

Überlegungen zum System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion.

Von
E. Abel*.

(Eingelangt am 13. Oktober 1954.)

Überlegungen zum System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion führen zu dem Schluß, daß die Frage nach Mechanismus und Kinetik der in diesem System sich abspielenden Reaktionen keineswegs als gelöst betrachtet werden kann.

Das Problem, das die Kinetik des im Titel genannten Systems dar-
bietet, erscheint mir trotz der außerordentlich umfangreichen Literatur¹
auf diesem Gebiete keineswegs als gelöst — ungeachtet jener weitge-
streckten, mit besonderer Sorgfalt und mit großem experimentellen
Geschick durchgeführten experimentellen Untersuchungen, die vor

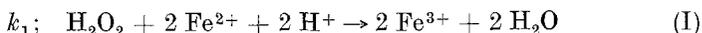
* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Bis 1948 siehe etwa E. Abel, Mh. Chem. **79**, 457 (1948). Von weiterer
Literatur seien erwähnt: P. George, Discussions Faraday Soc. **2**, 196, 219
(1947); Biochemic. J. **43**, 287 (1948). — J. Weiss, Discussions Faraday Soc. **2**,
212 (1947). — J. Weiss und C. W. Humphrey, Nature **163**, 691 (1949). —
J. Weiss, Exper. **7**, 135 (1951); Advances in Catalysis and related Subjects,
Bd. IV, S. 343. 1952. — W. Taylor und J. Weiss, J. Chem. Physics **21**,
1419 (1953) (durch einen Rechenfehler entstellt). — T. Rigg, W. Taylor
und J. Weiss, ebenda **22**, 575 (1954). — J. Weiss, Proc. Roy. Soc. London,
Ser. A **222**, 128 (1954). — V. Sten Andersen, Acta Chem. Scand. **2**, 1 (1948);
4, 914 (1950); **6**, 1090 (1952). — J. A. Christiansen und V. Sten Andersen,
ebenda **4**, 1538 (1950). — J. A. Christiansen, ebenda **6**, 1056 (1952). —
E. Abel, Mh. Chem. **80**, 776 (1949); **81**, 685 (1950); **82**, 1104 (1951); **84**, 416,
419 (1950). — I. M. Kolthoff und A. I. Medalia, J. Amer. Chem. Soc. **71**,
3777, 3784, 3789 (1949); **73**, 3718 (1951). — A. I. Medalia und I. M. Kolthoff,
J. Polymer Sci. **4**, 377 (1949). — M. G. Evans, P. George und N. Uri,
Trans. Faraday Soc. **34**, 230 (1949). — W. C. Bray und S. Petersen, J. Amer.
Chem. Soc. **72**, 1401 (1950). — S. Petersen, ebenda **73**, 352 (1951). —
B. Baysal, Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara **3**, 17 (1950). — E. Onat und
A. G. Parts, ebenda **4**, 17 (1952); Australien J. Sci. **15**, 30 (1952). — A. G.
Parts, Nature **168**, 79 (1951). — Siehe insbesondere die nachfolgende Anm. 2.

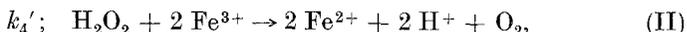
wenigen Jahren von *W. G. Barb*, *J. H. Baxendale*, *F. George* und *K. R. Hargrave*² unternommen worden waren, und die die Verfasser in ausführlichen, seither viel zitierten und, wenn ich nicht irre, allseits anerkannten Publikationen zusammengefaßt haben; diese Arbeiten schienen den in Rede stehenden Gegenstand geradezu abschließend zu behandeln.

Wenn ich im folgenden darangehe, in der Art der in diesen Untersuchungen vorgenommenen Auseinanderfaltung der Reaktionslinien gewisse Schwächen aufzuzeigen und einen Punkt herauszugreifen, in welchem schlechthin die Unverträglichkeit des von den Autoren entwickelten Mechanismus mit der Erfahrung zutage tritt, so wolle in dieser Kritik lediglich die Absicht erkannt werden, dem vorliegenden Problem erneutes Interesse zuzuführen.

