⁶. Der Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich höherer Konzentrationen wird

durch die erweiterte Gleichung von *Debye-Hückel* mit einem individuellen Parameter beschrieben:

$$\log k = \log k_o + \frac{2 z_A z_B \cdot A \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \sqrt{\mu}} + b \mu \quad (1)$$

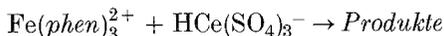
Wenn $z_A = +2$ [für $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$] und $z_B = -1$ [für $\text{HCe}(\text{SO}_4)_3^-$] angenommen wird und wenn näherungsweise ein effektiver Ionenradius von $a = 5 \text{ cm}^{-8}$ vorausgesetzt wird, kann man für Gl. (1) schreiben:

$$\log k = \log k_o - \frac{2,04 \sqrt{\mu}}{1 + 1,65 \sqrt{\mu}} + b \mu \quad (2)$$

Nur für die Reaktion, die im Na_2SO_4 -Medium abläuft, erhält man eine Gerade für die Beziehung (2); b beträgt $-0,165$.

In NaClO_4 und NaCl erhielt man keine geradlinige Abhängigkeit.

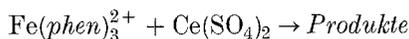
Die geradlinige Abhängigkeit (2) in Na_2SO_4 weist darauf hin, daß die geschwindigkeitsentscheidende Reaktion folgendermaßen verläuft:



Für die übrigen Salze (NaCl und NaClO_4) wurde sowohl bei der Annahme eines einnegativen Sulfatkomplexes von $\text{Ce}(\text{IV})$ als auch eines zweinegativen $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ keine gerade Linie erhalten. Wenn angenommen wird, daß $\text{Ce}(\text{IV})$ bei den gewählten Bedingungen auch als ein neutrales Molekül $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{15}$ vorkommen kann, nimmt Gleichung (1) folgende Form (3) an:

$$\log k = \log k_o + b \mu \quad (3)$$

Die Abhängigkeit $\log k$ von der Ionenstärke ist geradlinig für NaCl und NaClO_4 (Abb. 4), was nahelegt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt folgender ist:



Der negative Salzeffekt findet seinen Niederschlag in einem negativen Parameter b , der für NaCl $-0,143$ und für NaClO_4 $-0,272$ beträgt. Die Extrapolation auf Ionenstärke $\mu = 0$ gibt zwei verschiedene Werte für k_o : In Na_2SO_4 $k_o = 3,6 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, in NaClO_4 und NaCl $k_o = 1,1 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Literatur

- ¹ C. E. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 959 (1952).
- ² P. George und D. M. Irvine, J. Chem. Soc. **1954**, 587.
- ³ J. Silverman und R. W. Dodson, J. Phys. Chem. **56**, 846 (1952).
- ⁴ E. Eichler und A. C. Wahl, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4145 (1958).

- ⁵ *N. Sutin* und *B. M. Gordon*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 70 (1961).
- ⁶ *G. Dulz* und *N. Sutin*, *Inorg. Chem.* **2**, 917 (1963).
- ⁷ *R. A. Marcus*, *J. Phys. Chem.* **67**, 853 (1963).
- ⁸ *Q. H. Gibson*, *Discussion Faraday Soc.* **17**, 137 (1954).
- ⁹ *M. Wrońska*, *T. Ernst*, *M. Cyfert* und *M. Wawrzeńczyk*, *Materials Science* II/3, **91** (1976).
- ¹⁰ *B. Banaś* und *M. Wrońska*, *Polish. J. Chem.* **52**, 239 (1978).
- ¹¹ *M. Wrońska* und *B. Banaś*, *Kinet. Katal.* **10**, 1010 (1969).
- ¹² *M. Wrońska* und *M. Wawrzeńczyk*, *Z. Phys. Chem.* **250**, 128 (1972).
- ¹³ *M. Wawrzeńczyk* und *M. Wrońska*, *Wiad. Chem.* **31**, 523 (1977).
- ¹⁴ *T. J. Hardwick* und *E. Robertson*, *Canad. J. Chem.* **29**, 828 (1951).
- ¹⁵ *L. T. Bugayenko* und *Huan-Lin*, *Zh. Neorg. Khim* **8**, 2479 (1963).
- ¹⁶ *M. Cyfert* und *M. Wrońska*, *Mh. Chem.* **108**, 397 (1977).