

Photochemistry of iron(III)/iron(II) complexes in atmospheric liquid phases and its environmental significance

formation of hydrogen peroxide and oxidation of oxalic acid and other atmospheric pollutants

Doctoral Thesis

Author(s):

Zuo, Yuegang

Publication date:

1992

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000642236>

Rights / license:

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

Diss. ETH No. 9727

Photochemistry of Iron(III)/Iron(II) Complexes in
Atmospheric Liquid Phases and Its Environmental
Significance

— *Formation of Hydrogen Peroxide and Oxidation
of Oxalic Acid and Other Atmospheric Pollutants*

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

presented by
Yuegang Zuo
M.S. Environmental Chemistry
Born September 17, 1958
citizen of the People's Republic of China

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Jürg Hoigné, examiner
Prof. Dr. Werner Stumm, co-examiner

Zürich 1992

Abstract

The generation of hydrogen peroxide (H_2O_2) and depletion of oxalic and other carboxylic acids by photochemical/chemical cycling of Fe(III)/Fe(II) complexes in sunlight has been studied under conditions typical of acidified atmospheric water. H_2O_2 is produced through the reduction of oxygen by intermediates formed from photo-reactions of Fe(III)-oxalato complexes. The rate of H_2O_2 formation increases with sunlight intensity, and with both oxalate and Fe(III) concentration within the concentration range used. This rate is 3.7 nM s^{-1} when a solution of $1 \text{ }\mu\text{M}$ Fe(III) and $5 \text{ }\mu\text{M}$ oxalate at pH 4 is exposed to September-noon-sunlight, and oxalic acid is photolyzed with a half-life of a few minutes.

The dissolved iron is present as a photochemical catalyst. Fe(III) is reduced by photons to Fe(II). In the presence of O_2 , the Fe(II) formed is reoxidized, leading to the reformation of Fe(III) complexes. At solar noon in September, the cycling time of Fe(III)-Fe(II)-Fe(III) is on the order of minutes.

Speciation calculations based on the concentration range of Fe(III) and oxalic acid present in atmospheric water indicate that Fe(III)-oxalato complexes are often the predominant species of dissolved Fe(III). The concentrations of Fe(III)-oxalato complexes are sufficiently large to make their photolysis a dominant source of in-cloud $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ radicals and H_2O_2 , and a major sink for atmospheric oxalic acid. Irradiation of authentic fog waters has shown a good correlation between the formation of H_2O_2 and depletion of oxalic acid.

Mechanisms and kinetics for the photochemical/chemical cycling of Fe(III)/Fe(II) complexes, and for the formation of H_2O_2 and the depletion of oxalic acid are discussed in detail.

Zusammenfassung

In Wasser gelöste Eisen(III) Verbindungen katalysieren den photolytischen Abbau von Oxalsäure und anderer komplexbildender Carboxylsäuren. Es bildet sich dabei Wasserstoffperoxid. Dieser Prozess wurde in Lösungen, deren chemische Zusammensetzung mit denjenigen typischer atmosphärischer Wasser vergleichbar ist, untersucht. Das H_2O_2 entsteht dabei nach einer primären photochemischen oxidativen Bildung organischer Radikale, die ihrerseits gelösten Sauerstoff zu Superoxidionen ($\text{O}_2^{\cdot-}$), den Vorläufern von H_2O_2 , reduzieren. Die Geschwindigkeit der Bildung von H_2O_2 steigt im interessierenden Konzentrationsgebiet (Mikromol pro Liter) mit der Konzentration des gelösten Fe(III) sowie mit derjenigen des Oxalats an. Sie beträgt beispielsweise in einer Lösung, die bei pH 4 eine Konzentration von $1 \mu\text{M}$ Fe(III) und $5 \mu\text{M}$ Oxalat enthält und dem Mittagslicht im September exponiert wird, $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$; die Halbwertszeit für die Umsetzung der Oxalsäure (zu CO_2 , gemessen) liegt entsprechend bei nur einigen Minuten. Gleichzeitig wird Fe(III) zu Fe(II) reduziert, das in sauerstoffhaltigem Wasser durch Hydroperoxyradikale (HO_2^{\cdot}) bzw. durch H_2O_2 wieder zu Fe(III) aufoxidiert wird und wieder mit noch vorhandenem Oxalat komplexiert. Im Licht hohen Sonnenstandes wird ein solcher Redoxzyklus, solange genügend Oxalat vorhanden ist, innerhalb von Minuten durchlaufen.

Die Geschwindigkeit dieses photolytischen Prozesses ist hoch, denn das UV-Spektrum aller drei Fe(III)-oxalato Komplexe überlagert das solare Bestrahlungsspektrum im Wellenlängengebiet von 300 bis ca. 380 nm recht intensiv, nämlich mit molaren Absorptionkoeffizienten von $> 200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Quantenausbeute des photolytischen Redoxprozesses beträgt bei 313 nm $1,2 \pm 0,1$.

Für die in atmosphärischen Wässern zu erwartenden Konzentrationsverhältnisse von Oxalsäure zeigt die Berechnung der Speziierung der Fe(III) Verbindungen, dass in atmosphärischem Wasser gelöstes Fe(III) namentlich in Form eines der drei Fe(III)-oxalato Komplexe vorliegt. Die Konzentrationen in Nebeln und Wolkenwasser anthropogen belasteter Gebiete sind zudem genügend hoch, dass diese Prozesse einerseits eine dominierende Quelle für H_2O_2 und andererseits eine dominierende Senke für atmosphärische Oxalsäure bilden können. Diese photochemische Bildung von H_2O_2 kann die Kinetik der Bildung von saurem Regen, via Oxidation von aquatischem SO_2 zu Schwefelsäure, wesentlich beschleunigen.

Auch eine Belichtung von gesammelten hiesigen Nebelwasserproben zeigte eine gute Beziehung zwischen der Bildung von H_2O_2 und der Abnahme von Oxalsäure.