

KfK 5176
März 1993

**Identifizierung und
Charakterisierung der
peroxidischen
Reaktionsprodukte bei der
Ozonisierung organischer
Wasserinhaltsstoffe**

J. Etzel
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Radiochemie

KfK 5176

**Identifizierung und Charakterisierung der peroxidischen Reaktionsprodukte
bei der Ozonisierung organischer Wasserinhaltsstoffe**

Jutta Etzel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene Dissertation

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Wasserstoffperoxid und organische Peroxide werden als Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung organischer Wasserinhaltsstoffe gebildet. Die analytische Unterscheidung der beiden Peroxide beruhte auf der kolorimetrischen Methode nach Eisenberg. Wie durch stopped-flow-Messungen gezeigt werden konnte, reagiert Wasserstoffperoxid innerhalb von zehn Sekunden vollständig mit Titanylsulfat, während organische Peroxide eine langsamere Farbentwicklung zeigen.

Es wurden wäßrige Lösungen α,β -ungesättigter Carbonsäuren (Maleinsäure, Crotonsäure, Acrylsäure und 3,3-Dimethylacrylsäure) untersucht. Nach Ozonung konnten α -Hydroxyhydroperoxide mittels spektroskopischer und chromatographischer Methoden identifiziert werden.

Außerdem wurden wäßrige Huminsäurelösungen, biologisch geklärtes Abwasser und Flußwasser aus Rhein und Neckar mit Ozon behandelt, wobei aufkonzentrierte Lösungen eingesetzt wurden. Die Ergebnisse wurden auf einen DOC-Gehalt von 1 mg/l C bezogen. Dabei wurde neben 0,2 bis 0,6 μmol einer peroxidischen Komponente, die schnell mit Titanylsulfat reagiert, 0,05 μmol einer Komponente gefunden, die langsam mit Titanylsulfat reagiert.

Untersuchungen über die Stabilität der langsamer reagierenden Species zeigten, daß im neutralen, wäßrigen Medium ein Zerfall innerhalb weniger Stunden stattfindet.

Abstract

Identification and characterization of peroxidic products formed during ozonation of organic substances in water

Hydrogen peroxide and organic peroxides are formed as oxidation products during ozonation of aqueous solutions of organic substances. The analytical differentiation between these peroxides is based on the colorimetric method of Eisenberg. While hydrogen peroxide reacts completely with titanium sulfate within ten seconds, as shown by stopped-flow measurements, a slower colour development is observed with organic peroxides.

Aqueous solutions of α,β -unsaturated carbonic acids (maleic acid, crotonic acid, acrylic acid and 3,3 dimethylacrylic acid) were tested. After ozonation some α -hydroxyhydroperoxides could be identified by means of spectroscopic and chromatographic methods.

Aqueous solutions of humic acids, biologically treated wastewater and water from the rivers Rhine and Neckar were also treated with ozone. In these cases the solutions had been concentrated before ozonation. The results were related to a DOC-content of 1 mg/l C. 0.2 to 0.6 μmol of a peroxidic compound, which reacts quickly with titanium sulfate, and 0.05 μmol of a compound, which reacts slowly with titanium sulfate, had been detected. Examinations on the stability of the slower reacting species showed that it decomposes in neutral aqueous solution within some hours.

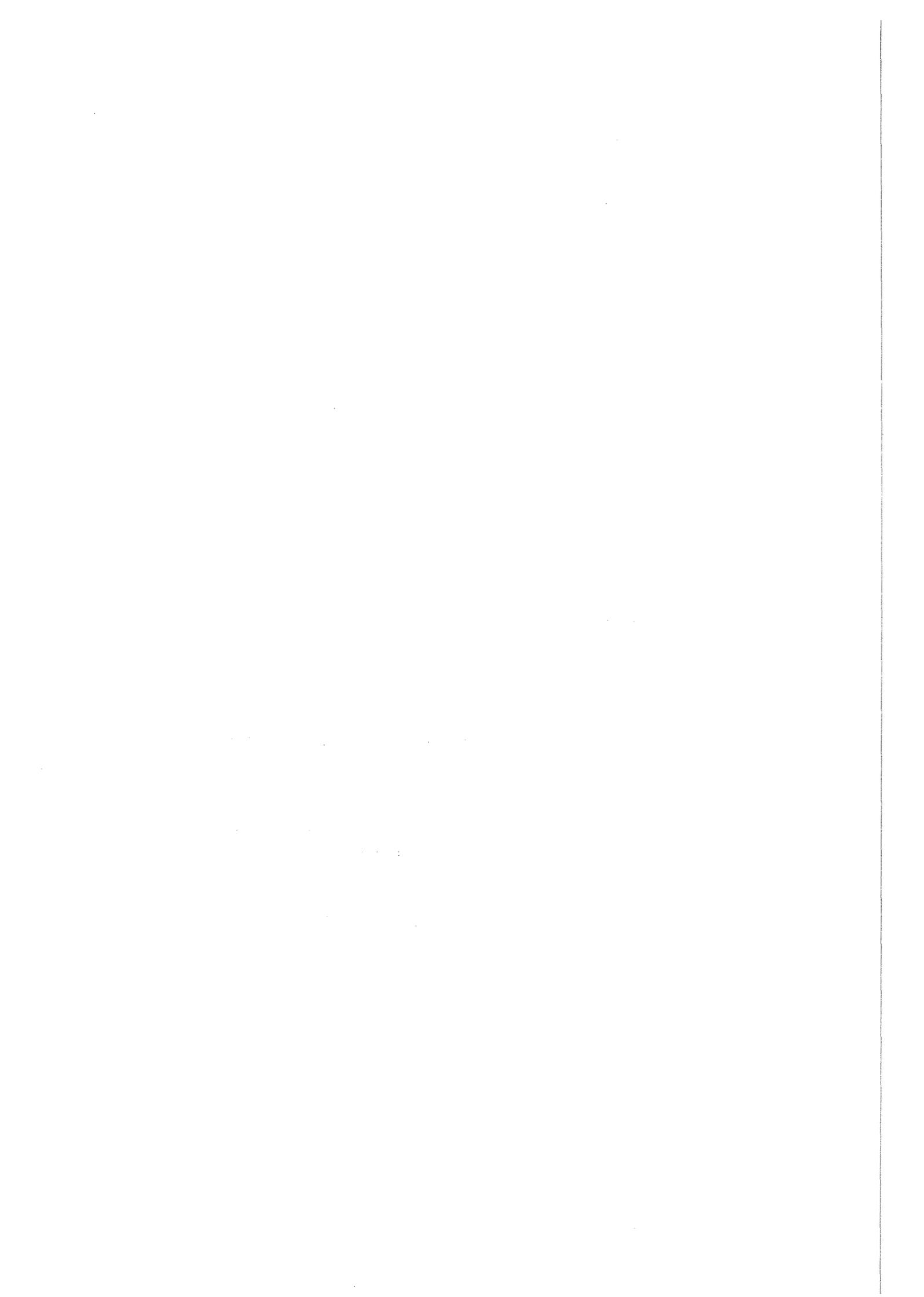
Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Ozon in der Trinkwasseraufbereitung	1
1.2 Aufgabenstellung	2
1.3 Mechanismen der Reaktion von Ozon mit organischen Stoffen in wäßriger Lösung	3
1.4 Hinweise auf die Bildung von Peroxiden bei der Ozonisierung ausgewählter organischer Substanzen in Wasser	6
1.5 Analytische Unterscheidung zwischen organischen Peroxiden und Wasserstoffperoxid in der Literatur	8
2. Ozonisierung von ungesättigten, aliphatischen Carbonsäuren	11
2.1 Reaktionsverlauf und nicht-peroxidische Oxidationsprodukte	11
2.1.1 Allgemeiner Reaktionsverlauf	12
2.1.2 Nicht-peroxidische organische Ozonisierungsprodukte der Maleinsäure ...	14
2.1.3 Nicht-peroxidische organische Ozonisierungsprodukte der Acrylsäure	16
2.1.4 Nicht-peroxidische organische Ozonisierungsprodukte der Crotonsäure ...	20
2.1.5 Nicht-peroxidische organische Ozonisierungsprodukte der 3,3-Dimethylacrylsäure	22
2.1.6 Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich des Auftretens von organischen Peroxiden	23
2.2 Unterscheidung zwischen organischen Peroxiden und Wasserstoffperoxid	25
2.2.1 Übersicht	25
2.2.2 Reaktion von reinen Wasserstoffperoxidlösungen mit Titanylsulfatreagenz .	26
2.2.3 Untersuchung an ozonten Modellsäurelösungen	28
2.3 Peroxidbildung bei der Ozonung der Modellsäurelösungen	32
2.3.1 Die Bildung von organischem Peroxid und Wasserstoffperoxid bei pH 2 nach 10 Minuten Ozonungsdauer	33
2.3.2 Die Bildung von organischem Peroxid und Wasserstoffperoxid bei pH 7 nach 10 Minuten Ozonungsdauer	35
2.3.3 Peroxidbildung in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer	36
2.4 Versuche zum Nachweis der Identität der organischen Peroxide in den ozonten Lösungen durch Vergleich mit den durch Synthese gewonnenen Verbindungen ...	38
2.4.1 Herstellung der Hydroxyhydroperoxide	38
2.4.2 Untersuchung der Reaktion von Glyoxylsäure mit Wasserstoffperoxid	41
2.4.3 Untersuchungen zur Identifizierung des bei der Ozonung von Acrylsäurelösungen entstehenden Hydroxymethylhydroperoxids HMP	42
2.4.4 Untersuchungen zur Identifizierung des bei der Crotonsäureozonisierung entstehenden 1-Hydroxyethylhydroperoxids (HEP)	47
2.5 Untersuchung der Geschwindigkeit des Zerfalls der organischen Peroxide in Wasser	49

3. Untersuchung der Peroxidbildung bei der Ozonung von Lösungen natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe	53
3.1 Veränderung des DOC und der UV-Absorption der Konzentrate bei der Ozonung	54
3.2 Untersuchung der ozonten Konzentrate mittels der Titanylsulfatreaktion	57
3.3 Verlauf des PEQ_0 -Wertes in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer für die eingesetzten Konzentrate	61
3.4 Untersuchung der Kinetik des Peroxidabbaus	64
3.5 Abschätzung des Peroxidgehalts natürlicher Wässer nach Ozonisierung mit im Wasserwerk üblichen Dosen	65
4. Experimenteller Teil	69
4.1 Durchführung der Ozonungen	69
4.1.1 Verwendete Chemikalien	69
4.1.2 Verwendete Geräte	69
4.1.3 Ozonisierung von Maleinsäure, Acrylsäure, Crotonsäure und 3,3-Dimethylacrylsäure	69
4.1.4 Ozonung von Huminsäurelösung, Flußwasserkonzentrat und Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser	70
4.2 Analytische Methoden	72
4.2.1 Isotachophoretische Bestimmung der organischen Säuren	72
4.2.2 Headspace Gaschromatographie zur Bestimmung von Aceton und Acetaldehyd	72
4.2.3 Spektroskopische Methoden und HPLC zum direkten Nachweis von Hydroxyhydroperoxiden nach Ozonisierung von Acrylsäure	73
4.2.3.1 Ramanspektroskopie	73
4.2.3.2 NMR-Spektroskopie	74
4.2.3.3 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	74
4.2.4 Messung des gelösten, organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC)	74
4.2.5 Photometrische Bestimmungsmethoden	75
4.2.5.1 Abbauraten von organischen Säuren über ihre UV-Spektren	75
4.2.5.2 Chromotropsäurereagenz zur Formaldehydbestimmung	75
4.2.5.3 Titanylsulfatreagenz zur Peroxidbestimmung	75
Anhang A. Lösung des Geschwindigkeitsgesetzes für eine Folgereaktion	79
Anhang B. Tabellenanhang	81
Literaturverzeichnis	103

Abkürzungsverzeichnis

BHMP	Bishydroxymethylperoxid
c(x), c_x, c_{x,t}	Konzentration der Species x (zum Zeitpunkt t)
DOC	Dissolved organic Carbon; gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff
ε₄₁₀	molarer Extinktionskoeffizient bei 410 nm
Ext.(410 nm)	Extinktion bei 410 nm
HEHP	Hydroxyessigsäurehydroperoxid
HEP	1-Hydroxyethylhydroperoxid
HIP	2-Hydroxyisopropylhydroperoxid
HMP	Hydroxymethylhydroperoxid
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
n. n.	nicht nachweisbar
PEQ	Peroxid-Äquivalent: die nach langer Reaktionszeit mit Titanylsulfat nachweisbare Menge Peroxid.
PEQ_i	PEQ-Komponente: ein durch Auswertung der Extinktionszunahme mittels eines Rechenmodells einer bestimmten Halbwertszeit zuordenbarer Anteil i des Peroxid-Äquivalentes. ($PEQ = \sum_i PEQ_i$)
SAK-254	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm
t_{1/2}	Halbwertszeit
TOC	Total organic Carbon; gesamter, organisch gebundener Kohlenstoff
UV/DOC	Quotient aus SAK-254-Wert und DOC-Wert



Zusammenfassung

Ozon ist in der Trinkwasserverordnung als einziger Stoff nicht nur zur Desinfektion, sondern auch zur Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe zugelassen und wird dadurch gerade für die Behandlung organisch stärker belasteter Wässer interessant.

In dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob dabei organische Peroxide als Oxidationsprodukte auftreten können.

Es wurden wäßrige Lösungen von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, bei denen die Wahrscheinlichkeit zur Peroxidbildung groß ist, ozont. Die nicht-peroxidischen Oxidationsprodukte wurden aufgeklärt und lieferten eine Aussage über den jeweiligen Reaktionsverlauf. Dadurch konnten Hinweise auf die chemische Struktur und Menge der jeweils entstandenen Hydroxyhydroperoxide erhalten werden.

Zur analytischen Unterscheidung zwischen organischen Peroxiden und dem ebenfalls entstehenden Wasserstoffperoxid wurde die Bestimmungsmethode von Eisenberg, bei der sich aus Wasserstoffperoxid und Titanylsulfatreagenz der gelbe Peroxotitanylsulfatkomplex bildet, weiterentwickelt. Durch stopped-flow-Messungen konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanylsulfatreagenz innerhalb von zehn Sekunden vollständig abgelaufen ist. Dagegen findet man nach Zugabe des Reagenzes zu ozonten Modellsäurelösungen, die organische Peroxide enthalten, einen Anstieg der Extinktion über diesen Zeitraum hinaus. Dieser Effekt wurde genutzt, um eine quantitative Unterscheidung zwischen organischem Peroxid und Wasserstoffperoxid zu treffen.

Es zeigte sich durch Anwendung dieser Methode auf bei pH 2 ozonte Lösungen von Maleinsäure, Acrylsäure und Crotonsäure, daß Hydroxyhydroperoxide in weit größeren Mengen als Wasserstoffperoxid vorliegen. (Im Fall der ebenfalls untersuchten 3,3-Dimethylacrylsäure konnte keine eindeutige Unterscheidung getroffen werden).

Während sich das Hydroxyhydroperoxid, das bei der Ozonung von Maleinsäure entsteht, bei 10 ° C mit einer Halbwertszeit von fünf Minuten in Ameisensäure und Kohlensäure umlagert, findet man bei den anderen Hydroxyhydroperoxiden eine Hydrolyse zu Wasserstoffperoxid und zu der entsprechenden Carbonylverbindung. Die Gesamtperoxidmenge, die sich aus der Summe der Wasserstoffperoxidkonzentration und der organischen Peroxidkonzentration ergibt, war in diesen drei Fällen gleich der aus dem Reaktionsverlauf erwarteten Hydroxyhydroperoxidmenge. Bei Ozonungen bei pH 7 konnte dagegen fast ausschließlich Wasserstoffperoxid gefunden werden.

Die Hydroxyhydroperoxide aus der Ozonisierung von Maleinsäure, Acrylsäure und Crotonsäure wurden mit Hilfe unterschiedlicher Methoden (u. a. Spektroskopie und Chromatographie) identifiziert. Es handelt sich um Hydroxyessigsäurehydroperoxid, Hydroxymethylhydroperoxid und 1-Hydroxyethylhydroperoxid.

Neben den Modellsäurelösungen wurden Lösungen mit natürlichen Wasserinhaltsstoffen ozont. Hierzu wurden salzfreie, wäßrige Huminsäurelösungen, biologisch geklärtes Ab-

wasser und Flußwasser von Rhein und Neckar eingesetzt. Da diese Wässer nur geringe Mengen an organischen Verbindungen enthalten (2-10 mg/l C), mußten sie um den Faktor 10 bis 100 aufkonzentriert werden, um nach Ozonung mit der entwickelten Analysenmethode Peroxide nachweisen zu können.

Aus dem Peroxidgehalt dieser Konzentrate wurden Werte für Wässer mit einem DOC-Gehalt von 1 mg/l C, wie sie in der Trinkwasseraufbereitung vorkommen, abgeschätzt. Sie betragen 0,2 bis 0,6 $\mu\text{mol/l}$ eines Peroxids, das schnell mit Titanylsulfat reagiert und ungefähr 0,05 $\mu\text{mol/l}$ eines langsam mit Titanylsulfat reagierenden organischen Peroxids. Die Untersuchungen zur Stabilität der langsam mit Titanylsulfat reagierenden Peroxide zeigten, daß diese im neutralen Reaktionsmedium innerhalb von wenigen Stunden zerfallen.

1. Einleitung

1.1 Ozon in der Trinkwasseraufbereitung

In der Bundesrepublik Deutschland wird an ein Trinkwasser laut Trinkwasserverordnung /39/ die Anforderung gestellt, daß es hygienisch einwandfrei ist. Außerdem muß die Konzentration der im Wasser enthaltenen Stoffe unterhalb der für den Menschen gesundheitsschädlichen Schwelle liegen. Um Trinkwasser dieser Qualität in ausreichenden Mengen zu erhalten, muß Rohwasser aufbereitet werden. Für die "chemischen Hilfsmittel" sind dazu in der Trinkwasserverordnung, je nach Anwendungszweck, unterschiedliche Stofflisten aufgeführt. Es gilt ein "Positivkatalog", d. h. zur Desinfektion sind Chlor, Chlordioxid sowie Ozon und zur Oxidation natürlicher und anthropogener Stoffe sind Ozon, Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat sowie Sauerstoff zugelassen. Ozon ist der einzige Stoff, der sowohl zur Desinfektion als auch zur Oxidation von Wasserinhaltsstoffen eingesetzt werden darf.

Die ausgezeichnete Eignung des Chlors als Desinfektionsmittel, d. h. seine schnelle und sichere Wirkung und der Schutz vor Wiederverkeimung im Rohrnetz machten es über Jahrzehnte hinweg zum gebräuchlichsten Desinfektionsmittel in der Trinkwasseraufbereitung. In letzter Zeit ist man allerdings auf der Suche nach brauchbaren Alternativen zum Chlor, da entdeckt wurde, daß Chlor mit organischen Wasserinhaltsstoffen zu Halomethanen und chlororganischen Verbindungen reagiert, deren Toxizität nicht unbedenklich ist /50/.

Durch den Einsatz von Ozon können organische Substanzen weitgehend eliminiert werden, so daß die Bildung chlororganischer Verbindungen bei anschließender Chlorung vermindert werden kann. Aber auch bei der Anwendung von Ozon ist zu befürchten, daß durch Reaktion von Ozon mit organischen Wasserinhaltsstoffen für die menschliche Gesundheit schädliche Oxidationsprodukte entstehen, die bisher noch nicht entdeckt wurden. Da Ozon gleichzeitig auch zur Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe mit einer maximalen Ozondosis von 10 mg/l Ozon eingesetzt werden darf, wird sein Einsatz gerade für "organisch stärker belastete Wässer" interessant. Dadurch könnte aber auch die Konzentration an möglichen gefährlichen Oxidationsprodukten erhöht werden.

Zu diesen Verbindungen zählen möglicherweise organische Peroxidverbindungen. Diese Vermutung liegt nahe, weil die Bildung von Wasserstoffperoxid und das Auftreten peroxidischer Funktionen nach Ozonisierung von Modellsubstanzen (substituierte Aromaten /59/ und ungesättigte aliphatische Verbindungen /21/) beobachtet wurde.

1.2 Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit soll der Frage nachgegangen werden, inwieweit Peroxide als Primäroxidationsprodukte bei der Ozonung wäßriger Lösungen, die organische Verbindungen enthalten, auftreten.

Dazu sollen zunächst verschiedene ungesättigte aliphatische Carbonsäuren als Modellsäuren ausgesucht und systematisch untersucht werden. In Tabelle 1 sind die ausgewählten Modellsäuren zusammengestellt. Sie sind als kurzkettige Carbonsäuren gut wasserlöslich und enthalten als weitere funktionelle Gruppe eine Doppelbindung, die aufgrund ihrer guten Polarisierbarkeit einen leichten Angriff des Ozonmoleküls ermöglicht. Nach dem Criegee-Mechanismus sollte nach der Bildung von Ozoniden in wäßrigen Lösungen eine Hydrolyse stattfinden, die zu Hydroxyhydroperoxiden führen sollte. Diese sollen anhand einer zu entwickelnden Methode quantitativ erfaßt und nach Möglichkeit identifiziert werden.

Tabelle 1. Modellsäuren

Name	Formel
Maleinsäure	HOOC-CH=CH-COOH
Acrylsäure	$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$
Crotensäure	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$
3,3 Dimethylacrylsäure	$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH-COOH}$

Im weiteren Verlauf der Arbeit soll die Reaktion von Ozon mit natürlichen Wasserinhaltsstoffen in Hinblick auf die Peroxidbildung untersucht werden. Dabei sollen zunächst salzfreie, wäßrige Huminsäurelösungen ozont werden. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Modellsäurelösungen handelt es sich hierbei um Gemische polyfunktioneller Verbindungen, deren chemische Struktur weitgehend unbekannt ist.

Desweiteren sollen Flußwasser aus Rhein und Neckar und biologisch geklärtes Abwasser ozont und anschließend auf ihren Peroxidgehalt untersucht werden. Da diese Wässer nur geringe Mengen an organischen Verbindungen enthalten (2-10 mg/l C), kann hier nur nach Aufkonzentrieren erwartet werden, daß nach Ozonung Peroxide in nachweisbaren Mengen vorliegen.

Abschließend soll versucht werden, den Peroxidgehalt natürlicher Wässer nach Ozonung mit im Wasserwerk üblichen Dosen durch Extrapolation der bisherigen Ergebnisse abzuschätzen.

