

Über den Mechanismus der Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz

Von
E. Abel*

(Eingelangt am 10. Februar 1956)

Es wird erneut versucht, unter Ablehnung vieldiskutierter anderweitiger Mechanismen in den Mechanismen der $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ und der $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}_2$ -Reaktion die Wesenszüge des Gesamtmechanismus der Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz zu sehen. Eine Reihe von Effekten, die auf dieser Grundlage zunächst nicht gedeckt erscheinen, werden erfaßt, sofern man im Substrat den Bestand von Verbindungen zwischen Wasserstoffperoxyd und Ferro- und Ferriion und die Mechanismen der Reaktionen dieser Verbindungen in Betracht zieht.

Das im Vorjahre erschienene Werk „Catalysis. Fundamental Principles“ von *Paul H. Emmett*¹ veranlaßt mich, zu dem im Titel genannten Gegenstand erneut Stellung zu nehmen, keineswegs aus persönlichen Gründen, obwohl mein Anteil² an der Erörterung der bezüglichen Fragen

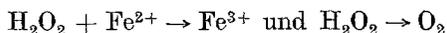
* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ New York: Reinhold Publishing Corporation. 1955.

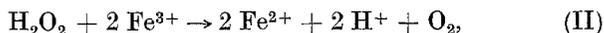
² a) Österr. Chem.-Ztg. 49, 79 (1948) (vorläufige Mitteilung); Mh. Chem. b) 79, 457 (1948); c) 80, 776 (1949); d) 81, 685 (1950); e) 82, 1104 (1951); f) 84, 416 (1953); g) 84, 419 (1953); ferner aus dem Jahre des Erscheinens des genannten Werkes: h) 86, 10 (1955); i) 86, 326 (1955); schließlich Mh. Chem. 87, 244 (1956). — Zur Publikation e) verdanke ich Kollegen *Dr. H. Tompa* den Hinweis, daß die von *W. G. Barb*, *H. J. Baxendale*, *Ph. George* und *K. H. Hargrave*, Trans. Faraday Soc. 47, 591 (1951), vorausgesetzte Stationaritätsbedingung für Ferroion mit dem von diesen Autoren angenommenen Mechanismus des Reaktionsverlaufes nicht verträglich zu sein braucht und es gewiß auch nicht ist; denn es wird durch diese Stationaritätsbedingung eine Beziehung zwischen den Konzentrationen der Reaktions Teilnehmer festgelegt, die mit der aus dem angenommenen Mechanismus

seitens des Bearbeiters des betreffenden Kapitels³, *E. L. King's*, kaum flüchtiger hätte Erwähnung finden können^{4a}, vielmehr aus sachlichen Gründen, weil mir diese Bearbeitung ein angemessenes Bild der Sachlage nicht zu geben scheint. Bei dem großen Ansehen, dessen sich das Buch erfreut, und bei der Verbreitung, die es gefunden, dürfte eine Diskussion nicht unerwünscht sein.

Als wesentliche Voraussetzung für das Zutreffen eines Mechanismus, betreffend die Gruppe jener Reaktionen, die als Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz zusammenzufassen sind, muß offenbar die gelten, daß solcher Mechanismus *die Gesamtheit* der Vorgänge zu decken vermag, die zwischen



gelegen sind. Es ist *dasselbe Reaktionenpaar*



das von der erstgenannten Umsetzung (I), gleichsam dem Start zur Erreichung „stationären“ Niveaus, zu (angenähertem^{4b}) Gleichverlauf von (I) und (II), das ist zu (praktisch erreichter^{4b}) „Stationarität“ führt; es können daher lediglich Konzentrationsveränderungen sein, die hier den einen, dort den anderen Mechanismus-*teil* hervortreten lassen. Wenn daher im folgenden der Kürze halber von Ferro-Seite und Ferri-Seite die Rede ist, so beschreibt diese bruttogemäße Ausdrucksweise Reaktionsbilder lediglich quantitativer, nicht qualitativer Verschiedenheit.