Dieses Problem betrifft die Frage, wieso die wesentlich die gleichen Partner enthaltenden H_2O_2 -Reaktionen der „Eisenion“-Oxydation



und -Reduktion



die, isoliert — soweit dies möglich ist — untersucht, innerhalb eines weiten Bereiches der Azidität und der Konzentrationen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit verlaufen, in gemeinsamer Lösung unter Bedingungen zu konkurrieren vermögen, unter denen die jeweiligen Beträge der bezüglichen Konzentrationenprodukte die große Verschiedenheit in den numerischen Beträgen von k_1 und k_4' ,

$$\frac{k_1}{k_4'} = \frac{3,80 \cdot 10^3}{8,75 \cdot 10^{-2}} = 4,3 \cdot 10^4,$$

keineswegs ausgleichen.

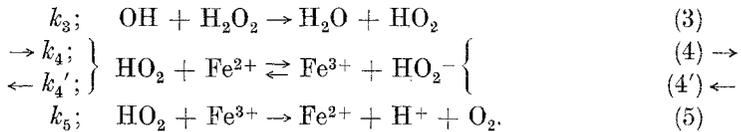
Dieses Problem lösen *Baxendale* und Mitarbeiter durch Aufstellung der Reaktionslinien:



² Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I: The ferrous ion reaction, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 462 (1951). Part II: The ferric ion reaction, ebenda **47**, 591 (1951); *Nature* **163**, 692 (1949). — *J. Baxendale*, *Advances in Catalysis and related Subjects*, Bd. IV, S. 31. 1952. — Der Kürze halber seien im folgenden die beiden erstgenannten Arbeiten nach dem führenden Forscher, *J. H. Baxendale*, bezeichnet.

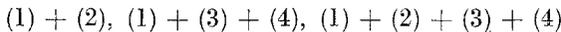
³ (Mol/l)⁻¹; min.⁻¹; 25° C; *T. Rigg*, *W. Taylor* und *J. Weiss*, siehe Anm. 1. Vgl. auch *J. Hochanadel* und *J. A. Ghormley*, *J. Chem. Physics* **21**, 880 (1953). — *F. S. Dainton* und *H. C. Sutton*, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1011 (1953).

⁴ (Mol/l)⁻¹; min.⁻¹; 25° C; bezogen auf $[\text{Fe}^{2+}]$; von der Gegenwart des Hydrolyseproduktes $\text{Fe}(\text{OH})^+$ (Geschwindigkeitskoeffizient $3,80 \cdot 10^{-2}$) sei der Einfachheit halber hier abgesehen; *E. Abel*, 1953; siehe Anm. 1.



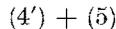
Unter Beachtung des genannten Größenverhältnisses von k_1 und k_4' und bei jeweils entsprechender Konzentrationenwahl führen diese Reaktionslinien

a) in Kombination



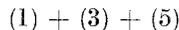
zur Bruttoreaktion (I);

b) in Kombination



zur Bruttoreaktion (II);

c) in Kombination



zu reiner Wasserstoffsuperoxydkatalyse



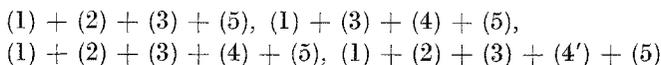
(Ferroionkatalyse);

d) in Kombination



zur Bruttoreaktion (I) und begleitender Katalyse (Ferro-Ferriionkatalyse⁵);

e) in Kombination



gleichfalls zur Bruttoreaktion (I) und begleitender Katalyse (Ferro-Ferriionkatalyse plus Ferroionkatalyse);

f) in Kombination



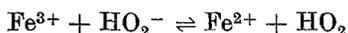
zur Bruttoreaktion (II) und begleitender Katalyse (Ferroionkatalyse).

Auf gewisse wenig wahrscheinliche Momente im Zuge dieser Reaktionslinien habe ich schon gelegentlich hingewiesen⁶: Doppelrichtung der Umsetzung zwischen Fe^{3+} , H_2O_2 , Fe^{2+} , HO_2 , so daß es im Verlaufe

⁵ E. Abel, 1948, siehe Anm. I.

