

Die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd

Von

Victor Rothmund und Alexander Burgstaller

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1917)

Ch. F. Schönbein² hat gefunden, daß Ozon und Wasserstoffperoxyd sich gegenseitig unter Bildung von Sauerstoff zersetzen und diese Reaktion im Sinne seiner Anschauungen über den polaren Gegensatz zwischen Ozoniden und Antozoniden gedeutet. Engler und Nasse³ sowie Schöne⁴ haben festgestellt, daß die Zersetzung bei ausreichender Verdünnung ziemlich langsamer folgt, wogegen C. Hoffmann⁵ und C. Arnold und C. Mentzel⁶ überhaupt kein Anzeichen für dieselbe fanden. Schließlich hat J. K. H. Inglis⁷ versucht, den genannten Vorgang messend zu verfolgen, konnte aber zu

¹ Über diese Untersuchung wurde auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in New-York (1912) in der Sektion X b berichtet. Or. Comm. 8. intern. Congreß of applied Chemistry, Vol. XXVI, S. 611.

² Journ. für prakt. Chemie (I), 77, 130 (1859). — Pogg. Ann., 105, 269 (1858).

³ Lieb. Ann., 154, 222 (1870).

⁴ Lieb. Ann., 196, 239 (1879).

⁵ Pogg. Ann., 132, 617 (1867).

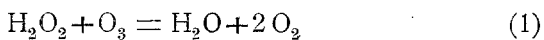
⁶ Ber. d. Deutschen Chem. Ges., 35, 2905 (1902).

⁷ Journ. Chem. Soc., 83, 1010 (1903).

keinem befriedigenden Resultat gelangen, da die von ihm angewendete Methode, das Peroxyd mit Kaliumpermanganat zu bestimmen, bei Gegenwart von Ozon stets zu niedrige Werte liefert.

Nachdem es uns gelungen war, eine Methode zu finden, welche eine zuverlässige Bestimmung beider Stoffe in der gleichen Lösung möglich macht,¹ haben wir eine Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der obigen Reaktion in Angriff genommen.

Es schien von vornherein nicht sicher, daß dieselbe stets glatt nach der einfachen Gleichung



vor sich geht, obzwar dies B. C. Brodie² in alkalischer Lösung und Schöne³ in schwach saurer Lösung, bei Anwendung eines großen Überschusses von Wasserstoffperoxyd, nachgewiesen hatten.

Es ergab sich im Laufe der Untersuchung, daß dieses Bedenken sehr begründet war und daß daher nur eine gleichzeitige Bestimmung der beiden reagierenden Stoffe ein richtiges Bild der Reaktion liefert.

Versuchsanordnung.

Wir haben nur in 0·01 normaler Schwefelsäure und bei 0° gearbeitet, da unter diesen Umständen die freiwillige Zersetzung des Ozons nach unseren früheren Versuchen⁴ so langsam vor sich geht, daß sie neben der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd, die sich nach einigen Vorversuchen als ziemlich beträchtlich herausstellte, vernachlässigt werden kann.

¹ Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIb, 122. Bd., p. 75 (1913). — Monatshefte für Chemie, 34, 693 (1913).

² Phil. Trans., 162, 454 (1872).

³ A. a. O.

⁴ Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Abt. IIb, 122. Bd., p. 50 (1913). — Monatshefte für Chemie, 34, 668 (1913).

Die Zeitversuche haben wir in der Weise ausgeführt, daß Ozon in die Säure eingeleitet, den erhaltenen Lösungen wechselnde Mengen von Peroxyd zugesetzt und dann nach passenden Zeiten die Bestimmung beider Stoffe nach der früher beschriebenen Methode vorgenommen wurde. Die Darstellung des Ozons geschah in der gleichen Weise wie bei unserer Untersuchung über die Geschwindigkeit der Zersetzung des Ozons in wässriger Lösung.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich das überraschende Resultat, daß die nach einer gewissen Zeit verschwundene Menge Ozon durchaus nicht der in der gleichen Zeit zersetzten Menge des Wasserstoffperoxyds äquivalent, sondern viel größer war und in keinem einfachen Verhältnis zu ihr stand. Hierdurch wurden wir veranlaßt, den erwähnten Versuch von Brodie, der allerdings unter abweichenden Bedingungen ausgeführt war, nachzuprüfen. Wir benützten dazu eine mit einem größeren Gefäß versehene Gasbürette, die es gestattete, ein bestimmtes Volumen ozonisierten Sauerstoffes mit Wasserstoffperoxyd zur Reaktion zu bringen; als Sperrflüssigkeit verwendeten wir 0·01 normale Schwefelsäure und in einem Falle reines Wasser. Aus der Abnahme des Gehaltes der Peroxydlösung nach beendigter Reaktion berechneten wir das Volumen v_1 des aus dem zersetzten Wasserstoffperoxyd stammenden Sauerstoffes, bezogen auf 0° und 76 cm Druck. Durch Abzug des letzteren von der an der Bürette abgelesenen und ebenfalls reduzierten Volumenzunahme v , die dem gesamten durch die Reaktion hinzugelieferten Sauerstoff entspricht, erhielten wir das vom Ozon abgegebene Sauerstoffvolumen v_2 . Das Verhältnis $v_2:v_1$ erwies sich sehr nahe gleich dem von der Gleichung (1) geforderten Wert 1, wie aus nachfolgender Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

