

Über das System: Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion.

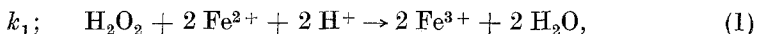
Von

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

(Eingelangt am 18. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Jan. 1950.)

Die wachsende Bedeutung, die dem im Titel genannten System in Hinblick auf Polymerisations- und sogenannte *Fenton*-Reaktionen¹ zukommt und die dauernde Beschäftigung der Literatur mit diesem System mag als Rechtfertigung gelten, nochmals² die Kinetik — wie ich sie zu überblicken glaube — der in diesem System sich abspielenden Reaktionen zu diskutieren.

Das Maß an experimenteller und literarischer Arbeit, das an das in Rede stehende System aufgewendet wird, muß offenbar auf eine gewisse Eigenart des letzteren zurückzuführen sein. Es will mir scheinen, daß diese Eigenart lediglich in dem etwa eine Million betragenden Verhältnis der numerischen Werte der beiden Konstanten gelegen ist, die das System charakterisieren: der Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion



die auf üblichem Wege ermittelbar ist, und der Geschwindigkeitskonstante k_2^* der H_2O_2 -Katalyse in Gegenwart von Ferriion; die Konzentrationsabhängigkeit dieser Katalyse steht fest³, ihre vollinhaltliche „Zerlegung“ aber in die sie bedingenden Einzelreaktionen — im Wege der kinetischen Verfolgung der letzteren — entzieht⁴ sich der experimentellen Sicherstellung.

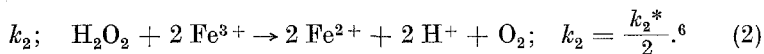
¹ Siehe z. B. die interessanten Untersuchungen von *I. M. Kolthoff* und *A. I. Medalia*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3777, 3784, 3789 (1949).

² *E. Abel*, Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Eisensalze, *Mh. Chem.* **79**, 457 (1948); **80**, 776 (1949); im folgenden mit I und II bezeichnet.

³ Über den Formalismus, die numerischen Werte der Konstanten, sowie über die Literatur siehe die in Anm. 2 zitierten Publikationen.

⁴ Oder hat sich wenigstens bisher entzogen.

Demgemäß scheint mir die Hauptfrage die zu sein, welcher „Eisenion“ als Partner enthaltenden H_2O_2 -Reaktion diese Konstante k_2^* weiterhin, d. h. abgesehen von dem zweifelfreien Anteil von (1), zuzuordnen sei. In I glaube ich gezeigt zu haben, daß es gerade der oben erwähnte Betrag des $\frac{k_1}{k_2^*}$ -Verhältnisses ist, der diese weitere, an der Katalyse teilhabende Reaktion nicht zu experimentell verifizierbarer Auswirkung gelangen läßt. Wohl scheint rein formelgemäß die Art der H^+ -Ionenabhängigkeit der mit k_2^* laufenden H_2O_2 -Zersetzung ein Mittel an die Hand zu geben, diesem das Reaktionsbild verschleiernnden Umstände auszuweichen und die fragliche Reaktion der kinetischen Verfolgbarkeit zuzuführen, doch ist solcher Absicht eine nahe Grenze gesetzt, sollen Störungen durch Hydrolyse oder eintretende Heterogenität vermieden werden⁵. Andererseits aber ist es gerade diese H^+ -Ionenabhängigkeit, die deutlich auf die Reaktion weist, der die H_2O_2 -Katalyse mit entstammt: Ist H_2O_2 in (1) *oxydierend*, so offenbart die wohlbekannt *Habersche* Theorie der H^+ -Funktion in H_2O_2 -Reaktionen die *reduzierende* Funktion von Wasserstoffsuperoxyd in der ergänzenden, mit zur Katalyse führenden H_2O_2 -„Eisenion“-Reaktion, und wohl keine andere kann diese letztere sein als die folgende:



