

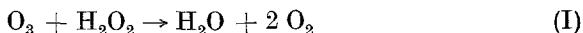
Über die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in wäßriger Lösung.

Von
E. Abel.*

(Eingelangt am 2. Dezember 1954.)

In Anlehnung an den vom Verfasser jüngst beschriebenen Mechanismus für die Selbstzersetzung von Ozon zu Sauerstoff in wäßriger Lösung wird für die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd ein Mechanismus entwickelt, der ihre merkwürdige Eigenschaft, die Ozonzersetzung zu katalysieren, zu deuten erlaubt. Die aus diesem Mechanismus sich ergebende Kinetik wird abgeleitet. Das — spärlich vorliegende — experimentelle Material wird in jener Richtung diskutiert, die eine möglichst zuverlässige Prüfung erwarten läßt; diese Prüfung scheint den Mechanismus zu stützen. Vor allem ergibt sich aus ihm der empirische Sachverhalt, wonach die $O_3 + H_2O_2$ -Reaktion um so „reiner“ verläuft, je größer das Konzentrationenverhältnis zwischen H_2O_2 und O_3 ist, während im gegenteiligen Falle die katalytisch bewirkte $O_3 \rightarrow O_2$ -Zersetzung vorherrschend wird.

Es ist nahezu ein Jahrhundert, seitdem die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd erstmalig — von *C. F. Schönbein*¹ — beobachtet worden ist. Seither ist sie wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen: *B. C. Brodie*² und später *E. Schöne*³ haben ihre Stöchiometrie



festgestellt, nicht ohne ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß diese lediglich bei großem Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd gegenüber

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

¹ J. prakt. Chem. (1) **77**, 130 (1858).

² Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **20**, 472 (1872); Phil. Trans. Roy. Soc. London **162**, 454 (1872).

³ Ann. Chem. **196**, 239 (1879); siehe auch ebenda **171**, 87 (1875); **193**, 241 (1878).

Ozon vorliegt. Gegenüber mancherlei Einwänden⁴ hat *J. K. H. Inglis*⁵ den Bestand der genannten Umsetzung außer Zweifel gestellt⁶, doch erst *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*⁷ unterzogen sie einer systematischen Untersuchung. Sie erkannten die merkwürdige Eigenschaft der Reaktion, die Zersetzung von Ozon zu Sauerstoff



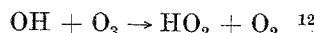
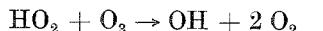
zu katalysieren, und zwar gelegentlich zu solchem Betrage, daß die katalysierende Reaktion geradezu verdeckt erscheint.

Die Reaktion scheint dann längere Zeit kaum Beachtung gefunden zu haben. Erst wieder 1935 behandelte sie *J. Weiss*⁸ vom Standpunkt der inzwischen entwickelten Radikaltheorie. In teilweisem Gegensatz zu dessen Darlegungen⁹ steht eine ausführliche Studie von *W. C. Bray*¹⁰; dieser Forscher sieht in der Katalyse das Bruttoergebnis zweier nebeneinander verlaufender polymolekularer $\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ -Reaktionen, die aus Umsetzung eines unbekannten Zwischenstoffes X einerseits mit O_3 , andererseits mit H_2O_2 hervorgehen. Einer anderen Eigenart der Reaktion — durch Fremdstoffe oft sehr geringer Konzentration gehemmt zu werden — gilt eine eingehende Untersuchung von *H. Taube* und *W. C. Bray*¹¹.

Befriedigende Klärung hat die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd trotz des erheblichen Interesses, das sie beansprucht, bisher nicht gefunden. Die beiden letzgenannten Forscher erwogen eine Reaktionenfolge mit



als Start der „Kette“



⁴ Z. B. *C. Hoffmann*, Pogg. Ann. **132**, 617.

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2905 (1902); J. Chem. Soc. London **83**, 1010 (1903).

⁶ Siehe auch *F. Fischer* und *M. Wolf*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2956 (1911), spez. S. 2961.

⁷ Mh. Chem. **38**, 295 (1917); S. B. Wien. Akad. Wiss. **126**, 159 (1917); siehe auch Chem.-Ztg. **36**, 589 (1912).

