

# Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Eisensalze II<sup>1</sup>.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 20. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Seit Einreichung von I<sup>1</sup> ist eine Reihe weiterer Mitteilungen<sup>2</sup> über den im Titel genannten Gegenstand erschienen, die das Interesse zeigen, das der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalzen zur Zeit entgegengebracht wird, insbesondere in Hinblick auf die Rolle der Radikale, die bei dieser Umsetzung ins Spiel treten.

In I bzw. in meiner vorausgegangenen vorläufigen Mittlg.<sup>1</sup> wurde

---

<sup>1</sup> Unter I sei meine Publikation gleichen Titels verstanden, Mh. Chem. 79, 457 (1948); vorläufige Mittlg. gleichen Titels, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 79 (1948), erschienen im Heft 5/6, Mai/Juni 1948; s. Anm. 2.

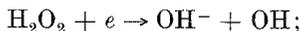
<sup>2</sup> J. Weiß, Discussions of the Faraday Society 2, 212 (1947), ersch. Okt. 1948; V. S. Andersen, Acta chem. Scand. 2, 1 (1948); J. Weiß und C. W. Humphrey, Nature (London) 163, 691 (1949); W. G. Barb, J. H. Baxendale, Philip George und K. R. Hargrave, ibid. 163, 692 (1949, Heft v. 30. April).

Die beiden letztgenannten Arbeiten nehmen von meinen eigenen Ausführungen über diesen Gegenstand (s. Anm. 1) keinerlei Notiz, obwohl nahezu ein Jahr seit dem Erscheinen meiner vorläufigen, alles Wesentliche enthaltenden Publikation (Österr. Chemiker-Ztg., l. c.) verstrichen war. Dieser Vorhalt oder — richtiger — Vorwurf trifft insbesondere Herrn Weiß, dem ich lange vor Einreichung meiner ausführlichen Arbeit (Mh. Chem., l. c.) eine Kopie meines Manuskripts eingeschickt hatte, mit dem ich mündlich wie schriftlich in wiederholter eingehender Diskussion stand, und der meine beiden Publikationen unmittelbar nach deren Erscheinen von mir zugesandt erhielt. Bei Herrn Weiß zumindest kann also von einem Übersehen der neuesten Literatur nicht die Rede sein, vielmehr liegt ein arger Verstoß gegen die selbstverständlichen Pflichten wissenschaftlicher Publikation vor.

Einer freundlichen Mitteilung des Herrn A. I. Madalia-Minnesota verdanke ich den Hinweis, daß unter Prof. Kolthoffs Leitung eine Reihe von Arbeiten über das hier in Rede stehende Problem durchgeführt wurde, die demnächst erscheinen werden; ein von Kolthoff und Madalia herrührender Überblick mit ausführlicher Literaturangabe (mir freundlichst als Manuskript zugemittelt) ist für das J. of Polymer Science bestimmt.

erstmalig durch mich darauf hingewiesen, daß die vielzitierte Arbeit von *F. Haber* und *J. Weiß*<sup>3</sup> nicht zurecht bestehen kann, da mit der dort dargelegten Theorie der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Umsetzung<sup>4</sup> die experimentell sichergestellte Kinetik<sup>5</sup> der Ferriionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds in Widerspruch steht. Daß die Bedeutung des daselbst behaupteten Mechanismus über den Spezialfall der Reaktion der Eisensalze hinausreichen würde, zeigt die folgende Überlegung.