Unter Beachtung dieser Bemerkung muß ein Mechanismus, der den Reaktionsweisen im $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ -System Genüge leistet, nachfolgenden experimentellen Ergebnissen Rechnung tragen.

folgenden kinetischen Beziehung zwischen den zeitlich wechselnden Konzentrationen im allgemeinen unvereinbar ist. — Die thermodynamischen Hinweise in c) finden in f) ihre dem Konzentrationenwechsel angepaßte Ergänzung.

³ Vol. II, S. 441 ff., „Reactions involving Hydrogen Peroxide and Iron in Oxidation States (II) or (III)“.

^{4a} Lediglich der in Anm. 2 unter a) verzeichneten „Vorläufigen Mitteilung“ wird Erwähnung getan.

^{4b} In exakter Ausdrucksweise liegt, wie verfeinerte Versuche gezeigt haben, im Zuge des Reaktionsverlaufes strenge Stationarität nicht vor, vielmehr lediglich zeitlich relativ kaum merkliche Veränderung des Gehaltes an analytisch weitaus überschüssiger Ferri-Oxydationsstufe. In diesem Sinne sei auch im folgenden „Stationarität“ bzw. „Ferro-Ferriion-Katalyse von Wasserstoffperoxyd“ [siehe Anm. 2 a), b)], verstanden.

An der Ferro-Seite:

Oxydation von Ferro- zu Ferriion, in bimolarer Umsetzung zwischen ersterem und Wasserstoffperoxyd, begleitet von mit der H^+ -Ionkonzentration antibat⁵ verlaufenden Reduktion von Ferriion zu Ferroion (H_2O_2 -Katalyse); bei dem hohen Verhältnisse ($\sim 5 \cdot 10^4$) zwischen den numerischen Beträgen der Geschwindigkeitskoeffizienten von (I) und (II) kann die Kinetik dieser Reduktion nicht schlechthin von der Ferri-Seite auf die Ferro-Seite übertragen werden, es muß offenbar an der Ferro-Seite zu einer *Katalyse dieser Reduktion* kommen (Effekt „A“), ohne daß diese an der Ferri-Seite praktisch in Erscheinung zu treten vermag. Um mit der Erfahrung übereinzustimmen⁶, muß diese an der Ferro-Seite wirkende Katalyse eine solche sein, daß sie mit steigendem Ferriiongehalt von letzterem schließlich unabhängig wird (Effekt „B“).

An der Ferri-Seite:

Reduktion von Ferri- zu Ferroion, die, eben dank des genannten Koeffizientenverhältnisses, praktisch momentan zu H_2O_2 -Katalyse führt. Ihre Kinetik ist folgendermaßen zu beschreiben:

Monomolarität in bezug auf jeden der beiden Anteile — $[Fe^{3+}]$ ⁷ und dessen Hydrolyseprodukt $[Fe(OH)^{2+}]$ —, in die sich Ferriion teilt^{8, 9}; in weitem Umfange Monomolarität in bezug auf H_2O_2 („Ferro-Ferriion-Katalyse von Wasserstoffperoxyd“); Unterschreiten der Monomolarität unter gewissen, weiter unten zu besprechenden Bedingungen (Effekt „C“); in bezug auf H^+ -Ion-Reaktionsordnung — 1; auch hier ist ein Unterschreiten dieser Reaktionsordnung unter Umständen beobachtbar (Effekt „D“).

Zur Klärung der genannten Reaktionsweisen sind während der letzten beiden Dezennien seitens einer Reihe von Forschern¹⁰ Mechanismen

⁵ Die Wiedereinführung der Begriffe *sympat* und *antibat*, die in früherer Zeit vielfach gebräuchlich waren, wäre empfehlenswert; sie bezeichnen in kurzer Ausdrucksweise eine mit dem Verlaufe einer Variablen gleich- bzw. entgegengerichtete Abhängigkeit.