v	v_1	v_2	n
16·03	8·24	7·79	0·94
12·02	5·87	6·15	1·06
12·92	6·50	6·42	0·99
16·55	8·26	8·29	1·03

Bei diesen Versuchen, ebenso wie bei den analogen Versuchen von Brodie, die in alkalischer Lösung ausgeführt wurden und zu dem gleichen Ergebnis führten, war das Wasserstoffperoxyd im Verhältnis zum Ozon in großem Überschuß anwesend. Die auffallende Verschiedenheit der dabei erhaltenen Ergebnisse im Vergleich mit denjenigen der ersten Zeitversuche legte die Vermutung nahe, daß die Konzentration des Wasserstoffperoxyds für den Verlauf der in Frage stehenden Reaktion von wesentlicher Bedeutung sei. Wir haben daher einige Versuche in der zuerst beschriebenen Weise mit stark wechselnden Mengen an Wasserstoffperoxyd ausgeführt und dabei folgende Werte erhalten:

Tabelle 2.

Lösungsmittel: 0·01normale Schwefelsäure.

Temperatur: 0°.

t = Zeit in Minuten.

c_1 = Konzentration des Ozons in Mol im Liter 10⁶.

c_2 = Konzentration des Wasserstoffperoxyds in Mol im Liter 10⁶.

k = Konstante der ersten Ordnung für Ozon allein berechnet.

n = Verhältnis des zersetzten Ozons zum zersetzten Peroxyd.

t	c_1	c_2	k	n
I.				
0	1770	400	—	—
5	1580	384	0·023	11·9
14	1320	372	0·021	16·1
24	1005	363	0·024	20·8
39	630	330	0·026	16·3
56	407	302	0·026	13·9
II.				
0	1500	785	—	—
6	1000	720	0·068	7·7
14	510	660	0·077	7·9
22	350	625	0·066	7·2
30	205	505	0·066	6·8
45	108	545	0·058	5·8

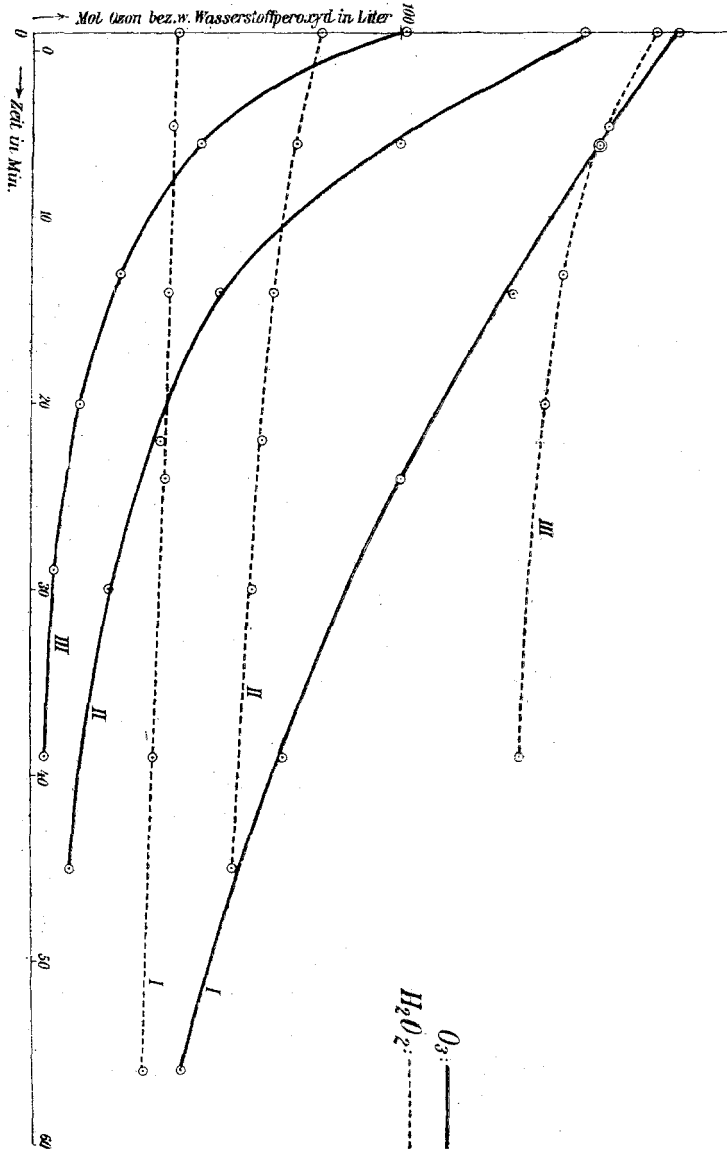
t	c_1	c_2	k	n
III.				
0	1080	1690	—	—
6	460	1530	0·14	3·9
13	250	1440	0·11	3·3
20	135	1390	0·10	3·1
29	70	1320	0·09	2·7
39	45	1320	0·08	2·8

