

Bemerkungen zu der Arbeit von N. Uri: „Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd durch Mischkatalysatoren“¹.

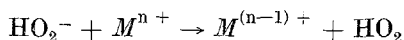
Von

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

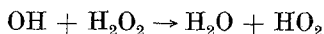
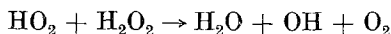
(Eingelangt am 11. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Losgelöst von allen Details — Begleitvorgängen, Induktionserscheinungen — behandelt die im Titel genannte Arbeit den nicht eben häufigen Fall von Katalyse in Gegenwart zweier Zusätze, von denen jeder einzelne (praktisch) nicht zu katalysieren vermag. Wenn ich im folgenden zu diesem Gegenstand einige kurze Bemerkungen veröffentliche, so geschieht dies in der Absicht, einen Mechanismus aufzuzeigen, der in Zusammenwirken der beiden Zusätze zu Wasserstoffsperoxyd, die in der genannten Arbeit wesentlich zur Verwendung gelangten, zu solch eigenartigen Ergebnisse führen könnte. Auch möchte ich auf einige Punkte in den theoretischen Auseinandersetzungen des Verfassers hinweisen, die mir einer Kritik bedürftig erscheinen.

1. Einer freundlichen Besprechung mit dem Verfasser entnehme ich, daß die Fertigstellung seines Manuskriptes zu einem so frühen Zeitpunkt erfolgt ist, daß die *Haber-Weißsche* Formulierung², wonach der primären Stufe



der zur Katalyse führende Doppelvorgang



folgen solle, noch ohne nähere Diskussion Aufnahme finden konnte. Seither wurde gezeigt, daß diese Annahme für die von *Uri* zitierte Ferri-

¹ „The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by mixed catalysts.“
J. phys. coll. Chemistry **53**, 1070 (1949).

² Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **147**, 332 (1934).

ionenkatalyse unzutreffend ist³, aber auch für Metallionenkatalyse im weiteren Sinne kaum richtig sein kann.

2. Unabhängig von dieser überholten Formulierung bedarf natürlich das in der Primärstufe gebildete Radikal eines Folgeschrittes, der seine Anreicherung verhindert. In der oben zitierten Arbeit scheint dies teils übersehen worden zu sein [Reaktionsfolge (5), (6), (7); S. 1086], teils wird Zuflucht genommen zu dem Ausweg, den das Radikal liefernden Primärschritt im Gleichgewicht verlaufen zu lassen. Für die Ferriionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds [Reaktionen (1), (2), (3); S. 1085] würde eine solche Annahme zu einem kinetischen Ansatz für die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 führen⁴, dem die Erfahrung widerspricht.

3. Der Mechanismus der genannten Ferriionenkatalyse dürfte offenbar auch Aufschluß geben über den Mechanismus ähnlicher Metall-Metallo-Katalysen des Wasserstoffsuperoxyds: Ausbildung eines stationären Zustandes, in welchem Reduktion der Metallstufe und Oxydation der Metallostufe mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen⁵.

4. In weiterem Umfange ist, wie einleitend bemerkt, Gegenstand der genannten Arbeit Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd bei gemeinschaftlicher Gegenwart von Nichtkatalysatoren, also von Zusätzen, deren jeder an sich Wasserstoffsuperoxyd (praktisch) nicht katalysiert. Dieses interessante Problem wird in ausführlichen Versuchen insbesondere an

³ Siehe *E. Abel*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 79 (1948); Mh. Chem. **79**, 457 (1948); **80**, 776 (1949); **81**, 685 (1950). — Eine ältere Experimentalarbeit von *W. C. Bray* (†) und *Sigfred Petersen* über „Ferric catalysed H_2O_2 decomposition inhibition by acetanilide“ wird von letzterem in einer jüngst erschienenen Notiz [*J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1401 („Notes“) (1950)] im Sinne der *Haber-Weißschen* Annahme diskutiert, doch scheinen mir zu deren Gunsten in den betreffenden Ausführungen keinerlei entscheidende Argumente vorzuliegen.