⁶ *W. G. Barb, H. J. Baxendale, Ph. George und K. R. Hargrave, Trans. Faraday Soc. 47, 462 (1951).*

⁷ Wie üblich, bezeichne runde Klammerung praktisch gesamt-analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

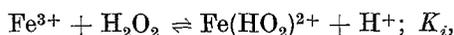
⁸ Siehe Anm. 2, g).

⁹ Von dem Vorliegen einer Fe^{3+} -Ion-Anion-Additionsverbindung sei abgesehen.

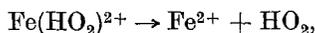
¹⁰ *F. Haber und J. Weiss, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 147, 332 (1934).* — *J. Weiss, Discussions Faraday Soc. 2, 212 (1947).* — *E. Abel, siehe Anm. 2.* — *V. Sten Andersen, Acta Chem. Scand. 2, 1 (1948).* — *J. Weiss und C. W. Humphrey, Nature 163, 691 (1949).* — *W. G. Barb, J. H. Baxendale, Ph. George und K. R. Hargrave, Nature 163, 692 (1949).* — *W. C. Bray und S. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1404 (1950).* — *V. Sten Andersen, Acta Chem. Scand. 4, 914 (1950).* — *B. Baysal, Comm.*

vorgeschlagen worden, unter denen mir — gleich manchem anderen Mechanismus¹¹ — auch jener kaum zuzutreffen scheint, der in dem eingangs genannten Werk mit besonderem Nachdruck hervorgehoben und ausführlich diskutiert wird: es ist der seitens *A. E. Cahills* und *H. Taubes*¹⁰ auf Grund von Isotopenstudien entwickelte Mechanismus; in Form einer Kettenreaktion gekleidet¹², spaltet dieser sich in zwei Reaktionswege auf, von denen der eine „chain initiating“ plus „chain breaking“, der andere „chain carrying“ darstellen soll.

Der erstgenannte Weg schließt sich recht eng an jenen an, den ich selbst vor einigen Jahren als sehr wahrscheinlich angenommen habe¹³: der Mechanismus setze sich lediglich aus den Schritten (über OH und HO₂) zusammen, die sich zu den Reaktionen (I) und (II) vereinen, wobei die große Verschiedenheit der Reaktionsbilder zwischen der Ferro- und Ferri-Seite lediglich auf das bereits genannte hohe Koeffizientenverhältnis zurückzuführen sei¹⁴. *Cahill* und *Taube* sehen die H⁺-Ionabhängigkeit der Geschwindigkeit von (II) nicht in der Partnerschaft des HO₂⁻-Ions, sondern fassen die Vorlage des Gleichgewichtes ins Auge:

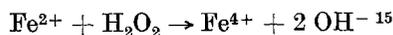


gefolgt von



eine Variante, die auch den nachfolgenden Überlegungen zugrunde gelegt sei.

Der zweitgenannte Weg indessen, der, dem vorhin genannten parallel, mit



Fac. Sc. Univ. Ankara III, 17 (1950). — *W. G. Barb, J. H. Bazendale, Ph. George* und *K. R. Hargrave*, Trans. Faraday Soc. 1. c. (Anm. 2 und 6). — *A. G. Parts*, Nature 168, 79 (1951). — *S. Petersen*, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3521 (1951). — *J. A. Christiansen*, Acta Chem. Scand. 6, 1056 (1952). — *V. Sten Andersen*, ebenda 6, 1090 (1952). — *E. Onat* und *A. G. Parts*, Austral. J. Sci. 15, 30 (1952); Comm. Fac. Sc. Univ. Ankara IV, 17 (1952). — *A. E. Cahill* und *H. Taube*, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2312 (1952). — *J. A. Christiansen*, Acta Chem. Scand. 9, 272 (1955). — *J. Koejoed*, ebenda 9, 283 (1955).

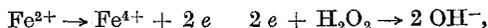
¹¹ Siehe etwa Anm. 2, b) und h).

