

mit grosser Deutlichkeit, dass *beide* Methoden geeignet sind, Fortschritte zu erzielen, dass es rein wissenschaftshistorisch falsch ist, die eine als vorläufig oder weniger wichtig zu erklären als die andere. Sie sind zueinander komplementär, das heisst, sie ergänzen sich. Nicht selten findet man die Bemerkung, dass der Teil der Wissenschaft, welcher von (im erläuterten Sinne) morphologischen Prinzipien ausgeht, nur eine transitorische Rolle spiele. Doch wenn es auch möglich ist, morphologische Gesetze mit Hilfe einer kausalen Betrachtung als Folgen bestimmter Annahmen verständlich zu machen, wird das morphologische Element nie verflüchtigt. Es steckt letzten Endes in der Struktur der Welt, dem heterogenen Aufbau, der Bildung von Gleichartigem, dem Symmetrie- und Polaritätsprinzip, den sogenannten Naturkonstanten, der Tektonik unserer Welt. Man hat den Versuch, aus Beobachtungen, Wahrnehmungen und Wertungen die Wahrheit über die Beschaffenheit der Welt in Form von Ideen, nach denen sie *gebaut* ist, in Erfahrung zu bringen, etwa *Urbildforschung* im Gegensatz zu *Ursachenforschung* genannt.

Der Mineraloge ist nicht der Meinung, dass die eine die andere völlig ersetzen könne; ihm erscheinen beide Betrachtungsweisen *notwendig* zu sein, sich gegenseitig ergänzend. Er selbst bindet im allgemeinen lediglich mehr als der atektonische, reine Ursachenforscher seine Methodik an die vorgegebene Struktur, die Zustandsform- und -gemeinschaft, und entkleidet sie so eines sonst sich leicht einschleichenden Absolutismus. Auch die mehr morphologische Betrachtungsweise, wenn

wir sie so nennen dürfen, führt zu Analogien, die Wissenszweige miteinander verbinden, also zu *allgemeinen Prinzipien*, deren Kenntnis ebenso befriedigt wie die Kenntnis dynamischer Gesetze. Dass hierbei bei aller grundsätzlichen Gleichartigkeit in verschiedenen Disziplinen verschiedene Wege und Formulierungen sich aufdrängen, ist selbstverständlich. So wird im Bereich des Kleinsten, zum Beispiel in der Atom- und Kernphysik, die bei Kristallen noch weitgehend mögliche Darstellung durch die gewöhnlichen Anschauungsformen versagen müssen (so wie der Begriff Teilchen und Individualität eine Umdeutung erfährt), und bei komplizierten, der Biologie zugehörigen Individuen erhält der Begriff Ganzheit eine neue Bedeutung. Auch der Biologe wird gut tun, sich über die Erscheinungen im Kristallbereich zu orientieren, die so manche Analogien mit den Tatbeständen seiner Forschungen besitzen, denn nur dann wird die Frage nach dem, was wirklich die Besonderheit der Lebewesen bestimmt, richtig beantwortet werden können.

Summary

The author discusses the governing principles for the world of crystals, and sketches the development of the conception of crystal. The morphological investigations of mineralogists have led, by way of critical ordering and intuition, to principles and laws which make the spatial structure (Raumgitterstruktur) of crystalline material necessary. This working hypothesis was later confirmed by new experimental methods. The author points out the numerous analogies to other natural systems.

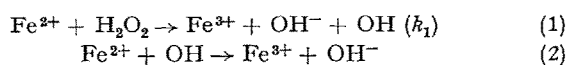
Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

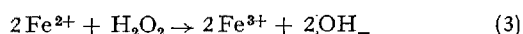
The Rate Constant of the Bimolecular Reaction between Hydrogen Peroxide and Ferrous Ion

It has been shown by HABER and WEISS¹ that the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions can, under certain conditions, be described by the following two consecutive reactions:

¹ F. HABER and J. WEISS, Proc. Roy. Soc. (London) A 147, 332 (1934).



which correspond to the simple stoichiometry:



This holds when $([\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]) \geq 10^{-1}$, as then the primarily formed OH radicals react only with the ferrous ions and the other reactions of hydrogen peroxide, e.g. those leading to the evolution of oxygen, can be neglected.

In this case, the rate of reaction, in the stationary state, is given by the simple differential equation:

$$-d(\text{Fe}^{2+})/dt = d(\text{Fe}^{3+})/dt = 2k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (4)$$

corresponding to the bimolecular reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions according to equation (1). It is thus possible to measure the rate constant k_1 directly. This constant has been the object of several investigations but up to the present no concordant results have been obtained¹.

More recently, some preliminary measurements have been reported by TAYLOR and WEISS², who followed the course of the reaction by measuring the light absorption of the ferric salt produced. This method appeared to be very satisfactory, particularly because the course of the reaction can be followed continuously. The numerical values which were given in this preliminary note² are marred by a small error in one of the initial concentrations.

We have now investigated this reaction over a relatively wide range of concentrations and of temperature, and we have also checked the stoichiometry of this reaction.

