

Über die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Eisensalze.

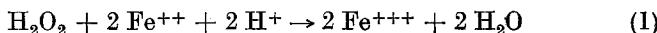
Von

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

(Eingelangt am 3. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

In einer Wasserstoffperoxyd und Eisensalz enthaltenden (sauern) Lösung geht nachgewiesenerweise vor sich:

1. in Gegenwart von Ferroion dessen Oxydation zu Ferriion¹ gemäß der Bruttoreaktion

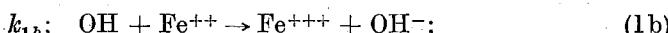
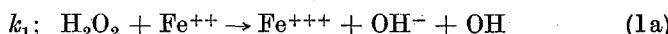


mit der Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d_1(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_1 [\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{++}],^2$$

$$k_1 = 4,0 \cdot 10^3 [(\text{mol/l})^{-1} \text{ min}^{-1}; 25^\circ \text{C}],^3$$

und daher offenbar gemäß den Teilreaktionen⁴



¹ Ein Beweis für die Oxydation zu höheren Oxydationsstufen scheint nicht vorzuliegen; s. insbesondere F. Haber und J. Weiß, Proc. Roy. Soc., London, A 147, 332 (1934).

² Rund geklammerte Symbole bedeuten die analytischen, eckig geklammerte die tatsächlichen Konzentrationen (Mole/l).

³ J. H. Baxendale, M. G. Evans und J. K. Kilham, Trans. Faraday Soc. 42, 668 (1946). — $k_1 = 3,6 \cdot 10^3$ (25°C) (J. H. Baxendale, M. G. Evans und G. S. Park, ibid. 42, 155 (1946)); $1,7 \cdot 10^3$ (25°C) (F. Haber und J. Weiß, l. c.).

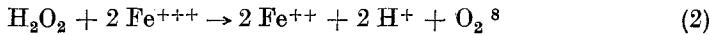
⁴ F. Haber und J. Weiß, Naturwiss. 20, 948 (1932); Proc. Roy. Soc., London, A 1. c. — Von der dieser letzteren Arbeit zugrunde liegenden bedeutungsvollen Theorie, „that the hydrogen peroxide molecule is never simultaneously attacked by two monovalent reagents, or by a bivalent reagent, whether the material is oxidised to oxygen or reduced to water“ macht die vorliegende kritische Untersuchung vollen Gebrauch. — S. auch J. Weiß, Trans. Faraday Soc. 31, 668 (1935); ferner A. Simon, W. Haufe, Th. Reetz und R. Preißler, Z. anorg. Chem. 230, 129 (1936).

2. in Gegenwart von Ferriion Entwicklung von Sauerstoff⁵ gemäß der Geschwindigkeitsgleichung

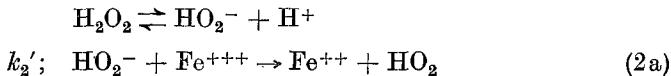
$$-\frac{d_2(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = k_2 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{+++}]}{[\text{H}^+]} ,$$

$$k_2 = 6,0 \cdot 10^{-3} (\text{min}^{-1}; 25^\circ \text{C}), ^6, ^7$$

und daher offenbar gemäß der Bruttoreaktion



mit den Teilreaktionen⁴

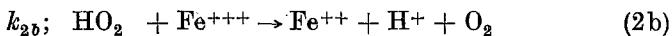


⁵ Der Ausdruck „Katalyse“ ist an dieser Stelle besser zu vermeiden; s. weiter unten.

⁶ k_2 = (im Mittel) $3,4 \cdot 10^{-2}$ (40°C .), Temperaturkoeffizient per 10° 3,25 [J. von Bertalan, Z. physik. Chem. 95, 328 (1920)]; $2,4 \cdot 10^{-3}$ (30°C .) [Van L. Johnson und A. C. Robertson, J. Amer. chem. Soc. 45, 249 (1923)*]; $7 \cdot 10^{-3}$ (25°C . [?]) [E. J. Spitalsky und N. N. Petin, Z. physik. Chem. 113, 161 (1924)]; $3,5 \cdot 10^{-3}$ (20°C .) (F. Haber und J. Weiß, l. c.). Chlorionen scheinen beschleunigend zu wirken; [J. Ducleaux, Bull. Soc. chim. France (4) 31, 961 (1922); Van L. Johnson, J. physic. Chem. 25, 19 (1921)]. Die Zahlenangaben sind, mit Ausnahme der mit * bezeichneten Literaturstelle, die Hälfte der von den Autoren angegebenen Werte; s. Anm. 15.

