

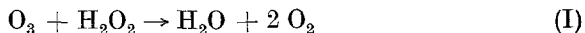
# Über die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in wäßriger Lösung.

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 Konzentrationsverhältnis 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*<sup>1</sup> — beobachtet worden ist. Seither ist sie wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen: *B. C. Brodie*<sup>2</sup> und später *E. Schöne*<sup>3</sup> 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.

<sup>1</sup> J. prakt. Chem. (1) 77, 130 (1858).

<sup>2</sup> Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 20, 472 (1872); Phil. Trans. Roy. Soc. London 162, 454 (1872).

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

Ozon vorliegt. Gegenüber mancherlei Einwänden<sup>4</sup> hat *J. K. H. Inglis*<sup>5</sup> den Bestand der genannten Umsetzung außer Zweifel gestellt<sup>6</sup>, doch erst *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*<sup>7</sup> unterzogen sie einer systematischen Untersuchung. Sie erkannten die merkwürdige Eigenschaft der Reaktion, die Zersetzung von Ozon zu Sauerstoff



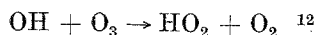
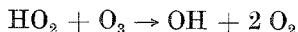
zu *katalysieren*, und zwar gelegentlich zu solchem Betrage, daß die katalysierende Reaktion geradezu verdeckt erscheint.

Die Reaktion scheint dann längere Zeit kaum Beachtung gefunden zu haben. Erst wieder 1935 behandelte sie *J. Weiss*<sup>8</sup> vom Standpunkt der inzwischen entwickelten Radikaltheorie. In teilweisem Gegensatz zu dessen Darlegungen<sup>9</sup> steht eine ausführliche Studie von *W. C. Bray*<sup>10</sup>; 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 unbekanntes Zwischenstoffes X einerseits mit  $\text{O}_3$ , andererseits mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  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*<sup>11</sup>.

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



als Start der „Kette“



<sup>4</sup> *Z. B. C. Hoffmann*, Pogg. Ann. **132**, 617.

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2905 (1902); *J. Chem. Soc. London* **83**, 1010 (1903).

<sup>6</sup> Siehe auch *F. Fischer* und *M. Wolf*, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2956 (1911), spez. S. 2961.

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

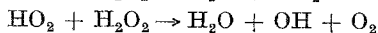
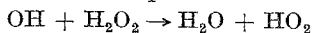
<sup>8</sup> *Trans. Faraday Soc.* **31**, 668 (1935).

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

<sup>10</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 82 (1938).

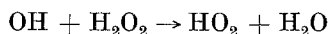
<sup>11</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 3357 (1940); siehe S. 200, Anm. 25.

<sup>12</sup> 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



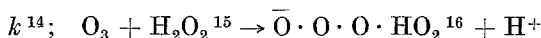
als Kettenabbruch, doch erfüllt diese Folge nicht die notwendige Bedingung der Stationarität der zwischenzeitlich auftretenden Radikale.

Bei dem Versuch nach Entwicklung eines

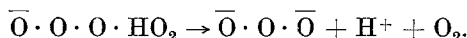
### Mechanismus der Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffoxyd in wäßriger Lösung

wird man wohl kaum fehlgehen, sich möglichst dem Reaktionsgange der Selbstersetzung von  $\text{O}_3$  zu Sauerstoff<sup>13</sup> anzulehnen und in Analogie zu der dort angenommenen  $\text{O}_3$ -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 Wasserstoffsperoxyd 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  $\text{O}_3$  bewährt zu haben scheinen, wird man als ersten Schritt der  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion die Umsetzung

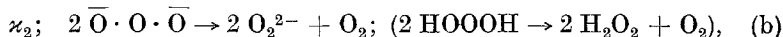


anzunehmen haben, „unendlich schnell“ gefolgt von



Dem so gebildeten  $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \bar{\text{O}}$ -Ion sei doppelte Reaktionsweise zugeschrieben<sup>17</sup>, je nachdem es monomolar oder bimolar zerfällt; in beiden Fällen kommt es zu Sauerstoffentwicklung, in letzterem Falle unter gleichzeitiger Wasserstoffsperoxydbildung, — *rückbildung*, sofern man den gesamten Reaktionsablauf ins Auge faßt.

In schematischer Darstellung:



<sup>13</sup> E. Abel, Mh. Chem. 86, 44 (1955).

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

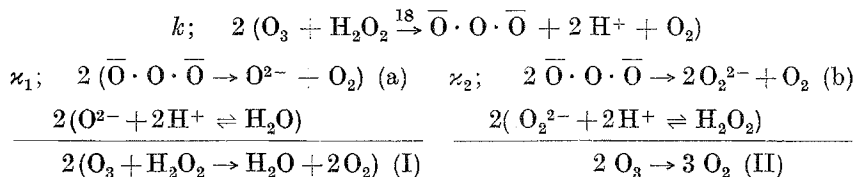
<sup>15</sup> Man beachte den Verlauf in saurer Lösung.