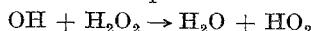
⁸ Trans. Faraday Soc. **31**, 668 (1935).

⁹ Siehe auch *J. Weiss*, Ann. Rep. Progr. Chem. (Chem. Soc. London) **44**, 62 (1947); Advances in catalysis and related subjects **4**, 343 (1952).

¹⁰ J. Amer. Chem. Soc. **60**, 82 (1938).

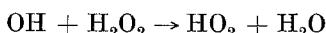
¹¹ J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3357 (1940); siehe S. 200, Anm. 25.

¹² Siehe ferner *J. Weiss* (loc. cit.), der dem vieldiskutierten, inzwischen als abwegig erkannten Reaktionenpaar



gleichfalls eine Rolle im Ablauf der in Rede stehenden Reaktion zuschreibt.

und mit



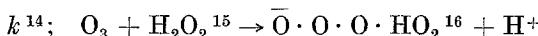
als Kettenabbruch, doch erfüllt diese Folge nicht die notwendige Bedingung der Stationarität der zwischenzeitlich auftretenden Radikale.

Bei dem Versuch nach Entwicklung eines

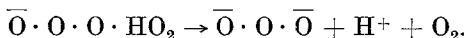
Mechanismus der Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffoxyd in wäßriger Lösung

wird man wohl kaum fehlgehen, sich möglichst dem Reaktionsgange der Selbstzersetzung von O_3 zu Sauerstoff¹³ anzulehnen und in Analogie zu der dort angenommenen O_3 -Betätigung auch hier jene Zwischenverbindungen zu vermuten, die sich bei Zergliederung der selbsttätigen $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2$ -Reaktion in ihre Einzelschritte als aufschlußreich erwiesen haben. Was diese letztere Reaktion an sich betrifft, so kann sie neben der durch Wasserstoffsuperoxyd herbeigeführten — praktisch ohne Vernachlässigung — unbeachtet bleiben, denn ihr Ausmaß in saurer Lösung — die kinetischen Versuche, die bisher der Reaktion (I) gegolten haben, sind in 0,01 n Schwefelsäure durchgeführt — ist relativ allzu geringfügig, um hervortreten zu können.

Geleitet mithin von Überlegungen, die sich beim Selbstzerfall von O_3 bewährt zu haben scheinen, wird man als ersten Schritt der $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion die Umsetzung

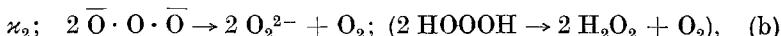


anzunehmen haben, „unendlich schnell“ gefolgt von



Dem so gebildeten $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \bar{\text{O}}$ -Ion sei doppelte Reaktionsweise zugeschrieben¹⁷, je nachdem es monomolar oder bimolar zerfällt; in beiden Fällen kommt es zu Sauerstoffentwicklung, in letzterem Falle unter gleichzeitiger Wasserstoffsuperoxydbildung, — -rückbildung, sofern man den gesamten Reaktionsablauf ins Auge faßt.

In schematischer Darstellung:



¹³ E. Abel, Mh. Chem. 86, 44 (1955).

¹⁴ Die hier wie im folgenden beigeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten bedeuten die Zahl der in der Zeiteinheit umgesetzten „Reaktionslinien“, wie solche angeschrieben sind.

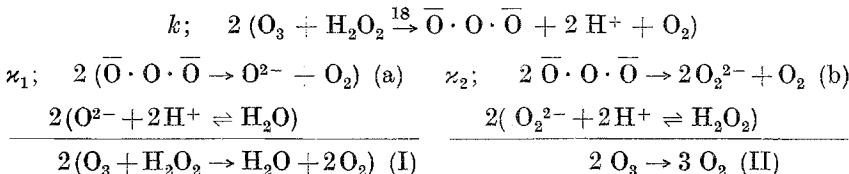
¹⁵ Man beachte den Verlauf in saurer Lösung.

¹⁶ Über diese Ausdrucksform siehe Note 15 der in Anm. 13 zitierten Publikation.

¹⁷ Siehe Note 19 der in Anm. 13 zitierten Publikation.