1.3 Mechanismen der Reaktion von Ozon mit organischen Stoffen in wäßriger Lösung

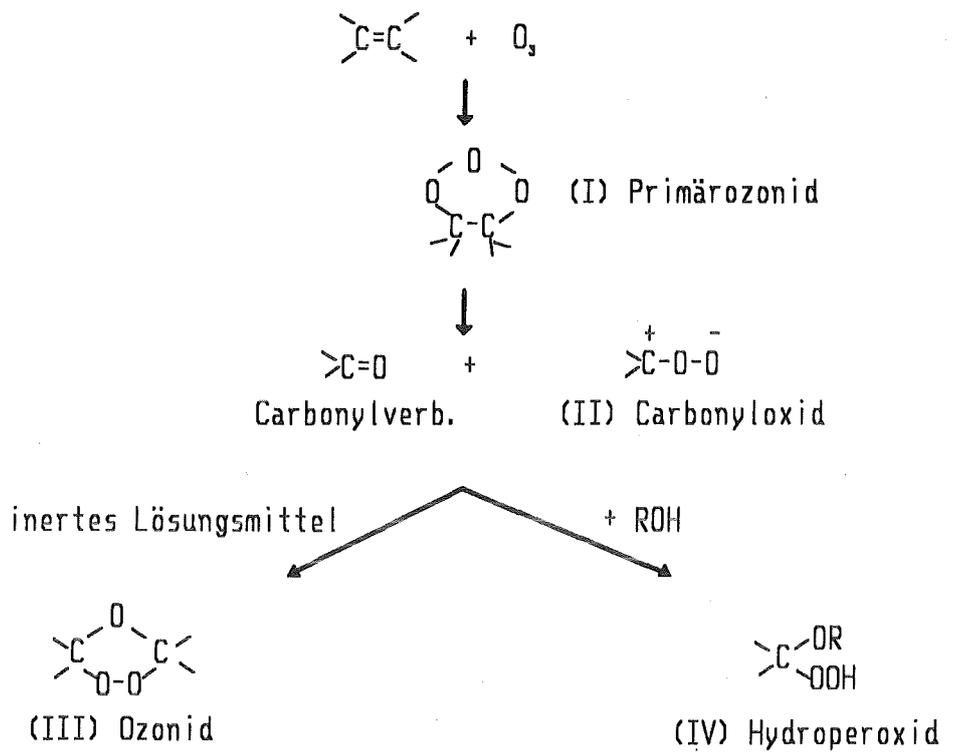
Bei den Reaktionen des Ozons mit organischen Substanzen in Wasser kann man zwei Grenzfälle unterscheiden: Einerseits kann Ozon in Wasser direkt mit gelösten organischen Verbindungen reagieren, andererseits können zunächst radikalische Zersetzungsprodukte des Ozons gebildet werden, die dann mit den organischen Substanzen reagieren.

- Direkter Ozonangriff

Die historische Entwicklung der Aufklärung der direkten Reaktion von Ozon mit Doppelbindungen beginnt mit Harries (1903) /26/ und Staudinger (1925) /54/. Es folgen die umfassenden Arbeiten über die Ozonide und ihre Spaltung von Rieche et al. /42/. Schließlich formulierte Criegee /6/ den Dreistufenmechanismus der Ozonolyse, wobei es sich bei allen drei Schritten um 1,3 dipolare Cycloadditionen bzw. Cycloreversionen handelt. Wie in Schema 1 dargestellt ist, wird zunächst aus dem Olefin und Ozon ein Primärozonid (I) gebildet, welches dann in eine Carbonylverbindung und Carbonyloxid (II) zerfällt. In inerten, organischen Lösungsmitteln findet anschließend eine Addition des Carbonyloxids an die Carbonylverbindung unter Bildung von Ozoniden (III) statt. In protischen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkoholen oder Wasser, erhält man Produkte, die sich durch Addition des Lösungsmittels an das Carbonyloxid erklären lassen. So entstehen in Gegenwart von Methanol Methoxyhydroperoxide (IVa). Analog sind in wäßriger Lösung Hydroxyhydroperoxide (IVb) zu erwarten.

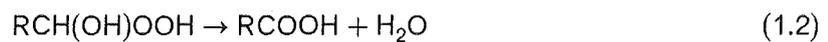
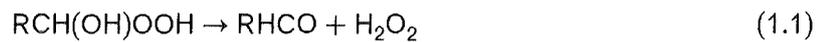
Solche Hydroxyhydroperoxide können auf verschiedenen Wegen zu stabilen Oxidationsprodukten weiterreagieren. Nach Rieche /42/ unterliegen sie teilweise einer Dissoziation zu Wasserstoffperoxid und Aldehyd nach Gleichung (1.1), Schema 1, oder sie erleiden eine innere Disproportionierung unter Wasserabspaltung zu Säure nach Gleichung (1.2) in Schema 1.

Befindet sich in α -Stellung zur Doppelbindung eine Carbonylgruppe, so kann es zu einer Umlagerung in zwei Carbonsäuren kommen, die als "anomale Ozonolyse" bezeichnet wird. Storesund und Bernatek /55/ formulieren die Ozonolyse einiger monosubstituierter Maleinsäuren in Wasser als anomale Ozonolyse mit einer Umlagerung im Hydroperoxidstadium (IV), während Niki et al. /60/ die Umlagerung von Carbonyloxiden (II) für die Entstehung der anomalen Ozonolyseprodukte in protischen Lösungsmitteln verantwortlich machen.



R = CH₃ : (IVa) Methoxyhydroperoxid

R = H : (IVb) Hydroxyhydroperoxid

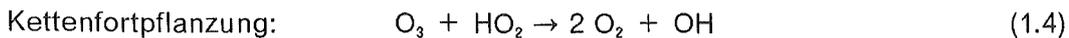
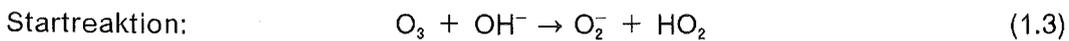


Reaktionsschema 1: Mechanismus der Ozonolyse nach Criegee und Zerfallswege des Hydroxyhydroperoxids

Für den direkten Ozonangriff an Doppelbindungen in wässrigem Reaktionsmedium werden Hydroxyhydroperoxide als Zwischenprodukte formuliert. Somit ist die Bildung dieser Species auch bei der Behandlung von Rohwasser mit Ozon denkbar.

- Radikalischer Mechanismus

Ozon kann durch Reaktion mit Hydroxylionen nach Gleichung (1.3) in Radikale zerfallen. Das Modell von Weiss /58/ beschreibt den Vorgang der Ozonzersetzung in wäßrigem, alkalischem Medium. Es handelt sich um einen Radikalkettenmechanismus, bei dem die Radikale HO_2 und O_2^- , sowie OH eine Schlüsselrolle spielen. O_2^- steht außerdem durch Protonierung im Gleichgewicht mit HO_2 ($\text{pK}_s = 4,8$) /51/.



Abbruchreaktionen: Kombinationen von O_2^- , HO_2 und OH.

Die so gebildeten OH-Radikale reagieren schnell und unselektiv mit Geschwindigkeitskonstanten im Bereich 10^9 - 10^{10} l/(mol·s) mit organischen und anorganischen Stoffen /17/. Die Geschwindigkeitskonstanten der direkten Reaktion von Ozon mit organischen Inhaltsstoffen liegen im Bereich 0 - 10^9 l/(mol·s) /38/.

Der Ozonzerfall und die Reaktion der daraus entstandenen Radikale mit Wasserinhaltsstoffen steht damit in Konkurrenz zu der direkten Reaktion des Ozons mit Wasserinhaltsstoffen.

Die Kettenreaktion kann durch bestimmte Wasserinhaltsstoffe wie Carbonat und Acetat verzögert werden, während es auch Wasserinhaltsstoffe gibt, die als Kettenbeschleuniger wirken, wie Ameisensäure und Huminstoffe /52/, /53/, /19/.

Um die postulierten Radikale zu untersuchen, wurden Pulsradiolyse-Experimente durchgeführt, die ebenfalls zu den oben genannten Radikalen führen.

Schultze und Schulte-Frohlind /48/ führten die Oxidation von Ethanol mit OH-Radikalen, die auf diese Weise erzeugt wurden, durch. Die potentiometrische Titration sofort nach der Bestrahlung ergab eine schwach saure Verbindung, bei der es sich vermutlich um 1-Hydroxyethylhydroperoxid handelt.

Downes und Sutton /11/ konnten sowohl nach Radiolyse sauerstoffgesättigter, wäßriger Lösungen von Methanol mit γ -Strahlen als auch nach Photolyse ähnlicher Lösungen, die zusätzlich Wasserstoffperoxid enthielten, Hydroxymethylhydroperoxid identifizieren.

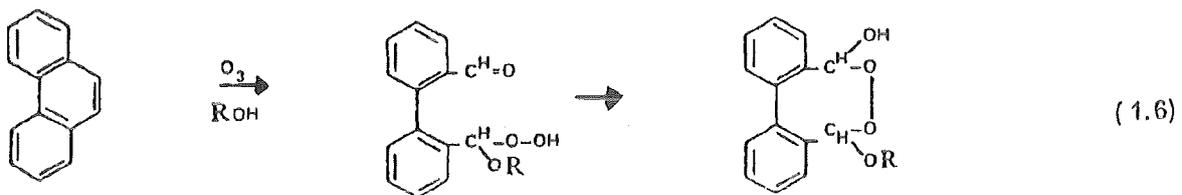
Peroxidische Produkte sind also sowohl bei der direkten Reaktion von Ozon mit ungesättigten Verbindungen als auch bei der Reaktion radikalischer Zersetzungsprodukte von Ozon mit gesättigten Verbindungen zu erwarten.

1.4 Hinweise auf die Bildung von Peroxiden bei der Ozonisierung ausgewählter organischer Substanzen in Wasser

Bailey gibt an, daß die Hydroxyhydroperoxide, die nach Ozonung in wäßrigem Medium gebildet werden sollten, normalerweise zu instabil sind, um sie zu isolieren /2/. Dem entsprechend gelang es nur in Einzelfällen, diese Verbindungen nach Ozonisierung organischer Verbindungen in Wasser nachzuweisen. Meist konnten nur stabilere Folgeprodukte der nach dem Criegee-Mechanismus zu erwartenden Hydroperoxide isoliert werden.

Eine größere Anzahl von Peroxiden wurde in nicht wäßrigen Lösungsmitteln oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser gefunden.

In Methanol als Lösungsmittel konnte nach Ozoneinwirkung auf Oktalin das kristallisierte Methoxyhydroperoxid gefaßt werden /7/. Bailey zeigte, daß nach Ozonolyse von Phenanthren in Methanol ein cyclisches Peroxid als Folgeprodukt des Methoxyhydroperoxids entsteht /1/. Dies ist in Gleichung (1.6) dargestellt, wenn man für $R = \text{CH}_3$ setzt.



Phenanthren

$R = \text{H}$: Hydroxyhydroperoxid

cyclisches Peroxid

$R = \text{CH}_3$: Methoxyhydroperoxid

Weit weniger Arbeiten beschäftigen sich mit Ozonungen in Wasser, das als einziges Lösungsmittel an der Reaktion teilnimmt.

Kruithof und Heertjes /36/ gelang der Nachweis der cyclischen Folgeprodukte der Hydroxyhydroperoxide ($R = \text{H}$ in Gleichung (1.6)) nach Ozonisierung von Phenanthren bzw. Naphthalin als Dispersion in Wasser/Tetrachlorkohlenstoff durch IR-Spektroskopie.

Lohaus /8/ beschreibt die Isolierung eines Hydroxyhydroperoxids in 57 %iger Ausbeute nach Ozonisierung eines ungesättigten cyclischen Sulfons in einem Aceton-Wasser-Gemisch.

In einer Veröffentlichung von Pospelov und Mitarbeitern /41/ wird der IR-spektroskopische Nachweis von Bis(α -hydroxyalkyl)peroxiden nach Ozonisierung von α -Olefinen in homogenen Wasser-Aceton-Lösungen erbracht.

Außer den oben genannten Versuchen zum Nachweis bestimmter Hydroperoxide gibt es eine Reihe von Hinweisen, die ganz allgemein auf das Vorhandensein peroxidischer

Strukturen nach Ozonisierung organischer Substrate hindeuten. Hierbei wurden die Ozonungen in rein wäßrigem Medium durchgeführt.

Durch post-column-HPLC-Nachweis nach Ozonisierung von Hexadeca-9-ensäure wiesen Glaze und Wang /24/ auf ein metastabiles Peroxidintermediat hin, das über Nacht teilweise in Wasserstoffperoxid zerfällt.

Hierbei müßte es sich um ein unter diesen Bedingungen recht stabiles Peroxid handeln, denn Heath und Tappel /27/ konnten nach Ozonisierung von Linolensäure in Wasser nur Wasserstoffperoxid und kein organisches Peroxid mittels Katalase nachweisen. Das α -Hydroxyhydroperoxid, das im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Aldehyd und Wasserstoffperoxid steht, konnte auf diesem Weg nicht nachgewiesen werden. Vermutlich verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Wasserstoffperoxid, das durch das Enzym Katalase zersetzt wird und somit ständig dem Gleichgewicht entzogen wird. Nach Ozonung in ethanolischer Lösung konnten die Autoren dagegen die Anwesenheit von Peroxid (vermutlich α -Ethoxyhydroperoxid) feststellen.

Auch die Ergebnisse von Gilbert /22/, der Peroxide nach Ozonung wäßriger Lösungen von Ethanol, Weinsäure und p-Toluolsulfonsäure bei pH 3 mittels Titanylsulfatreagenz nachwies, könnte man über dieses Gleichgewicht erklären: Da Titanylsulfat sehr schnell mit Wasserstoffperoxid reagiert /57/, jedoch ein langsamer Extinktionsanstieg nach Zugabe des Titanylsulfatreagenz zu den ozonten Lösungen zu verzeichnen ist, könnte sich nach und nach Wasserstoffperoxid aus den peroxidischen Verbindungen gebildet haben, das sofort durch Reaktion mit Titanylsulfatreagenz dem Gleichgewicht entzogen wird. Daß der Extinktionswert nach mehreren Stunden stabil ist, könnte man dadurch erklären, daß sich das Gleichgewicht ganz in Richtung Wasserstoffperoxid verschoben hat.

Zuletzt sollen noch einige neuere Arbeiten erwähnt werden, die sich im Rahmen der Waldschadensforschung mit der Umsetzung von Ozon mit Alkenen in feuchter Luft beschäftigen, da hierbei Hydroxyhydroperoxide mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie /20/ und HPLC mit hydroperoxidspezifischer Detektion /29/ gefunden wurden. Es handelt sich um Hydroxymethylhydroperoxid und das Dimere Bishydroxymethylhydroperoxid, also um Verbindungen, die nicht durch Substituenten besonders stabilisiert sind.

Es fehlen aber bisher eindeutige Beweise, ob bei der Trink- und Abwasserbehandlung mit Ozon mit Hydroxyhydroperoxiden zu rechnen ist oder nicht. Die Tatsache, daß derartige Verbindungen nicht gefunden wurden, heißt nicht, daß sie nicht entstanden sind. Es besteht auch die Möglichkeit, daß sie zu schnell zerfallen.

1.5 Analytische Unterscheidung zwischen organischen Peroxiden und Wasserstoffperoxid in der Literatur

Eine Reihe von Unterscheidungsmöglichkeiten zwischen organischem Peroxid und Wasserstoffperoxid beruht auf der gezielten Zerstörung von Wasserstoffperoxid durch das Enzym Katalase /13/, /34/, /27/, /24/. Der Peroxidgehalt der zu untersuchenden Lösung wird mit und ohne Zusatz von Katalase bestimmt. Dann ergibt sich die Wasserstoffperoxidkonzentration aus der Differenz zwischen Gesamtperoxidgehalt (das ist die ohne Zusatz von Katalase gemessene Peroxidkonzentration) und organischer Peroxidkonzentration (das ist die nach Katalasezusatz gemessene Peroxidkonzentration). Dabei werden in der Literatur unterschiedliche Verfahren zur Peroxidanalytik, die meist die Bildung von fluoreszierenden Verbindungen zur Grundlage haben, angeführt. Bei einigen Analysemethoden bedient man sich des Enzyms Peroxidase. Während manche Autoren die Unterscheidung zwischen Alkylhydroperoxiden und Wasserstoffperoxid treffen /13/, /34/, befassen sich Heath und Tappel /27/ und Glaze und Wang /24/ in diesem Zusammenhang mit dem Nachweis von Peroxiden nach Ozonisierung von ungesättigten Fettsäuren in wäßriger Lösung. Diese Peroxide sollten laut Criegee-Mechanismus Hydroxyhydroperoxidstruktur haben und somit im Gleichgewicht mit Wasserstoffperoxid und der entsprechenden Carbonylverbindung stehen. Da sich durch Gleichgewichtsverschiebung vermutlich mehr und mehr Wasserstoffperoxid aus dem Hydroxyhydroperoxid bildet, bis sich alles Hydroperoxid in Wasserstoffperoxid umgesetzt hat, ergibt sich die Schwierigkeit der analytischen Erfassung von Hydroxyhydroperoxiden durch Zerstörung von Wasserstoffperoxid mittels Katalase. Wie bereits erwähnt, gelang den Autoren /27/ nämlich der Nachweis von peroxidischen Strukturen nach Ozonolyse ungesättigter Fettsäuren in ethanolischer Lösung, da hier keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt, während in wäßriger Lösung keine organischen Peroxide zu finden waren.

Eine andere Art der Unterscheidung von Alkylhydroperoxiden und Wasserstoffperoxid beruht auf der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit mit einigen Reagenzien. Im allgemeinen wird neben der schnellen Bildung einer stabilen farbigen Verbindung nach Zugabe des Reagenzes zu Wasserstoffperoxid eine wesentlich langsamere Farbentwicklung nach Zugabe des Reagenzes zu Hydroperoxidlösungen beobachtet. Von Cohen et. al. /5/ wurden verschiedene Nachweismethoden für Wasserstoffperoxid auch an einer Reihe von Hydroperoxiden (Acetylperoxid, Ethylhydroperoxid, n-Butylhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid) getestet. Drei dieser Verfahren sollen hier angeführt werden: Eisen(II)thiocyanat wird als geeignete Methode zur Totalperoxidmessung beschrieben, da es mit fast allen untersuchten Peroxiden eine sofortige stabile Färbung erzeugt, die photometrisch ausgewertet wird /5/, /31/.

Durch molybdatkatalysierte Iodometrie findet man bei Peressigsäure und bei Wasserstoffperoxid eine sofortige bleibende Färbung und bei allen anderen untersuchten Peroxiden (siehe oben) eine langsame Farbentwicklung /5/. So ließen Johnson und Salmon /31/ die Lösung nach Zugabe des Iodidreagenzes vor der Messung 15 Stunden stehen, um Methylhydroperoxid zu bestimmen. Downes und Sutton /11/ identifizierten in einer

γ -bestrahlten, sauerstoffgesättigten Methanol/Wasserlösung Hydroxymethylhydroperoxid, indem sie zum Vergleich eine Probe dieser Substanz herstellten und gleiche Halbwertszeiten (jeweils 5 Minuten) für die Reaktion mit Kaliumiodid/Ammoniummolybdat herausbekamen, während Wasserstoffperoxid sich mit einer Halbwertszeit, die kleiner als eine halbe Minute ist, mit dem Reagenz umsetzte.

Titanylsulfatreagenz gibt mit Wasserstoffperoxid "sofort" eine Gelbfärbung, das heißt innerhalb weniger Sekunden. Mit den von Cohen /5/ untersuchten organischen Hydroperoxiden trat dagegen keine, beziehungsweise eine vernachlässigbar geringe Gelbfärbung auf. Eine Ausnahme stellen Acetylperoxid und tert.-Butylhydroperoxid dar. Bei ersterem tritt eine sofortige, stabile Farbentwicklung, bei letzterem eine langsame Farbentwicklung nach Erhitzen des Gemisches von Probe- und Reagenzlösung auf.

Auch Uher /56/ konnte in seiner Diplomarbeit mit tert.-Butylhydroperoxid und tert.-Butylpermaleinat keine Gelbfärbung beobachten. Bei der Untersuchung von reiner Peressigsäure, 3-Chlorperbenzoesäure und Cumolhydroperoxid fand er dagegen, daß zwar sofort nach Zusammengeben der Reagenzien keine signifikante Gelbfärbung zu beobachten ist, daß sich die Meßlösung aber im Verlauf von Stunden zunehmend gelb färbte.

Er konnte mittels Massenbilanz und Identifizierung der organischen Reaktionsprodukte zeigen, daß in diesen Fällen Wasserstoffperoxid in stöchiometrischer Menge aus dem "umgesetzten" Hydroperoxid entsteht.

Durch vergleichende Versuche, bei welchen das Titanylsulfat zu schwefelsauren Lösung des Cumolhydroperoxids zum einen sofort und zum anderen erst nach längerer Zeit zugesetzt wurde, kam Uher zu der Schlußfolgerung, daß das Titanylsulfatreagenz entweder direkt, wenn auch langsam, mit dem Hydroperoxid reagiert, oder daß es die Hydrolyse des Hydroperoxids katalysiert; diese Hydrolyse verlief ohne Anwesenheit von Titanylsulfat sehr langsam (wenige Prozent pro Stunde).

Wie der Mechanismus auch ablaufen mag, eine Zunahme der Färbung im Verlauf von Minuten oder Stunden ist ein ernstzunehmender Hinweis auf das Vorliegen von Hydroperoxiden.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for transparency and accountability, particularly in financial reporting and compliance with regulatory requirements. The text notes that incomplete or inaccurate records can lead to significant legal and financial consequences for the organization.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for a systematic approach to data collection, ensuring that all relevant information is captured and stored in a secure and accessible manner. The document also discusses the importance of data quality and the need to regularly audit and verify the accuracy of the collected data.

3. The third part of the document focuses on the analysis and interpretation of the collected data. It describes the various statistical and analytical techniques used to identify trends, patterns, and anomalies in the data. The text emphasizes that a thorough analysis is necessary to draw meaningful conclusions and make informed decisions based on the data.

4. The fourth part of the document discusses the reporting and communication of the findings. It outlines the various formats and channels used to present the results of the analysis, ensuring that the information is clear, concise, and easy to understand for all stakeholders. The document also emphasizes the importance of transparency in reporting and the need to provide a clear and detailed explanation of the findings and conclusions.

5. The fifth part of the document discusses the ongoing nature of the data collection and analysis process. It notes that data is constantly changing and evolving, and therefore, the analysis must be updated and refined as new information becomes available. The document also discusses the need for a continuous monitoring and reporting system to ensure that the data remains accurate and up-to-date.

2. Ozonisierung von ungesättigten, aliphatischen Carbonsäuren

In den folgenden Kapiteln werden die Untersuchungen an den in Tabelle 2 zusammengestellten, α , β -ungesättigt Carbonsäuren der allgemeinen Struktur $R'RC=CHCOOH$ durchgeführt.

