

Über die Selbstzerersetzung von Ozon in wäßriger Lösung.

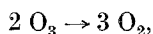
Von
E. Abel*.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. November 1954.)

Es wird auf Grund einer kritischen Übersicht über das vorliegende experimentelle Material ein Mechanismus entwickelt, der den eigenartigen Verlauf der Selbstzerersetzung von Ozon in wäßriger Lösung befriedigend wiedergibt.

Während die Stöchiometrie der Selbstzerersetzung von Ozon in wäßriger Lösung



insbesondere seit den aufschlußreichen Untersuchungen von *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*¹, kaum in Frage steht, müssen die Bestrebungen zur Aufklärung von Mechanismus und Kinetik dieser Selbstzerersetzung als wenig befriedigend bezeichnet werden. Sie umfassen einen Zeitraum von etwa 40 Jahren (1913 bis 1954), doch sind es bemerkenswerterweise gerade nur jene Arbeiten, die zu Beginn² und zu Ende dieses Zeitraumes zur Publikation gelangten, die das Problem wesentlich zu fördern vermögen: die bereits genannte frühzeitige Arbeit von *V. Rothmund* und *A. Burgstaller* und die jüngst erschienene Untersuchung von *W. Stumm*³. Unter den Befunden der Zwischenzeit sind die Ergebnisse *K. Sennewalds*⁴, in Hinblick auf eine wenig günstige Versuchsanordnung, seitens

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

¹ Mh. Chem. **34**, 665 (1913); Chem.-Ztg. **35**, 437 (1911). — Siehe auch *V. Rothmund*, *Nernst-Festschrift* 1912, S. 391.

² Eine Reihe zum Teil zeitlich weit zurückliegender Arbeiten [*E. Schöne*, *Ann. Chem.* **193**, 241 (1878); *A. Baeyer* und *V. Villiger*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **35**, 3038 (1902); *W. Traube*, ebenda **45**, 2201 (1912)] handelt wohl von derselben Reaktion, wie diese nachstehend diskutiert wird, doch nicht in wäßriger Phase.

³ *Helv. Chim. Acta* **37**, 773 (1954).

⁴ *Z. physik. Chem., Abt. A* **164**, 305 (1933).

des Autors mit so weitreichenden Korrekturen belastet, daß sie an Sicherheit Erhebliches einbüßen. *M. G. Alder* und *G. R. Hill*⁵ und insbesondere *J. Weiß*⁶ haben der in Rede stehenden Reaktion ausführliche theoretische Überlegungen gewidmet, denen jedoch nicht zugestimmt werden kann, da sie weder theoretisch einwandfrei sind, noch von der Erfahrung gedeckt werden⁷; die experimentellen Befunde der erstgenannten Autoren dürften übrigens weitgehend entstellt sein⁸.

Ein eigenartiges Moment geht aus einer Reihe von Literaturangaben hervor: gelegentlicher Mangel an scharfer Reproduzierbarkeit; es wird im folgenden aufgezeigt werden, worauf diese Erscheinung vermutlich zurückzuführen ist.

Vom *chemischen* Standpunkt aus ist das Verhalten wäßriger Ozonlösung charakterisiert *durch fast unbegrenzten Bestand in stark saurer, nahezu momentaner Zersetzung in stark alkalischer Lösung.*

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt in Kol. 3 und 4 dieser Abhängigkeit der Ozonzersetzlichkeit von der Azidität Ausdruck, und zwar als Funktion der jeweiligen OH⁻-Konzentration, wobei des unmittelbaren Vergleiches halber die zugehörige Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons in die Form

$$\bar{v}_0 = \frac{1}{(O_3)_0} \cdot \frac{\Delta(O_3)_0}{\Delta t}$$

gekleidet ist [(O₃)₀ Anfangskonzentration des Ozons (Mol/l); Δ(O₃)₀⁹ Abnahme am Ozongehalt während der Zeitdauer Δt (Min.)]. Die bereits erwähnte gelegentliche Unverläßlichkeit der Ergebnisse in ihrer fallweisen Abhängigkeit von Versuchsordnung und Substrat rechtfertigt, ja nötigt eine Zusammenfassung zugeordnet der betreffenden Abhandlung, das ist dem Autor (Kol. 1) bzw. der Versuchsanlage sowie der Versuchstemperatur, wobei die Daten jeweils mit steigendem OH⁻-Gehalt fortschreiten. Die Abhängigkeit der solcherart definierten Zersetzungsgeschwindigkeit \bar{v}_0 von [OH⁻] in der Form

$$\frac{(\bar{v}_0)_1}{(\bar{v}_0)_2} = \left(\frac{[\text{OH}^-]_1}{[\text{OH}^-]_2} \right)^\alpha$$

⁵ J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1884 (1950).

