

Verfahrenstechnisches Praktikum

22999

Kinetik der Eisen(II)-Oxidation

Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie

Treffpunkt: Gebäude 40.14, Labor 105 und 106

Inhaltsverzeichnis

- 1 Grundlagen der Eisen(II)-Oxidation
- 2 Theoretische Grundlagen der Kinetik
- 3 Kinetik der Eisen(II)-Oxidation
- 4 Versuchsbeschreibung
 - 4.1 Geräte und Chemikalien
 - 4.2 Versuchsdurchführung
 - 4.3 Auswertung und Protokollerstellung
- 5 Literatur

1 Grundlagen der Eisen(II)-Oxidation

Die Kenntnis über den Ablauf der Eisen(II)-Oxidation ist notwendig, um die Wechselwirkungsreaktionen des Eisens in natürlichen aquatischen Systemen besser verstehen zu können.

Eisen tritt als Spurenelement in den meisten natürlichen Wässern auf. Als vierthäufigstes Element der Erdkruste dominiert es in der Verbindung FeS_2 (Pyrit). Eisen kann in den Oxidationsstufen +II, +III und +VI auftreten, wobei +VI nur in Chelatkomplexen mit der Koordinationszahl 6 zu finden ist.

Eisen-(II) kann über folgende Wege ins Grundwasser gelangen:

- Reduktion von Eisen(III)-Verbindungen
- Oxidation von Eisensulfiden durch Nitrat
- Oxidation von Eisensulfiden durch in Wasser gelöstem Luft-Sauerstoff
- Auflösung von Eisen-Verbindungen durch Säureeinfluss.

Im sauerstoffarmen oder sauerstofffreien Grundwasser kann Eisenoxid durch biologische Prozesse zu zweiwertigem Eisen (Fe^{2+}) reduziert werden. Dieses Fe^{2+} hat in Wasser eine hohe Löslichkeit und kann so entsprechend gut mit dem Wasser transportiert werden. Kommt dieses Wasser mit Sauerstoff in Kontakt, z.B. an Quellen oder bei der Aufbereitung zu Trinkwasser, tritt eine rasche Oxidation des gelösten Fe^{2+} zu schwerlöslichem Fe^{3+} ein. Letzteres fällt als hydratisiertes Eisenhydroxid deutlich sichtbar aus. Es ist ein rostbrauner, gelartiger Niederschlag.

In Wasserwerken wird das gelöste Eisen-(II) durch Oxidation und gleichzeitige Filtration aus dem Rohwasser entfernt. Man spricht hier von einer Enteisenung, einer wichtigen Trinkwasseraufbereitungsstufe (wird auch in Karlsruhe durchgeführt).

Die Oxidationsreaktion verläuft umso schneller, je größer die Fe^{2+} -Konzentration, die gelöste Menge an Sauerstoff und je höher der pH-Wert ist.

In natürlichen Wässern ist die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Oxidation jedoch auch abhängig von der Ionenstärke des Wassers, dem Gehalt an organischen Substanzen und eisenoxidierenden Bakterien. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich mit steigendem Salzgehalt, wobei sich der Einfluss einzelner Anionen unterschiedlich auswirkt. Zu den Auswirkungen organischer Substanzen auf die Eisenoxidation wurden verschiedene Beobachtungen angestellt. In sauerstoffhaltigen Wässern mit hohen Anteilen an organischen Stoffen werden Eisen²⁺-Ionen in Komplexen gebunden. Diese starken Komplexverbindungen hatten in Untersuchungen sowohl inhibierende als auch beschleunigte Wirkungen auf die Eisenoxidation.

2 Theoretische Grundlagen der Kinetik

Die chemische Kinetik befasst sich mit der Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten, woraus Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus, d. h. den molekularen Verlauf einer Reaktion oder die genaue Abfolge einzelner Reaktionsschritte, gezogen werden. Chemische Reaktionen verlaufen dabei nach unterschiedlichen Ordnungen, z.B. nullter, erster, zweiter, n-ter Ordnung. In aquatischen Systemen kann die Reaktionsordnung nicht aus der Stöchiometrie der Umsetzung entnommen werden; sie muss für jede Reaktion gesondert experimentell bestimmt werden.

In Anlehnung an das Geschwindigkeitsgesetz der Mechanik wird die Reaktionsgeschwindigkeit v_R als pro Zeiteinheit erfolgender Reaktionsumsatz definiert.