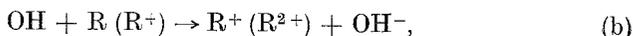
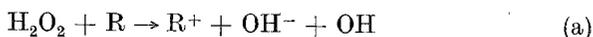
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wirkt, gerade im Sinne der wohlbekannteren und verifizierten *Haberschen* Anschauung, als Oxydans wohl kaum anders als nach dem Schema



der experimentelle Erweis eines Mechanismus, wonach, wie *Haber* und *Weiß* annehmen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selbst als OH-Akzeptor fungiert und die sich hiernach ergebende Reaktionsfolge



für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse verantwortlich ist, wäre aus dem Grunde von erheblicher Tragweite, weil diese Reaktionsfolge in ihren Komponenten substratunabhängig ist und daher erwarten läßt, daß sich diese zwei Reaktionslinien — prinzipiell ganz allgemein, wenn auch in wechselndem Ausmaße — zwischen die beiden für Oxydation durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> charakteristischen Reaktionslinien (a), (b), in formaler Darstellung:



<sup>3</sup> *F. Haber* und *J. Weiß*, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 147, 332 (1934); Naturwiss. 20, 948 (1932).

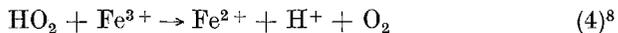
<sup>4</sup> In der Literaturübersicht I, S. 458, Anm. 6 ist die Notiz von *W. C. Bray* und *M. H. Gorin*, Communication to the Editor, J. Amer. chem. Soc. 54, 213 (1932), versehentlich nicht mit aufgenommen worden.

<sup>5</sup> In einer allerdings unter geringer Variation der Versuchsbedingungen durchgeführten Arbeit über Ferrisalzkatalyse in salpetersauren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen findet *V. S. Andersen* (s. Anm. 2) nach streng monomolarem Verlauf der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse bis zu etwa 75%igem oder selbst 80%igem Verbrauch des Wasserstoffsperoxyds bei weiterem Fortschreiten geringfügige Abweichungen von der Monomolarität. Daß hierdurch die Gleichsetzung der Geschwindigkeiten der beiden gegenläufigen Prozesse, der Ferroxydation und der Ferrireduktion, im exakten Katalysefall (in I mit dem Index *k* bezeichnet) berührt wird, kann wohl als ausgeschlossen gelten; daß andererseits sich gewisse kinetische Teilfragen noch ergeben könnten, mag sein, doch mahnt schon allein die Gegenwart von HNO<sub>3</sub> in dem von *Andersen* untersuchten System zu Vorsicht. Dem Mechanismus, den *Andersen* aus den erwähnten Abweichungen ableitet, kann keinesfalls zugestimmt werden.

gleichsam einschieben, so daß — prinzipiell — jede Oxydation durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wäßrigem System von  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Katalyse (Sauerstoffentwicklung) begleitet wäre<sup>6</sup>. Darin läge meines Erachtens die Bedeutung der seinerzeitigen *Haber-Weiß*schen Arbeit, falls diese den genannten Erweis erbracht hätte. Ich zeigte in I, was merkwürdigerweise bisher entgangen war, daß dies *nicht* der Fall ist, vielmehr für den Bestand einer derartigen, an sich natürlich möglichen „Zwischenkatalyse“ — wie man sie nennen könnte — zur Zeit keinerlei Anzeichen vorliegt<sup>7</sup>.

Was nun die in neuester Zeit erschienenen Mitteilungen über den hier behandelten Gegenstand betrifft, so hält *J. Weiß* (und Mitarbeiter), ohne sich irgendwie mit meinem Entgegenhalt auseinanderzusetzen und ohne zureichende Kritik an dem der Erfahrung widersprechenden und daher von mir abgelehnten ( $\alpha$ ), ( $\beta$ )-Mechanismus fest, wenn auch mehrfach in abgeänderter Gruppierung der diesem Mechanismus zugrunde gelegten Reaktionslinien, trägt also zu dem vorliegenden Problem nichts bei.