⁶ Trans. Faraday Soc. **31**, 668 (1935); Ann. Rep. Progr. Chem. (Chem. Soc. London) **44**, 62 (1947); Advances in Catalysis and related Subjects **4**, 343 (1952).

⁷ Die von *Alder* und *Hill* entwickelte Theorie ist durchaus abwegig; unter anderem übersehen die Autoren im aufgestellten Mechanismus die selbstverständliche Gleichgewichtsbedingung der Gleichheit der Geschwindigkeiten beider entgegelaufenden Umsetzungen.

⁸ Siehe Anm. 10.

⁹ Die Δ-Werte beziehen sich im allgemeinen auf die jeweils erste zeitliche Bestimmung; bei relativ großen Δ-Beträgen wurde gemittelt; wo Berechnung monomolar in bezug auf (O₃) vorliegt, wurde der betreffende Koeffizient aufgenommen.

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Autor	° C	[OH ⁻]	\bar{v}_0	— log [OR ⁻]	— log \bar{v}_0	$\frac{9}{- \Delta \log [\text{OH}^-]}$	— $\Delta \log \bar{v}_0$	α	$\frac{\bar{v}_0}{[\text{OH}^-]}$	log $\frac{\bar{v}_0}{[\text{OH}^-]}$
R. und B. ¹		1 · 10 ⁻¹⁵	~ 4 · 10 ⁻⁵	15	4,4	2,0	~ 0,55	~ 0,27	4 · 10 ¹⁰	10,6
		10 ¹ · 10 ⁻¹³	11 1,4 · 10 ⁻⁴	13	3,85	1,3	0,47	0,36	1,4 · 10 ⁹	9,2
		2 · 10 ⁻¹²	11 4,2 · 10 ⁻⁴	11,7	3,38	0,7	— 0,03	0,0	2,1 · 10 ⁸	8,3
		1 · 10 ⁻¹¹	3,9 · 10 ⁻⁴	11,0	3,41				3,9 · 10 ⁷	7,6
S. ⁴	0°	2,2 · 10 ⁻¹⁰	8,7 · 10 ⁻³	9,66	2,07	0,70	0,14	0,20	4,0 · 10 ⁷	7,6
		1,1 · 10 ⁻⁹	1,04 · 10 ⁻²	8,96	1,93	1,00	0,14	0,14	9,3 · 10 ⁶	7,0
		1,1 · 10 ⁻⁸	1,62 · 10 ⁻²	7,96	1,79	1,00	0,11	0,11	1,6 · 10 ⁶	6,2
		1,1 · 10 ⁻⁷	2,10 · 10 ⁻²	6,96	1,68				1,9 · 10 ⁵	5,3
R. und B. ¹		2,8 · 10 ⁻⁶	5,9 · 10 ⁻³	5,55	2,23	0,70	0,72	1,0	2,1 · 10 ³	3,2
		1,4 · 10 ⁻⁵	3,1 · 10 ⁻²	4,85	1,51	0,69	0,62	0,90	2,1 · 10 ³	3,2
		7,0 · 10 ⁻⁵	1,3 · 10 ⁻¹	4,16	0,89				1,9 · 10 ³	3,2
		1,4 · 10 ⁻⁴	¹² 1,4 · 10 ⁻¹	3,85	0,87	0,69	0,64	0,93	1,0 · 10 ³	3,0
		7,0 · 10 ⁻⁴	5,9 · 10 ⁻¹	3,16	0,23			0,8 · 10 ³	2,9	
S. ³	19,8°	2,0 · 10 ⁻⁶	1,0 · 10 ⁻¹	5,70	0,99	0,55	0,41	0,75	5 · 10 ⁴	4,7
		7,1 · 10 ⁻⁶	2,6 · 10 ⁻¹	5,15	0,58	0,51	0,45	0,88	3,7 · 10 ⁴	4,5
		2,3 · 10 ⁻⁵	7,4 · 10 ⁻¹	4,64	0,13	0,61	0,41	0,68	3,2 · 10 ⁴	4,5
		9,3 · 10 ⁻⁵	1,9	4,03	— 0,28	0,43	0,25	0,59	2,0 · 10 ⁴	4,3
		2,5 · 10 ⁻⁴	3,4	3,60	— 0,53			1,4 · 10 ⁴	4,1	
S. ³	14,6°	4,0 · 10 ⁻⁷	1,4 · 10 ⁻²	6,40	1,85	0,90	0,63	0,70	3,5 · 10 ⁴	4,6
		3,2 · 10 ⁻⁶	6,0 · 10 ⁻²	5,50	1,22	0,35	0,25	0,71	1,9 · 10 ⁴	4,3
		7,0 · 10 ⁻⁶	1,05 · 10 ⁻¹	5,15	0,97	0,35	0,30	0,85	1,5 · 10 ⁴	4,2
		1,6 · 10 ⁻⁵	2,1 · 10 ⁻¹	4,80	0,67	0,45	0,34	0,75	1,3 · 10 ⁴	4,1
		4,5 · 10 ⁻⁵	4,7 · 10 ⁻¹	4,35	0,33	0,50	0,37	1,0 · 10 ⁴	4,0	
		1,4 · 10 ⁻⁴	1,1	3,85	— 0,04			0,8 · 10 ⁴	3,9	
S. ³	1,2°	7,0 · 10 ⁻⁶	1,2 · 10 ⁻²	5,15	1,93	1,35	1,06	0,79	1,7 · 10 ³	3,2
		1,6 · 10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻¹	3,80	0,87				0,8 · 10 ³	2,9