¹² Siehe aber Österr. Chem.-Ztg. 56, 305 (1955).

¹³ Anm. 2, a), b).

¹⁴ Über die damalige Deutung von Effekt „A“ auf Grund der zu jener Zeit allein vorliegenden Arbeit von *F. Haber* und *J. Weiss*¹⁰ vergleiche die in der vorstehenden Anmerkung genannte Publikation b).

¹⁵ Zerlegt in

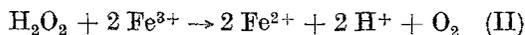
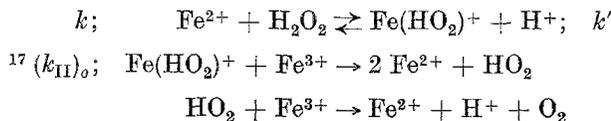


beinhaltet letzterer Schritt eine trimolare Reaktion, wie eine solche natürlich möglich, aber doch gewiß nicht wahrscheinlich ist.

als offenbar geschwindigkeitsbestimmendem Schritt einsetzt und über $\text{Fe}(\text{HO}_2)^{3+}$ (im Gleichgewicht mit Fe^{4+} und H_2O_2) und HO_2 zu H_2O_2 -Zersetzung führt, steht offenbar weder mit den Beobachtungen an der Ferro-, noch mit jenen an der Ferri-Seite im Einklang. Die Annahme von Fe^{4+} „as the principle product of the interaction of H_2O_2 and Fe^{2+} “¹⁶ würde an der Ferro-Seite, unter Ausschluß der $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ -Oxydation, (H^+ -Ion-unabhängige) H_2O_2 -Katalyse bedingen; an der Ferro-Seite könnte es andererseits infolge dieses Parallelweges zu der in sehr weitem Umfang bestätigten Reaktionsordnung in bezug auf H^+ (— 1) keineswegs kommen.

Im Hinblick auf diese vielfachen vergeblichen Bemühungen, im Sinne der eingangs genannten Voraussetzung einen den *Gesamtvorgang* deckenden Mechanismus aufzustellen, scheint es mir angezeigt, zu versuchen, ob nicht unter Festhaltung an den Reaktionen (I) und (II) als einzigen bruttogemäßen Teilvorgängen gewisse Modifikationen ihrer sie bedingenden Schritte die Effekte — „A, B, C, D“ — decken könnten, die bisher durch sie nicht gedeckt erscheinen.

Die Effekte „A“ und „B“ betreffen die Ferro-Seite. Die gemäß obigen Ausführungen daselbst zu vermutende *Katalyse der Ferrionreduktion*, das ist indirekt die an der Ferro-Seite einsetzende H_2O_2 -Katalyse (Effekt „A“), dürfte auf den Mechanismus



zurückzuführen sein, wie ich bereits kürzlich ausgeführt habe¹⁸ und hier der Vollständigkeit halber wiederholt sei.

Um mit der Erfahrung in Einklang zu bleiben¹⁹, muß vorausgesetzt werden, daß die Lage der in obigem Mechanismus verzeichneten Geschwindigkeitskoeffizienten eine solche sei, daß die Geschwindigkeit des zweiten Schrittes unter extremen Bedingungen mit der Geschwindigkeit der Rechtsreaktion des ersten Schrittes erfolgreich konkurrieren könne. Dann ist auf stationärem Niveau

$$[\text{Fe}(\text{HO}_2)^+] = \frac{k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Fe}^{2+}]}{(k_{\text{II}})_o [\text{Fe}^{3+}] + k' [\text{H}^+]}$$

¹⁶ L. c., S. 2316.

¹⁷ Die Indizes *o* und *i* weisen auf die Ferro- bzw. Ferri-Seite hin.

¹⁸ Mh. Chem. 87, 244 (1956).