Gegen diesen doch so naheliegenden Gedankengang erheben jüngst *A. I. Medalia* und *I. M. Kolthoff*⁷ den Einwand⁸, „that the reaction between ferrous iron and hydrogen peroxide does not proceed stoichiometrically (equation 1) when hydrogen peroxide is present in much higher concentration than ferrous iron. The induced⁹ decomposition of hydrogen peroxide, brought about by the reaction between hydrogen

⁵ Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich auf homogenes System und auf jenen Aziditätsbereich, innerhalb dessen Hydrolyse der Eisensalze nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

⁶ Man beachte — vom prinzipiellen Standpunkte — die Verschiedenheit von $[\text{Fe}^{3+}]$ in der mit $\frac{k_2^*}{2}$ und in der mit k_2 laufenden Reaktion; siehe I.

⁷ *J. Polymer Sci.* 4, 377 (1949); insbesondere S. 385/386. Im Wege der mir freundlichst zugesandten Kopie des Manuskripts erhielt ich von dieser Arbeit vor deren Erscheinen, aber nach Ausarbeitung meiner Publikation Kenntnis; siehe II, Anm. 2.

⁸ Auf Grund meiner vorläufigen Mitteilung, *Österr. Chemiker-Ztg.* 49, 79 (1948).

⁹ Der Ausdruck „induced“ scheint mir nicht angemessen zu sein; die über die Stöchiometrie hinausgehende Zersetzung von H_2O_2 ist, nach meiner Ansicht, keineswegs eine gegenüber (1) und (2) gesondert verlaufende dritte Reaktion, sondern lediglich das Ergebnis der unabwendbaren Gleichzeitigkeit dieser beiden; siehe weiter unten.

peroxide and ferrous iron, must be taken into account in any mechanism for ferric iron catalysis in which the formation of ferrous iron is assumed.“

Dieser Argumentation kann ich mich nicht anschließen. Das Gegen- einander von (1) und (2) bedingt, daß die Stöchiometrie zwischen Wasser- stoffsuperoxyd und Eisensalz *prinzipiell* unter *allen* Konzentrations- verhältnissen „gestört“ ist; daß das Ausmaß dieser Störung analytisch merklich zu werden vermag, auch wenn die vorgelegten Konzentrationen dies nicht voraussehen lassen, glaube ich in I gezeigt zu haben. Ist die Störung — gemessen an den beiderseitigen Stöchiometrien — beiderseits eine quantitative, so liegt Katalyse — *Ferro-Ferriionen-Katalyse* — vor^{10, 11}.

So bleibt denn, soweit ich sehe, nur die Frage, ob Grund und Raum vorliegt für noch eine andere Art der Katalyse in dem in Rede stehenden System.

Eine solche — „Ferroionen-Katalyse“ — ist in der Tat von *F. Haber* und *J. Weiß*¹² in Exemplifizierung der bereits erwähnten weittragenden Theorie *Habers* auf das System H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} angenommen worden, zwischengeschaltet zwischen der Lieferung des OH-Radikals in der ersten und dem OH-Verbrauch in der zweiten Stufe von (1). Ich konnte in I zeigen, daß eine solche Annahme zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt; späterhin haben *J. R. Baxendale* und Mitarbeiter¹³ deren Unhalt- barkeit gleichfalls erkannt. Bemühungen von *J. Weiß*¹⁴, unter etwas abgeänderten Voraussetzungen den Bestand solcher Katalyse aufrecht- zuerhalten, sowie radikalere Eingriffe in die Formulierung des diesbezüg- lichen Mechanismus seitens *Baxendales* und Mitarbeiter¹³ konnten nicht zum Ziele führen¹⁵, und so sollte, scheint mir, die Annahme dieser viel-

¹⁰ Dieser Auffassung zunächst kamen wohl *W. C. Bray* und *M. H. Gorin* [Communication to the Editor, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 2124 (1932)], doch darf man wohl deren Annahme, daß zu FeO^{2+} -Ion Fe^{2+} -Ion durch Wasser- stoffsuperoxyd geschwindigkeitbestimmend oxydiert werde, in Hinblick auf zwischenzeitlich gewonnene Erkenntnisse über H_2O_2 als sehr unwahr- scheinlich ansehen.