¹⁰ Auf Größenordnung 10⁻¹³ beziehen sich die genannten Versuche von *Alder* und *Hill*; sie fallen so sehr aus dem Rahmen des Gesamtbildes heraus, daß hier sich wiederholende Versuchsfehler vorlegen sein mußten; diese dürften die Bemessung der Azidität betreffen haben.

¹¹ Mittel aus zwei Versuchen.

¹² Eine sichtlich abwegige Versuchsreihe wurde übergangen.

zeigt Kol. 9, in der für je zwei aufeinanderfolgende OH^- -Konzentrationen der Exponent

$$\alpha = \frac{\Delta \log \bar{v}_0}{\Delta \log [\text{OH}^-]}$$

verzeichnet ist; die vorausgehenden Kol. 4 bis 8 enthalten die bezüglichen Einzelangaben; die letzte Kol. 10 zeigt das Verhältnis $\frac{\bar{v}_0}{[\text{OH}^-]}$, die letzte (Kol. 11) dessen Logarithmus.

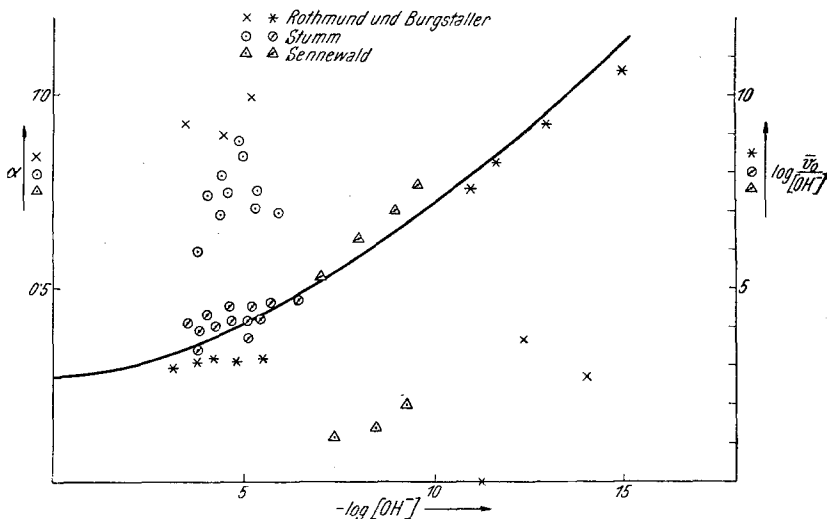


Abb. 1.

Abb. 1 illustriert die Daten der Tabelle 1. Gegen $\log [\text{OH}^-]$ findet sich einerseits (linke Ordinate) α aufgetragen, und zwar unter Hinweis auf die betreffende Untersuchung, andererseits (rechte Ordinate) $\log \frac{\bar{v}_0}{[\text{OH}^-]}$, wieder unter Kennzeichnung der zugeordneten Publikation.