¹⁹ Barb, Bazendale, George, Hargrave, l. c. (Anm. 6), S. 471, 472.

und somit

$$\left(\frac{d(O_2)}{dt}\right)_o = (k_{II})_o [Fe(HO_2)^+] [Fe^{3+}] = (k_{II})_o \frac{k [H_2O_2] [Fe^{2+}] [Fe^{3+}]}{(k_{II})_o [Fe^{3+}] + k' [H^+]},$$

$$\left(-\frac{d(Fe^{2+})}{dt}\right)_o = \left(\frac{d(Fe^{3+})}{dt}\right)_o = 2 [H_2O_2] [Fe^{2+}] \left\{ k_I - k \frac{(k_{II})_o [Fe^{3+}]}{(k_{II})_o [Fe^{3+}] + k' [H^+]} \right\},$$

wo k_I der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (I) bzw. ihres geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes



ist;

$$\left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_o = [H_2O_2] [Fe^{2+}] \left\{ k_I + k \frac{(k_{II})_o [Fe^{3+}]}{(k_{II})_o [Fe^{3+}] + k' [H^+]} \right\}.$$

Mit steigender Ferriionkonzentration, wenn

$$(k_{II})_o [Fe^{3+}] \gg k' [H^+],$$

entarten diese Beziehungen zu

$$\left. \begin{aligned} \left(-\frac{d(Fe^{2+})}{dt}\right)_o &= \left(\frac{d(Fe^{3+})}{dt}\right)_o \\ \left(-\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_o & \end{aligned} \right\} = [H_2O_2] [Fe^{2+}] \cdot \begin{cases} [2(k_I - k)] \\ (k_I + k) \end{cases},$$

das heißt, der $[Fe^{2+}]$ - t -, $[H_2O_2]$ - t -, (O_2) - t -Verlauf wird an der Ferro-Seite *unabhängig vom Ferrisalzgehalt*. Das ist gerade das, was *Barb, Bazendale, George* und *Hargrave*¹⁹ gefunden haben (Effekt „B“); quantitative Verifizierung dieser Beziehungen wäre erwünscht, doch reicht das vorliegende Versuchsmaterial hierzu nicht aus.

Die Effekte „C“ und „D“ betreffen die Ferri-Seite. Soweit sich Reaktion (II) über das K_i -Gleichgewicht vollzieht, ist $Fe(HO_2)^{2+}$ Reaktionsträger, der formelgemäß monomolar zerfällt. Solcher Zerfall verläuft nun aber über — zu geringem Bruchteil der Gesamtkonzentration vorhandene — aktivierte Moleküle²⁰ (Index a), und deren Konzentration — $[Fe(HO_2)^{2+}]_a$ — ist nur dann proportional der Gesamtkonzentration — $[Fe(HO_2)^{2+}]$ —, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit — $\kappa_a [Fe(HO_2)^{2+}]_a$ — gegenüber der Desaktivierungsgeschwindigkeit — $\kappa' [] []_a$ — vernachlässigbar ist. Andernfalls — und diese Annahme sei hier weiterhin verfolgt — führt stationäres Gleichgewicht zwischen Schaffung — $\kappa []^2$ — und Verbrauch der aktivierten Moleküle im vorliegenden Falle zur Bedingung:

²⁰ Siehe z. B. *C. N. Hinchelwood*, „The Kinetics of Chemical Change“, S. 75. Oxford: The Clarendon Press, 1947.

$$\kappa [\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}]^2 = \{\kappa' [\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}] + \kappa_a\} [\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}]_a,$$

so daß

$$\left(-\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_i = 2 \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt}\right)_i = \kappa_a [\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}]_a = \kappa_a \frac{\kappa [\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}]^2}{\kappa' [\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}] + \kappa_a}.$$