Über das System Wasserstoffperoxyd und Eisensalze s. ferner: W. Manchot und Wilhelms, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2479 (1901); C. C. Benson, J. physic. Chem. 7, 1, 356 (1903); C. S. Mummary, J. Soc. chem. Ind. 32, 889 (1913); A. K. Goard und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London, A 105, 135 (1924); A. v. Kiß und E. Lederer, Z. physik. Chem. 129, 186 (1927); Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 153 (1927); H. Wieland und W. Franke, Liebigs Ann. Chem. 457, 1 (1927); A. Simon und K. Kötschau, Z. anorg. Chem. 164, 101 (1927); 168, 129 (1927); W. Manchot und G. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. 460, 179 (1928); E. I. Spitalsky, N. N. Petin und B. A. Konowalowa, J. russ. physik.-chem. Ges. 60, 1237 (1928); E. I. Spitalsky, N. N. Petin und E. I. Burova, ibid. 60, 1271, 1317 (1928); D. R. Hale, J. physic. Chem. 33, 1633 (1929); E. I. Spitalsky und B. A. Konowalowa, J. russ. physik.-chem. Ges. 62, 1033 (1930); A. Simon und Th. Reetz, Z. anorg. Chem. 194, 89 (1930); Liebigs Ann. Chem. 485, 73 (1931); R. J. Kepfer und J. H. Walton, J. physic. Chem. 35, 557 (1931); I. S. Teletow und E. A. Alexejewa, Ukrain. chem. J. 6, 61 (1931); I. S. Teletow und W. M. Ssimonowa, ibid. 6, 75 (1931); W. Limanowski, Rosznioki Chem. 12, 788 (1932); A. Bach, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1788 (1932); R. Kuhn und A. Wassermann, Liebigs Ann. Chem. 503, 203 (1933); W. Manchot und W. Pflaum, Z. angew. Chem. 211, 1 (1933); E. Novikova, Z. anorg. Chem. 225, 333 (1935); C. A. Bogdanov und N. N. Petin, J. gen. Chem. (U. S. S. R.) 12, 369 (1942).

⁷ Die Angaben von R. Kuhn und A. Wassermann (l. c.) sind einer rechnerischen Auswertung nicht zugänglich; die von ihnen beobachteten Geschwindigkeiten der Sauerstoffentwicklung lassen auch in jenen Pufferlösungen, die frei von absichtlich zugesetzten Komplexbildnern waren, auf starke Komplexbildung schließen; s. Anm. 31.



$$k_2 = k_2' K_{\text{H}_2\text{O}_2}; K_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ } ^9,4; \\ k_2' = 2,5 \cdot 10^9 [\text{mol/l}]^{-1} \text{ min}^{-1}; 25^\circ \text{ C}.$$

Gemäß dem Bestande dieser beiden Reaktionen (1) und (2) muß in H_2O_2 -Lösungen „Eisenion“ prinzipiell in *beiden* Oxydationsstufen, als Ferro- und als Ferriion, wenn auch in sehr verschiedenen Konzentrationen, zugegen sein. Man erkennt vom analytischen Standpunkt, daß Katalyse (Index K) eintreten wird, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten von (1) und (2) solche sind, daß die Konzentrationsänderung von Fe^{++} , Fe^{+++} und H^+ nach (1) eben aufgehoben wird durch die Konzentrationsänderung von Fe^{++} , Fe^{+++} und H^+ nach (2), wenn also

$$-\frac{d_1(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = -\frac{d_2(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \frac{d(\text{O}_2)}{dt},$$

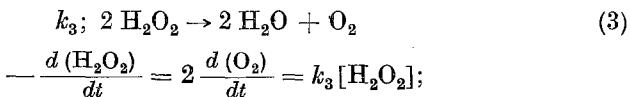
d. i. vom kinetischen Standpunkt, wenn die Teilgeschwindigkeiten (1a) und (2a) gleich geworden sind,¹⁰ also wenn

$$k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{++}] = k_2 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{+++}]}{[\text{H}^+]},$$

oder wenn

$$\left(\frac{[\text{Fe}^{++}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{+++}]} \right)_K = \frac{k_2}{k_1} = \alpha = \frac{6,0 \cdot 10^{-3}}{4,0 \cdot 10^3} = 1,5 \cdot 10^{-6} (25^\circ \text{ C}).$$

Dann resultiert die Bruttoreaktion



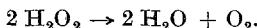
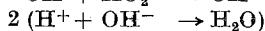
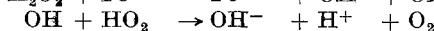
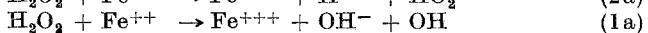
$$k_3 = 8 \cdot 10^3 [\text{Fe}^{++}]_K = 1,2 \cdot 10^{-2} \left(\frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{H}^+]} \right)_K (\text{min}^{-1}; 25^\circ \text{ C}).$$

Der Zahlenwert des Verhältnisses der Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 und k_1 ($\sim 10^{-6}$) ist verantwortlich für die Täuschung, daß — innerhalb eines weiten H^+ -Ionenbereiches — Ferriion *jeder* Konzentration Wasser-

$$^8 \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = -\frac{d_2(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d_2(\text{Fe}^{+++})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d_2(\text{Fe}^{++})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d_2(\text{H}^+)}{dt}.$$

⁹ R. A. Joyner, Z. anorg. Chem. 77, 103 (1912).