Tabelle 2. Untersuchte, ungesättigte, aliphatische Modellsäuren

Modellsäure	Maleinsäure	Acrylsäure	Crotonsäure	3,3-Dimethylacrylsäure
Rest R	COOH	H	H	CH ₃
Rest R'	H	H	CH ₃	CH ₃

2.1 Reaktionsverlauf und nicht-peroxidische Oxidationsprodukte

- Experimentelles

Um untereinander vergleichbare Versuchsergebnisse zu erhalten, wurden zur Durchführung der Versuche einheitliche Bedingungen eingehalten. Sie bestanden in der Einleitung eines Ozon / Sauerstoffgemisches in eine 1 mmolare Lösung der Modellsäure, die mit Schwefelsäure auf pH 2 oder mit Natronlauge auf pH 7 eingestellt war. In geeigneten Zeitabständen wurden Proben für die Untersuchung entnommen. Da in einem Vorversuch gezeigt werden konnte, daß die Peroxide sehr thermolabil sind, wurden alle Reaktionen bei + 10 ° C durchgeführt.

Die Bestimmung der organischen Säuren mit Ausnahme von Crotonsäure und 3,3-Dimethylacrylsäure erfolgte isotachophoretisch. Die Abbauraten von Crotonsäure und 3,3-Dimethylacrylsäure wurden über ihre UV-Spektren ermittelt.

Formaldehyd wurde über eine Farbreaktion mit schwefelsaurem Chromotropsäurereagenz bestimmt. Die Analytik von Acetaldehyd und Aceton erfolgte durch Headspace-Gaschromatographie. Näheres zum experimentellen Vorgehen ist in Kapitel 4 beschrieben.

Die Kohlendioxidmenge ergibt sich aus der Differenz des DOC-Wertes der nicht ozonten und der ozonten Probelösungen.

- Geschwindigkeit der Oxidation des Edukts

Der Eliminationsgrad des Edukts nach einer Ozonungsdauer von 5 Minuten ist in Tabelle 3 auf Seite 12 angegeben. Nach zehn Minuten war bei keiner der untersuchten Modellsäurelösungen noch Edukt in meßbaren Konzentrationen vorhanden. Bei der nachfolgenden Diskussion der Versuchsergebnisse wird, soweit nicht anders angegeben,

der Zeitpunkt "zehn Minuten" betrachtet, das heißt der Zeitpunkt der vollständigen Eliminierung des Edukts.

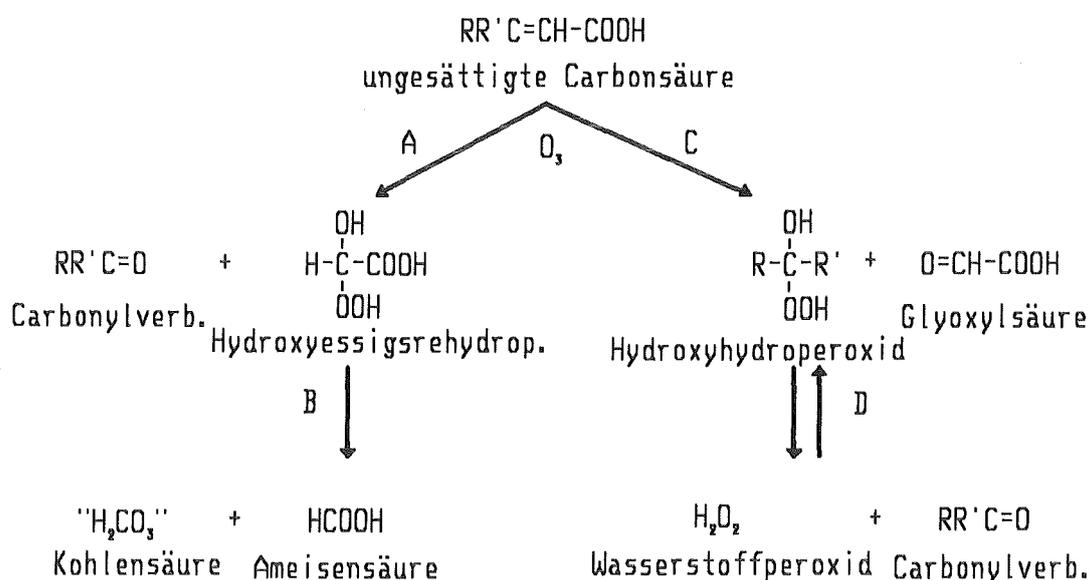
Tabelle 3. Eliminationsgrad der eingesetzten Modellsäuren nach 5 min Ozonungsdauer bei pH 2

Maleinsäure	Acrylsäure	Crotonsäure	3,3-Dimethylacrylsäure
54 %	86 %	87 %	42 %

2.1.1 Allgemeiner Reaktionsverlauf

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, konkurrieren bei der Reaktion von Ozon mit organischen Substanzen in wässrigem Medium zwei Mechanismen: der direkte Angriff des Ozonmoleküls und ein radikalischer Mechanismus. Da der radikalische Mechanismus durch hydroxylionenkatalysierte Ozonzersetzung ausgelöst wird, dominiert im sauren pH-Bereich der direkte Ozonangriff. Zur Vereinfachung wurden die Ozonungen daher zunächst bei pH 2 durchgeführt.

Die nach dem Criegee-Mechanismus zu erwartenden Oxidationsprodukte der α , β -ungesättigten Carbonsäuren sind in Reaktionsschema 2 dargestellt.



Reaktionsschema 2: Ozonisierung von α , β -ungesättigten Carbonsäuren

Als Produkte der Spaltung des Primärozonids sind eine Carbonylverbindung $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ (Reaktionspfad A) und Glyoxylsäure (Reaktionspfad C) zu erwarten, als peroxidische

Verbindungen das Hydroxyessigsäurehydroperoxid (HEHP) und ein Hydroxyhydroperoxid $RR'C(OH)OOH$ (HHP). Das HEHP kann sich zu Kohlensäure und Ameisensäure umlagern, das HHP kann zu Wasserstoffperoxid und der auch auf dem Reaktionspfad A entstehenden Carbonylverbindung dissoziieren. Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion auf die in Abschnitt 2.4 noch näher eingegangen wird.

Insgesamt können also drei nicht-peroxidische organische Stoffe auftreten, wobei Glyoxylsäure ein Indiz für den Reaktionspfad C und Ameisensäure für den Reaktionspfad A ist. Allerdings ist die Indiz-Funktion der Ameisensäure nur dann gegeben, wenn nicht Formaldehyd als "Carbonylverbindung" entsteht, weil dieses durch Ozon oder durch das zweite Produkt des Reaktionsschrittes D, nämlich Wasserstoffperoxid, zu Ameisensäure oxidiert werden kann.

Mechanistisch handelt es sich bei Reaktionsweg A um eine "anomale Ozonolyse", wie sie bei α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen auftritt /3/. Das heißt, es findet eine Umlagerung in Ameisensäure und Kohlendioxid nach Gleichung B in Schema 2 statt.

Im Fall der symmetrisch gebauten Maleinsäure sind die Reaktionswege A und C identisch (die "Carbonylverbindung" ist Glyoxylsäure, das "Hydroxyhydroperoxid" ist HEHP). Für dieses Beispiel wurden die Oxidationsprodukte bereits in der Literatur /23/ beschrieben.

Wie Abbildung 1 a) zeigt, wurde Glyoxylsäure nach Ozonisierung jeder der hier aufgeführten Modellsäuren gefunden. Daraus ist abzuleiten, daß Reaktionsweg C bei allen Modellsäuren zumindest zum Teil beschriftet wird. Es entstehen in Abhängigkeit von der eingesetzten Modellsäure unterschiedliche Mengen. In den ersten zehn Minuten ist ein Anstieg der Konzentration zu beobachten. Danach nimmt die Konzentration wegen der Oxidation von Glyoxylsäure zu Oxalsäure durch Ozon mit im Einzelfall unterschiedlichen Geschwindigkeiten wieder ab.

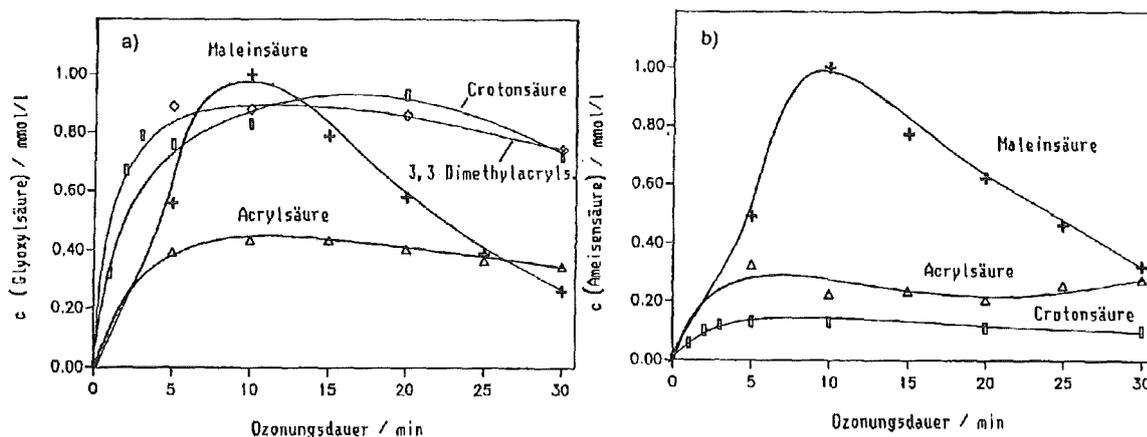


Abbildung 1. a) Glyoxylsäure- und b) Ameisensäurebildung bei der Ozonisierung verschiedener Modellsäuren bei pH 2, + 10 ° C

Ameisensäure wurde, wie Abbildung 1 b) zeigt, mit Ausnahme der ozonisierten 3,3-Dimethylacrylsäure in allen Fällen nachgewiesen. Das heißt, daß in drei Fällen der Reaktionsweg A / B zumindest teilweise eingeschlagen wird. Ihre Konzentration steigt bis zur völligen Umsetzung des Eduktes an und bleibt dann entweder fast konstant (Acrylsäure und Crotonsäure) oder nimmt dann wieder stark ab (Maleinsäure). Wie das Beispiel der Ameisensäure zeigt, verändern sich die Konzentrationen der nicht-peroxidischen Produkte mit fortdauernder Ozoneinleitung in von Fall zu Fall verschiedener Weise.

2.1.2 Nicht-peroxidische organische Ozonisierungsprodukte der Maleinsäure

Da die Bildung von Maleinsäure auch als Zwischenprodukt bei der Ozonoxidation von Phenolen diskutiert wird /59/, wurden die Oxidationsprodukte der Reaktion von Maleinsäure mit Ozon bei pH 3 bereits früher quantitativ untersucht /23/. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit überein.

Abbildung 2 zeigt den zeitlichen Konzentrationsverlauf der nicht-peroxidischen Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Maleinsäure.

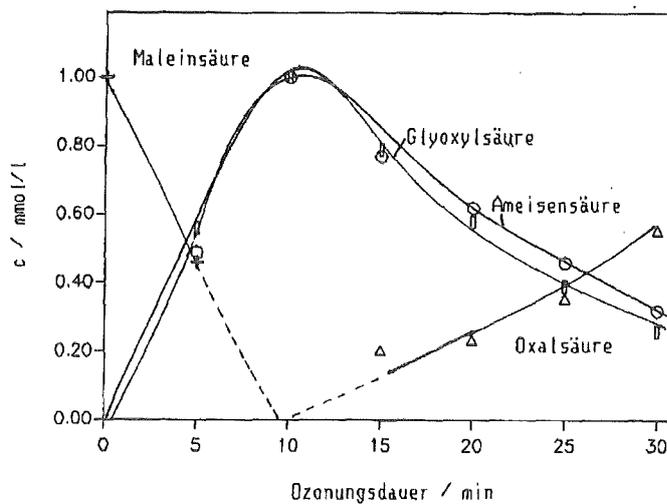


Abbildung 2. Nicht-peroxidische Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Maleinsäure bei pH 2, + 10 ° C

Es konnten Glyoxylsäure, Ameisensäure und Oxalsäure isotachophoretisch identifiziert und quantitativ bestimmt werden. Während sich Glyoxylsäure und Ameisensäure sofort nach Beginn der Ozonung bilden, tritt Oxalsäure erst nach 15 Minuten in meßbaren Konzentrationen auf.

Maleinsäure selbst ist nach 10 Minuten vollständig umgesetzt.

Über die gesamte Versuchszeit liegen Glyoxylsäure und Ameisensäure in gleichen Konzentrationen mit einem Maximum nach 10 Minuten vor. Danach nehmen die Konzentra-

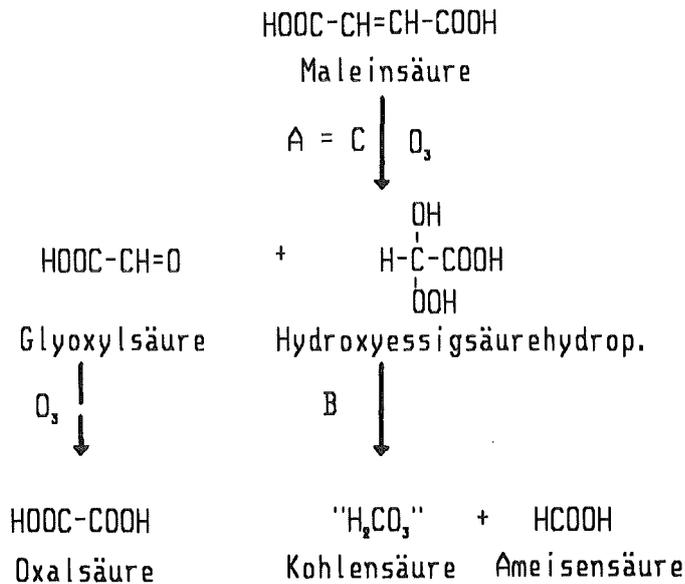
tionen etwa gleich schnell wieder ab. Dabei wird nach /23/ Glyoxylsäure durch Ozon zu Oxalsäure und Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasser weiteroxidiert.

Die ermittelten Reaktionsprodukte und ihre Konzentrationen lassen sich nach Reaktionsschema 3 erklären. Danach entstehen zunächst nach Reaktion A Glyoxylsäure, die durch Ozon zu Oxalsäure weiteroxidiert wird, und Hydroxyessigsäurehydroperoxid.

Das Auftreten von Ameisensäure ist nur aus einer Spaltung des Hydroxyessigsäurehydroperoxids nach Reaktion B direkt verständlich. Dessen Zerfall muß im Vergleich zu seiner Bildung schnell erfolgen. Damit wird erklärbar, daß Ameisensäure und Glyoxylsäure in gleichen Konzentrationen auftreten. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß Ameisensäure direkt bei der Spaltung des Primärozonids entsteht und nicht über das Hydroxyessigsäurehydroperoxid. Letzteres tritt in diesem Fall, wenn überhaupt, nur in unwesentlichen Konzentrationen auf. Gilbert /23/ führt bezüglich der aufgestellten Massenbilanz nach Ozonung wäßriger Maleinsäurelösungen bei pH 3 und bei Raumtemperatur an:

"Ebenso stimmt der direkt gemessene organische Kohlenstoffgehalt der Lösung (TOC) mit dem aus den einzelnen Verbindungen berechneten Wert überein."

Die Reaktion des Hydroxyessigsäurehydroperoxids nach Reaktion B in Schema 3 wird in Kapitel 2.4 näher untersucht.



Reaktionsschema 3: Ozonisierung von Maleinsäure.

2.1.3 Nicht-peroxidische organische Ozonisierungsprodukte der Acrylsäure

- Ozonisierung bei pH 2

In dem ozonten Reaktionsansatz konnten Formaldehyd, Glyoxylsäure, Ameisensäure und Oxalsäure identifiziert werden. Wie Abbildung 3 zeigt, haben Formaldehyd, Glyoxylsäure und Ameisensäure nach vollständiger Elimination der Acrylsäure ihre maximalen Konzentrationen. Nach dieser Zeit findet man bei einer Ausgangskonzentration von 1 mmol/l Acrylsäure mittels Isotachophorese 0,43 mmol/l Glyoxylsäure und 0,22 mmol/l Ameisensäure. Außerdem wurden über eine Farbreaktion mit Chromotropsäurereagenz 0,63 mmol/l Formaldehyd gefunden. Oxalsäure wird während der Ozonung nur langsam gebildet. Nach 10 Minuten wurden isotachophoretisch 0,05 mmol/l Oxalsäure gemessen. Nimmt man an, daß die gemessene Oxalsäure nur aus der Weiteroxidation der Glyoxylsäure stammt, dann ist die Gesamtmenge an gebildeter Glyoxylsäure gleich der Summe der Meßwerte von Glyoxylsäure und Oxalsäure. Das sind 0,43 mmol/l und 0,05 mmol/l, also insgesamt 0,48 mmol/l.

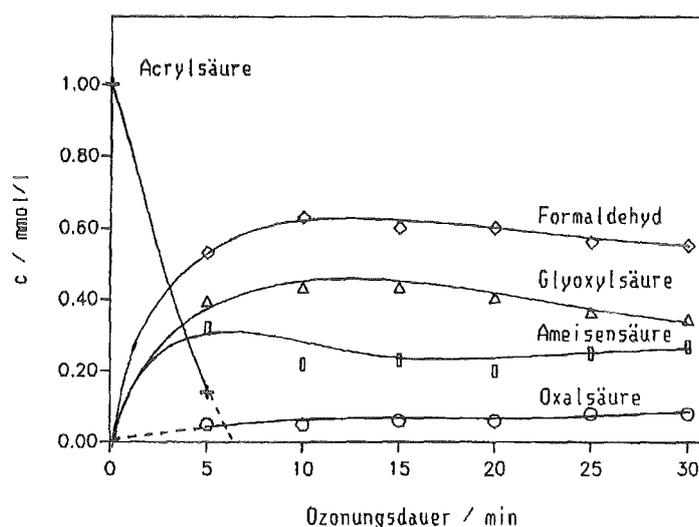


Abbildung 3. Nicht-peroxidische Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Acrylsäure bei pH 2, + 10 ° C

Die Menge an Kohlensäure, die sich bei der Ozonisierung von Acrylsäure gebildet hat, läßt sich aus der Differenz des DOC-Wertes vor (37 mg/l C) und nach der Ozonung (33 mg/l C), nach Ausblasen von Kohlendioxid aus der sauren Lösung) zu 4 mg/l C, das sind 0,34 mmol/l Kohlendioxid berechnen.

Wie bei der Ozonisierung von Maleinsäure dargelegt wurde, zerfällt Hydroxyessigsäurehydroperoxid nach Schema 4, Reaktionsweg B, schnell und quantitativ in Kohlensäure und Ameisensäure. Allerdings kann Ameisensäure zu Kohlendioxid weiteroxidiert werden. Da die anderen Reaktionsprodukte nur sehr langsam weiterreagieren, ist die halbe

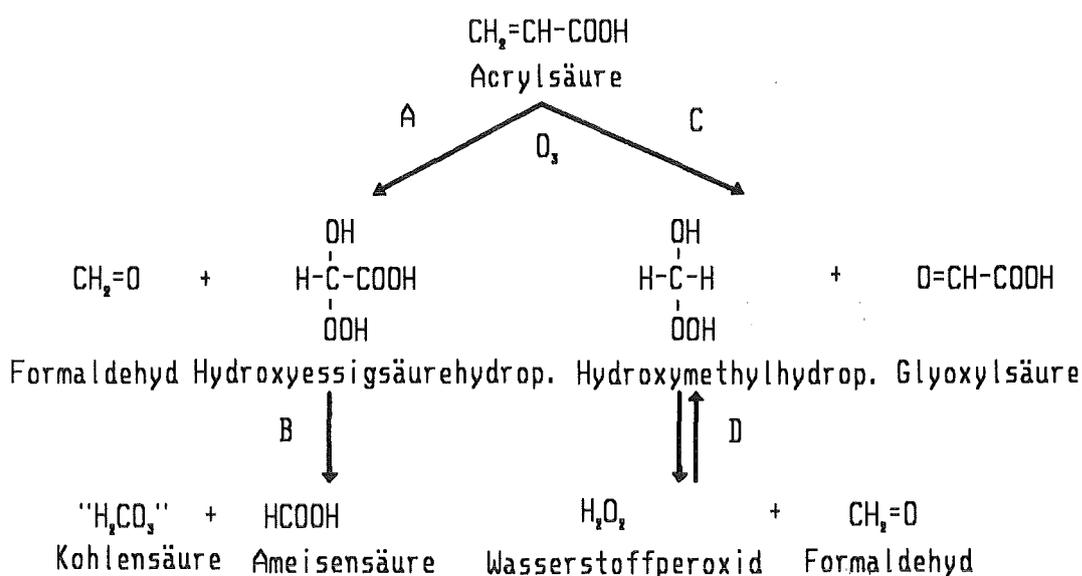
Summe der Produktmengen von Kohlensäure und Ameisensäure nach zehn Minuten Reaktionszeit ein Näherungswert für die Menge an zerfallenem Hydroxyessigsäurehydroperoxid. Das sind 0,28 mmol/l.

Da sich das Hydroxyessigsäurehydroperoxid schnell in Ameisensäure und Kohlensäure umsetzt, müßte nach Reaktionsweg A ebensoviel Formaldehyd entstanden sein, wie Ameisensäure und Kohlensäure aus dem Zerfall des Hydroxyessigsäurehydroperoxids nach Reaktionsweg B gebildet wurde. Das sind in diesem Fall 0,28 mmol/l. Es wurden aber 0,63 mmol/l Formaldehyd mit dem Chromotropsäurereagenz nachgewiesen, also viel mehr.

Nun entsteht aber auf dem Weg D aus der Hydrolyse von Hydroxymethylhydroperoxid Formaldehyd, das heißt es gibt eine zweite Quelle für Formaldehyd. Wie Schema 4 zeigt, handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Wenn nicht alles Hydroxymethylhydroperoxid hydrolysiert ist, erhält man einen niedrigeren Meßwert für Formaldehyd.

Nach Pfad A / B bildet sich ebensoviel Formaldehyd wie Hydroxyessigsäurehydroperoxid, also etwa 0,28 mmol/l. Gemessen wurden 0,63 mmol/l. Daraus folgt, daß 0,35 mmol/l Formaldehyd über Reaktionsweg C / D gebildet worden sein sollten. Da aber 0,48 mmol/l Glyoxylsäure über Reaktionsweg C entstanden sind, müßten noch 0,13 mmol/l Hydroxymethylhydroperoxid nach Reagenzzugabe in der Meßlösung vorliegen. Allerdings ist der Meßwert für Formaldehyd nicht gleich der Formaldehydkonzentration in der ozonten Lösung, da durch die Reagenzzugabe mit einer Gleichgewichtsverschiebung gerechnet werden muß. In der ozonten Lösung kann also vor der Reagenzzugabe zur Formaldehydbestimmung noch mehr Hydroxymethylhydroperoxid vorgelegen haben.

Auf die Bestimmung der Konzentration an Hydroxymethylhydroperoxid in der ozonten Lösung soll in Kapitel 2.3 eingegangen werden. Dabei bestätigte sich die Anwesenheit des organischen Peroxids.



Reaktionsschema 4: Ozonisierung von Acrylsäure.

Die bisher diskutierten Befunde für die Ozonisierung von Acrylsäure entsprechen dem Reaktionsschema 4.