Reagiert nun ein Stoff A (Edukt) nach folgender Reaktionsgleichung zu einem Stoff B (Produkt) $A \rightarrow B$, ergibt sich daraus folgende Differentialgleichung:

$$v_R = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad \text{Gleichung 1}$$

Als Maß für den Reaktionsumsatz können die umgesetzte molare Stoffmenge oder, wenn die Reaktion bei konstantem Volumen abläuft, die Änderung der Stoffmengenkonzentration dienen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit fortschreitender Reaktionszeit exponentiell ab. Auch die Geschwindigkeit des Konzentrationsverlusts (Stoffmengenkonzentration c [mol/L] bzw. Massenkonzentration β [mg/L]) verringert sich ebenfalls mit der Zeit.

Abbildung 1 zeigt zwei mögliche Verläufe der Reaktion $A \rightarrow B$. Bei beiden Verläufen nimmt die Konzentration des Stoffes [A] kontinuierlich gegenüber der Ausgangskonzentration $[A]_0$ ab. Unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit zeigen beide Kurven einen exponentiellen Verlauf.

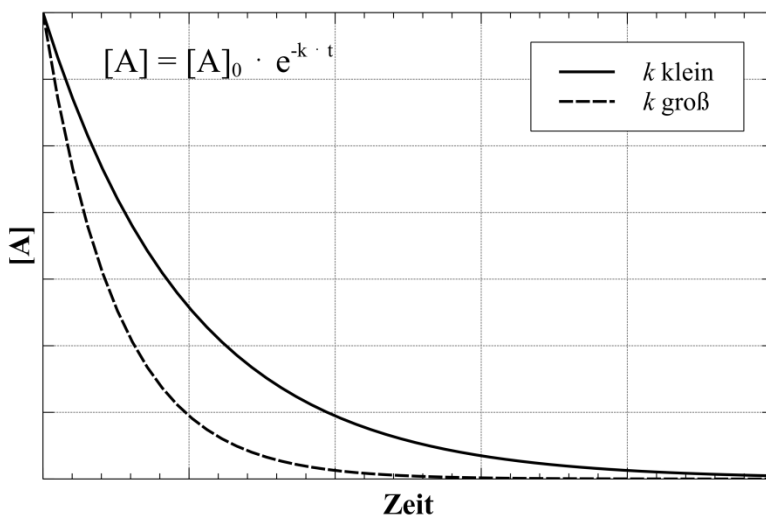


Abbildung 1: Abnahme des Eduktes [A] über die Zeit; Kurvenverlauf bei einer Reaktion 1. Ordnung

Es besteht ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Konzentration des Ausgangsstoffes und der Reaktionsgeschwindigkeit, der experimentell bestimmt werden muss. Der Proportionalitätsfaktor ist dabei die Geschwindigkeitskonstante k . Das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion erster Ordnung folgt aus Gleichung 1 und lautet:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \quad \text{Gleichung 2}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k wird aus den Messdaten des Versuchs mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes bestimmt. Sie ist von der Ausgangskonzentration unabhängig und nur bei gleichbleibender Reaktionstemperatur konstant. Durch Integration der Gleichung 2 erhält man Gleichung 3, in der $[A]_0$ der Konzentration $[A]$ zum Zeitpunkt $t = 0$ entspricht.

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k \cdot t} \quad \text{Gleichung 3}$$

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k muss das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen erster Ordnung linearisiert werden; d.h. es wird in die Form $f(x) = m \cdot x + n$ überführt. Somit kann der quantitative Zusammenhang zwischen der Konzentration von $[A]$ und Reaktionszeit t beschrieben werden. Durch Logarithmieren der Gleichung 3 erhält man somit die linearisierte Form:

$$\ln [A] = -k \cdot t + \ln [A]_0 \quad \text{Gleichung 4}$$

Der Zusammenhang der Konzentration $[A]$ und dem Reaktionsverlauf (Zeit t) hat nun die Form einer linearen Funktion mit der allgemeinen Formel:

$$f(x) = m \cdot x + n \quad \text{Gleichung 5}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k kann graphisch als Anstieg der Geraden bestimmt werden. Dazu wird der $\ln [A]$ gegen die Zeit t aufgetragen (siehe Abbildung 2). Die Einheit von k ist somit $1/\text{Zeit}$ (z.B.: $1/s$). Der Schnittpunkt mit der y-Achse entspricht dabei $\ln[A]_0$ und erlaubt die Bestimmung von $[A]_0$, wenn kein Messwert zum Zeitpunkt $t = 0$ vorliegt.