⁶ Daß Herr J. Weiss in einer Übersicht über die Radikalmechanismen in H_2O_2 -Reaktionen (Advances in Catalysis und related Subjects, Bd. IV, S. 343, 1952) meinen Anteil an der Entwicklung der Kinetik der in Rede stehenden Umsetzungen an entscheidender Stelle übergeht — um nicht ein schärferes Wort zu gebrauchen —, trotz ausführlicher mündlicher und schriftlicher Diskussionen zwischen ihm und mir, seinem seinerzeitigen

der $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ -Reaktion zu Passierung bzw. asymptotischer Erreichung des Gleichgewichtes



kommen müsse⁷, eine gewiß auffallende Erscheinung, insbesondere im Hinblick auf den Radikalcharakter eines der Partner. Weiterhin sei auf die aus dem Mechanismus sich ergebende Folgerung hingewiesen⁸, wonach jede Oxydation durch H_2O_2 prinzipiell von Sauerstoffentwicklung begleitet ist, so daß — ungeachtet vieler gegenteiliger Erfahrungen — glatte Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd nicht wahrscheinlich wäre. Auch die Gegensätzlichkeit der Funktion von HO_2 und seines Dissoziationsproduktes O_2^- — einerseits in oxydierender, andererseits in reduzierender Betätigung — sei in diesem Zusammenhange erwähnt⁹, desgleichen etwa auch der Doppelweg, auf dem sich die Fe^{2+} -Oxydation vollziehen soll, direkt und über $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Wesentlicher erscheinen mir gewisse Folgerungen, die aus obiger Kombination (c) zu ziehen sind. Diese Kombination ist im Sinne des hier in Rede stehenden Mechanismus bei hinreichend hohem Konzentrationenverhältnis zwischen H_2O_2 und Fe^{2+} und zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} zu bewerkstelligen und würde zu einer wohl sehr auffälligen Situation führen: trotz Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd (und Säure) zeitliche Konstanz des Ferrosalzgehaltes bei fallweise erheblichem, analytisch zugänglichem Konzentrationsniveau unter gleichzeitiger katalytischer Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit der Geschwindigkeit:

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

wobei in erheblichem Umfange Unabhängigkeit von der Ferriionkonzentration vorliegen müßte. Ich konnte nun keine experimentellen Maßnahmen auffinden, an denen der Bestand eines solchen Sachverhaltes zu prüfen wäre, doch halte ich dessen Vorliegen für höchst unwahrscheinlich.

In *einem* Punkte aber liegt, soweit ich sehe, und wie ich bereits einleitend bemerkt habe, tatsächlich *Unvereinbarkeit* zwischen der Erfahrung und dem von *Baxendale* und Mitarbeitern entwickelten Mechanismus vor, in dem Reaktionsverlauf nach Kombination (f). Ihre Einstellung verlangt wieder hohes Konzentrationenverhältnis zwischen H_2O_2 und Fe^{2+} und daneben eine solche Ferriionkonzentration, daß es im Sinne

Lehrer, sei lediglich angemerkt; daß er aber dort, wo er diesen Anteil erwähnt (l. c., S. 349), diesen auf das gründlichste verunstaltet, bleibt wohl weit zurück hinter dem gebotenen Maß wissenschaftlicher Verantwortlichkeit.

⁷ *E. Abel*, 1953, siehe Anm. 1.

⁸ *E. Abel*, 1948, 1949, siehe Anm. 1.