¹⁰ Ob im Falle der reinen Katalyse auch die Reaktionslinien (1b) und (2b) beschritten werden, läßt sich wohl kaum entscheiden; sollte dies nicht der Fall sein, so würde sich die katalytische Zersetzung von H_2O_2 wie folgt zergliedern:



stoffsuperoxyd *unmittelbar* zu katalysieren scheint, indem sich die Zeitdauer und die Weglänge (Konzentrationsveränderung) der Einstellung in den reinen Katalysefall der Beobachtung und Bestimmung entzieht; ist doch, ausgehend von Ferrisalz, selbst noch bei einer H^+ -Ionenkonzentration $\sim 10^{-4}$ erst rund 1% der Ferristufe zur Ferrostufe reduziert, bevor reine Katalyse einsetzt. Die gleiche Täuschung liegt der wiederholt geäußerten Behauptung zugrunde, daß „the catalytic effect of ferrous salts is due solely to the fact that they are oxidised first to ferric salts“.¹¹

Sind a , b , c und h die Anfangskonzentrationen von H_2O_2 , von Ferro-, Ferrisalz und Säure (Mole/l) und α , β und γ ¹² die (während der Reaktion als konstant angenommenen) Koeffizienten, die die Salz- und Säurekonzentrationen in die der betreffenden Ionen überführen, sind ferner zur Zeit t (Min.) x_1 und x_2 die Ausmaße des H_2O_2 -Verbrauches (Mol/l) nach den Reaktionen (1) und (2), also $2(x_1 - x_2)$ ($= \xi$) die dieser Zeit zugeordneten tatsächlichen Änderungen der Ferri- bzw. Ferrosalz- und Säurekonzentration (gemessen in Molen Fe^{++} und Fe^{+++} pro l), dann ergibt sich ξ_K , das Ausmaß der sich abspielenden Bruttoreaktionen bis zum Eintritt reiner H_2O_2 -Katalyse (gemessen in den letztgenannten Einheiten), aus der Beziehung

$$k_1 \alpha (b - \xi_K) = \frac{k_2 \beta (c + \xi_K)}{\gamma (h - \xi_K)},$$

daher, wie dies auch im folgenden angenommen sei, bei praktischer Konstanz von γh ($= [\text{H}^+]$),

$$\xi_K = \frac{b - \bar{\alpha} c}{1 + \bar{\alpha}}; \bar{\alpha} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{\gamma}{[\text{H}^+]} = \frac{\beta \cdot 1,5 \cdot 10^{-6}}{\alpha [\text{H}^+]}; (25^\circ \text{C}).$$

Das Aufteilungsverhältnis zwischen Ferro- und Ferrisalz im Katalysefall (K) ist

$$\left(\frac{(\text{Fe}^{++})}{(\text{Fe}^{+++})} \right)_K = \frac{b - \xi_K}{c + \xi_K} = \bar{\alpha}.$$

Die Geschwindigkeit der Katalyse, ausgedrückt durch die Gesamtkonzentration f an Eisensalz, ergibt sich, da

$$(\text{Fe}^{+++})_K = c + \xi_K = \frac{b + c}{1 + \bar{\alpha}} = \frac{f}{1 + \bar{\alpha}},$$

¹¹ Van L. Johnson und A. C. Robertson, l. c.

¹² Bei Pufferung der H^+ -Ionen ist γ natürlich eine Funktion der (gleichfalls als konstant angenommenen) Konzentration des puffernden Salzes.

zu

$$\left(-\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_K = 1,2 \cdot 10^{-2} \beta f \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{(1+\alpha)[\text{H}^+]} \stackrel{13a}{=} \dots$$

$$\stackrel{13a}{=} 1,2 \cdot 10^{-2} \beta f \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+] + \alpha} (\text{min}^{-1}; 25^\circ \text{C}),$$

also nur so lange verkehrt proportional der H^+ -Konzentration als $[\text{H}^+] \gg 1,5 \cdot 10^{-6}$.

Man erkennt, daß die Geschwindigkeit des katalytischen Zerfallen von H_2O_2 unabhängig ist von der Aufteilung des Eisensalzes in seine beiden Oxydationsstufen, wie dies auch experimentell gefunden wurde.^{13b} In irgend sauren Lösungen, bis hinab etwa zu $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ oder selbst 10^{-5} ,¹⁴ liegt, wie bereits erwähnt, das sich solcherart automatisch einstellende „quasi-stationäre Ferro-Ferri-Gleichgewicht“ ganz zugunsten des Ferrisalzes.^{15, 16} Vom analytischen Standpunkt liegt gewissermaßen

^{13a} Annahme: $\alpha \sim \beta$.

^{13b} J. von Bertalan, l. c.

¹⁴ Von durch Hydrolyse hervorgerufenen Komplikationen sei abgesehen; s. weiter unten.