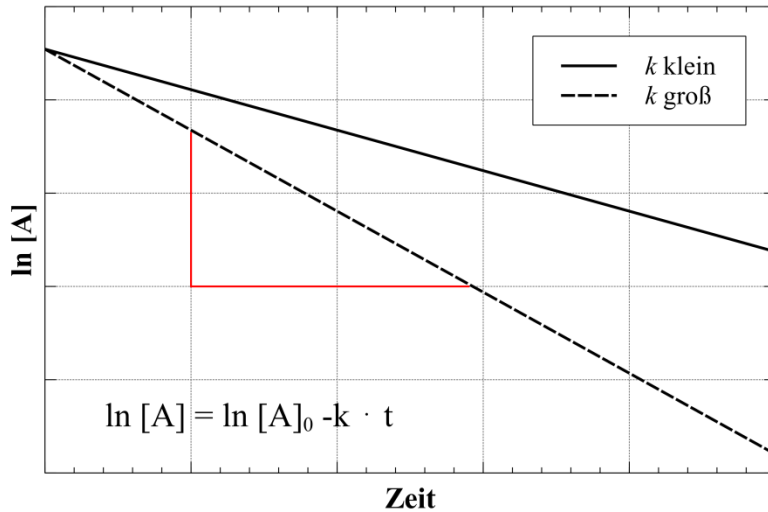


Abbildung 2: Darstellung der Reaktionen 1. Ordnung aus Abbildung 1 in linearisierter Form. Aus dem Anstiegsdreieck wird die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt.

Mit dem Wissen über k , lässt sich die Halbwertszeit $t_{1/2}$ berechnen. Sie ist eine wichtige Kenngröße in der chemischen Kinetik. Sie entspricht der Zeit die vergeht, bis nur noch 50% der Ausgangskonzentration von $[A]$ vorhanden sind. Für Reaktionen erster Ordnung ist $t_{1/2}$ unabhängig von der Startkonzentration von $[A]$. Aus Gleichung 4 ergeben sich dann folgende neue Zusammenhänge:

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0/2} \right) = k \cdot t_{1/2} \quad \text{Gleichung 6}$$

Nach dem Kürzen von $[A]_0$ ergibt sich:

$$\ln 2 = k \cdot t_{1/2} \quad \text{bzw.} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Gleichung 7}$$

Somit lassen sich bei Reaktionen erster Ordnung Aussagen über den Reaktionsverlauf $A \rightarrow B$ auch treffen, wenn die experimentellen Daten für die Bestimmung der Kinetik nicht über die vollständige Reaktionsdauer vorliegen (z.B. bei radioaktivem Zerfall mit $t_{1/2}$ von mehreren tausend Jahren).

3 Kinetik der Eisen(II)-Oxidation

Die Kinetik der Eisen-(II)-Oxidation in wässrigen Medien wird durch die Bildung und Hydrolyse von Eisen³⁺ und dem sich anschließenden Kristallisationsprozess der Hydrolyseprodukte kontrolliert. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Redoxreaktion. Eisen(II) ist der Elektronendonator und Sauerstoff entsprechend der Elektronenakzeptor. In wässriger Phase liegt Eisen als FeO(OH) vor. Dieses Oxidhydroxid wird als Rost bezeichnet und ist typisch bräunlich gefärbt.



Bei einem Überschuss an Sauerstoff wird Fe²⁺ nahezu vollständig nach folgender Reaktionsgleichung oxidiert:



In der chemischen Kinetik beschreibt die Reaktionsordnung die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Edukte (Ausgangsstoffe). Bei einer Reaktion erster Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration eines Eduktes abhängig.

Aus Gleichung 10 wird deutlich, dass bei der Eisenoxidation mehrere Edukte miteinander reagieren und der pH-Wert neben der Verfügbarkeit von Fe(II) und Sauerstoff zudem geschwindigkeitsbestimmend ist. Daraus ergibt sich für die Eisenoxidation nachfolgend gezeigtes Geschwindigkeitsgesetz, in dem die zeitliche Abnahme der Fe²⁺ Konzentration eine Funktion der Fe²⁺-Konzentration selbst, der OH-Ionen, sowie der Sauerstoffkonzentration ist. Der Partialdruck des Sauerstoffs (p_{O_2}) in wässriger Lösung kann auch als Massenkonzentration [O₂] beschrieben werden.

$$-\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot p_{\text{O}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad \text{Gleichung 11}$$

Durch eine geeignete Versuchsdurchführung können Reaktionen höherer Ordnung vereinfacht werden. Bei der Eisenoxidation ist das ebenfalls möglich. Dafür wird während des Versuchs die Temperatur und der pH-Wert konstant gehalten (Puffer) und die Fe²⁺-Ionen liegen im Überschuss vor. So kann während der Reaktion die Abnahme der Fe²⁺-Ionen vernachlässigt werden.