Da

$$[\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}] = K_i \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]},$$

wird

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_i &= \kappa_a \frac{\kappa K_i^2 [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{\{\kappa' K_i [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2] + \kappa_a [\text{H}^+]\} [\text{H}^+]} = \\ &= \bar{\kappa}_a \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2] + q \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]}} \end{aligned}$$

wo

$$\kappa_a = \frac{\kappa_0 \kappa K_i}{\kappa'}; \quad q = \frac{\kappa_a}{K_i \kappa'},$$

und in Verfolgung der H_2O_2 -Katalyse bei (praktischer) Konstanz von $[\text{Fe}^{3+}]$ und $[\text{H}^+]$:

$$\left(-\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_i = (\bar{\kappa}_a) \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2] + (q)},$$

wo

$$(\bar{\kappa}_a) = \bar{\kappa}_a \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]}; \quad (q) = q \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]}.$$

Diese Beziehungen geben die Deutung der Effekte „C“ und „D“; sie erklären die fallweise Abweichung der Geschwindigkeit der H_2O_2 -Katalyse, an der Ferri-Seite, von Monomolarität in bezug auf $(\text{H}_2\text{O}_2)^{21}$ (Effekt „C“) und von Reaktionsordnung -1 in bezug auf $[\text{H}^+]$ (Effekt „D“). Die Reaktionsordnung in bezug auf (H_2O_2) liegt im allgemeinen zwischen 1 und 2, jene in bezug auf $[\text{H}^+]$ zwischen -1 und -2 .

Was Wasserstoffperoxyd betrifft, so ist diese Abweichung von Monomolarität um so ausgeprägter, je kleiner (H_2O_2) gegenüber $\frac{[\text{H}^+]}{(\text{Fe}^{3+})}$ ist, bei konstanter H^+ -Ion-Konzentration also je kleiner der Wasserstoffperoxyd- und je kleiner der Ferriiongehalt ist, oder in anderer Ausdrucksweise, je niedriger das Produkt aus (H_2O_2) und (Fe^{3+}) gelegen ist. Dies aber ist, was Barb, Baxendale, George und Hargrave einerseits^{10, 22}, Sten

²¹ Der Ersatz durch runde Klammerung ist an dieser Stelle wohl belanglos.

²² L. c. (Anm. 2), S. 603 ff. — Abweichungen von der Monomolarität treten also nicht bloß auf, wenn die Konzentration an Wasserstoffperoxyd niedrig ist gegenüber jener an Ferriion, sondern insbesondere bei niedrigen Gehalten sowohl von Wasserstoffperoxyd als von Ferriion (siehe V. Sten Andersen, l. c.).

Andersen andererseits¹⁰ gefunden haben; die Abweichung steigt wegen abnehmenden H_2O_2 -Gehaltes mit Fortschritt der Katalyse (Effekt „C“), braucht aber bei relativ hohem Anfangsgehalt an H_2O_2 , bei nicht zu niedrigem Ferrisalzgehalt und geringer Azidität innerhalb eines weiten Ausmaßes an Sauerstoffentwicklung kaum merklich zu sein; unter geeigneten Versuchsbedingungen wird die *Monomolarität* weithin gewahrt erscheinen, und der monomolare Geschwindigkeitskoeffizient (k_{mono}) wird dann erst bei 70-, 80-, 90%igem Verbrauch an H_2O_2 zu sinken beginnen; alle Katalyseversuche aus älterer Zeit²³ bestätigen dies. Im Rahmen solcherart gewählter Versuchsbedingungen liegt mithin praktische Stationarität hinsichtlich der Gehalte der beiden Eisen-Oxydationsstufen, also praktisch Gleichverlauf von (I) und (II) vor: *Ferro-Ferriion-Katalyse von H_2O_2* (siehe S. 376).

