

wesenheit von ATP wird ein größerer Anteil des Adenosins zu Adenosinmonophosphat phosphoryliert, während ohne ATP die gesamte eingesetzte Menge Adenosin unverändert wieder gefunden wird.

Da die zuletzt beschriebenen Reaktionen und die dafür verantwortlichen Fermente bereits zum größten Teil bekannt sind⁹, wurde auf eine eingehendere Untersuchung der Verhältnisse verzichtet.

Zum System H_2O_2 , Fe^{2+} -, Fe^{3+} -Ion

(Kurze Mitteilung)

Von

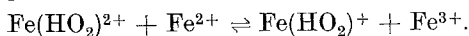
E. Abel*

(Eingelangt am 14. Dezember 1955)

Trotz der reichen Literatur zu dem im Titel genannten System ist die Frage nicht gelöst, wieso es kommt, daß die beiden Wasserstoffperoxyd-Reaktionen der Ferri-Reduktion und der Ferro-Oxydation in gemeinsamer Lösung an der Ferro-Seite zu konkurrieren vermögen, obwohl das Verhältnis der numerischen Beträge der bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten — $2 \cdot 10^{-5}$ (25°C) — innerhalb weiter Bereiche eine solche Konkurrenz auszuschließen scheint. Eine kürzlich¹ von mir angegebene Möglichkeit der Lösung dieser Frage ging dahin, daß die Ferri-Verbindung, die der Reduktion durch Wasserstoffperoxyd anheimfällt, an der Ferro-Seite im Tempo der schnellen Ferro-Oxydation entsteht, an der Ferri-Seite hingegen im Tempo eines sich langsam einstellenden Gleichgewichtes nachgebildet wird.

Eine jüngst erschienene Publikation *J. A. Christiansens*² gibt nun vielleicht einen Fingerzeig für eine andere Lösung des Problems: Geht man von der Sachlage aus, wie diese die Ferri-Seite darbietet, so läge an der Ferro-Seite bruttogemäß Ferroion-Katalyse der $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion vor. Diese Katalyse müßte, um mit den experimentellen Daten in Einklang zu stehen, so beschaffen sein, daß ihre Abhängigkeit vom Ferriion-Gehalt sich praktisch auf einen Bereich beschränkt, in welchem Ferro- und Ferriionen in Konzentrationen ungefähr gleicher Größenordnung vorliegen, nicht aber Bereiche umfaßt in denen Ferriion in großem Überschuß zugegen ist.

Nun erörtert *J. A. Christiansen* in Diskussion einer Studie von *J. Koefoed*³ das Gleichgewicht zwischen Ferro-, Ferriion und ihren H_2O_2 -Verbindungen:



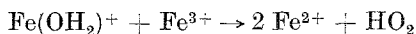
* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Mh. Chem. **86**, 326 (1955).

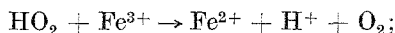
² Acta Chem. Scand. **9**, 272 (1955).

³ Acta Chem. Scand. **9**, 283 (1955).

Wie in einer ausführlicheren Mitteilung gezeigt werden wird, ist obige Voraussetzung unter geeigneten kinetischen Annahmen erfüllbar. Demgemäß käme es an der Ferro-Seite zu Ferroion-Katalyse der Ferriion-Reduktion, sofern *zusätzlich* sich die Reaktionslinie



einschaltet, gefolgt von



ihr entspräche im Bereiche relativ *niedrigen* Ferriion-Gehaltes zusätzlich der — katalysierende — Term:

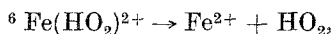
$$4 \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right)_{o; \text{kat.}} = k_o [\text{Fe}(\text{HO}_2)^+] [\text{Fe}^{3+}] = \bar{k}_o \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} [\text{Fe}^{2+}].$$

Ich habe versucht, diese Beziehung an Hand des vorliegenden experimentellen Materials zu prüfen, doch reicht dasselbe für diesen Zweck nicht aus.

Hält man an der Ferri-Seite an der jedenfalls weite Bereiche deckenden kinetischen Beziehung

$$\left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right)_i = k_i \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}$$

zunächst⁵ fest, entstammend etwa der Zersetzung



so ergäbe die Ferro-Seite für die Kinetik der daselbst vorliegenden Ferriion-Reduktion bei nicht zu hohem Gehalt an Ferriion die Beziehung⁷:

$$\left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt} \right)_o = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \{k_i + \bar{k}_o [\text{Fe}^{2+}]\}.$$

Die Konkurrenz — an der Ferro-Seite — der beiden Wasserstoffperoxyd-Reaktionen der Ferri-Reduktion und der Ferro-Oxydation hätte somit eine Deutung gefunden.

⁴ Die Indizes o und i beziehen sich auf die Verhältnisse, wie diese der Ferro- bzw. der Ferri-Seite entsprechen.

⁵ J. A. Christiansen und sein Kreis sind zur Zeit mit eingehender, noch nicht abgeschlossener Diskussion der Vorgänge an der Ferri-Seite befaßt, in welche Diskussion vorerst nicht eingegriffen sei. — Systematische Experimentaluntersuchungen über Ferriion-Katalyse von Wasserstoffperoxyd innerhalb eines weiten, bis zu großer Verdünnung von H_2O_2 sich erstreckenden Konzentrationsbereiches wäre jedenfalls erwünscht, wohl auch Studien über die Assoziationsgleichgewichte von $\text{Fe}(\text{HO}_2)^+$ und $\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$.

⁶ Das Ausmaß der H_2O_2 -Assoziation sei als so geringfügig vorausgesetzt, daß $[\text{Fe}^{3+}]$ mit (Fe^{3+}) , $[\text{Fe}^{2+}]$ mit (Fe^{2+}) identifiziert werden kann.

⁷ Siehe etwa A. E. Cahill und H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2312 (1952).