¹⁵ In weitestem Umfange entzieht sich daher die Stöchiometrie nach (2), $\frac{|\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)|}{|\Delta(\text{O}_2)|} = 1$, der experimentellen Bestimmung; in den Meßbereich tritt praktisch allein jene nach (3), $\frac{|\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)|}{|\Delta(\text{O}_2)|} = 2$; die Literatur liefert mithin nur k_3 , und daher ist k_2 zu dem halben Betrage von k_3 anzusetzen, sofern dieser Geschwindigkeitskoeffizient wie oben definiert ist. Dies ist in den in Anm. 6 zitierten Arbeiten der Fall, mit Ausnahme der mit * bezeichneten Literaturstelle.

¹⁶ Gegenüber diesem „quasi-stationären“ Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferriion in Gegenwart von H_2O_2 :

$$\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{[\text{H}^+]} (25^\circ \text{C})$$

ist das *thermodynamische* Gleichgewicht zwischen diesen beiden Oxydationsstufen des Eisens in Gegenwart von H_2O_2 :

$$\frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}_2]^{1/2}} (25^\circ \text{C}),$$

[G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen, übersetzt von O. Redlich, Verlag: J. Springer, 1927; M. Randall und M. J. Frendsen, J. Amer. chem. Soc. 54, 40 (1932); W. C. Bray und A. V. Hershey, ibid. 56, 1889 (1934); W. C. Schumb, M. C. Sherill und S. B. Sweetser, ibid. 59, 2360 (1937)]. — In Hinblick auf die Lage dieses stationären Gleichgewichtes fallen empfindliche Reaktionen zum Nachweis der Eisenoxydulstufe positiv aus (W. Manchot und G. Lehmann, l. c.). Wird dieses „Gleichgewicht“ durch Zusätze gestört, die das Fe^{++} -Ion unter Komplexbildung wegfangen (R. Kuhn und A. Wassermann, l. c.), so verschiebt sich dieses zugunsten der Ferrostufe; der entgegengesetzte Fall tritt ein, wenn die Ferriionen einer Komplexbildung anheimfallen.

der nicht uninteressante Fall vor, daß eine unter Umständen faßbare Reaktion, (2), in weitem Umfange so gut wie völlig durch eine andere Reaktion, (1), überdeckt wird, stöchiometrisch also gar nicht in Erscheinung tritt. Vom reaktionskinetischen Standpunkt aus ist zu sagen, daß hier entgegen der weitaus überwiegenden Sachlage ein sich bildender Zwischenstoff — Fe^{++} — wohl schnell, aber nicht schnell genug weiter reagiert, um unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen der ihn schaffenden Reaktion — (2a) — seinen stationären Zustand praktisch sofort zu erreichen; diese im allgemeinen unmeßbar kurze Zeitdauer wird hier — unter Umständen meßbar — in die Länge gezogen. Dies beleuchtet, scheint mit, viele der die „Ferriionenkatalyse“ des Wasserstoffsuperoxyds betreffenden Beobachtungen und Diskussionen, rechtfertigt gewissermaßen auch diese Bezeichnung der Katalyse, während sie mit gleichem Rechte auch „Ferroionenkatalyse“¹⁷ genannt werden könnte, am richtigsten aber wohl als „*Ferro-Ferriionen-Katalyse*“ zu bezeichnen ist.¹⁸

Was den zeitlichen Verlauf bis zur Einstellung der Katalyse betrifft, so ergibt sich dieser — wieder bei konstanter H^+ -Konzentration — aus der Differentialgleichung

$$\frac{d\xi}{dt} = 2 k_1 \alpha (a - x_1 - x_2) [(b - \xi) - \bar{\alpha}(c + \xi)],$$

wobei sich der Zusammenhang zwischen x_1 und x_2 aus der Integration der Differentialgleichung für $\frac{d x_1}{d x_2}$ herleitet und sich zu

$$\bar{\alpha}(c + \xi_K) \ln \frac{\xi_K}{\xi_K - 2x_1 + 2x_2} - 2(\bar{\alpha}x_1 + x_2) = 0$$

ergibt. Diese recht komplizierten Verhältnisse vereinfachen sich erheblich, wenn Wasserstoffsuperoxyd in hinreichendem Überschuß zugegen ist, also (H_2O_2) als konstant angenommen werden kann ($a \gg x_1 + x_2$); dann ist

$$\frac{d\xi}{dt} = 2 k_1 a \alpha [(b - \bar{\alpha}c) - (1 + \bar{\alpha})\xi] = 2 k_1 (1 + \bar{\alpha}) a \alpha (\xi_K - \xi),$$

¹⁷ Nicht aber im Sinne von *A. Simon, W. Haufe, Th. Reetz* und *R. Preißler* (l. c.), die der Auffassung sind, „daß auch die Ferrikatalyse auf durch Reduktion gebildetem, ionisiertem Fe^{++} beruht“ und daß „nach Entladung von Fe^{+++} durch HO_2^- “ „eine Kettenreaktion im Haber-Weiβschen Sinne den Umsatz fortsetzt“.