Auch der *Einfluß von H^+ -Ion* auf die Katalysegeschwindigkeit läßt sich aus obigen Beziehungen ablesen: die Reaktionsordnung wird mit steigendem H^+ - und niedrigem H_2O_2 -Gehalt im allgemeinen langsam unterhalb -1 sinken (Effekt „D“) und erst bei außerordentlich geringer H_2O_2 -Konzentration die Ordnung -2 erreichen. Bei $(\text{Fe}^{3+}) = 0,05$ (Mol/L) und unter Variation von $[\text{H}^+]$ im Verhältnis $1:9$ (Größenordnung 10^{-2}) fanden *Baxendale* und Mitarbeiter²⁴ ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis $12,8:1$. — Ungefähr in gleichem Tempo dürfte unter solchen extremen Verhältnissen die Reaktionsordnung bezüglich Fe^{3+} über $+1$ ansteigen.

Sind die Versuchsbedingungen so getroffen, daß die *Abweichungen von der Monomolarität* in der zeitlichen Verfolgung des entwickelten Sauerstoffs experimentell zum Ausdruck kommen, so ist nach obigem dessen zeitlicher Verlauf — bei praktischer Konstanz von $[\text{Fe}^{3+}]$ und $[\text{H}^+]$ — durch die Differentialgleichung gegeben, sofern a die Anfangskonzentration an H_2O_2 ist, x die dem Zeitpunkte t zugeordnete Abnahme an H_2O_2 ($\frac{x}{2}$ Mole entwickelten Sauerstoffs):

$$\frac{dx}{dt} = (\bar{\kappa}_a) \frac{(a-x)^2}{(a-x) + (q)},$$

und integriert

$$\frac{1}{t} \left\{ \ln \frac{a}{a-x} + (q) \frac{x}{a(a-x)} \right\} = (\bar{\kappa}_a) = k_{\text{mono}} + \frac{1}{t} (q) \frac{x}{a(a-x)},$$

wobei das zweitangeschriebene Glied

²³ Siehe betreffs älterer Literatur Anm. 2, b).

²⁴ L. c. (Anm. 2), S. 606, Tabelle III, Fig. 10.

$$\frac{1}{t} q \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \frac{x}{a(a-x)}$$

die Abweichung von Monomolarität (k_{mono}) anzeigt.

Es liegt meines Wissens nur ein einziger Versuch²⁵ vor, bei dem unter Registrierung der Zeiten und genauer numerischer Angabe der jeweiligen H_2O_2 -Konzentrationen die H_2O_2 -Katalyse bis weit in das Gebiet der in Rede stehenden Abweichungen von Konstanz des monomolar berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{mono} sehr sorgfältig verfolgt wurde²⁶. Die Kinetik dieses Versuches auf Grund der hier entwickelten Darlegungen gibt Tabelle 1. Sie zeigt, in *partieller* Berechnung, in Kol. 7 das Absinken des monomolar berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{mono} , demgegenüber in der letzten Kol. 10 die nach obigen Beziehungen berechneten ($\bar{\kappa}_o$)-Werte, die sich mit (q) = 0,003 (Mol/l; 25° C) in der Tat als sehr befriedigend konstant erweisen. Dies gibt für q :

$$q = (q) \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]} = 0,003 \frac{0,004}{0,01} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ [(Mol/l); } 25^\circ \text{ C];}$$

$$(\bar{\kappa}_o)_{\text{Mittel}} = 0,0397 \text{ (Min.}^{-1}; 25^\circ \text{ C)}.$$

Betrachtet man gemäß Tabelle 1 etwa bis $t = 30'$ (H_2O_2 -Aufbrauch 64%) die Monomolarität als praktisch gewahrt, so erhält man

$$(k_{\text{mono}})_{\text{Mittel}}^{64\%} \cdot [\text{H}^+] = 0,036 \cdot 0,01 = 3,6 \cdot 10^{-4},$$

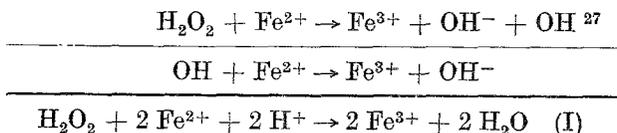
während sich theoretisch unter Berücksichtigung der Hydrolyse von Fe^{3+} -Ion ($K_{\text{H}} = 3,3 \cdot 10^{-3}$)²⁸ in sehr guter Übereinstimmung

$$k_{\text{mono}} \cdot [\text{H}^+] = \{8,75 [\text{Fe}^{3+}] + 3,8 [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]\} 10^{-2} =$$

$$= (8,75 \cdot 0,003 + 3,8 \cdot 0,001) 10^{-2} = 3,0 \cdot 10^{-4}$$

ergibt.