*Barb, Baxendale, George* und *Hargrave* hingegen finden gleich mir<sup>1</sup> und aus wesentlich gleichen Gründen, daß die *Weiß*sche Formulierung — sei es in ihrer ursprünglichen, sei es in ihrer modifizierten Gestalt — unzutreffend und mit der Erfahrung „incompatible“ ist, „because the mechanism proposed by *Weiß* retains reactions which are necessary to explain the ferrous ion reaction and which cannot be ignored in the ferric ion reaction“. Der in seinen Komponenten substratunabhängige Katalysemechanismus ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) wird verlassen und die Sauerstoffentwicklung in Übereinstimmung mit mir<sup>1</sup> ausschließlich der Reaktion



zugeschrieben, der zweiten Stufe der Bruttoreduktion von Ferri- zu Ferrosalz durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

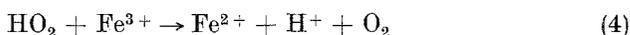
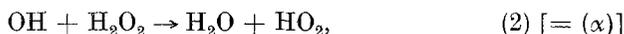
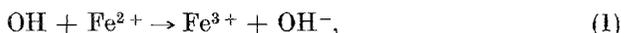
So befriedigend im Sinne der obigen Überlegung diese nun auch von anderer Seite erfolgte Abkehr vom *Weiß*schen Mechanismus auf den

<sup>6</sup> Man erkennt leicht, daß die Geschwindigkeit einer derartigen Katalyse ein Maß für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionslinien (*b*) wäre, da bei verschiedenen *R*'s, aber bei jeweils gleichen Konzentrationen dieser *R*'s und von  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Geschwindigkeiten der Sauerstoffentwicklung und der Oxydation  $\left(\frac{\Delta(\text{O}_2)}{\Delta(\text{R}+(\text{R}^{2+}))}\right)$  sich verkehrt wie diese Koeffizienten verhalten würden.

<sup>7</sup> Eine von mir inzwischen durchgeführte sorgfältige Durchsicht der Literatur in Hinblick auf Sauerstoffentwicklung bei Oxydationen durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wäßrigem System führte im Sinne obiger Ausführungen zu negativem Ergebnis.

<sup>8</sup> Ich wähle hier und im folgenden die Bezeichnungen der genannten Verfasser. (4) war von mir in der vorläufigen Mittlg. mit (4b), in der ausführlichen Publikation mit (2b) bezeichnet.

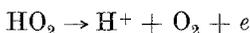
ersten Blick zu sein scheint, der erneuten Formulierung, wie sie von *Baxendale* und Mitarbeitern<sup>2</sup> für die katalytischen Vorgänge im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Eisensalz-System nunmehr gegeben wird, kann nicht zugestimmt werden. Aus der Reaktionsfolge ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) wohl ( $\beta$ ) eliminierend, aber ( $\alpha$ ) beibehaltend, sehen die Verfasser, gleich *Haber* und *Weiß*, im genannten System noch immer den Bestand einer Doppelkatalyse, einer Ferrokatalyse einerseits, einer Ferrikatalyse andererseits, und schreiben der ersteren das Reaktionsschema



zu<sup>9</sup>, der letzteren die „initial reaction

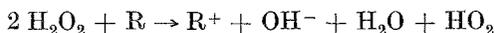


followed by reactions (0), (2), (3) and (4) in the ferrous ion scheme above“. Dies aber ist thermodynamisch unmöglich<sup>10</sup>, da im gleichen System Reaktionen nicht in entgegengesetzter Richtung laufen können, was der Fall wäre, wenn (i) und (3) gleichzeitig zu Recht beständen. Da nun (i) als praktisch gesichert gelten kann, ist (3) zu eliminieren, das heißt  $\text{HO}_2$  kann in dem in Rede stehenden System nicht oxydierend (als Elektronakzeptor), sondern lediglich reduzierend, im Sinne von (4):

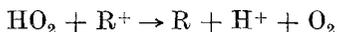


wirken.

Da nun aber im Sinne meiner obigen Ausführungen prinzipiell jede Oxydation eines R durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wäßrigem System von ( $\alpha$ ) [= (2)] begleitet wäre, so läge im Ausmaß dieser Reaktionslinie in Kombination mit (a), der ersten Oxydationsstufe der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -R-Reaktion, zunächst die Brutto-Radikal-Teilreaktion



vor; im Ausmaß der Reduktionsreaktion



würde daher als Bruttoergebnis wieder Katalyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultieren

<sup>9</sup> Es ist nicht recht zu ersehen, wie aus diesem Schema die Bruttoreaktionen zu formen sind, die zu „Ferroionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds“ zu führen hätten.