¹⁸ Analog der in vieler Hinsicht ähnlichen Jod-Jodionen-Katalyse von H_2O_2 , die gleichfalls durch Gegenschaltung zweier unabhängiger Reaktionen zustande kommt, allerdings in komplizierterer Weise infolge Auftretens einer dritten Oxydationsstufe [E. Abel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 14, 584 (1908); Z. physik. Chem. 96, 1 (1920); 136, 161 (1928); S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. II b 129, 401 (1920)].

also

$$t = \frac{1}{2 k_1 (1 + \bar{\alpha}) a \alpha} \ln \frac{\xi_K}{\xi_K - \xi};$$

die Zeit $t_{K,p}$ bis zur 100 p%igen Annäherung — $\xi = p \xi_K$ — an den reinen Katalysefall, der sich theoretisch natürlich erst in unendlich langer Zeit einstellt, ist mithin

$$t_{K,p} = \frac{2,3}{2 k_1 (1 + \bar{\alpha}) a \alpha} \log \frac{1}{1-p} \text{ Min} \doteq^{19} \frac{0,017}{a} \log \frac{1}{1-p} \text{ Sec.}$$

Ist z. B. $a = 1$ (und $\alpha \sim 1$), so sind 99 % der zur reinen Katalyse führenden Einstellungsreaktion in 0,034 Sekunden abgelaufen, so daß diesfalls praktisch momentan praktisch reine Katalyse des Wasserstoffsperoxyds vorliegt, gleichgültig von welchen Konzentrationen und von welcher Aufteilung der Eisensalze ausgegangen wird.²⁰

Um eine Orientierung für das Gebiet zu erlangen, in welchem die Eisensalze bereits zu einem mehr oder minder weitgehenden Grade hydrolysiert sind, mag es zweckmäßig sein, das jenseits des Neutralitätspunktes gelegene Gebiet zu betrachten, das dem der beginnenden Heterogenität (Hydrolyse) benachbart ist. Hierbei sei vorausgesetzt, daß alle obwaltenden Reaktionsgeschwindigkeiten sehr viel größer sind als die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes mit OH⁻-Ionen, wie sie den Löslichkeitsprodukten^{21a} (Fe(OH)₂: $4,8 \cdot 10^{-16}$; Fe(OH)₃: $3,8 \cdot 10^{-38}$; 25° C) entspräche, die Störung dieses Gleichgewichtes also im Ausmaß und während der Zeitdauer der vor sich gehenden Reaktionen bestehen bleibt. Dies dürften in der Tat die Verhältnisse sein, die in (schwach) alkalischer Lösung im großen und ganzen zutreffen. Da Fe(OH)₃ außerordentlich viel unlöslicher ist als Fe(OH)₂, kann in der Formel für ξ_K $\bar{\alpha}$ neben b ($= \frac{4,8 \cdot 10^{-16}}{[\text{OH}^-]^2} \doteq f$), der ursprünglichen Sättigungskonzentration an Ferroionen, vernachlässigt werden. Dann ist:^{21b}

$100 \frac{\xi_K}{b}$, das Ausmaß (in Prozenten von b) der Reaktion (1) bis zum Eintritt reiner Ferro-Ferriionen-Katalyse (K),

$$100 \frac{\xi_K}{b} = \frac{100}{1 + \bar{\alpha} \cdot 10^{14} [\text{OH}^-]} = \frac{100}{1 + 1,5 \cdot 10^8 [\text{OH}^-]},$$

$t_{K,p}$ ($p = 0,99$), die Zeitdauer bis zum Eintritt dieser Katalyse, wenn als „Eintritt“ die Erreichung eines Abstandes von nur 1 % vom K -Fall angesehen wird,

¹⁹ Annahme: $\bar{\alpha} \ll 1$; $[\text{H}^+] \gg 10^{-6}$; $\alpha \sim 1$.

²⁰ Ähnliches gilt in weitem Umfange des vorliegenden Versuchsmaterials. — Bemerkt sei, daß zwar nicht ξ_K , wohl aber $t_{K,p}$ von der H₂O₂-Konzentration abhängt; mit fortgesetzter Sauerstoffentwicklung („Katalyse“) verlangsamt sich also die Annäherung an den reinen Katalysefall.

^{21a} Landolt-Börnstein, physik.-chem. Tabellen, 3. Erg.-Bd., 3. Teil, S. 2135.