Allerdings müßte die Summe aus der Ameisensäure- und der Glyoxylsäurekonzentration gleich der Ausgangskonzentration an Acrylsäure sein, da Hydroxyessigsäurehydroperoxid schnell und quantitativ in Ameisensäure und Kohlensäure umlagert (Schema 4, Weg B). Bei einer Eduktkonzentration von 1 mmol/l konnten aber nur 0,28 mmol/l Ameisensäure und 0,48 mmol/l Glyoxylsäure gefunden werden, das sind zusammen 0,76 mmol/l. Das heißt in der Bilanz liegt ein substantielles Defizit vor, dessen Ursache anhand der DOC-Massenbilanz diskutiert werden soll.

- DOC-Massenbilanz

Um, wie bei der Maleinsäure, eine DOC-Massenbilanz aufzustellen, wird der DOC-Gehalt der ozonten Lösung aus der Summe der Kohlenstoffgehalte der Einzelprodukte Glyoxylsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Formaldehyd berechnet. Man erhält 22 mg/l C. Der gemessene DOC-Wert der Lösung beträgt hingegen 33 mg/l C. Es bleibt eine Differenz von 11 mg/l C, das ist fast 1 mmol/l C. Bezogen auf Acrylsäure fehlt in der DOC-Bilanz fast ein Drittel der eingesetzten Acrylsäure, obwohl in der Lösung keine Acrylsäure mehr nachweisbar ist.

Um dies näher zu untersuchen wurden fortlaufende DOC-Massenbilanzen über einen Zeitraum von 180 min Ozonungsdauer durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Der berechnete DOC-Wert ergibt sich aus der Summe der Kohlenstoffgehalte von Acrylsäure, Glyoxylsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Formaldehyd in den in Tabelle 22 auf Seite 83 aufgeführten Konzentrationen. Es wurden 2 mmol/l Acrylsäure eingesetzt und bei + 10 ° C und pH 2 ozonisiert.

Bei diesem Experiment zeigte sich über die gesamte Versuchszeit hinweg eine DOC-Differenz von ungefähr 20 mg/l C, was, wie im vorher beschriebenen Versuch, fast einem Drittel der "eingesetzten Acrylsäure" entspricht.

Eine Erklärungsmöglichkeit ist die Anwesenheit beziehungsweise die Bildung von Polyacrylsäure. Verwendet wurde ein mit 0,02 % Hydrochinonmonomethylether stabilisiertes Acrylsäurepräparat, von dem man erwarten sollte, daß es nicht ein Drittel der Gesamtsäure als Polyacrylsäure enthält und mit dem auch die isotachophoretische Analytik geeicht wurde. Während der Ozonung kann der Stabilisator allerdings schnell zersetzt werden und es besteht die Möglichkeit zur Polymerisation der Acrylsäure durch die bei der Ozonung gebildeten Radikale.

Wenn diese Hypothese zutrifft, dann sollte das DOC-Defizit im Laufe des Versuchs solange zunehmen bis die Acrylsäure vollständig abreagiert hat. Wie Tabelle 4 zeigt, ist das auch der Fall. Das heißt, die Hypothese, daß bei der Ozonisierung von Acrylsäure zu einem Teil eine Polymerisation der Acrylsäure eintritt und dieses Produkt mit Ozon während des Versuchs nicht unmittelbar weiterreagiert, steht nicht in Widerspruch zu den Meßresultaten.

Tabelle 4. DOC-Massenbilanz bei der Ozonisierung von Acrylsäure (2 mmol/l)

Ozonungs- dauer/ min	DOC (gemessen)/ mg/l C	DOC (berechnet)/ mg/l C	Δ DOC/ mg/l C
0	71,2	72,1	1
5	69,0	58,7	10,3
10	65,0	49,8	15,2
15	62,8	41,8	21,0
20	61,5	43,0	18,5
30	61,1	43,1	18,0
40	60,7	40,1	20,6
50	51,0	37,8	13,2
75	58,5	36,6	21,9
125	57,2	36,6	20,6
150	56,7	35,9	20,8
180	54,5	32,9	21,6

- Ozonisierung bei pH 7

Am Beispiel der Acrylsäure wurden die stabilen Oxidationsprodukte auch unter trinkwasserrelevanten Bedingungen, das heißt bei pH 7, untersucht, um zu sehen, ob bedeutsame Unterschiede zu den Ergebnissen bei pH 2 bestehen.

In Abbildung 4 auf Seite 20 ist der zeitliche Verlauf der Bildung der stabilen Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Acrylsäure bei pH 7 dargestellt. Aus dem Vergleich mit Abbildung 3 auf Seite 16 ist ersichtlich, daß die gleichen Produkte in ungefähr gleichen Konzentrationen wie bei pH 2 entstehen. Nach 10 min, wenn die gesamte Acrylsäure abgebaut ist, findet man ein Maximum der Produkte, die dann allerdings schneller als bei pH 2 weiteroxidiert werden.

Das kann daran liegen, daß bei pH 7 OH-Radikale gebildet werden, die einen schnelleren Abbau der Oxidationsprodukte bewirken.

Der Versuch zeigt, daß zumindest im Fall der Acrylsäure die Ergebnisse aus der Untersuchung bei pH 2 auch auf einen für Trinkwasser typischen pH-Wert übertragbar sind, wobei die Weiteroxidation der Produkte hier schneller erfolgt.

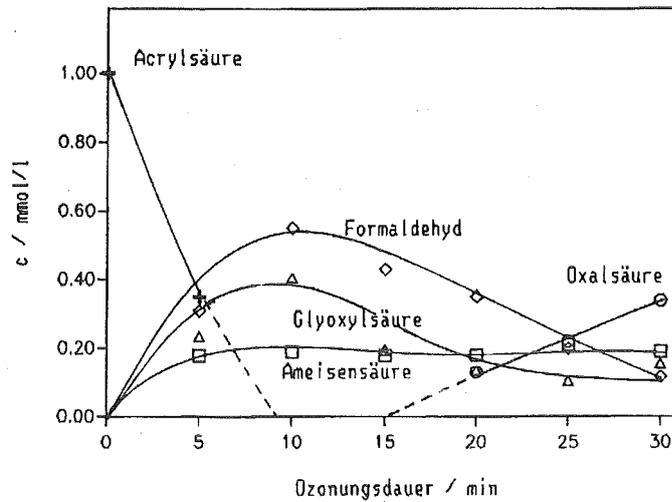


Abbildung 4. Nicht-peroxidische Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Acrylsäure bei pH 7, + 10 ° C

2.1.4 Nicht-peroxidische organische Ozonisierungsprodukte der Crotonsäure

Als Produkte der Ozonisierung von Crotonsäure wurden Glyoxylsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Acetaldehyd nachgewiesen. Der zeitliche Verlauf der Bildung dieser Produkte ist in Abbildung 5 dargestellt.

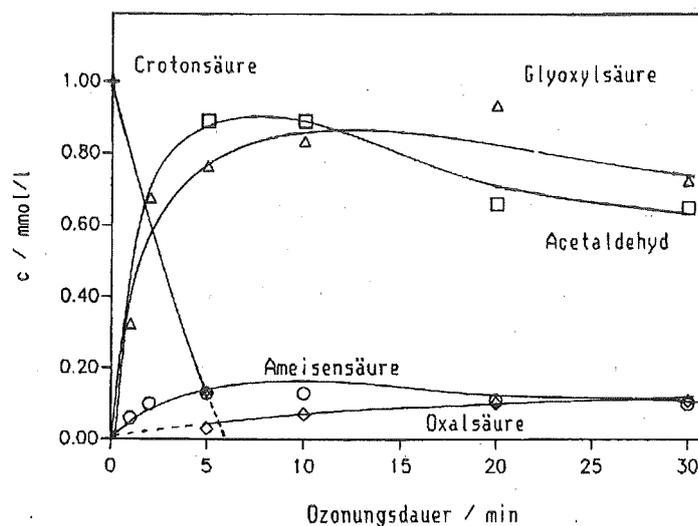
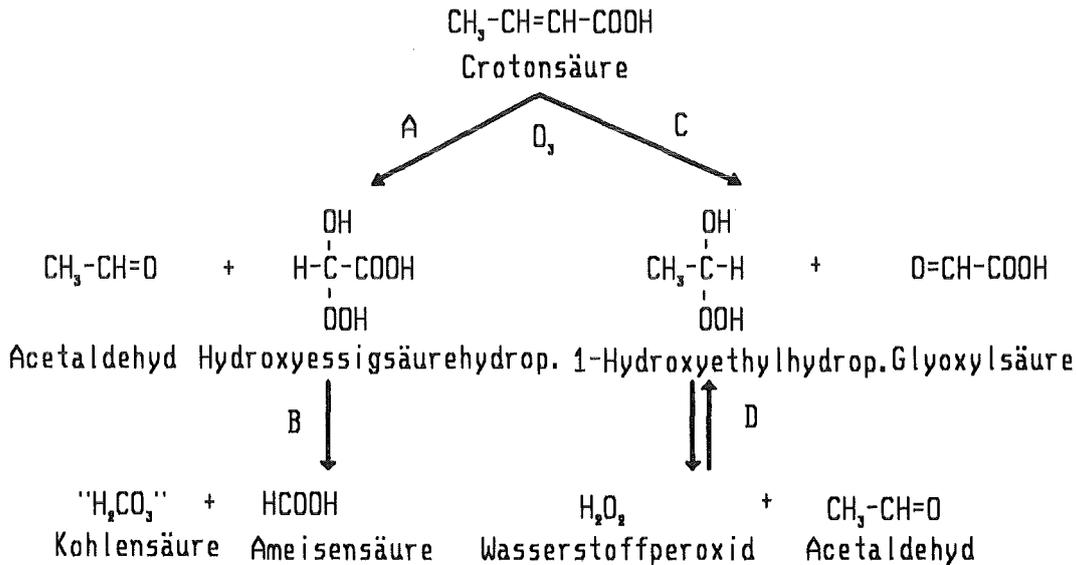


Abbildung 5. Nicht-peroxidische Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Crotonsäure bei pH 2, + 10 ° C

Diesen Produkten entspricht Reaktionsschema 5. Da 0,8 mmol/l Glyoxylsäure und 0,07 mmol/l Oxalsäure nachgewiesen wurden, muß Reaktionsweg C zu 80 bis 90 % zum Gesamtumsatz beigetragen haben. Entsprechend wurden 0,13 mmol/l Ameisensäure nachgewiesen, das heißt, daß der Reaktionsweg A / B zu ungefähr 15 % eingeschlagen wurde. Das Verhältnis der Glyoxylsäurekonzentration (einschließlich der daraus entstandenen Oxalsäure) zur Ameisensäurekonzentration gibt also das Verhältnis an, in dem die Wege A und C begangen wurden.



Reaktionsschema 5: Ozonisierung von Crotonsäure.

Es wurde mehr Acetaldehyd als Ameisensäure gefunden, das heißt, wie im Fall der Acrylsäure, daß der Aldehyd auch auf Weg D durch Hydrolyse entstanden ist.

Da die gaschromatographische Bestimmung nicht unmittelbar im Anschluß an die Ozonung durchgeführt wurde, bestand durch die Aufbewahrung der Probe zeitlich die Möglichkeit zur Gleichgewichtseinstellung nach Reaktionspfad D.

Bei der Probe mit einer Ozonungsdauer von 5 min befindet sich ebensoviel Acetaldehyd in der Probelösung, wie sich rechnerisch aus der Summe der Reaktionswege A, entsprechend der Ameisensäurekonzentration, und C / D, entsprechend der Glyoxylsäurekonzentration, ergibt. Das heißt, daß alles 1-Hydroxyethylhydroperoxid sich bis zum Zeitpunkt der gaschromatischen Untersuchung nach Reaktionsweg D in Acetaldehyd und Wasserstoffperoxid umgelagert hat. Zum direkten Nachweis des Peroxids muß man also möglichst unmittelbar nach der Probenahme aus dem Ozonungsreaktor messen. Darüber wird in Kapitel 2.3 berichtet. Die Untersuchung bestätigte das Auftreten des 1-Hydroxyethylhydroperoxids.

Nach einer Ozonungsdauer von 10 min, wenn keine Crotonsäure mehr nachweisbar ist, findet man bereits 0,1 mmol/l weniger Acetaldehyd als die Summe aus Glyoxylsäure und

Ameisensäure, das heißt Acetaldehyd wird, wie auch aus dem weiteren Verlauf der Ozonung in Abbildung 5 auf Seite 20 zu sehen ist, weiteroxidiert.

Eine DOC-Massenbilanz wurde für diesen Fall nicht aufgestellt, da die Summe aus Glyoxylsäure (Weg C) und Ameisensäure (Weg A/B) der eingesetzten Crotonsäurekonzentration entspricht.

2.1.5 Nicht-peroxidische organische Ozonisierungsprodukte der 3,3-Dimethylacrylsäure

Als Oxidationsprodukte der Ozonisierung von 3,3-Dimethylacrylsäure wurden Glyoxylsäure, Oxalsäure und Aceton gefunden. In diesem Fall ist Ameisensäure nicht nachweisbar, während Glyoxylsäure fast die Anfangskonzentration der Ausgangsverbindung erreicht. Aus Abbildung 6 ist außerdem zu sehen, daß neben Glyoxylsäure auch genau soviel Aceton gemessen wurde. Bei längerer Ozonungsdauer nimmt die Glyoxylsäurekonzentration ab und die Oxalsäurekonzentration zu, das heißt die Glyoxylsäure wird zu Oxalsäure oxidiert.

Die auf Basis des allgemeinen Reaktionsschemas 2 möglichen Reaktionsprodukte sind in Reaktionsschema 6 zusammengestellt.

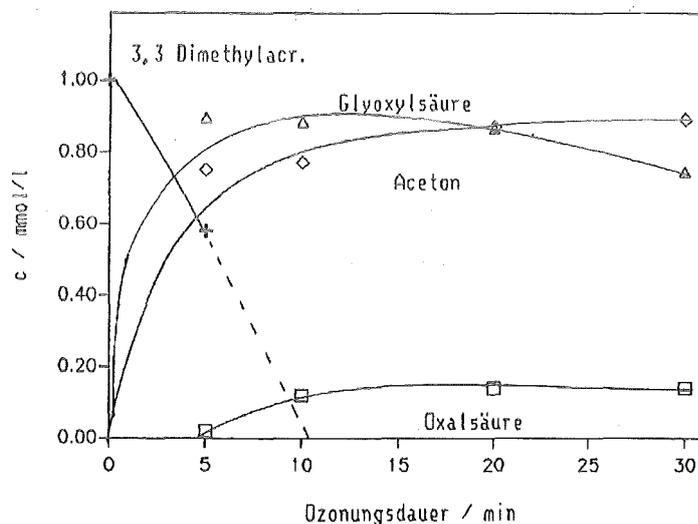
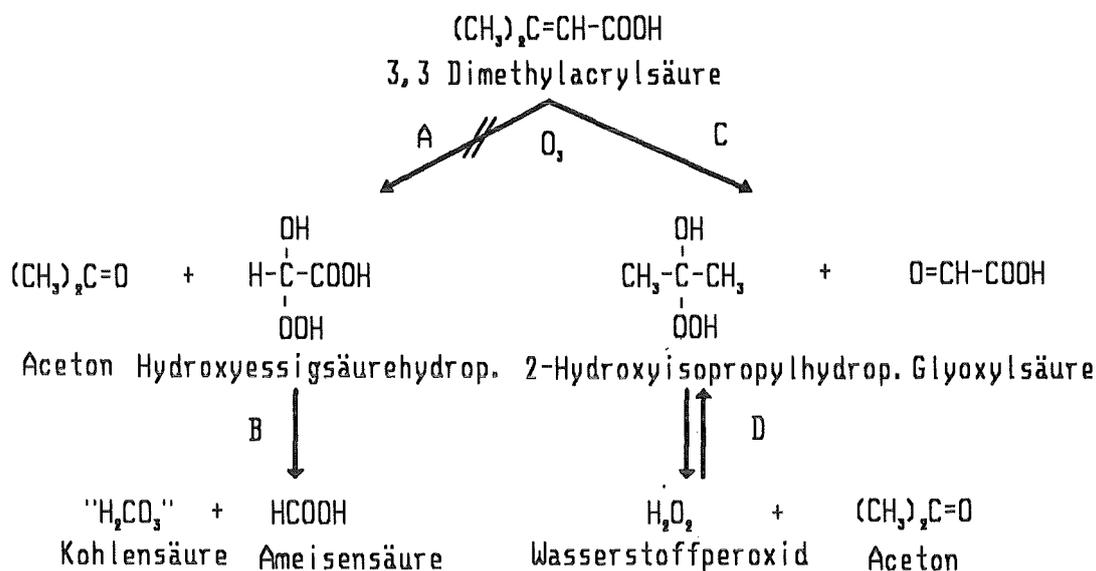


Abbildung 6. Nicht-peroxidische Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von 3,3-Dimethylacrylsäure bei pH 2, + 10 °C

Die Tatsache, daß sich fast ebensoviel Glyoxylsäure bildet, wie Edukt eingesetzt wurde, läßt sich nach Schema 6 erklären, wenn innerhalb der Meßgrenzen nur Reaktionsweg C beschriftet wird. Daß Weg A nur eine geringfügige Rolle spielt, geht auch daraus hervor, daß keine Ameisensäure nachgewiesen werden konnte.

Die nachgewiesene Acetonmenge läßt sich, ähnlich wie die Acetaldehydmenge bei der Crotonsäureozonisierung, durch eine Zersetzung des 2-Hydroxyisopropylhydroperoxids (Reaktionsschritt D) erklären.



Reaktionsschema 6: Ozonisierung von 3,3-Dimethylacrylsäure.

2.1.6 Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich des Auftretens von organischen Peroxiden

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß sich bei der Ozonisierung von Maleinsäure kein genügend stabiles Peroxid gebildet haben kann. Sonst wären nach der Ozonisierung nicht stöchiometrische Mengen an Ameisensäure und Kohlendioxid vorhanden. Außerdem geht aus der DOC- Massenbilanz hervor, daß Hydroxyessigsäurehydroperoxid, wenn überhaupt, nur in geringen Spuren vorliegen kann. Der Zerfall muß so schnell sein, daß sich das Hydroxyessigsäurehydroperoxid der Messung mit üblichen Methoden entzieht. Wenn man Hydroxyessigsäurehydroperoxid messen will, muß man "schnelle" Versuche durchführen und gleich nach der Ozonung messen. Darüber wird in Kapitel 2.3 berichtet.

Da bei allen hier untersuchten Modellsäuren der Reaktionsweg A in Bezug auf das entstandene organische Peroxid der gleiche ist, kann man bei allen von der Abwesenheit bedeutender Mengen an Hydroxyessigsäurehydroperoxid ausgehen. Es sollten nur die nach Reaktionsweg C entstehenden Hydroxyhydroperoxide in nachweisbaren Konzentrationen auftreten. Sie stehen allerdings im Gleichgewicht mit Wasserstoffperoxid und den entsprechenden Carbonylverbindungen und ihre meßbare Konzentration ist von der Geschwindigkeit dieser Reaktion abhängig.

In der ozonten Acrylsäurelösung konnte nach Zugabe der Reagenzlösung zur Formaldehydbestimmung 73 % des nach Reaktionsweg C zu erwartenden Hydroxymethylhydroperoxids als auf dem Weg D entstandenes Formaldehyd nachgewiesen werden. Bei Crotonsäure und 3,3-Dimethylacrylsäure zeigt die Stoffbilanz, daß sich das Gleichgewicht D bis zur Messung der Carbonylverbindung immer ganz auf die Seite von Carbonylverbindung und Wasserstoffperoxid verschoben hatte.

Allerdings wird durch die bisher beschriebenen Versuche nicht der tatsächliche Zustand der ozonten Lösung unmittelbar nach der Ozonung erfaßt, da die Proben zwar zur möglichst weitgehenden Unterbindung von Nachreaktionen im Kühlschrank aufbewahrt wurden, die Analytik selbst aber bei Raumtemperatur durchgeführt wurde und einiger Zeit (mehr als 15 Minuten) bedurfte, so daß eine Verschiebung des Gleichgewichts D eintreten konnte.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, zu welchem Anteil die Reaktionswege A / B und C / D beschriftet wurden und welche Hydroxyhydroperoxide in welchen Mengen aufgrund der gefundenen, stabilen Oxidationsprodukte maximal zu erwarten sind.

Die nach Schema 2 über Reaktionsweg C gebildeten Hydroxyhydroperoxide werden maximal in der Konzentration auftreten, in der Glyoxylsäure entstanden ist. Das sind bei der Acrylsäure 48 %, bei Crotonsäure 85 % und bei 3,3-Dimethylacrylsäure 100 % der Ausgangskonzentration an Carbonsäure. Bei der Ozonisierung von Acrylsäure muß man allerdings berücksichtigen, daß wahrscheinlich nur 70 % der eingesetzten Acrylsäure mit Ozon reagieren und der Rest polymerisiert und somit dem Ozon nicht mehr zur Reaktion mit der Doppelbindung zur Verfügung steht.

Das heißt, je weniger Wasserstoffsubstituenten an die Doppelbindungs-Kohlenstoffatome gebunden sind, umso weniger trägt der Reaktionspfad A / B bei und umso weniger Produkte erhält man aus der "anomalen Ozonolyse".

Bei der Ozonisierung unsymmetrischer, ungesättigter Substrate beeinflussen die Substituenten an der Doppelbindung die Spaltungsrichtung des Primärozonids und damit die Zusammensetzung der stabilen und instabilen Oxidationsprodukte. Fliszár und Granger /18/ fassen ihre Ergebnisse über die Spaltungsrichtung von Primärozoniden aus unsymmetrischen Olefinen folgendermaßen zusammen: Elektronenschiebende Gruppen, die an ein mögliches zwitterionisches Carbokation (im Übergangszustand) gebunden sind, begünstigen die Bildung dieses Zwitterions, während elektronenziehende Gruppen entgegengesetzt wirken. Mit dieser Erkenntnis können die hier gefundenen Ergebnisse erklärt werden: Je mehr Methylgruppen mit positivem mesomeren Effekt am C-Atom 3 gebunden sind, desto mehr wird die Ozonidspaltung in Richtung des Reaktionsweges C dirigiert. Das geht soweit, daß im Fall der 3,3-Dimethylacrylsäure, wo zwei Methylgruppen mit dem C-Atom 3 verknüpft sind, der Reaktionsweg A zugunsten von Weg C ganz zurückgedrängt wird.

Ziel der Untersuchungen des folgenden Kapitels ist die Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Peroxidbestimmung und die Prüfung, ob die vorausgesagten Hydroxyhydroperoxide als instabile Zwischenverbindungen in den erwarteten Mengen nachgewiesen werden können.