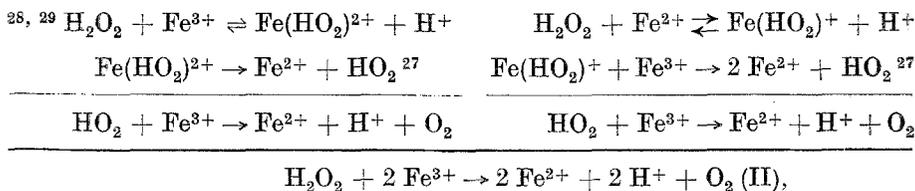
Enthalten die hier angeführten Überlegungen die angemessene Deutung der so sehr verschiedenartigen Reaktionsbilder im System H_2O_2 , Ferroion, Ferriion, dann sind es in der Tat lediglich die Reaktionen (I) und (II) mit den Mechanismen



²⁵ V. Sten Andersen, Acta Chem. Scand. 2, 1 (1948), S. 5, Tabelle 1.

²⁶ Zwei zeichnerische Darstellungen bei *Baxendale* und Mitarbeitern [l. c. (Anm. 2), S. 604, Fig. 6, und S. 605, Fig. 7] zeigen qualitativ den gleichen Effekt.

²⁷ Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind unterstrichen.

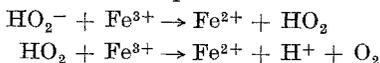


die für das gesamte Reaktionsgeschehen im genannten System allein verantwortlich sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Mechanismus der Reaktionen (I) und (II) den Mechanismus der Umsetzung zwischen Wasserstoffperoxyd und Eisensalz selbst im Detail wiedergibt, sofern im Substrat der Bestand von Verbindungen von Wasserstoffperoxyd mit Ferroion und mit Ferriion und die Mechanismen der Reaktionsweisen dieser Verbindungen in Betracht gezogen werden. Zur Sicherstellung der numerischen Zusammenhänge bedarf es allerdings noch vielfacher experimenteller Untersuchungen. Für die vieldiskutierten, als Wesenszüge des Mechanismus im System H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} vermuteten Reaktionen zwischen H_2O_2 und den Radikalen OH und HO_2 scheint sich keinerlei Raum zu ergeben³⁰.

²⁸ Es sei angemerkt, daß in der Annahme des Vorliegens gerade nur der angegebenen (sauern) Ferro- und Ferri-Peroxyde eine gewisse Willkür gelegen ist, die aber durch die Erfahrung gerechtfertigt erscheint. Immerhin könnte auch an $\text{Fe}(\text{HO}_2)_2^+$ gedacht werden; seine mit abnehmender H_2O_2 -Konzentration zunehmende Zerlegung könnte wohl auch zu Effekt „C“ beitragen.

²⁹ Das Versuchsmaterial ist zu spärlich, um den Parallelweg über



völlig ausschließen zu können.

³⁰ Auch das soeben erschienene Werk „Hydrogen Peroxide“ von *W. C. Schumb, Ch. N. Satterfield* und *R. L. Wentworth* (No. 128 der Monograph Series, herausgegeben von der American Chemical Society, 1955, New York: Reinhold Publishing Corporation. London: Chapman & Hall Ltd.) weist (S. 492) trotz des Widerspruchs² des von *Baxendale* und Mitarbeitern entwickelten Mechanismus mit der Erfahrung auf die in letzterem enthaltene Teilreaktion $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ hin, in irrtümlicher Annahme der „extensive experimental justification“ dieser Umsetzung.