^{21b} Annahme: $\alpha \sim \beta \sim 1$.

$$t_{K, 0,99} = \frac{0,034}{a(1 + 1,5 \cdot 10^8 [\text{OH}^-])} \text{ Sec.},$$

k_3 , die Geschwindigkeitskonstante der H_2O_2 -Katalyse,

$$k_3 = 1,2 \cdot 10^{-2} \frac{f}{[\text{H}^+] + \alpha} = \frac{5,8 \cdot 10^{-4}}{[\text{OH}^-](1 + 1,5 \cdot 10^8 [\text{OH}^-])} (\text{min}^{-1}; 25^\circ \text{C})$$

und $\tau_{1\% \text{ H}_2\text{O}_2}$, die Zeitdauer der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 im Ausmaß von 1%,

$$\tau_{1\% \text{ H}_2\text{O}_2} = \frac{60 \cdot 2,3}{k_3} \log \frac{100}{99} = \frac{0,60}{k_3} \text{ Sec.}$$

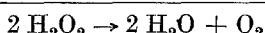
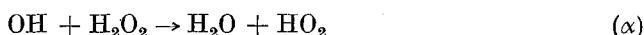
Die nachstehende Tabelle gibt diese Werte für eine Reihe von OH^- -Konzentrationen. Neutralität ist lediglich mit aufgenommen, um das der Neutralität angrenzende, schwach alkalische Nachbargebiet einigermaßen zu charakterisieren, obwohl quantitative Ausfällung der Eisensalze hier natürlich nicht in Betracht kommt.

Tabelle 1.

$[\text{OH}^-]$	$100 \frac{\xi_K}{b}$ (%)	$t_{K, 0,99}$ $a = 1,0$ Sekunden	k_3 (min^{-1})	$\tau_{1\% \text{ H}_2\text{O}_2}$
(10^{-7})	(7)	$(2,1 \cdot 10^{-3})$	(360)	Sek. $(1,7 \cdot 10^{-3})$
10^{-6}	0,66	$2,3 \cdot 10^{-4}$	3,8	0,16
10^{-5}	0,07	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	16
10^{-4}	0,007	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	Min. 27

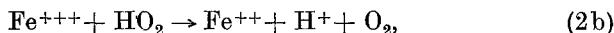
Man erkennt, wie sehr erschwert, fast könnte man sagen, wie nahezu aussichtslos im Gebiete der Hydrolyse, in „neutralen“ oder schwach alkalischen Lösungen der Einblick in die Eisensalzkatalyse von Wasserstoffperoxyd sein dürfte.

Im Gegensatz zu der hier dargelegten Ferro-Ferriionen-Katalyse unterscheiden Haber und Weiß⁴ zwischen Ferroionenkatalyse einerseits und Ferriionenkatalyse anderseits. Für die Ferroionenkatalyse machen die genannten Autoren die — ihrer Ansicht nach — die Reaktion (1) begleitende, im Anschluß an deren Teilreaktion (1a) und parallel zu deren Teilreaktion (1b) verlaufende Reaktionenfolge:²²



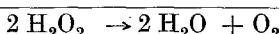
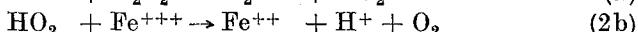
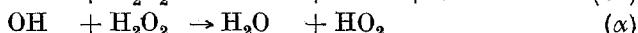
verantwortlich, eine Katalyse, die einer Kinetik folgt, die von der der Ferro-Ferriionenkatalyse völlig verschieden ist. Die Freihaltung der letzteren von obiger (α) (β)-Kettenkatalyse ist, scheint mir, eine der

Voraussetzungen für die Aufrechthaltung des Kettenmechanismus. Die Autoren sehen diese Ermöglichung in dem Dazwischentreten der Reaktion



die mit Reaktion (β) konkurriert, so daß „when the speed of this reaction (2b) is greater than that of reaction (β) the chain reaction simply changes over to a reaction of radicals not involving chains“.

Indessen, ein derartiger Ersatz bricht wohl die zu obiger Ferroionenkatalyse führende Kette ab, führt auch seinerseits, wie das nachfolgende Gleichungsschema



zeigt, zu katalytischer H_2O_2 -Zersetzung, keineswegs aber zu einer solchen, die der Kinetik der Ferriionenkatalyse entspricht; ihr Zeitgesetz wäre vielmehr

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = k_1 k_2 \frac{\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{Fe}^{++}]}{k_2 \frac{k_{2b} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Fe}^{+++}]}{k_\beta [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{2b} [\text{Fe}^{+++}]} + k_{1b} [\text{Fe}^{++}]}}{k_2 \frac{k_{2b} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Fe}^{+++}]}{k_\beta [\text{H}_2\text{O}_2] + k_{2b} [\text{Fe}^{+++}]} + k_{1b} [\text{Fe}^{++}]},$$

so daß nicht der experimentell gesicherte Verlauf der Ferriionenkatalyse resultieren würde, sondern eine experimentell durchaus unbelegte Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, die zu einer weiteren Form von Ferriionenkatalyse²³ entarten würde, sofern die additionellen Glieder $k_\beta [\text{H}_2\text{O}_2]$ und $k_{1b} [\text{Fe}^{++}]$ zu vernachlässigen wären.

Da mithin dieser Weg nicht zum gewünschten Ziele führt, und, soweit ich sehe, es kaum einen anderen Weg geben dürfte, der die Ferriion-Kettenkatalyse mit der Kinetik der Ferriionenkatalyse in Einklang bringen könnte, so scheint mir, daß der Kettenmechanismus in diesem Falle nicht aufrecht gehalten werden kann; die Reaktionenkette (α), (β) ist mit der Ferro-Ferriionen-Katalyse, im Sinne der hier entwickelten Theorie, zumindest *nach erfolgter Einstellung in das Stadium reiner Katalyse*, nicht vereinbar.