<sup>16</sup> Über diese Ausdrucksform siehe Note 15 der in Anm. 13 zitierten Publikation.

<sup>17</sup> Siehe Note 19 der in Anm. 13 zitierten Publikation.

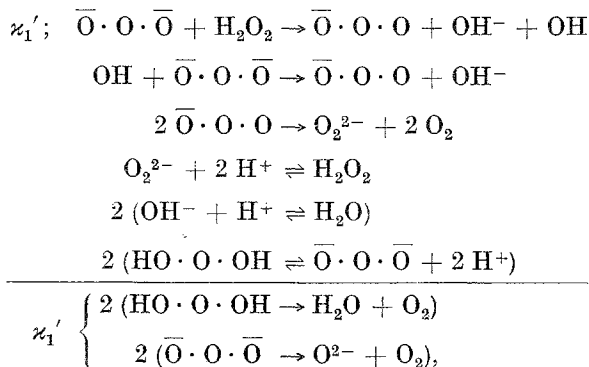
wobei (a) von alkalischem, (b) von saurem Medium begünstigt zu sein scheint.

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 Reaktionsbild 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 Reaktionspiel seine Aufklärung, wonach es Wasserstoffsuperoxyd ist, das die Zersetzung von Ozon zu Sauerstoff katalysiert, wonach es aber dasselbe Wasserstoffsuperoxyd ist, das — wenn in Überschuß gegenüber Ozon — diese Katalyse einschränkt.

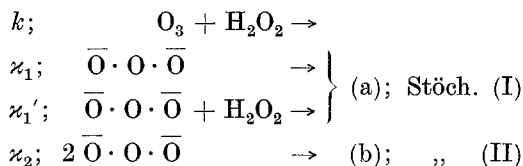
Diese  $H_2O_2$ -Katalyse von (a) dürfte sich in nachstehender Reaktionsfolge vollziehen:



ein Reaktionsablauf, dessen Geschwindigkeit durch die der  $\kappa_1'$ -Reaktion gegeben sei —  $\kappa_1' [\bar{O} \cdot O \cdot \bar{O}] [H_2O_2]$  —, 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.

<sup>18</sup> In Zusammenfassung der beiden zunächst verlaufenden Schritte.

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



Auf Grund des solcherart entwickelten Mechanismus ergäbe sich folgende

Kinetik der Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsperoxyd in wäßriger Lösung.

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

$$k [\text{O}_3] [\text{H}_2\text{O}_2] = (\kappa_1 + \kappa_1' [\text{H}_2\text{O}_2]) \zeta + 2 \kappa_2 \zeta^2,$$

woraus für  $\zeta$  folgt:

$$\zeta = \frac{\lambda}{4 \kappa_2} \left\{ \sqrt{\frac{8 k \kappa_2}{\lambda^2} [\text{O}_3] [\text{H}_2\text{O}_2] + 1} - 1 \right\} \\
 \lambda = \kappa_1 + \kappa_1' [\text{H}_2\text{O}_2].$$

Tritt, was im folgenden angenommen sei, der unkatalysierte ( $\kappa_1$ )-Anteil gegenüber dem katalysierten ( $\kappa_1'$ )-Anteil von (a) hinreichend weit zurück, so daß

$$\kappa_1' [\text{H}_2\text{O}_2] \gg \kappa_1,$$

so vereinfacht sich  $\zeta$  zu:

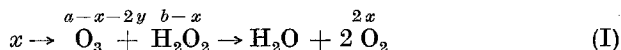
$$\zeta = \frac{\kappa_1'}{4 \kappa_2} [\text{H}_2\text{O}_2] \left\{ \sqrt{\frac{8 k \kappa_2}{\kappa_1'^2} r + 1} - 1 \right\}$$

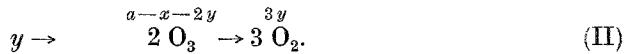
wo

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

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

Sind die Anfangskonzentrationen von Ozon und Wasserstoffsperoxyd  $a$  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:

$$\begin{aligned} -\frac{d(O_3)}{dt} &= \frac{dx}{dt} + 2 \frac{dy}{dt} = k(a-x-2y)(b-x) \\ -\frac{d(H_2O_2)}{dt} &= \frac{dx}{dt} = k(a-x-2y)(b-x) - 2\kappa_2 \zeta^2 \\ &= \kappa_1' (b-x) \zeta \\ \frac{d(O_2)}{dt} &= 2 \frac{dx}{dt} + 3 \frac{dy}{dt} = 2k(a-x-2y)(b-x) - \kappa_2 \zeta^2, \end{aligned}$$