⁹ Analog wirken allerdings H_2O_2 einerseits, HO_2^- andererseits.

dieses Mechanismus zu Umkehrung¹⁰ der Reaktionslinie (4), das ist zu Verlauf in Richtung (4') kommt: *das sind einfach die Bedingungen gewöhnlicher „Ferriionkatalyse“*¹¹. Gemäß dem fraglichen Mechanismus läge *in nahezu willkürlicher Ausdehnung fortschreitende Reduktion von Ferri- zu Ferrosalz vor*, praktisch weithin ungehemmt durch Gegenlauf $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, begleitet von katalytischer Zersetzung von H_2O_2 (Ferroionkatalyse), die dank der kontinuierlichen Schaffung von Ferroion *autokatalytisch* verlaufen müßte, und deren Geschwindigkeit in entsprechendem Bereiche nur abhängig wäre von der jeweiligen Ferroion-, nicht aber von der Ferriionkonzentration. *Eine solche Sachlage wird durch die Erfahrung widerlegt.*

Es scheint mithin trotz der außerordentlich umfangreichen Bemühungen um Aufklärung der Zusammenhänge innerhalb des in Rede stehenden Systems hinreichende Einsicht in den hier obwaltenden Reaktionsverlauf noch nicht vorzuliegen; selbst die großangelegten Untersuchungen von *Barb, Baxendale, George* und *Hargrave* führen, wie ich gezeigt zu haben glaube, zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die große Reaktionsgeschwindigkeit auf der Ferroseite¹² begrenzt naturgemäß den Konzentrationsbereich, innerhalb dessen zeitliche Verfolgung des

¹⁰ Diese nach *Baxendale* und Mitarbeiter in die Kinetik des Gesamtsystems einbezogene Reaktionsumkehr muß fallweise die Beachtung der Geschwindigkeit der jeweiligen Gegenreaktion bedingen; im Umkreis des herangezogenen experimentellen Materials liegt — möglicherweise aus gerechtfertigten Gründen — solche Beachtung nicht vor.

¹¹ Die Autoren behandeln — worauf ich schon seinerzeit (1951) hingewiesen habe — die Ferriionkatalyse merkwürdigerweise unter von vorne herein dem Ferriion — gleich Radikalen — aufgezwungener Konzentrationstationarität.

¹² Meine seinerzeit (1948) geäußerte Vermutung, daß bei der außerordentlichen Schnelligkeit des Gesamtprozesses allfällige Inhomogenitäten in der Azidität an Sauerstoffentwicklung Schuld tragen mögen, kann dank der seither mit besonderer Präzision durchgeführten Arbeiten nun kaum aufrecht gehalten werden, zumindest sofern es sich nicht um Vorgänge handelt, die mit sogenannten „unendlich schnellen“ zu konkurrieren vermögen; meine Vermutung stütze sich auf die damals allein vorliegende Publikation von *F. Haber* und *J. Weiss* [Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 147, 352 (1934)], deren Schlußweisen ich als irrig erkannte. In diesem Zusammenhänge glaube ich dem Andenken *F. Habers*, dieses großen Forschers, schuldig zu sein, einen Hinweis von *J. A. Christiansen* [Acta Chem. Scand. 6, 1056 (1952)] hier zu zitieren: „... at the time when *Haber* and *Weiss* started their work the kinetic investigations on the reaction“ — H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} — „were insufficient and, certainly on account of the tragic events which took place in *Habers* last days ending with his death in exile, their own experiments were not carried through to the end“. — Eine Kritik von *N. Uri* [Chem. Rev. 50, 375 (1952)], der den historischen Sachverhalt verkennt, ist gegenstandslos.

Reaktionsgeschehens möglich ist, ungeachtet aller Feinheiten der Messungen, an deren Einhaltung und Verschärfung die genannten Autoren es sicherlich nicht fehlen ließen.

So schwierig solcherart die experimentelle Behandlung sein mag, sie zielt auf eine Frage erheblicher theoretischer Bedeutung: vermögen die bei H_2O_2 -Reaktionen auftretenden Radikale OH und HO_2 mit H_2O_2 rückzureagieren? Das System H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} scheint hierfür keinerlei gesicherten Beleg zu liefern.

Die Sauerstoffentwicklung auf der Ferroseite findet weder in der Arbeit von *Haber* und *Weiss*, noch in den Untersuchungen von *Barb*, *Baxendale*, *George* und *Hargrave* ihre Deutung; diese Frage ist zunächst noch offen.