

Über die Reaktionen von Ferro- und Ferriionen mit Wasserstoffsuperoxyd.

Von

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

(Eingelangt am 26. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Nov. 1951.)

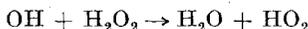
Unter obigem Titel¹ erschien kürzlich eine sehr eingehende Publikationfolge von *W. G. Barb*, *J. H. Baxendale*, *P. George* und *K. R. Hargrave*. Zu dem gleichen Gegenstande hatte ich selbst vorausgehend eine ausführliche Studie² veröffentlicht³, in der ich unter anderem nachgewiesen habe, daß die, wie die Autoren anzunehmen scheinen, „hitherto generally accepted“ Reaktion von HO₂ mit Wasserstoffsuperoxyd innerhalb des obwaltenden Mechanismus keine Rolle spielen kann; ich zeigte, daß der bis dahin in der Tat allgemein angenommene Mechanismus, wie ihn *F. Haber* und *J. Weiß*⁴ für dieses System aufgestellt haben,

¹ „Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide“ by *W. G. Barb*, *J. H. Baxendale*, *P. George* and *K. R. Hargrave*, Part I, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 462 (1951), im folgenden mit (A) bezeichnet; Part II, ebenda **47**, 591 (1951), im folgenden mit (B) bezeichnet.

² *E. Abel*, *Mh. Chem.* **79**, 457 (1948); im folgenden mit (I) bezeichnet.

³ Vgl. ferner *E. Abel*, *Mh. Chem.* **80**, 77 (1949); im folgenden mit (II) bezeichnet; ferner *E. Abel*, ebenda **81**, 685 (1950), im folgenden mit (III) bezeichnet.

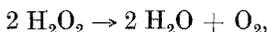
⁴ *F. Haber* und *J. Weiß*, *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A* **861**, 332 (1934). — An dem in dieser Publikation enthaltenen unrichtigen Ansatz, demzufolge die in Rede stehende H₂O₂-Katalyse eine über die Reaktionslinien



laufende Kettenreaktion wäre, was sie in Wirklichkeit nicht ist [siehe etwa (III), 688, Anm. 16], hält *J. Weiß* überraschenderweise fest [Exper. **7**, 135 (1951)], meine ihm wohlbekannte Publikation (I) abermals [S. (II) 776, Anm. 2] in keiner Weise beachtend; ich verdanke Kollegen *Barb* den Hinweis auf diesen Sachverhalt.

nicht richtig sei. Nachträglich⁵ sind *Barb*, *Baxendale*, *George* und *Hargrave* zu der gleichen Folgerung gelangt.

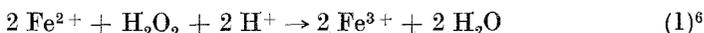
Abgesehen zunächst von jeder kinetischen Formulierung kann doch wohl ausgesagt werden, daß es bei Reaktionen von Wasserstoffsuperoxyd mit Eisensalzen im Umfange des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds bruttogemäß zu zeitlich andauernder, praktisch reiner Wasserstoff-superoxydkatalyse kommt, also zu zeitlich andauernder Reaktion



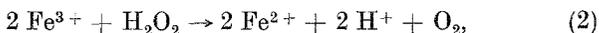
was gleichbedeutend ist mit zeitlich andauerndem Bestand der Differentialgleichung

$$\pm \left(\frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} \right)_t = \mp \left(\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} \right)_t = 0.$$

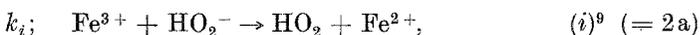
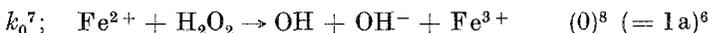
Wie ich in meiner Publikation (I) gezeigt habe, ist diese Voraussetzung erfüllt — und zwar, wie ich glaube, ausschließlich erfüllbar — im Wege automatischer Einstellung in zeitlich andauernden stationären Zustand seitens der Bruttoreaktionen



und



bzw. seitens ihrer geschwindigkeitbestimmenden Anteile

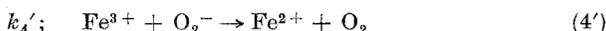


deren obwaltende Kinetik¹⁰ die Voraussetzung für H_2O_2 -Katalyse schafft: *Unabhängigkeit des sich einstellenden stationären Zustandes von der H_2O_2 -Konzentration.*

⁵ *W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George und K. R. Hargrave, Nature (London) 163, 692 (1949).*

⁶ Meine Bezeichnungen in (I).