Betrachtet man die letzte Spalte der obigen Tabelle 2, welche das Verhältniß des nach einer gewissen Zeit zersetzten Ozons zu dem nach der gleichen Zeit verschwundenen Wasserstoffperoxyd angibt, so erkennt man, daß dasselbe stets größer als 1 ist und sich mit steigender Konzentration des Wasserstoffperoxyds mehr dem Werte 1 nähert. Daß bei einem großen Überschuß an letzterem, in welchem Falle die Reaktion so schnell vor sich geht, daß ihr zeitlicher Verlauf nicht mehr verfolgt werden kann, dieser Wert erreicht wird, ist schon oben erwähnt worden (Tabelle 1).

Am anschaulichsten überblickt man die Eigentümlichkeiten der Reaktion an der Hand der graphischen Darstellung: die Konzentration des Peroxyds nimmt viel langsamer ab als diejenige des Ozons bei dem gleichen Versuch. Ist das Peroxyd sehr verdünnt, so reagiert es fast gar nicht, während die Ozonmenge merklich abnimmt.

Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß der wirkliche Reaktionsverlauf nach der Gleichung (1) erfolgt, so ergibt sich die weitere Folgerung, daß neben dieser Reaktion eine freiwillige Zersetzung des Ozons stattfindet, und zwar in verhältnismäßig um so höheren Beträge, je verdünnter das Wasserstoffperoxyd ist. Nun haben unsere früheren Versuche gezeigt,¹ daß in 0·01normaler Schwefelsäure bei 0°, also unter den gleichen Bedingungen, unter denen hier gearbeitet

¹ A. a. O. p. 61.



wurde, nach einer Stunde erst 1 bis 2% des vorhandenen Ozons verschwunden sind. Es müßte also bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd die freiwillige Zersetzung des Ozons sehr viel schneller verlaufen, mit anderen Worten, das Per-

oxyd müßte auf diese katalytisch beschleunigend wirken, und zwar müßte seine katalytische Wirkung, da sie in Lösungen mit wenig Wasserstoffperoxyd relativ stark hervortritt, langsamer mit seiner Konzentration wachsen als der Verlauf des Vorganges nach Gleichung (1). Eine sehr starke katalytische Wirksamkeit des Wasserstoffperoxyds ist auch in einem anderen Fall beobachtet worden, nämlich bei der Einwirkung von Wasser auf Natriumamalgam.¹

Diese Annahme führt auf die Reaktionsgleichungen:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 (a_1 - x_1)^p (a_2 - x_2)^q + k_2 (a_1 - x_1)^r (a_2 - x_2)^s,$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 (a_1 - x_1)^r (a_2 - x_2)^s.$$

a_1 und a_2 sind die Konzentrationen des Ozons, beziehungsweise Wasserstoffperoxyds zu Anfang der Reaktion, x_1 und x_2 die nach der Zeit t eingetretene Abnahme der Konzentrationen der beiden Stoffe; k_1 ist die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit für die Ozonzersetzung, k_2 für die Reaktion des Ozons mit dem Wasserstoffperoxyd. Über die Exponenten p, q, r, s läßt sich aussagen, daß $s > q$, da die Zersetzung des Ozons bei verdünnten Peroxydlösungen verhältnismäßig stark hervortritt. p ist gleich 1 anzunehmen, da die Zersetzung des Ozons, wenn man auf die Reaktion mit dem Peroxyd keine Rücksicht nimmt, ungefähr der ersten Ordnung entspricht, wie die in der Tabelle 2 unter k angegebenen Werte zeigen. Eine derartige Rechnung hat natürlich nur so lange einen Sinn, als die Reaktion mit dem Peroxyd gegenüber der freiwilligen Zersetzung stark zurücktritt.