Es sei auch bei dieser Gelegenheit: [siehe *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 457 (1948), Anm. 4], um Mißverständnissen vorzubeugen, hervorgehoben, daß die große Leistung *Habers*, die Oxydations- und Reduktionsfunktion von H_2O_2 erkannt zu haben, von dem Einwände gegen die in obiger Anm. 2 genannte Publikation natürlich unberührt bleibt.

⁴ Die Geschwindigkeitsgleichung wäre $\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \text{prop.} \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]}$, während in Wirklichkeit $\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \text{prop.} \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}$.

⁵ Ein solcher Mechanismus gibt natürlich nicht Raum für Schaffung von Kettenreaktionen. — Hinsichtlich des von Herrn *Uri* vermuteten Kettenabbruches sei bemerkt, daß bei einer im Gleichgewicht verlaufenden Reaktion [(3), (4); S. 1085] keine der Richtungen „begünstigt“ ist, die „kettenabbrechende Reaktion“ also nicht „vorwalten“ kann; möglicherweise liegt hier eine leicht mißzuverstehende Formulierung vor.

Hand des Zusammenbestehens von Molybdat⁶ (Wolframat) und Kupfersalz an einem reichen Zahlenmaterial illustriert.

Daß weder MoO_4^{2-} noch Cu^{2+} Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zu zersetzen vermag, folgt bereits aus meinen seinerzeitigen Untersuchungen über die „Molybdänsäure-Katalyse“⁷ und über die „Kupferkatalyse“⁸ der Wasserstoffsuperoxyd-Thiosulfat-Reaktion, deren rechnerische Auswertung keinen Raum gibt für katalytische H_2O_2 -Zersetzung. Dies bedeutet in Zusammenhalt mit den von mir gegebenen Mechanismen, daß das Reaktionsprodukt der Oxydation von Molybdatation durch Wasserstoffsuperoxyd von letzterem nicht reduziert wird, und daß das gleiche für Cupriion gilt, dem Reaktionsprodukt der Oxydation von Cuproion durch Wasserstoffsuperoxyd.

Einen durchsichtigen Mechanismus für katalytische Zersetzung von H_2O_2 bei Zusammenbestehen der beiden genannten Nicht-Katalysatoren sehe ich in der im Titel genannten Arbeit nicht angegeben. Es scheint mir nicht uninteressant, daß unter möglicher Ökonomie an neuen Annahmen ein Mechanismus entwickelt werden kann, der einen Weg zeigt, auf dem dieser gewiß merkwürdige Effekt zustande kommen kann.

Dieser Effekt dürfte kaum eine andere Deutung finden können als dahingehend, daß die beiden vorhin genannten Hemmnisse für die Wirksamkeit jedes der beiden Einzelstoffe bei deren gleichzeitiger Gegenwart in Wegfall kommen: In Gegenwart von Cupriion findet Molybdatation in letzterem offenbar ein Oxydationsmittel vor, fähig, dieses — trotz Konkurrenz seitens der oxydierenden Funktion des Wasserstoffsuperoxyds — zu einem Oxydationsprodukt zu oxydieren, das von H_2O_2 rückreduziert werden kann, oder — anders ausgedrückt — in Gegenwart von Molybdatation findet Cupriion in letzterem offenbar ein Reduktionsmittel vor, fähig, dieses — in Gegensatz zu H_2O_2 als reduzierendes Agens — zu einem Reduktionsprodukt zu reduzieren, das von H_2O_2 rückoxydiert wird.

Über dieses *Reduktionsprodukt* kann wohl kaum ein Zweifel sein: Cuproion, das durch H_2O_2 meßbar langsam⁸ zu Cupriion oxydiert wird; über das vorgenannte *Oxydationsprodukt* — entstammend der Reaktion $\text{MoO}_4^{2-} + \text{Cu}^{2+}$, voraussetzungsgemäß anderer Zusammensetzung als das der Reaktion $\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$ entstammende Produkt — lassen sich nur Vermutungen äußern, doch scheint es mir sehr naheliegend,

⁶ Ich ziehe im folgenden nur Molybdat in Betracht, über dessen Wirksamkeit ich einige eigene Erfahrungen habe; daß Wolframat sich analog verhält, dürfte kaum zweifelhaft sein.