Was die α -Werte betrifft, so ist trotz ihrer erheblichen Streuung wohl unverkennbar, daß diese mit steigender OH^- -Konzentration ansteigen, und zwar im Bereiche $[\text{OH}^-] \sim 10^{-5}$ recht plötzlich; man wird kaum fehlgehen, das Gesamtbild dahin zusammenzufassen, daß in (analytisch) sauren Lösungen nahezu Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Azidität herrscht, während in (analytisch) alkalischen Lösungen α der Einheit zustrebt; also mit steigender Alkalinität Proportionalität zwischen Zerfallsgeschwindigkeit und OH^- -Konzentration erreicht zu werden scheint.

Noch deutlicher treten diese Verhältnisse in den Werten von $\log \frac{\bar{v}_0}{[\text{OH}^-]}$ hervor: hier läßt sich ungezwungen eine Kurve ziehen, die mit steigender

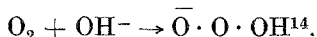
Azidität zu steigend höheren Werten aufsteigt, während sie für steigende Alkalinität sich einem Grenzwert $-\log \frac{\bar{v}_0}{[\text{OH}^-]} \sim 3$ nähert, so daß von etwa 1 n Alkali aufwärts \bar{v}_0 (nahe) proportional $[\text{OH}^-]$ ist, bei einem Proportionalitätsfaktor der Größenordnung 10^3 (Mol/l; Min.⁻¹; $\sim 0^\circ \text{C}$).

Den geschilderten Verhältnissen scheint nachstehender

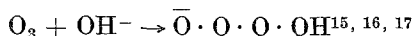
Mechanismus der Selbstersetzung von Ozon in wäßriger Lösung

Gegen die Annahme der Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Ozonkonzentration sehe ich, in Gegensatz zu mancherlei Diskussionen, in keiner der Arbeiten¹³ einen Einwand, für eine solche Annahme hingegen eine starke Stütze in den Untersuchungen von W. Stumm³, der bei Variation von $(\text{O}_3)_0$ im Verhältnis 1 : 25, bei konstantem p_{H} , ausgeprägte Linearität zwischen $\log \frac{(\text{O}_3)_0}{(\text{O}_3)_t}$ und t fand; das Gleiche ergibt sich, unbeschadet der offenbar unrichtigen $[\text{OH}^-]$ -Bewertung¹⁰, aus der Arbeit von Alder und Hill⁵; für die Monomolarität in bezug auf (O_3) spricht schließlich wohl auch der Zusammenhang, der aus Tabelle I hervorgeht.

Was nun aber die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der OH^- -Konzentration bzw. von p_{H} betrifft, so ist es naheliegend, in Zusammenhang mit dem Einfluß von OH^- -Ion auf O_2 -Reaktionen, auch bei O_3 -Reaktionen anzunehmen, daß auch hier der außerordentliche Einfluß von OH^- -Ion darauf beruht, daß, analog



der erste Schritt der Selbstersetzung von Ozon in der Umsetzung



¹³ Die Arbeit von K. Sennewald⁴ kann aus bereits genannten Gründen in dieser Richtung keineswegs als maßgeblich herangezogen werden; dieser Forscher glaubt aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu müssen, daß die betreffende Ordnung 2 sei. Auch diskutiert Sennewald die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der H^+ -Konzentration in fehlerhafter Weise.

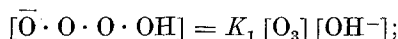
¹⁴ E. Abel, Mh. Chem. 85, 722 (1954); siehe auch ebenda 85, 227 (1954).

¹⁵ Die hier und im folgenden gewählte Schreibweise soll natürlich keineswegs die betreffende Struktur kennzeichnen.

¹⁶ Es ist nicht ohne Interesse, daß nach G. P. Mikoł'skii, L. I. Kazarnovskaya, Z. A. Bagdasar'yan und I. A. Kazarnovskii, Doklady Akad. Nauk. S. S. R. 72, 713 (1950), die Bildung von Kaliumozonid KO_3 aus Ozon und festem, trockenem Kaliumhydroxyd über die Zwischenverbindung $\text{KOH} \cdot \text{O}_3$ führen mag.

¹⁷ „Austausch“-Versuche, die dem Nachweis einer Beteiligung des Radikals OH galten, rühren von O. L. Forchheimer und H. Taube her [J. Amer. Chem. Soc. 74, 3705 (1952)].