The course of the reaction was followed by spectrophotometric measurement of the ferric salt formed at $\lambda = 304 \text{ m}\mu$; the instrument used was a "Unicam" spectrophotometer ("S.P.500") which has been modified so that the silica absorption cell (which was also the actual reaction vessel) could be maintained at any desired temperature, in this case in the range from 15° to 40°C. This was achieved by circulating water, from a thermostated tank, at a relatively high rate of flow, around the cells in a specially constructed cell carriage.

Values of the Rate Constant (k_1) at different temperatures and acidity

Concentration of sulphuric acid (normality)	Temperature °C	k_1 (mean) ($1 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)
0.5	15.1	40.5 ± 2.0
0.8	18.6	48.9 ± 2.5
0.8	19.75	52.8 ± 2.5
0.05	20.6	58.8 ± 3.0
0.8	23.8	64.4 ± 3.0
0.5	25.1	63.4 ± 3.0
0.8	29.1	81.2 ± 4.0
0.8	33.7	102.8 ± 5.0
0.5	35.5	102.5 ± 5.0
0.5	40.0	125.2 ± 6.0

Some of the experimental results are listed in the Table. These have been calculated from the equation:

$$k_1 t = \frac{2.3}{(2a - b)} \log \frac{b(a - x/2)}{a(b - x)} \quad (5)$$

where $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = a$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = b$; $[\text{Fe}^{3+}]_t = x$; in those cases where $b = 2a$, the time of half change or the time between half and three quarter change was used to

determine k_1 according to the equation:

$$k_1 t = \frac{1}{2a}$$

In the present work no difficulty was experienced with regard to the stoichiometry and the ratio $\Delta(\text{Fe}^{II})/\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)$ was always found to be 2.0 within the limits of experimental error in agreement with equation (3). Water from three different stills did not affect either the values of k_1 or the stoichiometry.

From the Arrhenius plot it is found that the rate constant can be represented in the temperature range 15° to 40°C, by:

$$k_1 = 1.05 \times 10^8 \times \exp. (-8460/RT) \text{ l. mole}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (7)$$

In the range 20° to 25°C this is in closer agreement with the earlier results of BAXENDALE, EVANS and PARK¹ than with the more recent measurements of BARB *et al.*².

From equation (7) a value of $E = 8460 \text{ cal}$ follows for the energy of activation: this is rather lower than the values 10100 cal and 9400 cal given by the above named authors³, respectively, but is in good agreement with the older value of HABER and WEISS (8500 cal) although, in the latter case, there is a difference of about a factor of 2 in the non-exponential factor.

In a very recent publication⁴ some values for this rate constant at 18° and 25°C have been reported; these were determined by stopping the reaction with o-phenanthroline and colorimetric determination of the ferrous salt; while the value for 25°C is in good agreement with the value given in this work, that at 18°C is lower by about 20%.

A full account will be published in the J. Chem. Phys.

T. RIGG, W. TAYLOR, and J. WEISS

University of Durham, King's College, Newcastle upon Tyne, 1, England, December 2, 1953.

Zusammenfassung

Die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Ferroion wurde mittels einer spektrophotometrischen Methode in einem relativ weiten Konzentrationsbereich der Reaktionsteilnehmer und der Azidität gemessen. Im Temperaturintervall von 15 bis 40°C kann die Geschwindigkeitskonstante durch den Ausdruck:

$$k_1 = 1,05 \cdot 10^8 \cdot \exp. (-8460/RT) \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

in befriedigender Weise dargestellt werden. Die Aktivierungsenergie (8460 cal) ist in guter Übereinstimmung mit dem früher gefundenen Wert von HABER und WEISS; der Koeffizient der Exponentialfunktion ist etwa doppelt so gross als früher gefunden.

¹ H. J. BAXENDALE, M. G. EVANS, and G. S. PARK, Trans. Faraday Soc. **42**, 155 (1946).

² W. G. BARB, J. H. BAXENDALE, P. GEORGE, and K. R. HARGRAVE, Trans. Faraday Soc. **47**, 462 (1951).

³ H. J. BAXENDALE, M. G. EVANS, and G. S. PARK, Trans. Faraday Soc. **42**, 155 (1946). – W. G. BARB, J. H. BAXENDALE, P. GEORGE, and K. R. HARGRAVE, Trans. Faraday Soc. **47**, 462 (1951).

⁴ F. S. DANTON and H. C. SUTTON, Trans. Faraday Soc. **49**, 1011 (1953).

¹ F. HABER and J. WEISS, Proc. Roy. Soc. (London) **A 147**, 332 (1934). – H. J. BAXENDALE, M. G. EVANS, and G. S. PARK, Trans. Faraday Soc. **42**, 155 (1946). – W. G. BARB, J. H. BAXENDALE, P. GEORGE, and K. R. HARGRAVE, Trans. Faraday Soc. **47**, 462 (1951).

² W. TAYLOR and J. WEISS, J. Chem. Phys. **21**, 1419 (1953).