⁷ *E. Abel*, Mh. Chem. **28**, 1308 (1907). — *E. Abel* und *G. Baum*, *ibid.* **34**, 425 (1913). — *E. Abel*, *ibid.* **34**, 821 (1913). — Siehe auch *J. Beltrán Martínez*, Chem. Abstr. **44**, 3828e (1950).

⁸ *E. Abel*, Mh. Chem. **34**, 1349, 1361 (1913).

daß dieses Oxydationsprodukt das Radikal (oder Anion) MoO_4^- ist⁹. In schematischer Schreibweise würde sich mithin der katalytische Effekt des Zusammenbestehens der in Rede stehenden zwei Nichtkatalysatoren wie folgt ausdrücken:

Katalysator	Reaktion
MoO_4^{2-}	$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MoO}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}^{10}$ $\text{MoO}_5^{2-} + \text{HO}_2^- \not\rightarrow$
Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{HO}_2^- \not\rightarrow$
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Cu}^{2+}$	$2 (\text{MoO}_4^{2-} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{MoO}_4^- + \text{Cu}^+)$ $\text{MoO}_4^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + \text{HO}_2$ $\text{HO}_2 + \text{MoO}_4^- \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$
	(a) $2 \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu}^+ + 2 \text{H}^+ + \text{O}_2$
	$\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- + \text{OH}^{11}$ $\text{OH} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$ $2 (\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O})$
	(b) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{Cu}^+ + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
(a) + (b)	$2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2.$

In Hinblick auf die Teilreaktion (a) erkennt man, daß der Gesamtvorgang auch dahin aufgefaßt werden kann, daß das Molybdation die sonst praktisch nicht in Betracht kommende Reduktion von Cupriion durch H_2O_2 zu Cuproion katalysiert. Auf diese Katalyse führt somit der dargelegte Mechanismus die katalytische Wirksamkeit der beiden hier behandelten Nichtkatalysatoren zurück, sofern sich beide in gemeinschaftlicher Lösung befinden.

Die Geschwindigkeit der zu (a) führenden Reaktionengruppe hängt von dem Verhältnisse ab, in welchem sich MoO_4^{2-} zwischen Cu^{2+} und H_2O_2 verteilt. Je niedriger, etwa durch Komplexbildung, die Cu^{2+} -

⁹ Vgl. die Literatur über MoO_4^- -Ion als stabiles Anion.

¹⁰ Ich führe hier (in Bruttoform) beispielsweise jenes Oxydationsprodukt an, das in meiner seinerzeitigen Arbeit (siehe Anm. 7) diskutiert ist.

¹¹ Geschwindigkeitskoeffizient dieser Teilreaktion: $1 \cdot 10^9 [(\text{Mol}/\text{L})^{-1} \text{Min}^{-1}; 25^\circ \text{C}]$ [*E. Abel*, *Mh. Chem.* **34**, 1361 (1913)].

Ionenkonzentration ist, desto mehr verschiebt sich diese Verteilung zuungunsten der Katalyse, desto mehr rückt also (a) in das Gebiet meßbarer Anteilnahme an dem gesamten Reaktions- (Katalyse-) Fortschritt. Eine einfache Überlegung bzw. rechnerischer Ansatz zeigt, daß unter diesen Umständen in Hinblick auf die Rolle, die nach dem dargelegten Mechanismus die Konzentration des MoO_4 -Ions spielt, ihr zeitlicher Anstieg Raum gibt für zeitlichen Anstieg der Katalysegeschwindigkeit, also für das Auftreten von Induktionserscheinungen, wie solche von *Uri* vielfach beobachtet wurden.

Zusammenfassung.

Die im Titel genannte Arbeit handelt von Katalyse in Gegenwart zweier Zusätze, von denen jeder einzelne an sich nicht zu katalysieren vermag. Dieser interessante Fall regt an, einen Mechanismus aufzuzeigen, der solches in dem betreffenden Substrat — Wasserstoffsuperoxyd, katalysiert bei Zusammenbestehen von Molybdat- (Wolframat-) und Cupriion — zu leisten vermag. Unter kritischer Diskussion einzelner in der genannten Arbeit enthaltener Ansätze wird ein derartiger Mechanismus entwickelt.