Infolge dieser Annahmen und Vereinfachungen, besteht nur die Abhängigkeit von der Konzentration des Edukts Sauerstoff. Die O_2 -Konzentration ist somit geschwindigkeitsbestimmend und es handelt sich um eine Reaktion „pseudo-erster Ordnung“. Die Sauerstoffkonzentration verhält sich proportional zur Fe^{2+} -Konzentration. Dadurch kann Gleichung 11 vereinfacht werden:

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = k \cdot 1/4 [O_2]$$

Gleichung 12

Gleichung 12 gilt für die stöchiometrische Umsetzung, bei der 4 mol Fe^{2+} mit einem mol Sauerstoff oxidiert werden. Im durchzuführenden Versuch wird die Kinetik der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Aufzeichnung des O_2 -Verbrauchs in mg/L untersucht.

Mit dem integrierten Geschwindigkeitsgesetz und Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten k ist dann die Zeit berechenbar, die notwendig ist, um eine beliebige Fe^{2+} -Ausgangskonzentration vollständig zu oxidieren.

4 Versuchsbeschreibung

Im Praktikumsversuch soll die Geschwindigkeitskonstante k , die Reaktionsordnung und die Halbwertszeit der Eisen-Oxidation bestimmt werden.

4.1 Geräte und Chemikalien

<i>Geräte:</i>	1x Karlsruher Flasche	<i>Chemikalien:</i>	Fe ²⁺ -Stammlösung, β (FeSO ₄) = 10 g/L
	2x Becherglas 800 mL		Leitungswasser mit 5 mmol/L NaHCO ₃
	Mikroliterpipetten, 1-5 mL und 0,1-1 mL		HCl, $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/L}$
	2x Magnetprüher, Magnetprührstabchen		
	pH/O ₂ - Messgerät		

4.2 Durchführung:

Die Kinetik der Eisen(II)-Oxidation wird bei den pH-Werten 7 und 8 untersucht. Der Versuch wird für beide pH-Werte jeweils 3x wiederholt.

Vor jedem Versuch wird das Leitungswasser auf den benötigten pH-Wert eingestellt (pH 7 bzw. pH 8). Das Leitungswasser wird in die 800 mL Bechergläser gegeben und vorsichtig mit der 0,5 molaren HCl angesäuert. Beginnen Sie mit pH 7. Während der pH-Einstellung muss das Wasser mit dem Magnetprüher gerührt werden, um so das Wasser zu belufte.

Versuchsdurchführung:

- Karlsruher Flasche auf den Magnetprüher stellen und Magnetprührstabchen dazu geben
- Karlsruher Flasche mit dem vorbereitetem Wasser bis oberhalb des Schliffes auffüllen, Rührgeschwindigkeit auf 250 - 300 rpm einstellen
- pH-Wert und O₂-Gehalt des Wassers überprüfen
- Vorbereitung der automatischen Sauerstoffmessung (Beschreibung erfolgt direkt im Praktikum)
- 5 mL der Fe²⁺-Stammlösung in die Karlsruher Flasche pipettieren und so schnell wie möglich mit der O₂-Messung beginnen

Achtung: Unter der Membran der O₂-Elektrode darf sich keine Luftblase befinden!

- Die Sauerstoffmessung erfolgt alle 5 Sekunden bis eine Konzentration < 1mg/L erreicht ist oder bis sich keine Änderung bzw. Abnahme der O₂-Konzentration mehr zeigt.

4.3 Auswertung und Protokollerstellung

1. Beschreiben Sie kurz das Ziel des Versuchs.
2. Die Auswertung der experimentell bestimmten Daten erfolgt für die pH-Werte 7 und 8 getrennt.
 - Stellen Sie die Änderung der Sauerstoffkonzentration über die Reaktionszeit graphisch dar.
 - Weisen Sie graphisch nach, dass es sich um eine Reaktion pseudo 1. Ordnung handelt und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante k . Geben Sie als Ergebnis jeweils den Mittelwert mit Standardabweichung an.
 - Ermitteln Sie die Halbwertszeit $t_{1/2}$. Erklären Sie, weshalb es nicht notwendig ist, den Versuch bis zum Erreichen von $t_{1/2}$ durchzuführen.

Nutzen Sie dazu ein Tabellenkalkulationsprogramm. Geben Sie das Protokoll in ausgedruckter Form beim Versuchsbetreuer ab.

5 Literatur

Aktins P.W.: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, Akademischer Verlag Heidelberg · Berlin, 1996, ISBN 3 86025 096 5.

Müller-Erlwein E.: Chemische Reaktionstechnik, B.G. Teubner Stuttgart · Leipzig, 1998, ISBN 3 519 03549-9.

Gujer W.: Siedlungswasserwirtschaft, Springer Verlag Berlin · Heidelberg · New York, 2007, ISBN 978 3 540 34329 5

Riedel E.: Anorganische Chemie. 3. Auflage. de Gruyter Verlag Berlin · New York, 1994, ISBN 3 11 0136902.