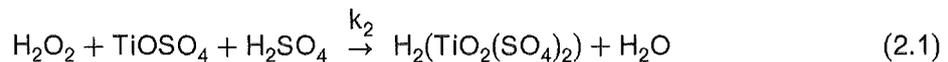
2.2 Unterscheidung zwischen organischen Peroxiden und Wasserstoffperoxid

2.2.1 Übersicht

In der Einleitung wurde bereits angesprochen, daß sich organische Hydroperoxide und Wasserstoffperoxid bei der Reaktion mit gängigen Nachweisreagenzien in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit unterscheiden. Titanylsulfatreagenz wird in diesem Zusammenhang als ein Reagenz beschrieben, das unter sonst gleichen Bedingungen etwa tausendmal schneller mit Wasserstoffperoxid als mit Peressigsäure und Cumolhydroperoxid reagiert /57/.

- Zeitlicher Verlauf der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanylsulfatreagenz

Bei der Reaktion von Titanylsulfatreagenz mit H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung bildet sich Peroxotitanylsulfat TiO_2SO_4 , welches als Sufato-Komplex (Gleichung (2.1)) vorliegt /45/.



Der Komplex ist gelb gefärbt und zeigt in verdünnter Schwefelsäure ein Extinktionsmaximum bei 410 nm. Der molare Extinktionskoeffizient wurde zu $\epsilon_{410} = 701 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ermittelt (siehe 4.2.5.3). Es wurde sichergestellt, daß das Zusammengeben von ozonhaltigem Wasser mit Titanylsulfatreagenz nicht zu einer Gelbfärbung führt.

Gilbert /23/ fand nach Ozonung wäßriger Lösungen organischer Stoffe (Ethanol, Weinsäure und p-Toluolsulfonsäure) bei pH 3 und anschließender Zugabe von Titanylsulfatreagenz einen langsamen Anstieg der Extinktion, wobei meist erst nach Stunden ein stabiler Endwert erreicht wurde. Er interpretiert diesen Befund als eine vollständige Hydrolyse der organischen Peroxide zu H_2O_2 , so daß aus der Differenz von Anfangs- und Endextinktion die Konzentration an organischem Peroxid berechnet werden kann.

Peyton /40/ stellte Hydroxymethylhydroperoxid-haltige Lösungen aus Formaldehyd- und Wasserstoffperoxidlösungen her. Er zeigte, daß hier ebenfalls eine langsame Farbentwicklung nach Zugabe von Titanylsulfatreagenz zu verzeichnen ist und interpretiert das als Hydrolyse des anfangs im Reagenzansatz vorhandenen Hydroxymethylhydroperoxids zu Wasserstoffperoxid, das dann mit Titanylsulfatreagenz den gelben Farbkomplex bildet. Er verneint also die direkte Reaktion zwischen Hydroxymethylhydroperoxid und dem Titanylsulfatreagenz.

Bei den hier zu untersuchenden organischen Peroxiden sollte es sich ebenfalls um Hydroxyhydroperoxide handeln (vergleiche „Reaktionsverlauf und nicht-peroxidische Oxidationsprodukte“ auf Seite 11), die sich durch den zeitlichen Verlauf der Farbentwicklung bei der Reaktion mit Titanylsulfat zu erkennen geben sollten.

Um aus dem Extinktionsanstieg auf die Anwesenheit organischer Peroxide schließen zu können, muß zunächst die Kinetik der Reaktion mit Wasserstoffperoxid genau untersucht werden, was mit Hilfe einer stopped-flow-Apparatur erfolgte. Die verwendete Apparatur

ermöglichte es, die Extinktion bei 410 nm mit einer zeitlichen Auflösung von weniger als 0,2 Sekunden zu messen. Das verwendete Titanylsulfatreagens wurde nach Eisenberg /14/ hergestellt. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Versuchsdurchführung ist in Kapitel 4.2.5.3. wiedergegeben.

Auf die gleiche Weise wurden die ozonten Lösungen der α , β -ungesättigten Säuren untersucht.

2.2.2 Reaktion von reinen Wasserstoffperoxidlösungen mit Titanylsulfatreagens

Wie Abbildung 7 zeigt, entwickelt sich die Gelbfärbung in 10 bis 15 Sekunden bis zu einem stationären Wert. Die Reaktion kann mit der verwendeten stopped-flow-Methode unter Gewinnung einer für eine rechnerische Auswertung genügenden Zahl von Meßpunkten verfolgt werden.

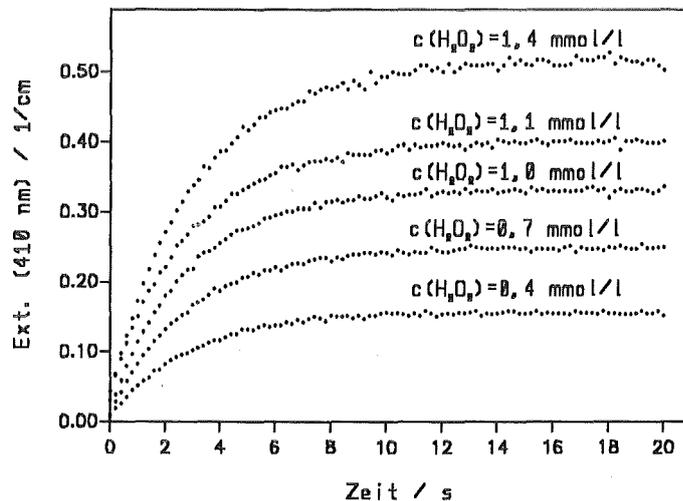


Abbildung 7. Extinktions-Zeit-Diagramm der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanylsulfatreagens: Die Messung erfolgte in der Stopped-flow-Apparatur bei + 10 ° C

- Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Wasserstoffperoxid / Titanylsulfat-Reaktion bei + 10 ° C

Nimmt man für Gleichung (2.1) eine Reaktion zweiter Ordnung für H_2O_2 und für TiOSO_4 an, so gilt nach Brdicka /4/ für die Bildung des Peroxotitanylsulfat-Komplexes (Y) folgendes Zeitgesetz:

$$Y = a_0 \cdot \frac{b_0 \cdot (1 - e^{-(a_0 - b_0)k'_2 t})}{a_0 - b_0 \cdot e^{-(a_0 - b_0)k'_2 t}} \quad (2.2)$$

- a_0 : Anfangskonzentration Titanylsulfat
 b_0 : Anfangskonzentration Wasserstoffperoxid
 Y : Konzentration Peroxotitanylsulfat
 t : Reaktionszeit
 k'_2 : Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung

Liegt das Titanylsulfat in großem Überschuß vor, so vereinfacht sich die Beziehung (2.2) zu einem Zeitgesetz erster Ordnung:

$$Y = b_0 \cdot (1 - e^{-k_2 t}) \quad (2.3)$$

- k_2 : Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung

Weiterhin ergibt sich als Zusammenhang zwischen (2.2) und (2.3):

$$k_2 = a_0 \cdot k'_2 \quad (2.4)$$

In den Experimenten dieser Arbeit lag das Titanylsulfat stets im Überschuß vor. Das Konzentrationsverhältnis $\text{TiOSO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ reichte allerdings bis herab zu etwa 4, so daß nicht immer ein großer Überschuß vorlag.

Um entscheiden zu können, ob für die Auswertung der Versuche mit ozonten Lösungen dennoch die wesentlich einfachere Gleichung für eine Reaktion erster Ordnung verwendet werden darf, wurden die Meßergebnisse zunächst nach beiden Gleichungen ausgewertet (Regressionsrechnung mit SIGMA-PLOT /49/). Die Annahme einer Reaktion erster Ordnung ist dann erlaubt, wenn das durch Regression bestimmte k_2 gleich dem nach (2.4) aus der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion zweiter Ordnung k'_2 berechneten k_2 ist.

Neben den Geschwindigkeitskonstanten k'_2 und k_2 liefert die Regression auch die Wasserstoffperoxidkonzentration b_0 , wie dies für die späteren Untersuchungen der ozonten Lösungen erforderlich ist.

Wie Abbildung 8 auf Seite 28 zeigt, unterscheiden sich die auf den beiden Wegen ermittelten k_2 nur wenig voneinander; der Unterschied ist um so deutlicher, je geringer das Verhältnis $\text{TiOSO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ ist. Er ist jedoch kleiner oder gleich der Standardabweichung der k_2 (ca. 0,02) wenn das Verhältnis $\text{TiOSO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ größer als 5 ist. Dies bedeutet, daß die Meßkurven unter Annahme einer Geschwindigkeitsgleichung pseudo-erster Ordnung mit hinreichender Genauigkeit ausgewertet werden können.

Aus den insgesamt 10 Messungen mit reinem Wasserstoffperoxid ergab sich, wenn man nur die sechs Versuche mit $\text{TiOSO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2 > 5$ berücksichtigt:

$$k_2 = (0,36 \pm 0,01) \text{ 1/s}$$

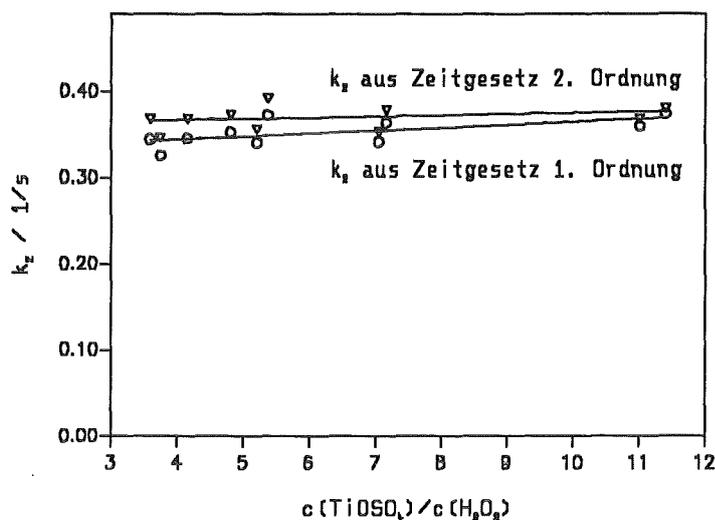


Abbildung 8. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanylsulfat bei $+ 10^\circ \text{C}$: Die Berechnung erfolgte mit einem Zeitgesetz 1. bzw. 2. Ordnung.

2.2.3 Untersuchung an ozonten Modellsäurelösungen

Jeweils 1 mmolare Modellsäurelösungen wurden bei pH 2 zehn Minuten lang ozont. Danach wurde eine Probe aus dem Ozonungsgefäß entnommen, die 90 Sekunden später in der stopped-flow-Apparatur mit Titanylsulfatreagenz versetzt wurde. Die Messung der Extinktion wurde sofort nach Durchmischen von Probe- und Reagenzlösung gestartet. Der zeitliche Verlauf der Extinktion ist in Abbildung 9 auf Seite 29 für die verschiedenen ozonten Modellsäurelösungen gezeigt.

Außer bei 3,3-Dimethylacrylsäure steigt die Extinktion bei allen untersuchten Modellsäurelösungen auch 20 Sekunden nach dem Mischen deutlich sichtbar weiter an. Die ozonte Maleinsäurelösung, ebenso wie die Crotonsäurelösung erreichen innerhalb von 120 Sekunden einen maximalen Endwert der Extinktion. Dagegen erkennt man bei der Acrylsäure während der Meßzeit von 120 Sekunden einen fortdauernden Anstieg der Extinktion. Erst nach einer Reaktionszeit von ungefähr 30 Minuten wird ein stabiler Endwert erreicht (siehe auch Abbildung 11 auf Seite 35).

Bei diesen drei Modellsäuren tritt ein Verlauf der Extinktion auf, der sich deutlich vom Reaktionsverlauf des Titanylsulfat mit Wasserstoffperoxid unterscheidet. Er kann nur dadurch erklärt werden, daß nach Ozonung Hydroxyhydroperoxide vorliegen, die sich entweder langsam zu Wasserstoffperoxid zersetzen oder selbst langsam mit Titanylsulfat reagieren.

Diese Schlußfolgerung kann nicht auf den Fall der 3,3-Dimethylacrylsäure angewandt werden, da der Kurvenverlauf eine große Ähnlichkeit mit dem von reinem Wasserstoffperoxid zeigt. Aus der Beobachtung des Extinktionsverlaufes kann hier nicht auf die An-

wesenheit von Hydroxyhydroperoxiden geschlossen werden, das ist nur mittels einer rechnerischen Auswertung möglich.

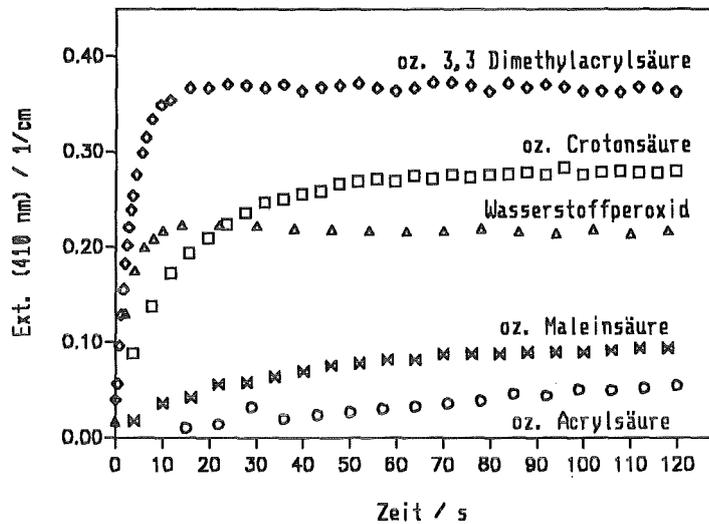
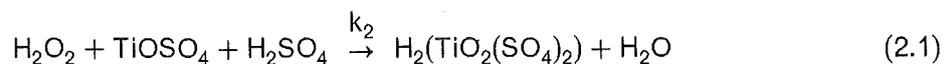
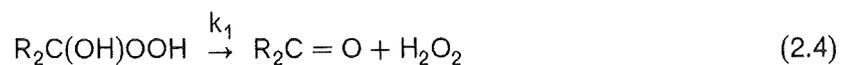


Abbildung 9. Extinktions-Zeit-Diagramm: Reaktion von ozonten Modellsäurenlösungen, bzw. von Wasserstoffperoxid mit Titansulfatreagenz bei + 10 ° C und pH 2

- Berechnung der organischen Peroxid- und der Wasserstoffperoxidkonzentrationen aus den Extinktions-Zeit-Kurven

Die Bildung des Peroxotitanylsulfat-Komplexes in Anwesenheit von organischen Peroxiden wird als Abfolge zweier Reaktionen angesehen: der Hydrolyse des durch Ozonung entstandenen Hydroxyhydroperoxids mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 (2.4) und der Bildung des Peroxotitanylsulfat-Komplexes aus dem entstandenen Wasserstoffperoxid mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 (2.1).



Wasserstoffperoxid setzt sich innerhalb von 10 bis 15 Sekunden vollständig mit Titansulfat um. Soweit der Extinktionsanstieg nach $TiOSO_4$ -Zugabe länger als 20 Sekunden anhält, ist dessen unterschiedliche Steigung Folge einer unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit des Hydroxyhydroperoxids nach Gleichung (2.4). Man kann die einzelnen Hydroxyhydroperoxide anhand ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten k_1 unterscheiden.

Alternativ könnte auch eine direkte Reaktion zwischen Titansulfat und dem organischen Peroxid ablaufen. Im folgenden wird von der zweistufigen Reaktion ausgegangen. Eine noch zu besprechende Kontrollrechnung für die Direktreaktion zeigte jedoch, daß allein aus den Kinetikmessungen nicht zwischen den beiden Möglichkeiten unterschieden werden kann.

Das Zeitgesetz der Reaktionsabfolge läßt sich rechnerisch herleiten, wenn man davon ausgeht, daß auch die Teilreaktion (2.4) einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt. Die Herleitung der entsprechenden Beziehung ist in „Anhang A. Lösung des Geschwindigkeitsgesetzes für eine Folgereaktion“ auf Seite 79 ausgeführt und führt zu Gleichung (A.10). Setzt man für die allgemeine Variable a_0 die Anfangskonzentration an organischem Peroxid $c_{R_2C(OH)OOH, t=0}$, für b_0 die Anfangskonzentration an H_2O_2 $c_{H_2O_2, t=0}$ und für c die Konzentration des Peroxotitanylsulfat-Komplexes zum Zeitpunkt t $c_{H_2TiO_2(SO_4)_2, t}$ ein, so erhält man aus (A.10):

$$c_{H_2TiO_2(SO_4)_2, t} = c_{R_2C(OH)OOH, t=0} \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) + c_{H_2O_2, t=0} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (2.5)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit $TiOSO_4$ wurde bereits im vorherigen Abschnitt zu 0,36 1/s ermittelt und kann in die Gleichung eingesetzt werden. Die Konzentration des Peroxotitanylsulfat-Komplexes zur Zeit t ($c_{H_2TiO_2(SO_4)_2, t}$) ergibt sich aus der Messung der Extinktion bei 410 nm. Als Unbekannte bleiben die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse k_1 und die Anfangskonzentrationen an organischem Peroxid ($c_{R_2C(OH)OOH, t=0}$) und an Wasserstoffperoxid ($c_{H_2O_2, t=0}$).

Diese drei Unbekannten wurden zunächst über ein Iterationsverfahren (APL-Programm-bibliothek: NONLIN; IBM) bestimmt. Später erfolgte die Auswertung über die Regressionsrechnung des Programms SIGMA-PLOT. Mit beiden Auswertungsprogrammen erhält man ähnliche Ergebnisse, wobei SIGMA-PLOT den Vorteil hat, gleichzeitig die jeweilige Standardabweichung der Werte zu berechnen.

Die Auswertung sei an einigen Beispielen erläutert.

Abbildung 10 auf Seite 31 zeigt den zeitlichen Extinktionsverlauf in einer bei pH 2 ozonierten Crotonsäurelösung, der drei Minuten nach Ozonungsende in der stopped-flow-Apparatur nach Zugabe von Titanylsulfatreagenz fortlaufend gemessen wurde. Die Punkte stellen die Meßwerte dar, während die Linie den mit Gleichung (2.5) nach dem Iterationsverfahren berechneten Kurvenverlauf angibt.

Setzt man für die Geschwindigkeitskonstante k_2 den Wert 0,36 1/s ein, so ergibt die Berechnung für die Anfangskonzentration an organischem Peroxid in der Meßküvette

$$c_{R_2C(OH)OOH, t=0} = (0,25 \pm 0,01) \text{ mmol/l,}$$

für die Anfangskonzentration an Wasserstoffperoxid

$$c_{H_2O_2, t=0} = (0,14 \pm 0,01) \text{ mmol/l}$$

und für die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse

$$k_1 = (0,058 \pm 0,001) \text{ 1/s.}$$

Führt man die Regressionsrechnung unter Einbeziehung von k_2 als weiterem Parameter durch, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 C_{R_2C(OH)OOH, t=0} &= (0,25 \pm 0,01) \text{ mmol/l,} \\
 C_{H_2O_2, t=0} &= (0,15 \pm 0,01) \text{ mmol/l,} \\
 k_1 &= (0,057 \pm 0,001) \text{ 1/s}
 \end{aligned}$$

und für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanylsulfat

$$k_2 = (0,35 \pm 0,03) \text{ 1/s.}$$

Die Ergebnisse unterscheiden sich nur wenig und man erhält für k_2 im Rahmen der Meßgenauigkeit den gleichen Zahlenwert wie aus der Untersuchung mit reinen Wasserstoffperoxidlösungen. Das Reaktionsgeschehen kann also als Folgereaktion nach Gleichung (2.4) und (2.1) beschrieben werden.

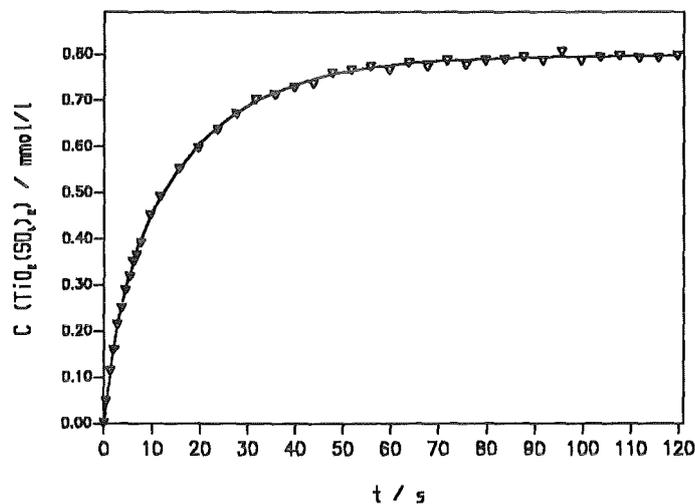


Abbildung 10. Zeitlicher Verlauf der Peroxotitanylsulfat-Komplexzunahme: 3 min nach Ozonung einer auf pH 2 eingestellten Crotonsäurelösung wurde Titanylsulfatreagenz zugegeben.

Aber auch die Annahme zweier Parallelreaktionen, das heißt die direkte Reaktion des Hydroxyhydroperoxids mit dem Titanylsulfatreagenz und die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanylsulfat kann den Reaktionsverlauf beschreiben. Unter Verwendung von Zeitgesetzen erster Ordnung erhält man folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned}
 C_{R_2C(OH)OOH, t=0} &= (0,30 \pm 0,01) \text{ mmol/l,} \\
 C_{H_2O_2, t=0} &= (0,10 \pm 0,01) \text{ mmol/l,} \\
 k_3 &= (0,057 \pm 0,001) \text{ 1/s,} \\
 k_2 &= (0,35 \pm 0,03) \text{ 1/s.}
 \end{aligned}$$

k_3 ist die Geschwindigkeitskonstante der direkten Reaktion des Hydroxyhydroperoxids mit Titanylsulfat. Für die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanylsulfat ergibt sich die gleiche Geschwindigkeitskonstante (k_2) wie bei der Folgereaktion und es ergeben sich

auch vernünftige Werte für die Wasserstoffperoxid- und die Hydroxyhydroperoxidkonzentrationen. Diese weichen jedoch um 20 bis 30 % von den Werten ab, die sich aus der Berechnung unter Annahme einer Folgereaktion ergaben. Im Fall der Parallelreaktion findet man mehr Hydroxyhydroperoxid auf Kosten von Wasserstoffperoxid.

Es kann also nicht ausgeschlossen werden, daß parallel zu der Reaktion des Wasserstoffperoxids mit Titansulfat oder anstatt dieser eine Reaktion von nicht hydrolysiertem Hydroxyhydroperoxid mit Titansulfat zu einem gelbgefärbten Komplex stattfindet.

Die aus der Literatur bekannte leichte Hydrolysierbarkeit der Hydroxyhydroperoxide läßt jedoch vermuten, daß das Reaktionsgeschehen besser durch eine Folgereaktion, deren erster Schritt eine Hydrolyse der Hydroxyhydroperoxide ist (Gleichung (2.4)), beschrieben wird.

Als weiteres Beispiel sei die Auswertung im Falle der 3,3-Dimethylacrylsäure bei pH 2 angeführt.

Hier steigt die Extinktion ähnlich schnell wie bei reinen Wasserstoffperoxidlösungen an. Wertet man die Kurve aus, als ob nur Wasserstoffperoxid vorhanden wäre, so erhält man eine Zeitkonstante, die mit 0,28 1/s wesentlich kleiner als die direkt aus den Wasserstoffperoxidlösungen bestimmte ist.