⁷ Die beigesetzten k bedeuten Geschwindigkeitskoeffizienten. — $k_i [\text{HO}_2^-] = k_i K_1 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} = \bar{k}_i \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}$. — Reaktionslinie (4) wird seitens der Autoren im Laufe der Diskussion durch



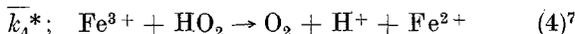
ersetzt; $k_4' [\text{O}_2^-] = k_4' K_2 \frac{[\text{HO}_2]}{[\text{H}^+]} = \bar{k}_4^* [\text{HO}_2] = \bar{k}_4 \frac{[\text{HO}_2]}{[\text{H}^+]}$.

⁸ Ich wähle die gleichen Bezeichnungen, wie sie in den Publikationen der Autoren enthalten sind.

⁹ (*i*) ist von den Autoren zunächst mit H_2O_2 , (4) mit HO_2 als Reaktionskomponente angeschrieben.

¹⁰ Diese Kinetik gibt die experimentellen Daten jedenfalls bis zu weitgehendem Aufbrauch des sich katalytisch zersetzenden Wasserstoffsuperoxyds sehr befriedigend wieder; zu den Abweichungen von Monomolarität

Diesen beiden letzteren Reaktionen fügen nun die Autoren als mit geschwindigkeitbestimmend¹¹ die Reaktionslinien



an und gelangen, „assuming steady state concentrations of ferrous ion, HO and HO₂“, zu der Geschwindigkeitsbeziehung

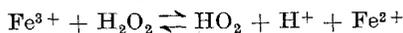
$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2 k_0 [\text{Fe}^{2+}]_S [\text{H}_2\text{O}_2],$$

wobei sich $[\text{Fe}^{2+}]_S$ aus den von den Autoren angenommenen Stationaritätsbedingungen berechnet¹².

in bezug auf H₂O₂, die jüngst *V. Sten Andersen* innerhalb der letzten Phasen der katalytischen Zersetzung gefunden hat [Acta chem. Scand. **2**, 1 (1948); siehe auch ebenda **4**, 914 (1950)], sei bemerkt, daß der von *Andersen* ermittelte Betrag der Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffsperoxyd-katalyse (l. c., Tabelle 1) mehr als sechsmal höher ist als der von anderen Autoren (*J. von Bertalan, van L. Bohson* und *A. C. Robertson, E. J. Spitalsky* und *N. N. Petin, F. Haber* und *J. Weiß*), bezogen auf die gleiche Temperatur (25° C), erhaltene [siehe *E. Abel* (I), 458, Anm. 6]; es will mir nach wie vor scheinen [siehe *E. Abel* (II), 777, Anm. 5; ferner *W. G. Barb* und Mitarbeiter (B), 604], daß die Gegenwart von HNO₃ in dem von *Andersen* untersuchten System zur Vorsicht mahnt; es könnte etwa die Ferrostufe durch HNO₃ unter Reduktion zu HNO₂ oxydiert werden, wodurch leichthin Komplikationen entstehen können [siehe z. B. *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 449 (1949)].

¹¹ Die Reaktionslinien (in der Bezeichnung der Autoren) (1) und (4) sind in dem von mir angegebenen Mechanismus natürlich gleichfalls enthalten, und dies gilt gewissermaßen auch für (3), doch tragen nach letzterem Mechanismus diese Schritte zur Geschwindigkeit nicht bei.

¹² In der Gleichung für $[\text{Fe}^{2+}]_S$ vernachlässigen die Autoren den $[\text{Fe}^{2+}]_S^3$ -Term [(B), 593]; dies ist, wie man in Zusammenhalt mit dem $[\text{Fe}^{2+}]_S$ -Term leicht findet, gleichbedeutend mit der (gewiß berechtigten) Annahme, daß das Gleichgewicht der Reaktion (i) weitgehend rechts gelegen ist; dann aber erweist sich die Angliederung von Reaktion (3) in obigem Schema wohl sicherlich als unberechtigt. — Dem Gesagten zufolge ergibt sich, daß die Brutto-Reaktionsrichtung der H₂O₂-Fe³⁺-Umsetzung innerhalb des von den Autoren angegebenen Mechanismus, (B), 593, jene von (i) ist; innerhalb des angegebenen Schemas, (A), 475, ist die Richtung jedoch invers angegeben, als (3) [= - (i)]. Da Reaktionen bruttogemäß nicht gleichzeitig in entgegengesetzten Richtungen laufen können [siehe (II), 779], so müßte beim Übergang von den Konzentrationsverhältnissen, wie sie in (A) angenommen werden, zu den Konzentrationsverhältnissen, wie sie in (B) angenommen werden, die Fe³⁺-H₂O₂-Umsetzung ihr Gleichgewicht