Aber auch der *Weg bis zur Einstellung* reiner Ferro-Ferriionen-Katalyse scheint mir keinen Anlaß zu geben für die Annahme der genannten

²² Diese Reaktionenfolge stellt einen wesentlichen Punkt der wohlbekannten Arbeit von *F. Haber* und *R. Willstätter* [Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2844 (1931)] dar; es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß selbstverständlich nicht bestritten wird, daß diese Reaktionenfolge in anderem Zusammenhange durchaus zu Recht bestehen kann.

²³ Man beachte die in vorliegender Arbeit durch den Index *K* gekennzeichnete Unterscheidung.

OH-Radikal-Katalyse. Es sind die auf diesem Wege sich ergebenden, von *Haber* und *Weiß* experimentell bestimmten Verbrauchsverhältnisse²⁴ $\frac{|\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)|}{|\Delta(\text{Fe}^{++})|}$, die die genannten Autoren zu dieser Annahme bewogen. Über die Beträge dieser Verhältnisse auf Grund der hier dargelegten Theorie der Katalyse mag die nachfolgende Darlegung orientieren.

Ordnen wir diese Verbrauchsverhältnisse etwa einem Zeitpunkte

$$\tau_{K, 0,9}'' = t_{K, 0,9}'' + 30''$$

zu, wo

$$t_{K, 0,9}'' = \frac{2,3 \cdot 60}{2 \cdot 4 \cdot 10^3 (1 + \bar{\alpha}) a} \text{ Sec.} = \frac{0,017}{(1 + \bar{\alpha}) a} \text{ Sec.}; \alpha \sim \beta \sim 1,$$

so läßt sich mit hinreichender Annäherung²⁵ $|\Delta_\tau(\text{H}_2\text{O}_2)|$ in

$$|\Delta_\tau(\text{H}_2\text{O}_2)| = (\xi_1)_{\text{Oxydation } \text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}; t'_{K, p=0,9}} + (\xi_2)_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-Katalyse; } 30''}$$

zerlegen; vorausgesetzt sei, daß $a \gg b$,²⁶ $c = 0$. Dann ist

$$(\xi_1)_{t'_{K, 0,9}} = \frac{0,9 b}{2 (1 + \bar{\alpha})}$$

$$(2 \xi_2)_{30''} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{2} \frac{[\text{Fe}^{+++}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} = 6 \cdot 10^{-3} \frac{0,9 b}{1 + \bar{\alpha}} \frac{\bar{\alpha}}{1,5 \cdot 10^{-6} a} = \\ = 3,6 \cdot 10^3 \frac{\bar{\alpha}}{1 + \bar{\alpha}} a b$$

$$|\Delta_\tau(\text{H}_2\text{O}_2)| = \frac{0,5 \cdot 0,9 b + 3,6 \cdot 10^3 \bar{\alpha} a b}{1 + \bar{\alpha}}$$

$$|\Delta_\tau(\text{Fe}^{++})| = (2 \xi_1)_{t'_{K, 0,9}}^{27} = \frac{0,9 b}{1 + \bar{\alpha}}$$

$$\frac{|\Delta_\tau(\text{H}_2\text{O}_2)|}{|\Delta_\tau(\text{Fe}^{++})|} = 0,5 + 4,0 \cdot 10^3 \bar{\alpha} a = 0,5 + 6,0 \cdot 10^{-3} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}.$$

Die nachfolgende Tabelle 2 gibt für $a = 5 \cdot 10^{-3}$, etwa die mittlere H_2O_2 -Konzentration, wie sie von *Haber* und *Weiß* angewendet wurde, das dem genannten Zeitpunkt zugeordnete Verhältnis zwischen Molen verbrauchten Wasserstoffsuperoxyds und Molen verbrauchten Ferrosalzes.¹⁴

²⁴ Diese Verbrauchsverhältnisse scheinen, soweit ich sehe, einem definierten Zeitpunkt nicht immer zugeordnet worden zu sein.

²⁵ Dieser Ansatz beinhaltet, daß während der Oxydationsreaktion (Reaktion (1)) das Ausmaß des nach Reaktion (2) reagierenden Wasserstoffsuperoxyds vernachlässigt werden kann, und daß während der darauf folgenden 30'' reine Ferro-Ferriionen-Katalyse vor sich geht.

²⁶ In den meisten der von *Haber* und *Weiß* durchgeföhrten Versuche ist dies der Fall.

Tabelle 2.

$[H^+]$	$\frac{ \Delta_{\tau}(H_2O_2) }{ \Delta_{\tau}(Fe^{++}) }$ ²⁸	$[H^+]$	$\frac{ \Delta_{\tau}(H_2O_2) }{ \Delta_{\tau}(Fe^{++}) }$ ²⁸
10^{-7}	300	10^{-4}	0,8
10^{-6}	30,5 ²⁹	10^{-3}	0,53
10^{-5}	3,5	10^{-2}	0,50 . . .