Wertet man dagegen den Versuch unter der Annahme aus, daß auch organisches Peroxid vorliegt und setzt für k_2 0,36 1/s ein, so erhält man

$$\begin{aligned} C_{R_2C(OH)OOH, t=0} &= (0,11 \pm 0,01) \text{ mmol/l,} \\ C_{H_2O_2, t=0} &= (0,36 \pm 0,01) \text{ mmol/l,} \\ k_1 &= (0,32 \pm 0,03) \text{ 1/s.} \end{aligned}$$

Die erhaltene Geschwindigkeitskonstante für die Selbstzersetzung des organischen Peroxids ist etwas kleiner als die der $H_2O_2/TiOSO_4$ -Reaktion. Der Unterschied ist von derselben Größe wie die Standardabweichungen. Man kann also in diesem Fall aus den Kinetikmessungen nicht sicher entscheiden, ob ein Hydroxyhydroperoxid vorliegt. Die Betrachtung der H_2O_2 -Geschwindigkeitskonstante spricht jedoch dafür. Die Berechnung von k_1 und von k_2 ergibt für letzteres den richtigen Wert 0,36 - allerdings mit einer Standardabweichung von 1,6 !

2.3 Peroxidbildung bei der Ozonung der Modellsäurelösungen

Die Untersuchungen in Kapitel 2.1 haben gezeigt, daß die Modellsäuren nach zehn Minuten Ozonungsdauer vollständig abgebaut sind. Wenn die Ozonisierungsprodukte ihrerseits mit Ozon nicht unter Peroxidbildung reagieren, liegt zu diesem Zeitpunkt die maximale Peroxidkonzentration vor.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Peroxidbildung nach zehn Minuten Ozonungsdauer bei den unterschiedlichen Modellsäuren und unterschiedlichen pH-Werten untersucht.

In einer zweiten Versuchserie wurde die Abhängigkeit der Peroxidkonzentration von der Ozonungsdauer untersucht.

2.3.1 Die Bildung von organischem Peroxid und Wasserstoffperoxid bei pH 2 nach 10 Minuten Ozonungsdauer

Die Ergebnisse der Auswertung der Messungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Es sei daran erinnert, daß die Daten für den Zeitpunkt ca. eine Minute nach Entnahme der Probe aus dem Ozonungsgefäß gelten. Bei drei der untersuchten Modellsäuren (Maleinsäure, Acrylsäure und Crotonsäure) wurde die Anwesenheit substantieller Mengen an organischem Peroxid als Ergebnis der rechnerischen Auswertung festgestellt. Unter der Annahme, daß bei der Ozonung Wasserstoffperoxid nur durch Hydrolyse des Hydroxyhydroperoxids entsteht, ist die Summe aus Wasserstoffperoxid und organischem Peroxid zum Zeitpunkt der Messung gleich der Konzentration an ursprünglich vorhandenem organischem Peroxid. Diese Summe wird als Gesamtperoxidkonzentration bezeichnet und ist in Zeile drei der Tabelle angegeben. Ein etwaiger Zerfall organischer Peroxide in nicht peroxidische Produkte wird dabei vernachlässigt.

Tabelle 5. Konzentration an Wasserstoffperoxid, an organischem Peroxid und an Gesamtperoxid nach Ozonisierung der Modellsäuren: Es wurden jeweils 1 mmolare Modellsäurelösungen bei pH 2 10 min bei + 10 ° C ozont. Die angegebenen Werte sind das Ergebnis der rechnerischen Auswertung der Extinktions-Zeitkurven und beziehen sich auf die Konzentrationen in den ozonten Lösungen. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse ist ebenfalls angegeben.

	Malein- säure	Acryl- säure	Croton- säure	3,3 Dimethyl- acrylsäure
$a_0 = c(\text{org. Peroxid}) / \text{mmol/l}$	0,21	0,45	0,50	-
$b_0 = c(\text{H}_2\text{O}_2) / \text{mmol/l}$	0,05	0,02	0,29	-
$a_0 + b_0 = c(\text{Gesamtp.}) / \text{mmol/l}$	0,26	0,47	0,79	0,98
$k_1 / 1/s$	$3,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-2}$	-

Maleinsäure

Die Auswertung ergibt 0,21 mmol/l organisches Peroxid und nur wenig (0,05 mmol/l) Wasserstoffperoxid.

Stöchiometrisch sollte aus 1 mmol/l Maleinsäurelösung 1 mmol/l Peroxid entstehen. Die Tatsache, daß ca. eine Minute nach Entnahme aus dem Ozonreaktor nur 0,21 mmol/l organisches Peroxid nachgewiesen wurde zeigt, daß das Peroxid bereits in der Ozonungslösung teilweise zerfallen ist.

Der Zerfall ist offenbar so schnell, daß es bei der zeitaufwendigen isotachophoretischen Bestimmung der organischen Säuren nicht mehr vorhanden ist. Dementsprechend fand Gilbert /23/, daß nach Ozonisierung von Maleinsäure der aus den organischen Produkten errechnete DOC-Wert gleich dem direkt gemessenen DOC war. Da bei seinen Versuchen die entnommenen Proben länger standen, war das gebildete organische Peroxid schon zerfallen.

Acrylsäure

Aus den Produktstudien in Kapitel 2.1 ist bekannt, daß der Reaktionsweg C in Schema 4 zu 48 % beschriftet wird. Nach Ozonisierung von 1 mmol/l Acrylsäure sollten also 0,48 mmol/l Hydroxymethylhydroperoxid entstehen. Dies entspricht der gemessenen Gesamtperoxidmenge. Wasserstoffperoxid konnte nur in Spuren gefunden werden und bleibt auch während einer Ozonungsdauer von 30 min unter 0,05 mmol/l. Das bedeutet, daß die Hydrolyse von Hydroxymethylhydroperoxid in Formaldehyd und Wasserstoffperoxid nach Gleichung D in Schema 4 in der ungestörten ozonten Lösung nicht sehr schnell erfolgt.

Crotonsäure

Aus Kapitel 2.1 ist bekannt, daß Reaktionsweg C im Falle der Ozonung von Crotonsäure zu 80-90 % beschriftet wird, was der gefundenen Gesamtperoxidkonzentration entspricht:

Nach Ozonung einer 1 mmolaren Crotonsäurelösung wurden ungefähr 0,8 mmol/l Gesamtperoxid, davon 0,50 mmol/l als organisches Peroxid und 0,29 mmol/l als Wasserstoffperoxid gemessen. Nach Schema 5, Gleichung D, läßt sich dies über eine Hydrolyse des 1-Hydroxyethylhydroperoxids in Wasserstoffperoxid und Acetaldehyd erklären.

3,3-Dimethylacrylsäure

Es wurden 98 % der Ausgangsverbindung als Gesamtperoxid wiedergefunden. Ob dieses als 2-Hydroxyisopropylhydroperoxid oder nach Hydrolyse als Wasserstoffperoxid vorliegt kann mit der hier angewandten Methode nicht unterschieden werden. Jedenfalls weist das Vorliegen einer stöchiometrischen Peroxidmenge darauf hin, daß nach Kapitel 2.2 nur der Reaktionsweg C/D und nicht A/B eingeschlagen wurde.

2.3.2 Die Bildung von organischem Peroxid und Wasserstoffperoxid bei pH 7 nach 10 Minuten Ozonungsdauer

Der Verlauf der Peroxotitanylsulfat-Extinktion bei pH 2 und bei pH 7 soll am Beispiel der Acrylsäure vorgestellt werden. Die Meßzeit wurde auf 2000 Sekunden ausgedehnt, um möglichst bis zur maximalen Extinktion zu messen. Dafür wurde die Aufnahme der Extinktions-Zeit-Diagramme nicht in der stopped-flow-Apparatur durchgeführt, da es in der Küvette über diesen langen Zeitraum zu Rückvermischungen von frischer Reagenz- und Probelösung durch Undichtigkeit der Stop-Spritze kommen kann. Die Messung erfolgte daher in Quarzküvetten und wurde 15 Sekunden nach Durchmischung von Reagenz- und Probelösung gestartet.

Wie Abbildung 11 zeigt, erreicht die Extinktion der bei pH 2 ozonten Lösung nicht vor 2000 Sekunden ihren Endwert. Bei pH 7 dagegen ist nach ungefähr 500 Sekunden, nach kurzem, geringem Anstieg der Endwert erreicht.

Die maximal beobachtete Gesamtextinktion ist bei pH 7 wesentlich geringer als bei pH 2, das heißt die Summe von anfangs vorliegendem Wasserstoffperoxid und organischem Peroxid ist kleiner. Der geringe Anstieg läßt jedoch noch den Schluß zu, daß Spuren an organischem Peroxid vorliegen.

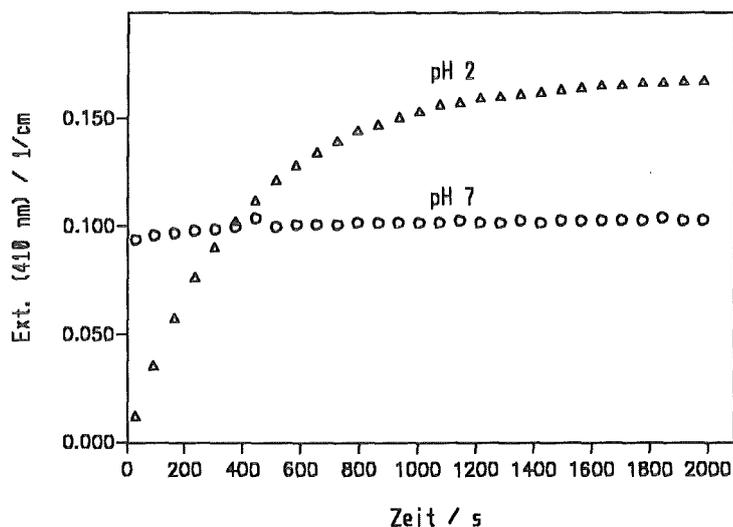


Abbildung 11. Extinktions-Zeit-Diagramm einer bei pH 2 und einer bei pH 7 ozonten Acrylsäurelösung

Die Auswertung erfolgte mit den in Abbildung 11 dargestellten Extinktions-Zeit-Daten. Der erste Meßwert wurde 15 Sekunden nach Titanylsulfatreagenzzugabe aufgenommen. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, daß das zu diesem Zeitpunkt bereits vorliegende Peroxotitanylsulfat auf die Reaktion des Wasserstoffperoxids mit Titanylsulfat zurückzuführen ist.

Die Berechnung der Anfangskonzentrationen in der Meßküvette ergibt

$$\begin{aligned}
 C_{R_2C(OH)OOH, t=0} &= (0,01 \pm 0,001) \text{ mmol/l,} \\
 C_{H_2O_2, t=0} &= (0,13 \pm 0,001) \text{ mmol/l.}
 \end{aligned}$$

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Selbstzersetzung in der Meßküvette sind für bei pH 2 und bei pH 7 ozonte Lösungen fast gleich, was der Fall sein muß, wenn dieselbe Verbindung vorliegt. Bei pH 7 ergibt sich aber im Vergleich zu pH 2 nur sehr wenig organisches Peroxid. Es liegt fast nur Wasserstoffperoxid vor, aber nicht soviel wie Gesamtperoxid bei pH 2 (vgl. Tabelle 5 auf Seite 33).

Die Auswertung der Extinktions-Zeit-Kurve nach Reaktion von Titanylsulfat mit einer bei pH 7 ozonten Crotonsäurelösung zeigt, daß hier, im Gegensatz zur Ozonung bei pH 2, kein organisches Peroxid nachgewiesen werden kann. Es wurden 0,5 mmol/l Wasserstoffperoxid, bezogen auf die ozonte Lösung, gefunden. Bei pH 2 wurden 0,79 mmol/l Gesamtperoxid gemessen. Auch hier ist also die bei pH 7 gefundene Wasserstoffperoxidkonzentration geringer als die bei pH 2 gefundene Gesamtperoxidkonzentration.

Für die unterschiedlichen Ergebnisse, die man nach Ozonung bei pH 2 bzw. pH 7 findet, gibt es folgende Erklärung:

In Kapitel 2.1 wurde am Beispiel der Acrylsäure gezeigt, daß bei der Ozonisierung bei pH 2 und pH 7 die gleichen stabilen Oxidationsprodukte in vergleichbaren Mengen entstehen. Daraus ist abzuleiten, daß bei pH 7 nicht ein grundsätzlich anderer Reaktionsmechanismus als bei pH 2 abläuft, sondern daß lediglich die Hydrolyse der Hydroxyhydroperoxide im neutralen pH-Bereich schneller als im sauren verläuft.

Im neutralen Reaktionsmedium liegt Wasserstoffperoxid zu einem kleinen Teil dissoziiert vor und reagiert in dieser Form gut mit Ozon. Daher erhält man im neutralen pH-Bereich immer geringere Wasserstoffperoxidkonzentrationen als aus der Stöchiometrie erwartet werden kann.

2.3.3 Peroxidbildung in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Abbildung 12 auf Seite 37 zeigt den Abbau der Ausgangsverbindung und die Peroxidbildung am Beispiel der Ozonisierung von Crotonsäure bei pH 2 und bei pH 7.

Bei pH 2 findet man zum Zeitpunkt der Totalelimination der Ausgangsverbindung ein Maximum an organischem Peroxid. Während die Konzentration an organischem Peroxid danach abnimmt, ist in gleichem Maße eine Zunahme der Wasserstoffperoxidkonzentration festzustellen. Offensichtlich wird Wasserstoffperoxid durch Hydrolyse des organischen Peroxids gebildet.

Bei pH 7 wurde dagegen kein organisches Peroxid ermittelt. Die Wasserstoffperoxidkonzentration nimmt nach anfänglichem Anstieg zehn Minuten nach Beginn der Ozonung aufgrund der Reaktion mit Ozon ab.

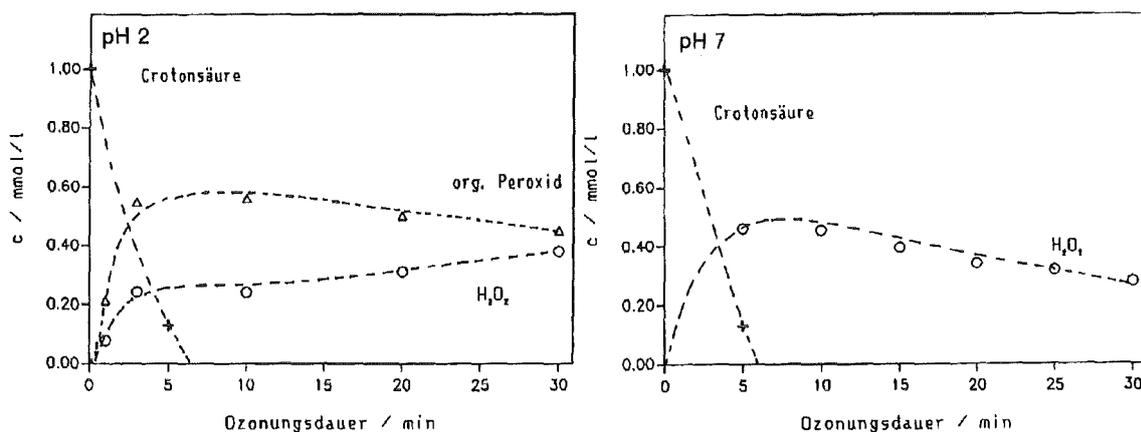


Abbildung 12. Peroxidbildung bei der Ozonisierung von Crotonsäure bei pH 2 und pH 7, jeweils + 10 ° C

Ähnliche Resultate im Hinblick auf die Peroxidbildung werden bei der Ozonisierung der anderen Modellsäuren gefunden. Die Daten sind im Anhang in Tabelle 29 auf Seite 92 und Tabelle 30 auf Seite 92 wiedergegeben.

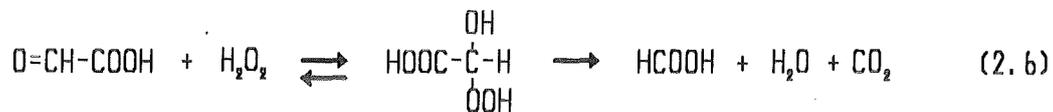
Das organische Peroxid aus Acrylsäure änderte innerhalb der Versuchszeit (10 bis 30 Minuten Ozonungsdauer) seine Konzentration praktisch nicht, es ist also bei pH 2 ziemlich stabil. Bei Crotonsäure ist eine Konzentrationsabnahme im betrachteten Zeitintervall um ein Drittel zu verzeichnen, bei Maleinsäure ist nach 20 Minuten kein organisches Peroxid mehr nachweisbar.

Die Stabilität der organischen Peroxide nimmt also in der Reihenfolge Hydroxymethylhydroperoxid (aus Acrylsäure), 1-Hydroxyethylhydroperoxid (aus Crotonsäure) und Hydroxyessigsäurehydroperoxid (aus Maleinsäure) ab.

2.4 Versuche zum Nachweis der Identität der organischen Peroxide in den ozonten Lösungen durch Vergleich mit den durch Synthese gewonnenen Verbindungen

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wurden die Zwischenstufen bei der Ozonisierung der Modellsubstanzen als Hydroxyhydroperoxide interpretiert. Letztendlich fehlt jedoch ein direkter Beweis.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Modellsäuren ergeben alle auf dem Pfad A des Reaktionsschemas 2 das Hydroxyessigsäurehydroperoxid HEHP, bei dessen Zersetzung Ameisensäure und Wasserstoffperoxid entstehen /55/:



Insofern ist das Auftreten von Ameisensäure ein Indiz für die Entstehung von HEHP. Die Bildung von Ameisensäure ist aber auch auf anderem Weg denkbar. Dennoch war zunächst nachzuweisen, daß unter den bei den Ozonisierungsversuchen angewandten allgemeinen Reaktionsbedingungen der Zerfall des HEHP auftritt.

Auf dem Reaktionspfad C entsteht bei jeder der untersuchten Modellsäuren ein anderes organisches Peroxid, dessen Identifikation diesen Reaktionspfad verifiziert. (Bei der symmetrisch gebauten Maleinsäure entsteht auf beiden Wegen das HEHP.) Diese Identifikation wurde entsprechend der individuellen Eigenschaften, insbesondere der unterschiedlichen Stabilität, auf verschiedenen Wegen versucht.

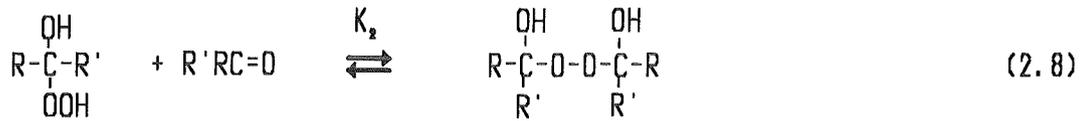
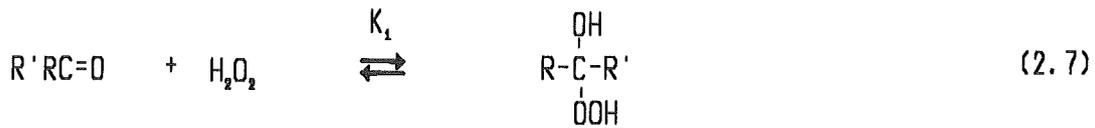
2.4.1 Herstellung der Hydroxyhydroperoxide

Die hier in Frage kommenden Hydroxyhydroperoxide können, wie Tabelle 6 auf Seite 39 zeigt, alle durch Reaktion von Wasserstoffperoxid mit einer geeigneten Carbonylverbindung entstehen.

Tabelle 6. Zusammenstellung der Hydroxyhydroperoxide: Die Darstellung kann einerseits durch Ozonisierung der entsprechenden Modellsäure, andererseits durch Reaktion der entsprechenden Carbonylverbindung mit Wasserstoffperoxid erfolgen.

Modellsäure	Hydroxyhydroperoxid	Carbonylverbindung
HOOC-CH=CH-COOH Maleinsäure	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OOH} \end{array} \quad (\text{HEHP})$ Hydroxyessigsäurehydrop.	HOOC-CH=O Glyoxylsäure
H ₂ C=CH-COOH Acrylsäure	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OOH} \end{array} \quad (\text{HMP})$ Hydroxymethylhydrop.	H ₂ C=O Formaldehyd
CH ₃ -CH=CH-COOH Crotonsäure	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OOH} \end{array} \quad (\text{HEP})$ 1-Hydroxyethylhydrop.	CH ₃ -CH=O Acetaldehyd
(CH ₃) ₂ C=CH-COOH 3,3 Dimethylacrylsäure	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OOH} \end{array} \quad (\text{HIP})$ 2-Hydroxyisopropylhydrop.	(CH ₃) ₂ C=O Aceton

Für die Verbindungen Hydroxymethylhydroperoxid HMP, 1-Hydroxyethylhydroperoxid HEP und 2-Hydroxyisopropylhydroperoxid HIP ist bekannt, daß sie in wäßriger Lösung in einem Gleichgewicht mit den jeweiligen Edukten vorliegen; die Bildungskonstanten sind für 0 ° C publiziert /35/ /44/. Alle drei Verbindungen vermögen mit überschüssiger Carbonylverbindung zu einem Addukt zu reagieren, das als "Bis"-peroxid bezeichnet wird. Auch für diese Reaktion ist die Gleichgewichtskonstante bekannt. Deren Definition ist wie folgt:



$$K = \frac{[\text{Addukt}]}{[\text{Carbonylverbindung}] [\text{Peroxid}]} \quad \text{mol/l} \quad (2.9)$$

Die Zahlenwerte der Konstanten K_1 und K_2 sind im Anhang in Tabelle 31 auf Seite 93 zusammengestellt.

Um geeignete Reaktionsbedingungen zu finden, wurde die Gleichgewichtslage für verschiedene Konzentrationsniveaus und Konzentrationsverhältnisse der Edukte berechnet. Wie Abbildung 13 für HMP (aus Formaldehyd und Wasserstoffperoxid) zeigt, liegt in einem Ansatz mit 0,5 mmol/l Wasserstoffperoxid, auch bei einem Überschuß an Carbonylverbindung, nur eine sehr geringe Konzentration an organischem Peroxid vor.

Bei 50 mmol/l liegt die Peroxidausbeute jedoch bereits beim Eduktverhältnis 1:1 bei rund 50 %.