Indessen, der von den Autoren angenommene „steady state“ ist, da H_2O_2 -abhängig, *keineswegs* ein solcher, der zu H_2O_2 -Katalyse zu führen vermag, vielmehr kennzeichnet dieser lediglich ein *spezielles*, zu einem *bestimmten* Zeitpunkt — t_{extrem} — vorliegendes System, nämlich jenes System, das im Sinne des angenommenen Mechanismus zum Zeitpunkt des Überganges von $\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}) \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{Fe}^{2+})$ zu $\text{Fe}^{3+} (\text{Fe}^{2+}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})$ vorläge¹³: hierbei durchschreitet (Fe^{2+}) bzw. (Fe^{3+}) notwendig ein Extrem, und es ist zu diesem Zeitpunkte, *und zwar ausschließlich zu diesem Zeitpunkte*:

$$\left\{ \pm \frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} = \mp \frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} \right\}_{t=t_{\text{extr.}}; (\text{Fe}^{3+}) = (\text{Fe}^{3+})_{\text{extr.}}; (\text{Fe}^{2+}) = (\text{Fe}^{2+})_{\text{extr.}}} = 0$$

$$\left\{ - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = 2 \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = 2 k_0 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] \right\}_{\text{extr.}}$$

Im *sonstigen* — *gesamten* — Reaktionsbereich aber gelten ganz andere Beziehungen als jene es sind, die sich aus diesem momentanen „steady state“ berechnen und von den Autoren irrtümlicherweise für den gesamten Reaktionsbereich herangezogen werden. Ein über die Reaktionslinien (0), (1), (2), (3), (4), (i) laufender Mechanismus führt vielmehr zu den Beziehungen:

$$+ \frac{d(\text{Fe}^{3+})}{dt} = 2 \left\{ \kappa_0 \left[\frac{\kappa_1}{\kappa_1 + \kappa_2} + \frac{\kappa_2 \kappa_3}{(\kappa_1 + \kappa_2)(\kappa_3 + \bar{\kappa}_4)} \right] - \frac{\bar{\kappa}_i \bar{\kappa}_4}{\kappa_3 + \bar{\kappa}_4} \right\}$$

$$- \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \kappa_0 \left[1 + \frac{\kappa_2 \bar{\kappa}_4}{(\kappa_1 + \kappa_2)(\kappa_3 + \bar{\kappa}_4)} \right] + \frac{\bar{\kappa}_i \bar{\kappa}_4}{\kappa_3 + \bar{\kappa}_4}$$

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \bar{\kappa}_4 \left[\frac{\bar{\kappa}_i}{\kappa_3 + \kappa_4} + \frac{\kappa_0 \kappa_2}{(\kappa_1 + \kappa_2)(\kappa_3 + \bar{\kappa}_4)} \right],$$

wo

$$\begin{aligned} \kappa_0 &= k_0 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2], & \kappa_1 &= k_1 [\text{Fe}^{2+}] \\ \kappa_2 &= k_2 [\text{H}_2\text{O}_2], & \kappa_3 &= k_3 [\text{Fe}^{2+}] \\ \bar{\kappa}_4 &= \bar{k}_4 \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]}, & \bar{\kappa}_i &= \bar{k}_i \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}. \end{aligned}$$

Diese Beziehungen geben, entgegen den tatsächlichen Verhältnissen, nicht Raum für praktisch reine — andauernde — H_2O_2 -Katalyse, sondern entsprechen H_2O_2 -Umsetzungen, die — bei hinreichendem Vorhandensein von H_2O_2 — unter begleitender Sauerstoffentwicklung zu völligem

passiert haben, und noch dazu unter den Konzentrationsverhältnissen ad (A) so weit entfernt von ihrer Gleichgewichtslage verlaufen, daß daselbst [in (A)] die Gegenreaktion von (3) [= (i)] vernachlässigt werden darf; eine solche Annahme erscheint mir in hohem Grade unwahrscheinlich, ja als kaum diskutierbar.

¹³ Dieser Zeitpunkt würde bei Gültigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus in Gegensatz zu einem — im gebräuchlichen Sinne — tatsächlichen „steady state“ in endlicher Zeit erreicht werden.

Aufbrauche einer der beiden Oxydationsstufen des Eisens führen würden. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß es gerade jene Reaktionslinie ist, die von den Autoren dem von mir angegebenen Mechanismus zugefügt wird — Reaktionslinie (2) —, die es *nicht* zu den beobachteten Erscheinungen kommen läßt¹⁴.

Zusammenfassung.

Ein in kürzlich erschienenen Publikationen angenommener Mechanismus der Reaktionen von Ferro- und Ferriionen mit Wasserstoffsperoxyd gibt, soweit ich sehe, die tatsächlichen Verhältnisse nicht wieder und ist daher nicht richtig. Wasserstoffsperoxyd unterliegt vielmehr, wie ich seinerzeit ausführte, einer Ferro-Ferriionen-Katalyse, in die sich die genannten Reaktionen automatisch einstellen.

¹⁴ Ein solches System würde zu dessen Beschreibung natürlich der Einführung *zweier* Variablen bedürfen.