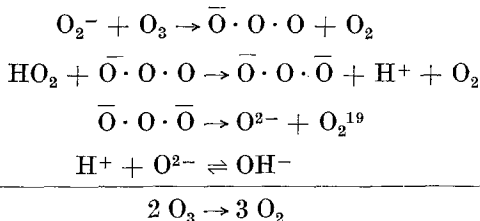
besteht, und zwar unter praktisch sofortiger Gleichgewichtseinstellung (Gleichgewichtskonstante K_1^{18})



der Folgeschritt



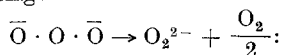
und daran anschließend, in schematischer Darstellung:



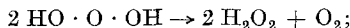
würde, mit (a) schlechthin als geschwindigkeitbestimmendem Schritt, Proportionalität der Zersetzungsgeschwindigkeit mit $[\text{OH}^-]$ bedingen; daß solche Proportionalität, wie Tabelle I, Abb. 1 zeigt, in weitestem Umfang *nicht* besteht, läßt vermuten, daß $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ teilweise dissoziiert ist und der undissoziierte und der dissoziierte Anteil von $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ (Dissoziationskonstante K_2) mit verschiedener Geschwindigkeit (Geschwindigkeitskoeffizient k_u bzw. k_d) in O_2^- und HO_2 bzw. in 2O_2^- zerfällt; dann liegen die beiden Parallelmechanismen vor

¹⁸ Der Eintritt von Gleichgewichten in die Geschwindigkeitsbeziehung ist wohl auch für den Umstand verantwortlich, daß die Zersetzung gelösten Ozons durch Neutralsalz (Erhöhung der ionalen Konzentration) beschleunigt wird [*K. Sennewald*⁴, *F. Kawamura*, J. Chem. Soc. Japan **55**, 849 (1934)].

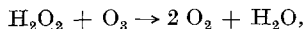
¹⁹ $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \bar{\text{O}}$ bzw. $\text{HO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ ist, wie in einer nachfolgenden Publikation ausgeführt werden wird, insbesondere in saurer Lösung noch eines andersartigen Zerfalls fähig, nämlich in Richtung der Bildung von H_2O_2 und O_2 ; in schematischer Darstellung:



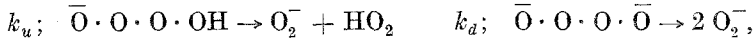
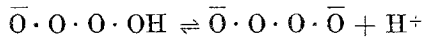
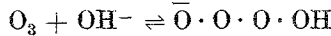
bzw.



das entstehende Wasserstoffsperoxyd reagiert weiterhin nach der Bruttoreaktion (siehe die nachfolgende Abhandlung):



und zwar mit einer Geschwindigkeit, die in alkalischer Lösung an und für sich, in saurer Lösung relativ zu der langsamen Zersetzungsgeschwindigkeit von O_3 hinlänglich groß ist, um H_2O_2 im allgemeinen der analytischen Nachweisbarkeit zu entziehen; immerhin konnte gelegentlich bei Zerfall gelösten Ozons Wasserstoffsperoxyd spurenweise aufgefunden werden [*A. Brand*, Ann. Physik **9**, 471 (1902); *L. Gräfenberg*, Z. anorg. Chem. **36**, 376 (1903)]; siehe zu diesem Punkt insbesondere die sehr instruktiven Bemerkungen von *F. Rothmund* und *A. Burgstaller*, Mh. Chem. **38**, 295 (1917).



woran sich die oben skizzierten, „unendlich schnellen“ Folgeschritte anschließen.

Demgemäß gelangt man zu nachstehender

Kinetik der Selbstzersetzung von Ozon in wäßriger Lösung.

Bei konstantem $[\text{H}^+]$ berechnen sich die Konzentrationen der beiden Anteile von $(\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{OH})$ zu

$$[\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}] = K_1 [\text{O}_3] [\text{OH}^-] \frac{[\text{H}^+]}{K_2 + [\text{H}^+]},$$

$$[\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \bar{\text{O}}] = K_1 [\text{O}_3] [\text{OH}^-] \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}^+]}$$