¹¹ Prinzipiell ist dieser Zustand naturgemäß erst nach unendlich langer Zeit erreicht; liegt er *praktisch* vor, so wären eventuelle Abweichungen von solcher Art eingetretener reiner Katalyse wohl lediglich zu Lasten der beiden sie bedingenden Reaktionen (1) und (2) zu buchen, sei es in Hinblick auf die tatsächlich vorliegenden Konzentrationen ihrer Partner, sei es daß — erst unter extremen Konzentrationsbedingungen merklich — die Bimolarität ihrer Kinetik gewissen Verfeinerungen bedürftig sein sollte; das *Wesen* der Kata- lyse — als Ferro-Ferriionen-Katalyse — scheint mir durch solch allfällige Nebenumstände nicht berührt werden zu können.

¹² *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A **147**, 332 (1934).

¹³ *W. G. Barb*, *J. H. Baxendale*, *Philip George* und *K. R. Hargrave*, *Nature (London)* **163**, 692 (1949).

¹⁴ In Mitarbeit mit *C. W. Humphrey*, *Nature (London)* **163**, 691 (1949).

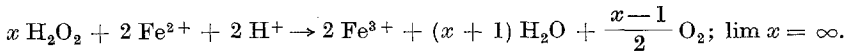
¹⁵ Siehe II, Anm. 2.

zitierten und vielerörterten Kettenreaktionskatalyse¹⁶ aus der Literatur gestrichen werden¹⁷.

Zusammenfassung.

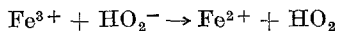
Die Kinetik der im System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion sich abspielenden Reaktionen wird in Zusammenhang mit früheren Darlegungen des Verfassers und in Entkräftung gelegentlicher Einwände diskutiert.

¹⁶ Ich möchte bei dieser Gelegenheit vorschlagen, in Gegensatz zu Folge-reaktionen nur solche Reaktionen als Kettenreaktionen zu bezeichnen, die einen Partner enthalten, dessen Formel in die betreffende stöchiometrische Formulierung mit einem stöchiometrischen Koeffizienten jeder beliebigen numerischen Größe eingesetzt werden kann, wie dies z. B. bei der oben diskutierten Reaktionsfolge, wenn diese zu Recht bestände, der Fall wäre:



Hingegen (siehe die in Anm. 7 zitierte Arbeit, S. 379) beinhalten z. B. die von *W. C. Bray* und *M. H. Gorin* (l. c.) vorgeschlagenen Ansätze, sowie der Mechanismus der Ferro-Ferriionen-Katalyse *keine* Kettenreaktion.

¹⁷ Den vielfachen, diese angebliche Katalyse betreffenden Diskussionen seitens *Medalia* und *Kolthoff* (l. c.) möchte ich mich nicht anschließen; insbesondere nicht dem einleitenden Satze der Synopsis (S. 396/397), der, scheint mir, dem gesamten Problem wenig förderlich ist; vgl. auch *I. M. Kolthoff* und *A. I. Medalia*, l. c. Auf Einzelheiten sei an dieser Stelle nicht eingegangen; bemerkt sei etwa, daß die Verfasser die *Bray-Gorinsche* Formulierung versehenlich (S. 380) unter Herausgreifung einer einseitigen Umsetzung der nach den genannten Autoren im Gleichgewicht befindlichen, also beiderseitig gleich schnellen $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeO}^{2+}$ -Reaktion diskutieren. Auch sei darauf hingewiesen, daß die durch den Pfeil angegebene Richtung der ersten Stufe von (2) [von den Verfassern mit (17) bezeichnet, S. 383]:



die — in analytischem Sinne — gleichzeitige entgegengesetzte Richtung [von den Verfassern mit (17 r) bezeichnet] notwendig ausschließt; gemäß Formel (19), S. 383, läge diese Reaktion im Gleichgewicht vor (Gleichgewichtskonstante $\frac{k_{17}}{k_{17r}}$), was ja ausgeschlossen ist.