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 Wasserstoffsuperoxyd eher geeignet, in Zusammenhalt mit den experimentellen Ergebnissen den entwickelten Mechanismus wenigstens von dieser Seite her zu prüfen.

$$\begin{aligned} n &= \frac{-d(O_3)}{-d(H_2O_2)} = \frac{k [O_3] [H_2O_2]}{k [O_3] [H_2O_2] - 2\kappa_2 \zeta^2} = \\ &= \frac{1}{1 - \frac{2\kappa_2}{k} \frac{\zeta^2}{[O_3] [H_2O_2]}} \stackrel{19}{=} \frac{-\Delta(O_3)}{-\Delta(H_2O_2)} \end{aligned}$$

und unter Einsetzung von  $\zeta$

$$n = \frac{1}{1 - \frac{\kappa_1'^2}{8k\kappa_2} \frac{[H_2O_2]}{[O_3]} \left\{ \sqrt{\frac{8k\kappa_2}{\kappa_1'^2} \frac{[O_2]}{[H_2O_2]} + 1} - 1 \right\}^2}.$$

Mit

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

folgt

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

<sup>19</sup> Unter Einsetzung der bezüglichen Konzentrations-Mittelwerte.

woraus sich der Zusammenhang<sup>20</sup>

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

ergibt<sup>21</sup>.

Tabelle I.

10 <sup>6</sup> .						r	n	4n(n-1)	$\frac{4n(n-1)}{r}$ K
(O <sub>3</sub> )	(O <sub>3</sub> ) <sub>m</sub>	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>m</sub>	Δ(O <sub>3</sub> )	Δ(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )				
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							} 111
	229		585	242	80	0,39 <sup>22</sup>	3,0	24	
108		545							
1080		1690							
	770		1610	620	160	0,48	3,9	45	94
460		1530							
	297		1460	325	140	0,20 <sup>22</sup>	2,3	13,5	67 <sup>22</sup>
135		1390							
	102		1355	65	70	0,08	0,93	—	—
70		1320							

Prüfung dieses Zusammenhanges zeigt Tabelle I an Hand der experimentellen Bestimmungen von *Rothmund* und *Burgstaller*<sup>7</sup>, 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

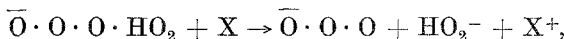
<sup>20</sup> Unter Ausschluß r → 0.

<sup>21</sup> Unter recht erheblicher numerischer und graphischer Ausglei-  
 chung der *Rothmund-Burgstaller*schen Werte fand *W. C. Bray*<sup>10</sup> eine lineare Beziehung zwischen n und r, doch dürfte einer solchen kaum allgemeinere Bedeutung zukommen.

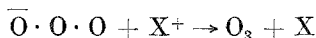
experimentellen Befunde dem hier entwickelten Mechanismus gewiß *nicht entgegenstehen*<sup>22</sup>.

Aus der Wurzelbeziehung zwischen  $n$  und  $K r$  lassen sich die Extreme unmittelbar ablesen: Ist  $r$  sehr klein, also  $[\text{H}_2\text{O}_2] \gg [\text{O}_3]$ , so nähert sich  $n$  der Einheit<sup>23</sup>, der Gesamtverlauf mithin der Stöchiometrie der  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion (I), wie dies bereits von *Brodie* und *Schöne* gefunden wurde; im gegenteiligen Falle eines zunehmenden Überschusses von Ozon wird mit  $r \rightarrow \infty$ <sup>24</sup> die Stöchiometrie der  $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2$ -Reaktion (II) erreicht: Katalyse der Ozonzersetzung unter praktisch völligem Zurücktreten der katalysierenden Reaktion.

Was schließlich die bereits erwähnte Eigenschaft der  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ -Umsetzung betrifft, durch mannigfache Zusätze in ihrem Gesamtverlauf gehemmt zu werden, so dürfte hier wohl ein ähnlicher Mechanismus im Spiele sein wie bei vielen  $\text{O}_2$ -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 Geschwindigkeit<sup>25</sup>.

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

<sup>23</sup>  $\zeta_{\text{Grenzwert}} = \frac{k}{\kappa_1} [\text{O}_3]$ .

<sup>24</sup>  $\zeta_{\text{Grenzwert}} = \sqrt{\frac{k}{2\kappa_2} [\text{O}_3] [\text{H}_2\text{O}_2]}$ .

<sup>25</sup> Der Wert des durch *Taube* und *Bray*<sup>11</sup> erbrachten umfangreichen Versuchsmaterials wird durch diese Auffassung natürlich nicht geschmälert, doch ist zu bedenken, daß die von den Autoren entwickelte Theorie eine Reaktionsfolge für zusatzfreie Fälle voraussetzt, die durch die Erfahrung nicht gedeckt ist; vgl. oben S. 194.