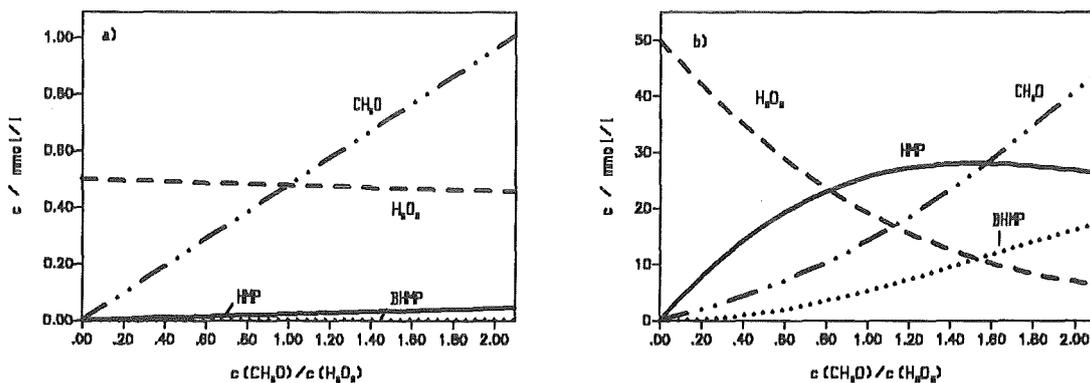


Abbildung 13. Gleichgewicht Formaldehyd / Wasserstoffperoxid: Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen bei einer Wasserstoffperoxidausgangskonzentration von a) 0,5 mmol/l und b) 50 mmol/l.

Eine Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung für die genannte Wasserstoffperoxidanfangskonzentration für HMP, HEP und HIP sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Gleichgewichtskonzentrationen bei Carbonylverbindungs- und Wasserstoffperoxidausgangskonzentrationen von je 50 mmol/l

Ausgangs-carbonylverb.	c(Carbonyl- verbindung) / mmol/l	c(H ₂ O ₂) / mmol/l	c(Hydroxy- hydroperoxid) / mmol/l	c(Bishydroxy- peroxid) / mmol/l
Formaldehyd	14,0	19,3	25,5	5,26
Acetaldehyd	19,3	23,7	22,0	4,33
Aceton	49,4	49,4	$5,62 \cdot 10^{-1}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$

Man erkennt, daß sich bei HMP und HEP Konzentrationen erreichen lassen sollten, die weitergehende Versuche erlauben. Im Fall des aus Aceton und Wasserstoffperoxid entstehenden HIP ist jedoch im Gleichgewicht die Konzentration des Hydroxyhydroperoxids (HIP) sowie seiner Bis-Verbindung so klein, daß weitergehende Untersuchungen kaum möglich sind. Es sei darauf hingewiesen, daß HIP dennoch bei der Ozonisierung in beträchtlicher Menge entstehen kann, die meßbare Konzentration hängt von der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ab.

Für die Versuche wurde jeweils ein Syntheseansatz mit in der Regel je 50 mmol/l Wasserstoffperoxid und Carbonylverbindung verwendet und mindestens 12 Stunden stehen gelassen, damit sich das Gleichgewicht einstellt. BHMP wurde nach Marklund /37/ durch Mischen von 35 prozentiger Formaldehydlösung und 30 prozentigem Wasserstoffperoxid entsprechend dem Molverhältnis 2:1 und Stehenlassen über P₂O₅ hergestellt. Die Verbindung kristallisiert in langen Nadeln aus. Für die Versuche wurde das feste Produkt gelöst und die Lösung mehrere Stunden (bis zur Gleichgewichtseinstellung) stehen gelassen.

2.4.2 Untersuchung der Reaktion von Glyoxylsäure mit Wasserstoffperoxid

Der Verlauf der Edukt- und Produktkonzentrationen einer Lösung von je 1 mmol/l Glyoxylsäure und Wasserstoffperoxid bei pH 7 ist Abbildung 14 auf Seite 42 dargestellt (die Meßwerte befinden sich in Tabelle 32 auf Seite 93 im Anhang).

Man beobachtet eine Abnahme der Eduktkonzentrationen und eine simultane Zunahme der Konzentration des Produktes Ameisensäure im Verlauf von etwas mehr als einer Stunde. Die Gesamtreaktion ist also bei diesem pH verhältnismäßig langsam. Die Summe von Glyoxylsäure und Ameisensäure ist zu jedem Zeitpunkt auf wenige Prozent genau gleich der Anfangskonzentration der Glyoxylsäure. Das organische Peroxid kann somit, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Konzentration vorliegen. Das bedeutet, daß es wesentlich schneller zerfällt als es gebildet wird.

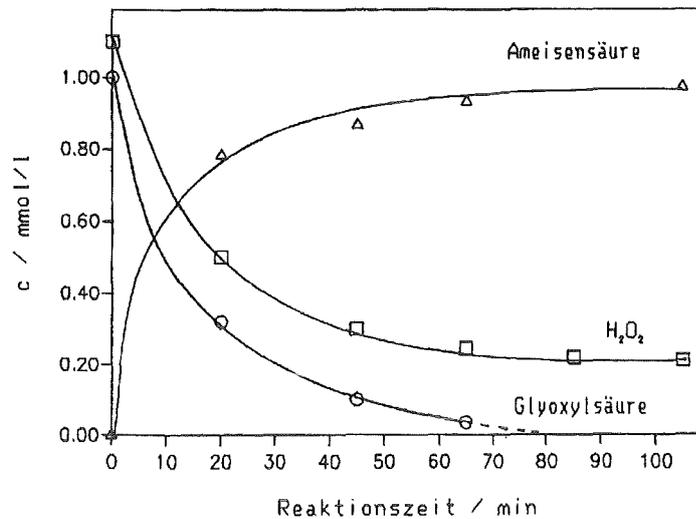


Abbildung 14. Reaktion von Glyoxylsäure mit Wasserstoffperoxid bei pH 7.

Bei pH 2 wurden auch nach drei Stunden noch 93 % der eingesetzten Stoffe und 7 % Ameisensäure gefunden. Die Bildungsreaktion ist also bei niederem pH noch viel langsamer. Aus der Massenbilanz folgt jedoch, daß auch dann die Zersetzung eines intermediär entstehenden Hydroxyhydroperoxids sehr schnell erfolgen muß.

Für die Interpretation der Ozonungsversuche bedeutet das, daß bei Bildung des Hydroxyessigsäurehydroperoxids vor allem Ameisensäure als dessen Zersetzungsprodukt beobachtet werden sollte. Wie in Kapitel 2.1 dargelegt wurde, war das bei Malein-, Acryl- und Crotonsäure der Fall, nicht jedoch bei 3,3-Dimethylacrylsäure. In den ersten drei Fällen ist also die Schlußfolgerung, daß intermediär das Hydroxyessigsäurehydroperoxid entsteht, zulässig.

2.4.3 Untersuchungen zur Identifizierung des bei der Ozonung von Acrylsäurelösungen entstehenden Hydroxymethylhydroperoxids HMP

- Ramanspektrum von synthetisch hergestelltem HMP

Bis(α -hydroxyalkyl)peroxide wurden von Pospelov et al. /41/ nach Isolation aus dem Etherextrakt ozonter α -Olefinlösungen IR-spektroskopisch nachgewiesen. In der vorliegenden Arbeit wurde, um in wäßriger Lösung bleiben zu können, die Raman- und die NMR-Spektroskopie eingesetzt.

Das bei der Ozonung von Acrylsäure entstehende HMP wurde, wie schon in 2.4.1 beschrieben aus festem BHMP durch Auflösen und Abwarten der Dissoziation hergestellt.

Das Ramanspektrum einer frisch bereiteten 0,75 molaren BHMP-Lösung zeigt ein Signal bei 767 cm^{-1} (Abbildung 15), welches der O-O-Schwingung des BHMP zugeordnet werden kann. Läßt man die Lösung drei Tage bei Raumtemperatur stehen, so entsteht ein weiteres schwaches Signal bei 819 cm^{-1} und die Intensität des Signals bei 767 cm^{-1} ist stark zurückgegangen. Dieses durch Hydrolyse von BHMP in HMP entstandene Signal bei 819 cm^{-1} kann der H-O-O-Schwingung des HMP zugeordnet werden. Wasserstoffperoxid selbst zeigt nur bei 877 cm^{-1} einen Peak, wie aus dem Spektrum einer 1 molaren wäßrigen Lösung hervorgeht.

Verfolgt man die Ramanspektren der BHMP-Lösung über mehrere Tage, so stellt man zum einen fest, daß das Peakhöhenverhältnis von BHMP zu HMP geringer wird. Das heißt BHMP zersetzt sich zu HMP und Formaldehyd. Zum anderen nimmt die Intensität der beiden Peaks im Laufe der Zeit ab, was auf einen Zerfall der beiden Peroxide hindeutet. Es kann sich nicht um eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Formaldehyd / Wasserstoffperoxid handeln, da selbst nach 5 Tagen kein dem Wasserstoffperoxid zuzuordnendes Signal zu finden ist.

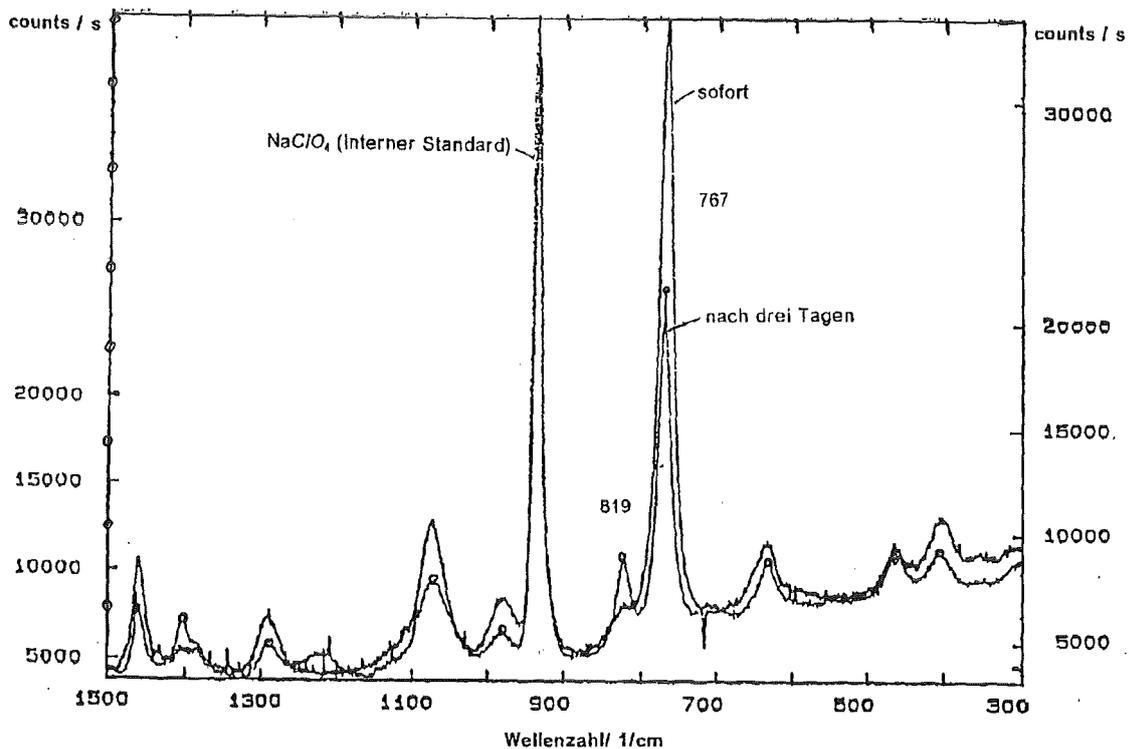


Abbildung 15. Ramanspektrum einer BHMP-Lösung sofort und nach 3 Tagen (⁰).

Bringt man die Lösung nach einer Standzeit von 12 Tagen mit Natronlauge auf pH 10, so ist im Ramanspektrum nur noch ein Peak bei 1353 cm^{-1} zu finden, der dem Natriumformiat zugeordnet werden kann. Das bedeutet, daß ein Zerfall der Peroxide nach Gleichung (2.10) bzw. (2.11) auf Seite 45 stattgefunden haben muß.

- Ramanspektrum einer ozonten Acrylsäurelösung

Zum Nachweis der Peroxide in einer ozonten Acrylsäurelösung mußte eine konzentrierte Lösung eingesetzt werden, da in dem Versuch mit HMP gezeigt wurde, daß für die Ramanspektroskopie hohe Konzentrationen erforderlich sind.

Dazu wurde ein Liter einer 0,44 molaren Acrylsäurelösung 3,5 Stunden ozont. Nach Abtrennung der Nebenprodukte und überschüssiger Acrylsäure über einen Anionenaustauscher wurde auf 10 ml aufkonzentriert. Die Untersuchung ergab ca. 1 mol/l Gesamtperoxidverbindung. Die einzelnen Schritte zur Aufbereitung sind in Kapitel 4.2.3.1 erläutert.

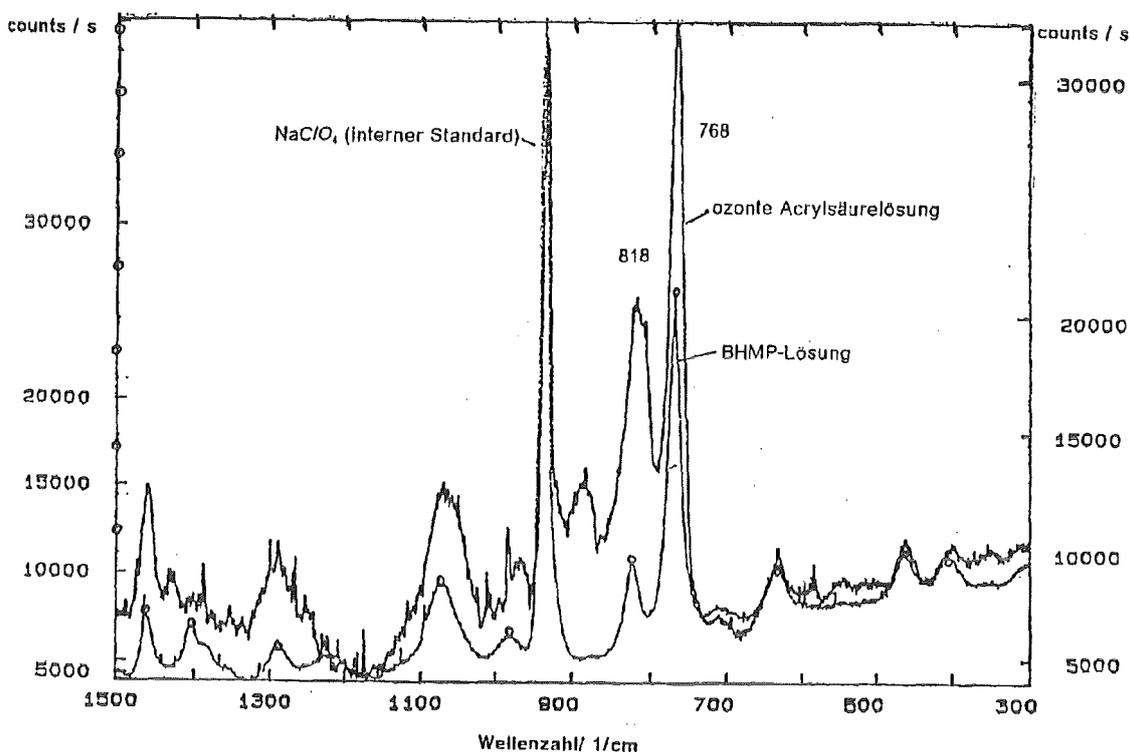


Abbildung 16. Ramanspektrum einer BHMP-Lösung (°) und einer ozonten Acrylsäurelösung.: Die BHMP-Lösung wurde nach 3 Tagen Standzeit, die ozonte Acrylsäurelösung sofort gemessen.

Wie Abbildung 16 zeigt, ist in diesem Konzentrat sowohl HMP als auch BHMP vorhanden, dagegen liegt kein Wasserstoffperoxid vor. Die Bildung des HMP bei der Ozonisierung von Acrylsäure ist damit nachgewiesen. Das festgestellte BHMP muß durch Reaktion von HMP mit in der Lösung vorhandenem Formaldehyd aus dem Reaktionspfad A entstanden sein.

Die erste Messung war etwa zehn Minuten nach Ende der Aufkonzentrierung vorgenommen worden. Im Verlauf der anschließenden Tage veränderte sich das Ramanspektrum. Die Veränderung ist in Tabelle 8 auf Seite 45 anhand der Peakintensität (relativ zum inneren Standard NaClO₄) dargestellt.

Die HMP-Konzentration nimmt stetig ab und ist nach ungefähr 140 Stunden nicht mehr meßbar. Dagegen nimmt die BHMP-Konzentration anfangs zu und erst nach ca. 20 Stunden wieder ab. Das Konzentrat des Ozonungsversuchs ist also nicht im Gleichgewicht.

Tabelle 8. Ramanspektroskopisch ermittelte Konzentrationsänderung von BHMP und HMP mit der Zeit

Zeit/ h	BHMP / Perchlorat	HMP / Perchlorat	BHMP/HMP
0,5	0,96	0,42	2,28
2	1,09	0,36	3,03
19	1,16	0,17	6,82
21	1,11	0,17	6,53
25	1,12	0,16	7,00
42	0,91	0,11	8,27
45	0,87	0,10	8,70
66	0,71	0,08	8,87
138	0,32	0,03	10,7
191	0,15	n.n.	-
236	0,09	n.n.	-

Daß letztendlich beide Peroxide aus der Lösung verschwinden ist eine Folge ihres Zerfalls unter Bildung von Ameisensäure. Dafür haben Rieche et al. /42/, sowie Satterfield et al. /43/ folgende Reaktionsgleichungen angegeben:



Das Produkt Ameisensäure kann nicht mehr HMP zurückbilden, so daß nach genügend langer Zeit die Lösung kein organisches Peroxid mehr enthält. Das Konzentrat der ozonten Acrylsäurelösung war offensichtlich am Beginn der spektroskopischen Untersuchung nicht im Gleichgewicht mit BHMP. Es enthielt zuviel HMP. Das ist nur möglich, wenn das HMP direkt bei der Ozonung gebildet wird, bei Entstehung aus Formaldehyd und Wasserstoffperoxid sollte seine Konzentration stets gleich oder kleiner als die Gleichgewichtskonzentration sein.

Daß diese Gleichgewichtsreaktion unter den gegebenen Umständen in dem Konzentrat ablaufen können, zeigte sich bei Zugabe von Wasserstoffperoxid zu der 12 Tage gestandenen Lösung: es trat wieder das Signal des HMP auf. (Wie schon zuvor erwähnt, enthält das Konzentrat Formaldehyd, das auf dem Reaktionsweg A entsteht.)

Die Bildung von Ameisensäure beim Zerfall des Hydroxymethylhydroperoxids hat zur Folge, daß ihr Auftreten in diesem Fall keinen positiven Beweiswert für den Reaktionspfad B hat.

- ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die Peroxide BHMP und HMP wurden von Gäb et. al. /20/ mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Sie fanden für die chemische Verschiebung von BHMP 92,60 ppm und von HMP 93,48 ppm.

Die Signale der direkt an die peroxidischen Sauerstoffatome gebundenen Kohlenstoffatome erfahren eine charakteristische Tieffeldverschiebung aufgrund der elektronenziehenden Umgebung der α -Kohlenstoffatome. Auch im Gemisch mit anderen organischen Stoffen sollten die Peroxide noch zuzuordnen sein.

Eine ozonte Acrylsäurelösung wurde in analoger Weise zur Probenvorbereitung für die Ramanspektroskopie aufbereitet. Allerdings wurde die Probe zum Schluß bis fast zur Trockene eingedampft und in D₂O wiederaufgenommen. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt Signale bei 92,60 ppm und 93,48 ppm, die den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Peroxide BHMP und HMP entsprechen /20/. Dadurch werden die aus der Ramanspektroskopie erhaltenen Ergebnisse untermauert.

- HPLC-Untersuchungen

In den bisher geschilderten Versuchen ist das Auftreten von HMP in einer ozonten Lösung von Acrylsäure mehrfach bewiesen worden. Leider enthielten die untersuchten Konzentrate stets auch BHMP, das als nachträglich gebildetes Additionsprodukt aus HMP und Formaldehyd interpretiert wurde.

Die große Lebensdauer des HMP, sowie die nur langsame Bildung von BHMP ermutigte zu dem Versuch mittels HPLC ozonte Lösungen von Acrylsäure relativ kurz nach der Probenahme zu untersuchen. Die angewandte Methode basiert auf einer Arbeit von Hellpointner und Gäb /28/. Die Versuchsdurchführung ist in Kapitel 4.2.3.3. beschrieben (PRP-X300-Säule, Laufmittel: Phosphatpuffer).

Das HPLC-Chromatogramm einer H₂O₂-Lösung zeigt einen Peak mit einer Retentionszeit von 1,07 min, das einer frisch bereiteten 10 mmolaren BHMP-Lösung einen Hauptpeak nach 1,72 min, welcher dem BHMP zuzuordnen ist. Beim Stehen der Lösung über mehrere Stunden entsteht ein zweiter Peak mit einer Retentionszeit von 1,26 min, der dem HMP zugeordnet wird. BHMP, HMP und H₂O₂ können also mittels HPLC getrennt werden.

In einer ozonten Lösung von Acrylsäure (29 mmol/l in Wasser, ca. 3 h Ozoneinleiten) traten direkt nach der Probenahme nur die Peaks von H₂O₂ und HMP auf. An Konzentra-

tionen errechneten sich aus der Peakfläche nach der in 4.2.3.3. beschriebenen Eichung 14 mmol/l HMP und 2 mmol/l H_2O_2 . Die HMP-Ausbeute ist also 50 %. Das stimmt recht gut mit dem Befund aus der Auswertung der Titansulfatreaktion überein, die 45 % organisches Peroxid ergab.

Gab man die ozonte Lösung, wie bei der Aufbereitung für die Ramanspektroskopie, über einen Anionenaustauscher und untersuchte die Probe nochmals per HPLC, so wurden noch 4 mmol/l HMP, 2 mmol/l Wasserstoffperoxid und 0,5 mmol/l BHMP gefunden. Durch die Aufbereitung, beziehungsweise in der dafür erforderlichen Zeit hatte sich also BHMP gebildet.

- Resümee

Sämtliche durchgeführten Untersuchungen haben die Ansicht bestätigt, daß bei der Ozonung von wäßrigen Acrylsäurelösungen Hydroxymethylhydroperoxid als Produkt entsteht - und zwar in beträchtlichem Ausmaß. Es gelang sogar, die Anwesenheit dieser Verbindungen mittels HPLC direkt in der ozonten Lösung nachzuweisen.

2.4.4 Untersuchungen zur Identifizierung des bei der Crotonsäureozonisierung entstehenden 1-Hydroxyethylhydroperoxids (HEP)

Das HEP zerfällt nach den Ergebnissen der Titansulfatversuche mit ozonten Crotonsäurelösungen etwa zwanzig mal so schnell wie das HMP. Daher boten die bei diesem angewandten Untersuchungsmethoden wenig Aussicht. Es wurde stattdessen versucht die Zersetzungsgeschwindigkeit von synthetischem HEP im Titansulfatreagenz zu messen und mit der des Produktes der Crotonsäureozonisierung zu vergleichen.