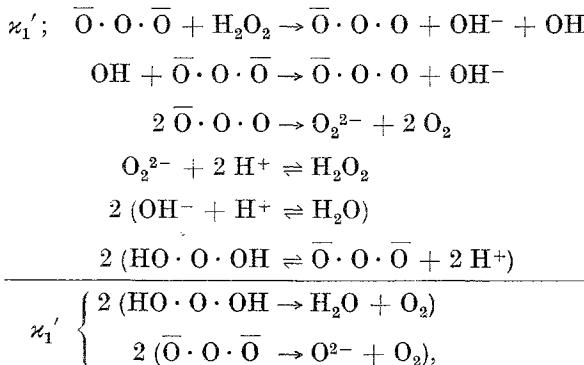
wobei (a) von alkalischem, (b) von sauerem Medium begünstigt zu sein scheint.

Diese H_2O_2 -Rückbildung schafft jene Situation, die sich als *Katalyse* darbietet. Dem Parallelismus von (a) und (b) entspricht *formelgemäß* der Parallelverlauf der Bruttoumsetzungen (I) und (II):



Erscheint sohin in qualitativer Richtung das Reaktionenbild geklärt, so ist in quantitativer Richtung dem von allen Forschern bestätigten Sachverhalt noch nicht Rechnung getragen, wonach (II) gegenüber (I) um so mehr zurücktritt, *Stöchiometrie (I) also um so angenäherter erfüllt ist, je größer der Überschuß von H_2O_2 gegenüber O_3 ist*. Dies weist hin auf Einengung der durch H_2O_2 katalytisch geförderten Reaktion (II) durch gleichfalls von H_2O_2 bewirkter *katalytischer Förderung von (I) auf dem Wege einer H_2O_2 -Katalyse von (a)*. Dadurch erfährt das seltsame Reaktionenspiel seine Aufklärung, wonach es Wasserstoffsperoxyd ist, das die Zersetzung von Ozon zu Sauerstoff katalysiert, wonach es aber dasselbe Wasserstoffsperoxyd ist, das — wenn in Überschuß gegenüber Ozon — diese Katalyse einschränkt.

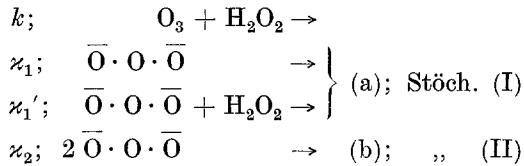
Diese H_2O_2 -Katalyse von (a) dürfte sich in nachstehender Reaktionenfolge vollziehen:



ein Reaktionenablauf, dessen Geschwindigkeit durch die der z'_1 -Reaktion gegeben sei — $z'_1 [\bar{O} \cdot O \cdot \bar{O}] [H_2O_2]$ —, und der in seinem Bruttoergebnis mit steigendem H_2O_2 -Gehalt (I) gegenüber (II) zu beschleunigen vermag, also diesfalls zugunsten der Stöchiometrie von (I) wirksam ist.

¹⁸ In Zusammenfassung der beiden zunächst verlaufenden Schritte.

Zur Veranschaulichung dieser recht komplizierten Verhältnisse seien im folgenden die *geschwindigkeitbestimmenden Schritte des Gesamtorganges* in ihrer wesentlichen Gestaltung zusammengefaßt:



Auf Grund des solcherart entwickelten Mechanismus ergäbe sich folgende

Kinetik der Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in wäßriger Lösung.

Bezeichnet ζ die stationäre Konzentration von $\overline{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \overline{\text{O}}$, so lautet die Stationaritätsbedingung:

$$k [\text{O}_3] [\text{H}_2\text{O}_2] = (\varkappa_1 + \varkappa_1' [\text{H}_2\text{O}_2]) \zeta + 2 \varkappa_2 \zeta^2,$$

woraus für ζ folgt:

$$\zeta = \frac{\lambda}{4 \varkappa_2} \left\{ \sqrt{\frac{8 k \varkappa_2}{\lambda^2} [\text{O}_3] [\text{H}_2\text{O}_2] + 1} - 1 \right\}$$

$$\lambda = \varkappa_1 + \varkappa_1' [\text{H}_2\text{O}_2].$$

Tritt, was im folgenden angenommen sei, der unkatalysierte (\varkappa_1)-Anteil gegenüber dem katalysierten (\varkappa_1')-Anteil von (a) hinreichend weit zurück, so daß

$$\varkappa_1' [\text{H}_2\text{O}_2] \gg \varkappa_1,$$

so vereinfacht sich ζ zu:

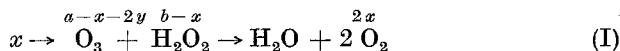
$$\zeta = \frac{\varkappa_1'}{4 \varkappa_2} [\text{H}_2\text{O}_2] \left\{ \sqrt{\frac{8 k \varkappa_2}{\varkappa_1'^2} r + 1} - 1 \right\}$$

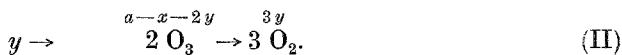
wo

$$r = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{H}_2\text{O}_2]},$$

das jeweilige — zeitabhängige — Verhältnis der Konzentrationen der beiden Reaktionskomponenten.

Sind die Anfangskonzentrationen von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd a und b (Mol/l) und sind x und y die Zahl der zum Zeitpunkt t abgelaufenen „Bruttoreaktionslinien (I) und (II)“, so bezeichnen die den nachstehenden Symbolen zugeordneten Angaben die zum Zeitpunkt t vorliegenden Konzentrationen bzw. Molzahlen:





Der angegebene Mechanismus führt dann zu folgenden Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{O}_3)}{dt} &= \frac{dx}{dt} + 2 \frac{dy}{dt} = k(a-x-2y)(b-x) \\ -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} &= \frac{dx}{dt} = k(a-x-2y)(b-x) - 2\kappa_2 \zeta^2 \\ &\quad = \kappa_1' (b-x) \zeta \\ \frac{d(\text{O}_2)}{dt} &= 2 \frac{dx}{dt} + 3 \frac{dy}{dt} = 2k(a-x-2y)(b-x) - \kappa_2 \zeta^2, \end{aligned}$$

woraus

$$\frac{dy}{dt} = \kappa_2 \zeta^2$$

folgt.

Während das vorliegende experimentelle Material nicht ausreicht, um diese kinetischen Zusammenhänge zu verifizieren, ist das — zeitabhängige — Verhältnis n der jeweils verbrauchten Ausmaße an Ozon und Wasserstoffperoxyd eher geeignet, in Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen den entwickelten Mechanismus wenigstens von dieser Seite her zu prüfen.

$$\begin{aligned} n &= \frac{-d(\text{O}_3)}{-d(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{k[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}_2]}{k[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}_2] - 2\kappa_2 \zeta^2} = \\ &= \frac{1}{1 - \frac{2\kappa_2}{k} \frac{\zeta^2}{[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}_2]}} \stackrel{19}{=} \frac{-\Delta(\text{O}_3)}{-\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)} \end{aligned}$$

und unter Einsetzung von ζ

$$n = \frac{1}{1 - \frac{\kappa_1'^2}{8k\kappa_2} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} \left\{ \sqrt{\frac{8k\kappa_2}{\kappa_1'^2} \frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}} + 1 - 1 \right\}^2}.$$

Mit

$$\frac{8k\kappa_2}{\kappa_1'^2} = K$$

folgt

$$n = \frac{1}{1 - \frac{1}{K} \left\{ \sqrt{K}r + 1 - 1 \right\}^2} = \frac{1}{2} \frac{Kr}{\sqrt{Kr+1}-1},$$

¹⁹ Unter Einsetzung der bezüglichen Konzentrations-Mittelwerte.

woraus sich der Zusammenhang²⁰

$$\frac{4n(n-1)}{r} = K$$

ergibt²¹.

Tabelle 1.