Hiernach führt der entwickelte und, wie ich glaube, recht plausible Mechanismus zu nachstehender Zerfallgeschwindigkeit von $(\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{OH})$, das ist zu folgender Zersetzungsgeschwindigkeit v von Ozon:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = \frac{2}{3} \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = K_1 [\text{O}_3] [\text{OH}^-] \frac{k_u [\text{H}^+] + k_d K_2}{K_2 + [\text{H}^+]}, \\ &= K_1 [\text{O}_3] [\text{OH}^-] \frac{k_u K_w + k_d K_2 [\text{OH}^-]}{K_w + K_2 [\text{OH}^-]} \quad {}^{20} \\ &= K_1 K_w [\text{O}_3] \frac{k_u [\text{H}^+] + k_d K_2}{[\text{H}^+] \{K_2 + [\text{H}^+]\}} \\ &= \varkappa [\text{O}_3] [\text{OH}^-] \frac{\varrho \Gamma [\text{OH}^-] + 1}{\Gamma [\text{OH}^-] + 1} \\ \varkappa &= K_1 k_u; \quad \Gamma = \frac{K_2}{K_w}; \quad \varrho = \frac{k_d}{k_u}. \end{aligned}$$

Diese Beziehung deckt, soweit ich sehe, die Gesamtheit der experimentellen Ergebnisse.

Ist in hinreichend *alkalischer* Lösung

$$\Gamma [\text{OH}^-] \gg 1; \quad \varrho \Gamma [\text{OH}^-] \gg 1,$$

so entartet obige Beziehung zu

$$v = \varkappa \varrho [\text{O}_3] [\text{OH}^-],$$

²⁰ K_w , Dissoziationskonstante von H_2O .

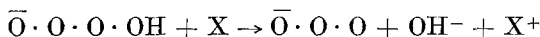
also zu *Proportionalität sowohl zu $[O_3]$ als zu $[OH^-]$* . In *saurer Lösung* kann die Beziehung, sofern $\Gamma [OH^-]$ hinreichend groß²¹, $\rho \Gamma [OH^-]$ hinreichend klein ist, leicht hin entarten zu

$$v \doteq \kappa \frac{[O_3][OH^-]}{\Gamma [OH^-]} \doteq \frac{\kappa}{\Gamma} [O_3],$$

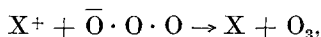
also zu — *angenäherter* — *Unabhängigkeit von der Azidität*.

Der entwickelte Mechanismus dürfte auch Rechenschaft geben über die Ursache fallweiser unvorhergesehener Unstimmigkeiten, wie solche aus der Literatur mehrfach entgegnetreten.

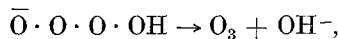
Ist eine Verunreinigung X zugegen, die von $\bar{O} \cdot O \cdot O \cdot OH$ oxydiert zu werden vermag:



mit anschließender Rückreduktion von X^+ :



so ist solcher Vorgang in seinem Bruttoergebnis gleichbedeutend mit — katalytischer — Steigerung der Geschwindigkeit der Gegenreaktion²²



die der Einstellung des Gleichgewichtes entgegenwirkt; man erkennt leicht, daß als Bruttoergebnis Herabsetzung der für die Zersetzungsgeschwindigkeit maßgeblichen Konzentration der zerfallenden Molgattung $\bar{O} \cdot O \cdot O \cdot OH$ und mithin Verlangsamung des Gesamtvorganges resultiert.

Auch noch eine andere Nebenreaktion könnte an den in Rede stehenden Unregelmäßigkeiten Schuld haben: sofern zwischenzeitig H_2O_2 entsteht¹⁹, kann dieses, wie in einer nachfolgenden Publikation näher erörtert werden wird, sich als Katalysator der Selbstzersetzung von Ozon betätigen, was eine dem vorerwähnten Einfluß entgegengesetzte Wirkung — Beschleunigung der Selbstzersetzung — zur Folge haben muß.

Überblicken wir das sich dank des entwickelten Mechanismus darbietende Gesamtbild, so kann wohl festgestellt werden, daß durch diesen Mechanismus der Verlauf der Selbstzersetzung von Ozon in wäßriger Lösung befriedigend wiedergegeben wird.

²¹ Man beachte, daß, wenn der Molgattung $\bar{O} \cdot O \cdot O \cdot OH$ etwa ein mittelständiges Dissoziationsgleichgewicht zukommt, Γ von der Größenordnung K_w^{-1} , das ist bei 0° C von der Größenordnung 10^{15} ist.

²² Siehe *E. Abel*, Mh. Chem. 85, 1003 (1954).