<sup>10</sup> Ähnliches wäre betreffs des gleichzeitigen Bestandes der gegenläufigen Reaktionen (5) und (5') zu sagen, den *J. Weiß* (Discussions, 1. c., S. 213) fallweise als gegeben erachtet.

und müßten mithin auch im Falle des Bestandes bloß der Teillinie ( $\alpha$ ) [= (2)] der ( $\alpha$ ), ( $\beta$ )-Folge Oxydationen durch  $H_2O_2$  im wäßrigen System — prinzipiell ganz allgemein — von (katalytischer) Sauerstoffentwicklung begleitet sein, eine Sachlage, die sich der Erfahrung kaum entzöge<sup>11</sup>.

Ist nun solcherart aus dem ferrous ion scheme (0) bis (4) der genannten Verfasser<sup>2</sup> nicht nur (3), sondern offenbar auch (2) [= ( $\alpha$ )] zu eliminieren, so daß  $HO_2$  allein der Reaktion (i) entstammt, so schrumpft ihr ferrous ion scheme im Verein mit (i) zu den vier Reaktionslinien (0), (1), (i) und (4) zusammen, die, zusammengefaßt, zu den beiden  $H_2O_2$ -Bruttoreaktionen der Oxydation  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  und der Reduktion  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ , zu *einheitlicher*  $H_2O_2$ -Katalyse durch Eisensalze führen, wie ich diese in I ausführlich diskutiert und als *Ferro-Ferriionen-Katalyse* charakterisiert habe.

Dieser Schlußfolgerung scheinen vorerst die Versuche von *Baxendale* und *Mitarbeitern*<sup>2</sup> zu widersprechen. Mir aber will scheinen, daß das von den Verfassern gefundene Defizit an verbrauchtem Ferrosalz in schwach saurer gegenüber stärker saurer Lösung auch hier<sup>1</sup> wieder nicht auf katalytische Wirksamkeit der Ferroionen, sondern auf — die Ferro  $\rightarrow$  Ferri-Oxydation begleitende — Ferri  $\rightarrow$  Ferro-Reduktion zurückzuführen ist, ein Begleitvorgang, dem, wie aus I zu ersehen ist, Zusatz von Dipyridyl, wie ein solcher von den Verfassern vorgenommen wurde, auf dem Wege von Komplexbildung der Ferroionen, sowie auch Erhöhung der Ferriionenkonzentration Vorschub leistet, der andererseits hinwiederum, wie die Verfasser gefunden haben, durch Komplexbildung der Ferriionen herabgedrückt wird, den Bestand einer Ferroionkatalyse *vortäuschend*. Ob und in welcher Weise dem im gleichen Sinne wirkenden und entscheidenden Effekt geringfügiger Inhomogenitäten des Systems, insbesondere im Zuge des Reaktionsauslösevorganges, ausgewichen wurde, wird von den Verfassern nicht mitgeteilt.<sup>12</sup>

### Zusammenfassung.

Die in meiner vorausgegangenen Arbeit<sup>1</sup> vertretene Anschauung des Bestandes einer einheitlichen Ferro-Ferriionenkatalyse in einem Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalze enthaltenden System scheint auch im Hinblick auf inzwischen erschienene, einen anderen Standpunkt vertretende Mitteilungen keiner Modifikation zu bedürfen.

<sup>11</sup> S. Anm. 7.

<sup>12</sup> Betreffs des Einflusses von  $Cu^{2+}$ -Ionen, der an dieser Stelle nicht diskutiert sei, darf nicht übersehen werden, daß Cuprosalz durch Wasserstoffsuperoxyd außerordentlich schnell oxydiert wird; s. z. B. *E. Abel*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **122**, 639 (1913); *W. Reinders* und *S. I. Vles*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 249 (1925).