10 ⁶ .						<i>r</i>	<i>n</i>	$4n(n-1)$	$\frac{4n(n-1)}{r}$ <i>K</i>
(O ₃)	(O ₃) _m	(H ₂ O ₂)	(H ₂ O ₂) _m	$\Delta(O_3)$	$\Delta(H_2O_2)$				
1770	400								
1675		392	190	16		4,25	11,9	520	123
1580	384								
1290		375	575	21		3,5	(27,2)	—	—
1005	363								
706		332	598	61		2,9	9,8	346	120
407	302								
1500	785								
1250		752	500	65		1,67	7,7	200	123
1000	720								
675		672	650	95		1,00	6,8	160	160
350	625								
229		585	242	80		0,39 ²²	3,0	24	62 ²²
108	545								
1080	1690								
770		1610	620	160		0,48	3,9	45	94
460	1530								
297		1460	325	140		0,20 ²²	2,3	13,5	67 ²²
135	1390								
102		1355	65	70		0,08	0,93	—	—
70	1320								

Prüfung dieses Zusammenhangs zeigt Tabelle 1 an Hand der experimentellen Bestimmungen von Rothmund und Burgstaller⁷, wobei jene Konzentrationsintervalle herangezogen wurden, die mir als die gesichertesten erschienen. Die letzte Kolumne enthält das Verhältnis $\frac{4n(n-1)}{r}$, das sich als konstant erweisen soll. Man wird, insbesondere in Hinblick auf die weite Variation von *r* — im Verhältnis 1:20 — zumindest so viel der Tabelle entnehmen, daß die zur Verfügung stehenden

²⁰ Unter Ausschluß $r \rightarrow 0$.

²¹ Unter recht erheblicher numerischer und graphischer Ausgleichung der Rothmund-Burgstallerschen Werte fand W. C. Bray¹⁰ eine lineare Beziehung zwischen *n* und *r*, doch dürfte einer solchen kaum allgemeinere Bedeutung zukommen.

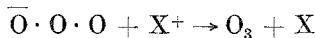
experimentellen Befunde dem hier entwickelten Mechanismus gewiß nicht entgegenstehen²².

Aus der Wurzelbeziehung zwischen n und $K r$ lassen sich die Extreme unmittelbar ablesen: Ist r sehr klein, also $[H_2O_2] \gg [O_3]$, so nähert sich n der Einheit²³, der Gesamtverlauf mithin der Stöchiometrie der $O_3 + H_2O_2$ -Reaktion (I), wie dies bereits von Brodie und Schöne gefunden wurde; im gegenteiligen Falle eines zunehmenden Überschusses von Ozon wird mit $r \rightarrow \infty^{24}$ die Stöchiometrie der $O_3 \rightarrow O_2$ -Reaktion (II) erreicht: Katalyse der Ozonzersetzung unter praktisch völligem Zurücktreten der katalysierenden Reaktion.

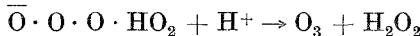
Was schließlich die bereits erwähnte Eigenschaft der $O_3 + H_2O_2$ -Umsetzung betrifft, durch mannigfache Zusätze in ihrem Gesamtverlauf gehemmt zu werden, so dürfte hier wohl ein ähnlicher Mechanismus im Spiele sein wie bei vielen O_2 -Reaktionen (Autoxydationen), und wie ein solcher auch bei Selbstzersetzung von Ozon in wäßriger Lösung angetroffen werden dürfte: Ist X ein derartiger verlangsamender Zusatz und an sich oxydabel, etwa gemäß der Umsetzung



und findet Rückreduktion



statt, so liegt als Bruttoergebnis die Gegenreaktion



vor und als Folge Verringerung der erwarteten Geschwindigkeit²⁵.

²² Man beachte, daß sich Ungenauigkeiten in n um so stärker auswirken, je niedriger der Wert von r ist.

$$\text{23 } \xi_{\text{Grenzwert}} = \frac{k}{x_1} [O_3].$$

$$\text{24 } \xi_{\text{Grenzwert}} = \sqrt{\frac{k}{2x_2} [O_3] [H_2O_2]}.$$

²⁵ Der Wert des durch Taube und Bray¹¹ erbrachten umfangreichen Versuchsmaterials wird durch diese Auffassung natürlich nicht geschmälert, doch ist zu bedenken, daß die von den Autoren entwickelte Theorie eine Reaktionenfolge für zusatzfreie Fälle voraussetzt, die durch die Erfahrung nicht gedeckt ist; vgl. oben S. 194.