Vergleicht man diese Werte mit den von *Haber* und *Weiß* gefundenen, so erkennt man, daß für neutrale oder nahezu neutrale Lösungen, sowie für jene sauren Lösungen,³⁰ die in die Gruppe ihrer „pouring experiments“ fallen, kein Grund vorliegt für Annahme einer andern als der hier erörterten Ferro-Ferriionen Katalyse, und zwar im Hinblick auf beide Stadien, das Stadium bis zur Einstellung in den stationären Zustand und das des Verweilens daselbst. Wo die von den Autoren gefundenen Verbrauchsverhältnisse die nach obigem zu erwartenden überschreiten, mag trotz ihrer sehr sorgfältigen experimentellen Vorkehrungen eine hinlänglich schnelle und vollkommene Homogenisierung der Reaktionsmischung nicht immer vorgelegen haben. Die außerordentliche Schnelligkeit der säureverbrauchenden Oxydationsreaktion und die große Säureempfindlichkeit der sich unmittelbar anschließenden Reduktionsreaktion dürfte zu lokalen Inhomogenitäten geführt haben, die selbst bei sehr kurzer Dauer das Verbrauchsverhältnis zwischen Wasserstoffsperoxyd und Eisensalz sehr stark hinaufsetzen können.³¹

Auch noch ein weiterer Grund scheint mir, wenn auch nicht in gleichem Grade zwingend, gegen die *Haber-Weiß*sche Annahme zu sprechen. Der Mechanismus einer Reihe von H_2O_2 -Katalysen und H_2O_2 -Reaktionen,

²⁷ $|\Delta_{30}''(Fe^{++})| = 0$; s. Anm. 25.

²⁸ Da mit abnehmender H^+ -Konzentration die Empfindlichkeit gegen H^+ für ξ_1 zunimmt, für ξ_2 abnimmt, so dürfte bei der Schnelligkeit des Gesamtvorganges die Zuverlässigkeit der experimentellen Bestimmungen dieser Verhältnisse ein Optimum passieren, das, wie man leicht sieht, bei $\bar{n} \sim 1$, also bei $[H^+] \sim 10^{-6}$ gelegen sein dürfte; der glatte Gang der von *Haber* und *Weiß* gerade in diesem Bereich gewonnenen Zahlen mag auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

²⁹ Die merkliche Abhängigkeit der Einstellungszeit $t_{K, 0,9}$ von $[H^+]$ mit Annäherung an Neutralität kürzt in diesem Bereich die gesamte Reaktionszeit im Vergleiche zu der für saure Lösungen; bezogen auf gleiche Reaktionszeit wird das Verbrauchsverhältnis höher.

³⁰ Das gleiche gilt in Gegenwart von 0,1 n H_2SO_4 (*J. H. Baxendale, M. G. Evans* und *G. S. Park*, l. c.).

³¹ Es scheint mir kaum zweifelhaft, daß auch für den in der Literatur viel erörterten „Katalase-“ (*R. Kuhn* und *A. Wassermann*, l. c.) bzw. „Primärstoß“ (*H. Wieland* und *W. Franke*, l. c.) Art und Geschwindigkeit der Zusetzung und der Durchmischung verantwortlich zu machen ist.

die von mir vor vielen Jahren untersucht worden waren,³² kann, wie ich kürzlich zu zeigen suchte,³³ in Verfolg der neueren Anschauungen über „electron transfer“ dahin gedeutet werden, daß ihr Weg über das OH-Radikal führt. Dann wäre es in Analogie zur *Haber-Weißschen* Annahme naheliegend anzunehmen, daß auch hier — zumindest fallweise — eine durch OH initiierte und durch eine Kettenreaktion weitergetragene Katalyse auftritt; hiermit aber sind die experimentellen Befunde nicht vereinbar.³⁴

Zusammenfassung.

Es wird die viel untersuchte Eisensalzkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds als Ferro-Ferriionen Katalyse gedeutet, die sich dort und dann einstellt, sofern und sobald die Geschwindigkeiten der beiden bezüglich ihrer Partner Ferroion, Ferriion und Wasserstoffion gegenläufigen Reaktionen der Oxydation von Ferrosalz und der Reduktion von Ferrisalz gleich geworden sind. Die Gesetzmäßigkeiten dieser Katalyse werden entwickelt. Die wohlbekannte *Haber-Weißsche* Theorie einer Kettenreaktionskatalyse in einem solchen Substrat scheint nicht aufrecht gehalten werden zu können.

³² S. u. a. Anm. 18.

³³ Mh. Chem. 79, 178 (1948).

³⁴ Auch Gegenwart von Kupferionen in H₂O₂-Lösungen (*F. Haber* und *J. Weiß*, I. c., S. 350) gibt, zumindest im Rahmen meiner seinerzeitigen Veröffentlichungen (S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb, 122, 639, 651 (1913)), keinen Anhaltspunkt für Vorliegen einer solchen Katalyse.