



Doctoral Thesis

## Reduktive Auflösung von Eisen(hydr)oxiden durch Ascorbat und Hydrochinone

**Author(s):**

Ruf, Adrian

**Publication Date:**

1992

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000668485> →

**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 Nr 9892

**Reduktive Auflösung von  
Eisen(hydr)oxiden  
durch Ascorbat und Hydrochinone**

ABHANDLUNG  
Zur Erlangung des Titels  
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von  
ADRIAN RUF  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 27. Mai 1963  
von Buch am Irchel ZH

angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. Werner Stumm, Referent  
Prof. Dr. Walter Schneider, Korreferent

Zürich 1992

## ZUSAMMENFASSUNG

Im anaeroben Teil eines Sees werden Eisenhydroxide reduktiv aufgelöst. Ueber dieses Thema wurden schon mehrere Arbeiten geschrieben. Aber bei den meisten Laborexperimenten wurde mit organischen Liganden keine reduktive Auflösung mehr gemessen, wenn der pH grösser als 6 war.

In dieser Arbeit wurde anhand thermodynamischer Berechnungen gezeigt, dass die Konzentration des aufgelösten zweiwertigen Eisens im Gleichgewicht stark pH abhängig ist. Wenn der pH grösser als 6 ist, wird bei kristallinen Eisen(hydr)oxiden wie Goethit oder Hämatit und einem Reduktionsmittel wie Ascorbat oder Hydrochinon die Konzentration des gelösten Eisens so klein, dass sie mit den herkömmlichen Analytikmethoden wie Spektrophotometrie oder Atomadsorption nicht mehr zu messen sind.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Eisenhydroxide mit geringerer Stabilität wie Lepidocrocit und Ferrihydrit mit Ascorbat bei pH 7 noch recht gut lösen und auch bei pH 8 noch langsam in Lösung gehen.

Weiter wurden die Geschwindigkeitskonstanten der reduktiven Auflösung der verschiedenen Eisen(hydr)oxide wie Hämatit, Goethit, Lepidocrocit und Ferrihydrit mit Ascorbat bei pH 5 miteinander verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass Eisen(hydr)oxide mit grösserer Stabilität langsamer aufgelöst werden als Eisen(hydr)oxide von geringerer Stabilität und dass die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten von den Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten in einer linearen Beziehung stehen.

Bei pH 5 wurden die Geschwindigkeitskonstanten der reduktiven Auflösung verschiedener Reduktionsmittel wie Ascorbat, Hydrochinon und Brenzkatechin mit Lepidocrocit miteinander verglichen. Es konnte wiederum gezeigt werden, dass die thermodynamisch günstigeren Reaktionen die schnelleren sind.

Es ist anzunehmen, dass diese Lineare Freie Energiebeziehung auf die gesamte reduktive Auflösung von Metall(hydr)oxiden ausgedehnt werden kann. Mangan(III)oxide zum Beispiel haben ein deutlich höheres Redoxpotential als die erwähnten Eisen(hydr)oxide. Sie lösen sich auch deutlich schneller auf. Weiter ist Sulfid ein viel stärkeres Reduktionsmittel als die untersuchten

organischen Verbindungen. Experimente haben gezeigt, dass sie selbst Hämatit bei neutralem pH sehr schnell auflösen.

## ABSTRACT

In the anoxic region of a lake iron(hydr)oxides are dissolved reductively. Many publications have been written about this subject. But in most laboratory experiments no reductive dissolution with organic ligands could be measured if the pH was above 6.

In this work it could be shown from thermodynamic calculation that the equilibrium concentration of ferrous iron is highly depending on both the pH and the stability of the iron(hydr)oxid. Experiments of this work could confirm that if the pH is higher than 6 in a dissolution experiment with a crystalline iron(hydr)oxide such as goethite or hematite and hydroquinone or ascorbate as a reducing agent, the concentration of dissolved ferrous iron is so small that it cannot be measured with a common analytical method like spectrophotometry or atomic adsorption. On the other hand, less stable iron(hydr)oxides like lepidocrocite or ferrihydrite are easily reduced by ascorbate at pH 7 and even at pH 8 dissolution could be observed.

In another series of experiments the rate constants of the reductive dissolution of different iron(hydr)oxides like goethite, hematite, lepidocrocite and ferrihydrite with ascorbate at pH 5 have been measured and compared with each other. It could be demonstrated that iron(hydr)oxides with a high stability are dissolved more slowly than less stable iron(hydr)oxides. There is a linear free energy relationship between the equilibrium and the rate constant. Different organic reductants like ascorbate, hydroquinone and catechol were compared. The rate constants of these reductants with lepidocrocite at pH 5 were measured. Also it could be shown that thermodynamically favoured reactions are faster.

It is assumed that this linear energy relationship can be applied for all reductive dissolutions of metal(hydr)oxides. Manganese(III)oxides for example have much higher redox potentials than the mentioned iron(hydr)oxides and under the same

conditions they are more rapid dissolved. Another example is sulfide, a stronger reducing agent than the examined organic reductants. Recent experiments have shown that sulfide dissolves even hematite at a neutral pH very fast.

organischen Verbindungen. Experimente haben gezeigt, dass sie selbst Hämatit bei neutralem pH sehr schnell auflösen.

## ABSTRACT

In the anoxic region of a lake iron(hydr)oxides are dissolved reductively. Many publications have been written about this subject. But in most laboratory experiments no reductive dissolution with organic ligands could be measured if the pH was above 6.

In this work it could be shown from thermodynamic calculation that the equilibrium concentration of ferrous iron is highly depending on both the pH and the stability of the iron(hydr)oxid. Experiments of this work could confirm that if the pH is higher than 6 in a dissolution experiment with a crystalline iron(hydr)oxide such as goethite or hematite and hydroquinone or ascorbate as a reducing agent, the concentration of dissolved ferrous iron is so small that it cannot be measured with a common analytical method like spectrophotometry or atomic adsorption. On the other hand, less stable iron(hydr)oxides like lepidocrocite or ferrihydrite are easily reduced by ascorbate at pH 7 and even at pH 8 dissolution could be observed.

In another series of experiments the rate constants of the reductive dissolution of different iron(hydr)oxides like goethite, hematite, lepidocrocite and ferrihydrite with ascorbate at pH 5 have been measured and compared with each other. It could be demonstrated that iron(hydr)oxides with a high stability are dissolved more slowly than less stable iron(hydr)oxides. There is a linear free energy relationship between the equilibrium and the rate constant. Different organic reductants like ascorbate, hydroquinone and catechol were compared. The rate constants of these reductants with lepidocrocite at pH 5 were measured. Also it could be shown that thermodynamically favoured reactions are faster.

It is assumed that this linear energy relationship can be applied for all reductive dissolutions of metal(hydr)oxides. Manganese(III)oxides for example have much higher redox potentials than the mentioned iron(hydr)oxides and under the same

conditions they are more rapid dissolved. Another example is sulfide, a stronger reducing agent than the examined organic reductants. Recent experiments have shown that sulfide dissolves even hematite at a neutral pH very fast.