



Doctoral Thesis

The reductive dissolution of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by ascorbate

Author(s):

Banwart, Steven A.

Publication Date:

1989

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000568716> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 8934

**THE REDUCTIVE DISSOLUTION OF
HEMATITE (α -Fe₂O₃) BY ASCORBATE**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Steven Banwart
M.S. Civil and Environmental Engineering
born 30 July 1959
citizen of USA

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Werner Stumm, examiner
Prof. Dr. Walter Schneider, co-examiner
1989

SUMMARY

The dissolution of iron(III) oxides and hydroxides plays an important role in the cycling of nutrients and pollutants in natural waters. One possible kinetic pathway for dissolution in the absence of light is the interaction between reducing organic compounds as electron donors with the iron(III)(hydr)oxide surface producing soluble iron(II). Laboratory experiments using hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) as a model oxide surface and ascorbate as a reductant were carried out under controlled conditions in order to study the chemical processes taking place on the iron(III) oxide surface. The kinetic effects of protons and oxalate, a chelate ligand, on the the rate of reductive dissolution were assessed.

The reductive dissolution of hematite by ascorbate can be described by a direct reaction of ascorbate with the hematite surface through formation of a surface iron(III)-ascorbate complex, followed by electron transfer and subsequent release of iron(II) from the surface into solution. A 2:1 stoichiometry is observed between iron(II) and ascorbate which reflects the two-electron loss from ascorbate going to dehydroascorbate, its first stable oxidation product. Comparative adsorption of ascorbate on hematite and $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed that ascorbate which disappears from solution in the presence of hematite particles is present predominantly as a surface iron(III)-ascorbate complex rather than being extensively oxidized.

The rate of reductive dissolution is proportional to the surface concentration of ascorbate and a first-order rate law can be written which explicitly includes the surface concentration of the reacting species.

$$\text{RATE} = k_e \{>\text{Fe}^{\text{III}}\text{HA}\}$$

Adsorbed protons accelerate the dissolution by assisting the detachment of iron(II) from the hematite surface. The rate constant, k_e , showed a fractional order dependence on proton concentration (approximately $[\text{H}^+]^{0.6}$) which, with help of a master isotherm for proton adsorption on metal oxides, can be interpreted as a third-order

dependence on surface proton concentration.

Adsorption of oxalate, a ligand capable of forming mono-nuclear bi-dentate surface complexes, in the presence of ascorbate leads to a significant increase in the rate of reductive dissolution even though adsorption of oxalate displaces some of the ascorbate from the surface. The rate of reductive dissolution in the presence of oxalate, however, depends on the surface concentrations of both ascorbate and oxalate. Most likely oxalate acts to accelerate the rate-determining detachment of iron(II) sites from the hematite surface.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Auflösung von Eisen(III)oxiden und -hydroxiden spielt beim Kreislauf von Nährstoffen und Schmutzstoffen in natürlichen Gewässern eine wichtige Rolle. Ein möglicher Mechanismus für die Auflösung in der Abwesenheit von Licht ist die Wechselwirkung zwischen reduzierenden organischen Verbindungen als Elektronendonoren und der Eisen(III)-(hydr)oxidoberfläche, wodurch lösliches Eisen(II) entsteht. Es wurden Laborexperimente mit Hämatit (α - Fe_2O_3) als Modell-Oxid und Ascorbat als Reduktionsmittel unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt, um die chemischen Prozesse an der Eisen(III)oxidoberfläche zu studieren. Die kinetischen Einflüsse von Protonen und Oxalat, einem Chelatliganden, auf die Geschwindigkeit der reduktiven Auflösung wurden untersucht.

Die reduktive Auflösung von Hämatit durch Ascorbat kann als eine direkte Reaktion von Ascorbat mit der Hämatitoberfläche beschrieben werden, wobei das Ascorbat mit Eisen(III) an der Oberfläche einen Komplex bildet. Darauf folgt ein Elektronentransfer und das so produzierte Eisen(II) geht in Lösung. Es wird eine 2:1 Stöchiometrie zwischen Eisen(II) und Ascorbat beobachtet, was zeigt, dass Ascorbat zwei Elektronen abgibt und in Hydroascorbat, das erste stabile Oxidationsprodukt, übergeht. Ein Vergleich zwischen der Adsorption von Ascorbat an Hämatit und δ - Al_2O_3 zeigt, dass das aus der Lösung verschwundene Ascorbat an der Hämatitoberfläche vorwiegend als Eisen(III)-Ascorbat Komplex vorliegt und nicht zu einem grossen Teil oxidiert ist.

Die Geschwindigkeit der reduktiven Auflösung ist proportional zur Oberflächenkonzentration von Ascorbat und es kann ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung aufgestellt werden, welches explizit die Oberflächenkonzentration der reagierenden Spezies enthält:

$$\text{Auflösungsgeschwindigkeit} = k_e \{>\text{Fe}^{\text{III}}\text{HA}\}$$

Adsorbierte Protonen beschleunigen die Auflösung, indem sie die Loslösung des Eisen(II) von der Hämatitoberfläche beschleunigen. Die Geschwindigkeitskonstante für diese "protonenunterstützte" reduktive Auflösung, k_e , hat eine nicht-ganzzahlige Abhängigkeit von der Protonenkonzentration (ungefähr $[\text{H}]^{0.6}$), welche mit Hilfe einer Standard-Adsorptionsisothermen für Protonen an Metalloxiden als Abhängigkeit dritter Ordnung von der Protonenkonzentration an der Oberfläche interpretiert werden kann.

Die Adsorption von Oxalat, einem Liganden, der einkernige, bidentate Oberflächenkomplexe bilden kann, führt zu einer beträchtlichen Beschleunigung der reduktiven Auflösung mit Ascorbat, obwohl das adsorbierte Oxalat einen Teil des adsorbierten Askorbats verdrängt. Die Auflösungsrate ist also sogar erhöht, obwohl weniger Reduktionsmittel an der Oberfläche adsorbiert ist. Die Hypothese wird aufgestellt, dass das Oxalat die Auflösung beschleunigt, indem es die geschwindigkeitsbestimmende Loslösung des Eisen(II) von der Hämatitoberfläche beschleunigt.