Die Berechnungen, die wir zur Bestimmung der Exponenten vorgenommen haben, teilen wir nicht mit, da sich gezeigt hat, daß die Versuche nicht genau genug sind, um eine sichere Entscheidung darüber zu ermöglichen. Wenn somit auch eine zahlenmäßige Berechnung des zeitlichen Verlaufes nicht gelungen ist, so glauben wir doch, daß die entwickelte Vorstellung eine vollkommen befriedigende Erklärung für die Eigentümlichkeiten der Reaktion gibt.

¹ H. B. Baker und L. H. Parker, Journ. chem. soc. 103, 2060 (1913).

Ferner scheint sie uns den Schlüssel für das Verständnis der bei unserer früheren Untersuchung über die Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Ozons¹ gefundenen, so rätselhaft gebliebenen Verschiedenheit unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen zu liefern. Wir hatten damals vergeblich nach einem Katalysator gesucht, den man hierfür verantwortlich machen könnte; nach den nun erhaltenen Resultaten ist es wahrscheinlich, daß das Wasserstoffperoxyd dieser Katalysator ist. Freilich konnten wir dessen Anwesenheit mittels der Titansäurereaktion, die bei Gegenwart von Ozon die einzige brauchbare Reaktion ist, nicht nachweisen. Bei der außerordentlich starken katalytischen Wirksamkeit des Peroxyds für die Zersetzung des Ozons liegt aber darin kein Widerspruch. Dieser Nachweis ist nach Versuchen von Staedel² und uns bis zu einer Verdünnung von 1:1,800.000 Gewichtsteilen oder $16 \cdot 10^{-6}$ Mol im Liter möglich; nach dem Versuch Ia unserer früheren Arbeit sind zur Zersetzung eines Drittels des ursprünglich vorhandenen Ozons 2760, nach dem Versuch I der obigen Tabelle 2, bei welchem die Reaktion zwischen Ozon und Peroxyd gegenüber der Zersetzung des ersteren stark zurücktritt, 14 Minuten erforderlich, woraus sich für diesen Fall eine katalytisch wirkende Konzentration von $2 \cdot 10^{-6}$ Mol im Liter berechnet, die weit unterhalb des Grenzwertes der Nachweisbarkeit liegt. Es ist also ganz gut möglich, daß die bei den früheren Versuchen beobachteten Unregelmäßigkeiten durch wechselnde, nicht nachweisbare Mengen von Wasserstoffperoxyd hervorgerufen waren.

Wasserstoffperoxyd kann sich spurenweise im Ozonisator bilden, da eine vollständige Trocknung des Sauerstoffes auch mit Phosphorperoxyd nicht zu erzielen ist, oder auch minimale Mengen von Wasser an den Glaswänden desselben haften bleiben können; ferner ist es möglich, daß aus Ozon und verdünnter Schwefelsäure nicht mehr nachweisbare Spuren dieses Stoffes entstehen. In beiden Fällen ist es begreiflich, daß diese Mengen nicht bei allen Versuchen die gleichen sein mußten.

¹ A. a. O. p. 62.

² Zeitschr. f. angew. Chemie, 15, 642 (1902).

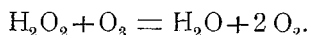
Bei unserer früheren Untersuchung waren wir zu der Annahme geführt worden, daß die Zersetzung des gelösten Ozons sich aus zwei Reaktionen zusammensetzt, von denen die eine monomolekular, die andere bimolekular verläuft. Die erste würde dann der Katalyse durch das Peroxyd, die zweite der freiwilligen Zersetzung entsprechen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffperoxyd in Lösungen von 0·01 normaler Schwefelsäure bei 0° untersucht. Sie verläuft unter diesen Umständen so langsam, daß die Geschwindigkeit gemessen werden kann.

Die nach einer gewissen Zeit verschwundene Ozonmenge ist der verschwundenen Peroxydmenge nicht äquivalent, sondern erheblich größer, und zwar um so größer, je verdünnter das Peroxyd ist.

Nur bei einem großen Überschuß an letzterem verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Diese Ergebnisse lassen sich durch die Annahme erklären, daß neben der genannten Reaktion eine freiwillige Zersetzung des Ozons stattfindet, deren Geschwindigkeit durch die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd außerordentlich stark erhöht wird. Durch diese Annahme ist auch die Möglichkeit gegeben, die früher gefundenen Unregelmäßigkeiten im zeitlichen Verlauf der Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Ozons zu verstehen.