Eine 0,1 molare Acetaldehydlösung wurde mit einer Wasserstoffperoxidlösung gleicher Konzentration versetzt und einen Tag bei Raumtemperatur stehengelassen, mit dem Ziel, daß durch die Gleichgewichtseinstellung organisches Peroxid entsteht. Danach wurde die Lösung auf $+ 10^\circ \text{C}$ gekühlt, zur Stabilisierung auf pH 2 eingestellt, 1:100 verdünnt, mit Titansulfatreagenz versetzt und sofort danach der Extinktionsanstieg gemessen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 17, in die auch die Meßkurve der ozonten Crotonsäurelösung eingetragen ist. Schon vom visuellen Eindruck her verlaufen beide Kurven gleich. Die zuvor geschilderte Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ergab:

$$\text{HEP aus Acetaldehyd und H}_2\text{O}_2 \quad k_2 = (0,057 \pm 0,004) \text{ 1/s}$$

$$\text{HEP in ozonter Crotonsäure} \quad k_2 = (0,057 \pm 0,002) \text{ 1/s}$$

Durch die Übereinstimmung der Zerfallskonstanten kann die Identität des HEP in der ozonten Crotonsäurelösung belegt werden.

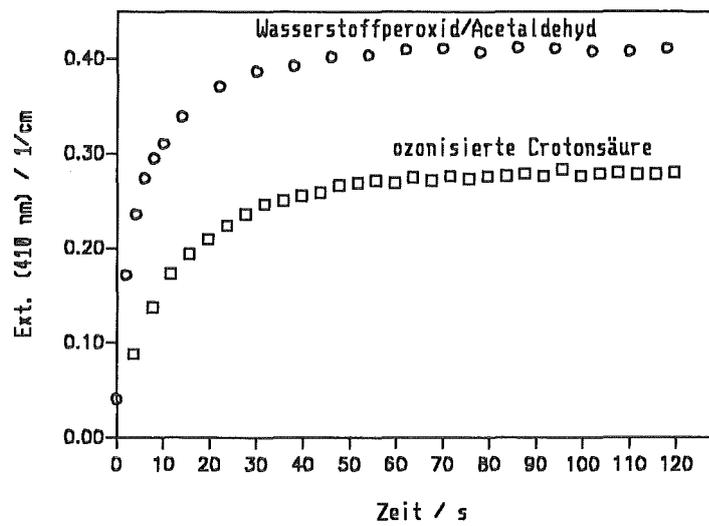


Abbildung 17. Extinktions-Zeit-Diagramm: Reaktion von Acetaldehyd / Wasserstoffperoxid und einer ozonten Crotonsäurelösung mit Titanylsulfatreagenz bei $+ 10^{\circ} \text{C}$

Leider läßt sich das Verfahren nicht auf das Hydroxyhydroperoxid der 3,3-Dimethylacrylsäure anwenden, weil dieses zu schnell zerfällt. Ein Nachweis dieses Peroxids konnte daher nicht geführt werden.

2.5 Untersuchung der Geschwindigkeit des Zerfalls der organischen Peroxide in Wasser

Die bisherigen Kinetikversuche bezogen sich auf den Zerfall der organischen Peroxide im Titanylsulfatreagenz. Für die Trinkwassertechnologie ist jedoch der Zerfall in "normalem" Wasser von Bedeutung. Dieser kann untersucht werden, indem man eine ozonte Lösung stehen läßt und zu verschiedenen Zeiten die noch vorhandene Peroxidkonzentration mißt.

- Untersuchungsmethode

Jeweils 1 mmolare Modellsäurelösungen werden nach Einstellen auf pH 2 bei + 10 ° C zehn Minuten lang ozont. Ein Teil der frisch ozonten Modellsäurelösung wird in der stopped-flow-Apparatur mit Titanylsulfatreagenz versetzt. Die Extinktionszunahme wird sofort nach Durchmischung von Reagenz und Probe zeitlich verfolgt, bis kein nennenswerter Extinktionsanstieg mehr zu verzeichnen ist. Die restliche ozonte Lösung wird bei + 10 ° C aufbewahrt. Nach bestimmten Zeitabständen wird jeweils eine Probe davon in der stopped-flow-Apparatur mit Titanylsulfatreagenz gemischt und ein Extinktions-Zeit-Diagramm aufgenommen.

Abbildung 18 zeigt am Beispiel einer bei pH 2 ozonten Crotonsäurelösung drei Meßkurven von zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben. Man erkennt deutlich, daß mit zunehmender Standzeit die Endextinktion schneller erreicht wird.

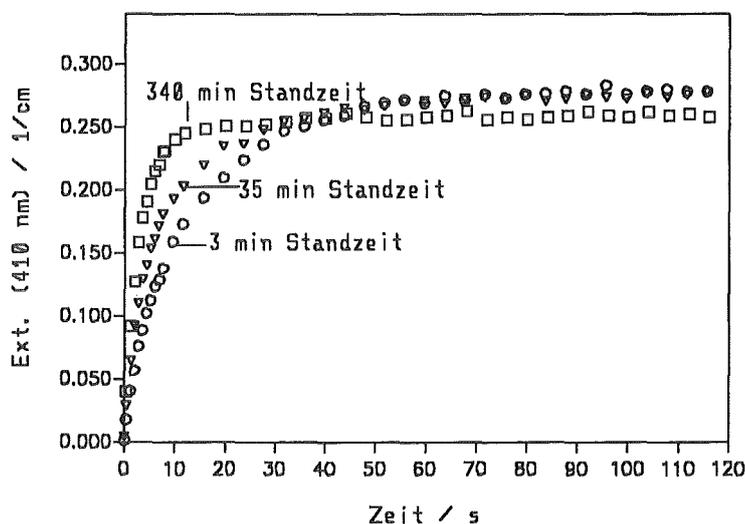


Abbildung 18. Titanylsulfatreaktion einer bei pH 2 ozonten Crotonsäurelösungen nach verschiedenen Standzeiten

Mittels der in Kapitel 2.2 beschriebenen Auswertmethode konnten aus den Extinktionsdaten die anfangs vorhandenen Stoffmengen an organischem Peroxid und an Wasserstoffperoxid berechnet werden.

Auf diese Weise wurden Datensätze von korrespondierenden Standzeiten und Stoffkonzentrationen erhalten. Ein Beispiel davon zeigt Abbildung 19.

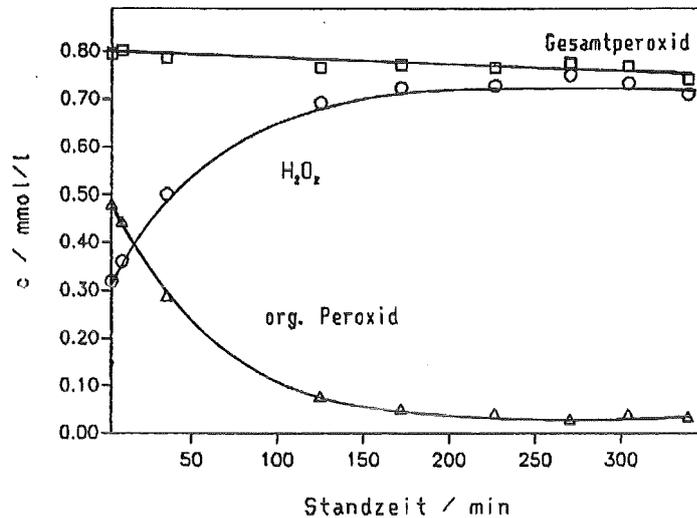


Abbildung 19. Peroxidzerfall nach Ozonisierung von Crotonsäure bei pH 2, + 10 ° C

Anfangs ist nur wenig H₂O₂ und viel organisches Peroxid vorhanden. Mit der Zeit bildet sich H₂O₂ und die Menge des organischen Peroxids nimmt ab. Die Summe beider wird sehr langsam kleiner (ca. 5 % in 3 Stunden). Das bedeutet, daß das vorliegende Peroxid ganz überwiegend in H₂O₂ und Acetaldehyd dissoziiert, aber nur in einem geringem Ausmaß auch eine Reaktion abläuft, die zum Verschwinden der Peroxid-Funktion führt. Der Anteil dieser Reaktion ist jedoch so klein, daß er für die vorliegende Betrachtung der Lebensdauer der organischen Peroxide keine Rolle spielt. Deren Dissoziation kann, wie eine graphische Auswertung zeigt, mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden.

Bei der Ozonung von Maleinsäurelösung entsteht nur Hydroxyessigsäurehydroperoxid (HEHP) und bei diesem trägt praktisch nur die Spaltung der O-O-Bindung unter Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure zum Gesamtumsatz bei: H₂O₂ entsteht nicht in nennenswertem Ausmaß. Da hier also nicht zwischen Hydroxyhydroperoxiden und Wasserstoffperoxid unterschieden werden muß, kann eine im Vergleich zu den anderen Modellsäuren vereinfachte Methode angewandt werden: es werden keine stopped-flow-Messungen durchgeführt und rechnerisch ausgewertet. Vielmehr wird die Extinktion bei 410 nm nach einer ausreichenden Standzeit der Reagenz-Probe-Mischung von einigen Minuten gemessen und daraus die Peroxidkonzentration errechnet.

- Ergebnisse

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bzw. Halbwertszeiten für pH 2 und 10 ° C sind in Tabelle 9 auf Seite 51 zusammengestellt. Die Halbwertszeiten reichen von ca. 5

Minuten für das bei der Ozonisierung von Maleinsäure entstehende HEHP bis zu vier Tagen für HMP (aus Acrylsäure). 2-Hydroxyisopropylhydroperoxid (aus 3,3-Dimethylacrylsäure) konnte in dieser Arbeit nicht erfaßt werden, für dieses wird in der Literatur eine Halbwertszeit von zwei Sekunden (bei 25 ° C) angegeben.

Die wenigen gefundenen Literaturangaben zur Zerfallsgeschwindigkeit der Verbindungen beziehen sich auf andere Reaktionsbedingungen als hier eingehalten. Die Halbwertszeiten liegen jedoch in der gleichen Größenordnung.

Tabelle 9. Geschwindigkeitskonstanten bei + 10 ° C, pH 2: Zersetzung der bei der Ozonisierung der Modellsäuren entstehenden Hydroxyhydroperoxide

Organisches Peroxid	k	t _{1/2}	t _{1/2} (Literatur)
Hydroxyessigsäurehydroperoxid	2 · 10 ⁻³ 1/s	5 min	-
Hydroxymethylhydroperoxid	2 · 10 ⁻⁶ 1/s	4 d	R.T., pH 2: 6-7 h /37/
1-Hydroxyethylhydroperoxid	3 · 10 ⁻⁴ 1/s	40 min	0 ° C, pH 7: 13 min /48/
2-Hydroxyisopropylhydroperoxid	-	-	25 ° C, pH 2: 2 s /44/

Insgesamt gesehen ergibt sich, daß die Lebensdauer der organischen Peroxide sehr unterschiedlich ist - obwohl strukturell ähnliche Verbindungen betrachtet werden. Es gibt bereits bei der sehr kleinen Auswahl von Ausgangsstoffen einen Fall mit einer Halbwertszeit von mehreren Tagen und einen mit einer Halbwertszeit von wenigen Sekunden.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, daß zwei verschiedene Reaktionen vorliegen: eine irreversible Spaltung der Peroxidbindung bei HEHP und eine zu einem Gleichgewichtszustand führende Dissoziation unter Erhalt der Peroxidbindung bei den anderen untersuchten organischen Peroxiden. Für die Unbedenklichkeit eines Trinkwassers ist der Zerfall in nicht peroxidische Verbindungen die günstigere Reaktion.

Für die Geschwindigkeit des Peroxidzerfalls spielt natürlich auch die Temperaturabhängigkeit eine Rolle. Die Trinkwasseraufbereitung findet in einem Temperaturbereich von nahezu 0 ° C bis 20 ° C statt. Um einen Anhalt für die zu erwartenden Temperatureffekte zu bekommen, wurde dieser für die Ozonung von Maleinsäurelösungen näher untersucht.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 auf Seite 52 zusammengestellt. Die Zersetzung verläuft, wie zu erwarten ist, umso schneller, je höher die Temperatur ist. Zwischen 0 ° C und 20 ° C macht der Effekt eine Zehnerpotenz der Halbwertszeit aus, er ist also von erheblicher Bedeutung.

Tabelle 10. Geschwindigkeitskonstanten k des Peroxidzerfalls nach Ozonisierung von Maleinsäure.: Es wurden 2 mmol/l Maleinsäure bei pH 2 bei verschiedenen Temperaturen ozonisiert.

Temperatur / ° C	k / 1/s	$t_{1/2}$ / min
0	$7,2 \cdot 10^{-4}$	16
2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	10
5	$1,6 \cdot 10^{-3}$	7
10	$2,4 \cdot 10^{-3}$	5
20	$6,4 \cdot 10^{-3}$	2

Im neutralen pH-Bereich, und damit unter den realen Bedingungen der Trinkwasseraufbereitung, konnte sofort nach der Ozonung fast nur Wasserstoffperoxid und, wegen ihrer schnellen Hydrolyse, nur sehr geringe Mengen Hydroxyhydroperoxide gefunden werden (Kapitel 2.3). Auch Wasserstoffperoxid selbst ist unter neutralen Bedingungen nicht so stabil wie bei pH 2.

Aufgrund der vorliegenden Untersuchungen ist also eine Gefährdung von Trinkwasser durch organische Peroxide nicht zu erwarten. Um nach Ozonung Hydroxyhydroperoxide in wäßriger Lösung überhaupt nachweisen und ihre Stabilität untersuchen zu können, mußte ein relativ saures Medium gewählt werden, das nur wenig mit den Bedingungen der Trinkwasseraufbereitung zu tun hat.

3. Untersuchung der Peroxidbildung bei der Ozonung von Lösungen natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe

Nach den Arbeiten mit den Modellsäuren soll nun mit Hilfe der dabei entwickelten Titanylsulfatmethode die Bildung von organischen Peroxiden bei der Ozonung wassertechnologisch relevanter organischer Stoffe bzw. Stoffgemische untersucht werden.

Es wird davon ausgegangen, daß die Bildung des gelb gefärbten Peroxotitanylsulfates durch Peroxide verursacht wird, wobei in den untersuchten Lösungen zwei Arten von Peroxiden vorliegen: Wasserstoffperoxid und organische Peroxide.

- Charakterisierung der untersuchten Konzentrate natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe

Es wurden folgende Konzentrate eingesetzt:

1. Die Lösung einer in fester Form vorliegenden Huminsäure aus dem Wasserwerk Hannover-Fuhrberg.
2. Der am Rotationsverdampfer um den Faktor zehn aufkonzentrierte Ablauf der biologischen Kläranlage Leopoldshafen.
3. Wasser aus dem Rhein in Höhe von Leopoldshafen, um den Faktor 100 aufkonzentriert und Wasser aus dem Neckar bei Heidelberg, um den Faktor zehn aufkonzentriert.

Die Konzentrate hatten einen DOC-Wert von 30 bis 450 mg/l C und wurden für die einzelnen Experimente auf geeignete Konzentrationen verdünnt.

Die Probenahme und die Verarbeitung ist in Kapitel 4.1.4 näher beschrieben.

Die Fuhrberg-Huminsäure wurde durch Sorption an einem makroporösen Adsorbens gewonnen. Sie stellt etwa 70 % des DOC des Wassers dar. Es handelt sich um eine Bodenuminsäure, die in das Grundwasser eingetragen wird. Sie ist damit für die organische Substanz von Trinkwasser aus Grundwasser repräsentativ. Über die chemische Natur gibt es vielerlei Ansichten; allgemein wird angenommen, daß in erheblichem Umfang aromatische Strukturelemente vorliegen. Diese sollten den bevorzugten Angriffspunkt für die Reaktion mit Ozon bilden.

Was die Zusammensetzung des Ablaufes der kommunalen Kläranlage mit biologischer Reinigungsstufe angeht, so muß man zwischen hoch- und niedermolekularen Bestandteilen differenzieren. Der niedermolekulare Anteil (kleiner 1000 Dalton) macht ungefähr 30 % des Gesamt-DOC-Gehaltes aus. Der hochmolekulare Anteil besteht zumindest zum Teil aus Huminstoffen. Nur rund 10 % des DOC-Gehaltes eines Kläranlagenablaufes sind als Einzelverbindungen aufgeklärt. Von den identifizierten Stoffen fallen 90 % in den niedermolekularen Bereich. Von Elsässer /15/ wurden 262 Einzelstoffe aller Substanzklassen aus eigenen Befunden und Literaturdaten zusammengestellt.

Eine ähnliche, unüberschaubare Vielfalt an organischen Verbindungen sind, allerdings in niedrigeren Konzentrationen, für die Flußwasserproben zu erwarten. Auch hier besteht der hochmolekulare Anteil sicherlich zu einem großen Teil aus Huminsäuren.

Unter den für Abwasser und Flußwasser bekannten Stoffen niederer molarer Masse sind viele Aromaten, für welche die Neigung zu einer Reaktion mit Ozon bekannt ist. Man konnte eine Reihe davon quantitativ bestimmen und ihren Abbau durch Ozon untersuchen /33/, /47/.

Ziel dieser Arbeit ist es jedoch die Peroxidbildung als summarisches Phänomen zu untersuchen. Dabei wurde die Veränderung der organischen Substanz nur durch summarische Meßgrößen charakterisiert. Bei der komplexen Zusammensetzung der Konzentrate ist eine chemische Charakterisierung im strengen Sinn eine unlösbare Aufgabe. Als allgemeine Information über die Auswirkung der Ozonung werden daher die beiden wasserchemischen Summenparameter DOC und UV-Extinktion bei 254 nm verwendet.

3.1 Veränderung des DOC und der UV-Absorption der Konzentrate bei der Ozonung

- Veränderung des DOC (gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff)

Bei der Messung des DOC-Gehaltes eines aufkonzentrierten Neckarwassers in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer konnte innerhalb der ersten zehn Minuten eine Abnahme des DOC-Gehaltes gemessen werden. Wie Tabelle 11 zeigt, sinkt der DOC von 27 mg/l C auf 23 mg/l C, das heißt um 15 %.

Tabelle 11. DOC-Werte bei der Ozonung eines Neckarwasserkonzentrats bei pH 8, 10 ° C

Ozonungsdauer / min	0	2	4	6	8	10
DOC / mg/l C	27	25	24	23	24	23

Die Untersuchung zeigt, daß bei Neckarwasserkonzentrat eine Abnahme des DOC-Wertes um etwa ein Zehntel erfolgte. Dies bedeutet, daß die organischen Wasserinhaltsstoffe in merklichem Ausmaß mineralisiert werden.

- Änderung des SAK-Wertes in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Da zahlreiche organische Stoffe Absorptionsbanden im Bereich des ultravioletten Lichtes haben, kann diese Eigenschaft zur orientierenden Messung gelöster, organischer Wasserverunreinigungen herangezogen werden. Bei Wellenlängen unter 250 nm zeigen jedoch auch Nitrationen eine Absorption. Man muß daher bei Wellenlängen über 250 nm messen, obwohl die Extinktion in diesem Bereich kleiner ist. Die Wellenlänge der Quecksilberlinie bei 254 nm ist, auch wegen der guten Reproduzierbarkeit, besonders geeignet. Daher wurde der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK-254) als Kenngröße in der Wasserchemie eingeführt /10/. Er dient vor allem dazu, Veränderungen der Rohwasserqualität und den gleichmäßigen Betrieb von Aufbereitungsprozessen zu verfolgen.

Wie Abbildung 20 zeigt, ist bei den Konzentrationen von Abwasser und Flußwasser die Extinktion im Bereich 190 bis 240 nm viermal so hoch wie bei der Huminsäurelösung. Daraus folgt, daß in diesen Konzentrationen außer Huminstoffen auch andere organische oder anorganische Stoffe enthalten sind, die eine UV-Absorption bewirken.

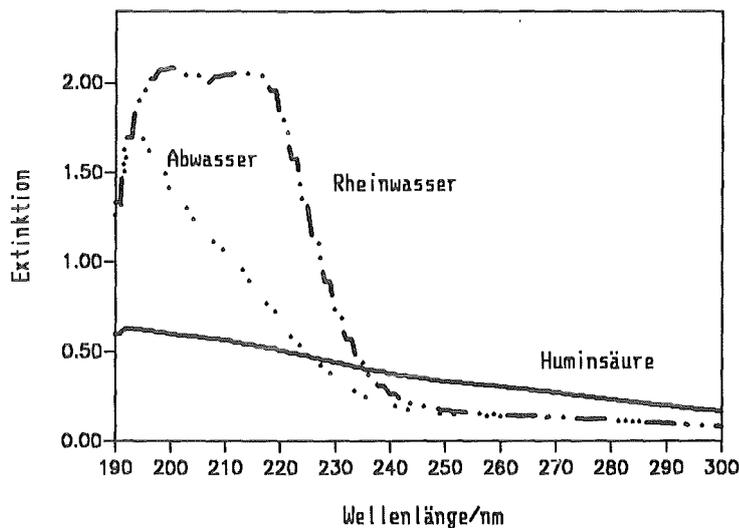


Abbildung 20. UV-Spektren der natürlichen Modellösungen mit vergleichbaren DOC-Werten (jeweils 100 mg/l C)

In der Wassertechnologie wird häufig auch die Größe UV / DOC [m^2/g] verwendet. Dazu wird die Extinktion bei 254 nm in [m^{-1}] durch den DOC-Wert in [$\text{g}/\text{m}^3 \text{ C}$] dividiert /30/. In Tabelle 12 auf Seite 56 werden die UV/DOC-Werte der hier untersuchten natürlichen Wasserinhaltsstoffe dem aus der Literatur entnommenen Wert für Ruhrwasser gegenübergestellt.

Tabelle 12. Vergleich der UV/DOC-Werte der hier untersuchten Konzentrate mit einem Literaturwert

Eingesetzte Lösung	SAK-254 / m ⁻¹	DOC / g/m ³ C	UV/DOC / m ² /g C
Huminsäurelösung	320	90	3,50
Konzentrat aus biol. geklärtem Abwasser	144	100	1,44
Rheinwasserkonzentrat	165	100	1,65
Ruhrwasser Werk Döhne /30/	6,81	3,90	1,75

Es zeigt sich, daß der UV/DOC-Wert für die Huminsäurelösung doppelt so hoch ist wie der für das Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser und das Rheinwasserkonzentrat, wogegen diese vergleichbar mit dem aus der Literatur entnommenen Ruhrwasserwert sind. In der Huminsäurelösung sind somit deutlich mehr bei 254 nm wirksame Chromophore vorhanden als im Abwasser und im Flußwasser (die hier am Beispiel ausgeführten Verhältnisse gelten allgemein). Diese höhere spezifische Extinktion wird vielfach als ein wichtiger Hinweis auf das Vorliegen aromatischer Strukturelemente angesehen, weil viele Aromaten im Bereich 240 bis 270 nm ein Absorptionsmaximum zeigen. Die an den Modellösungen gemessenen Veränderungen des SAK-254-Wertes bei der Ozonung ist in Abbildung 21 dargestellt.

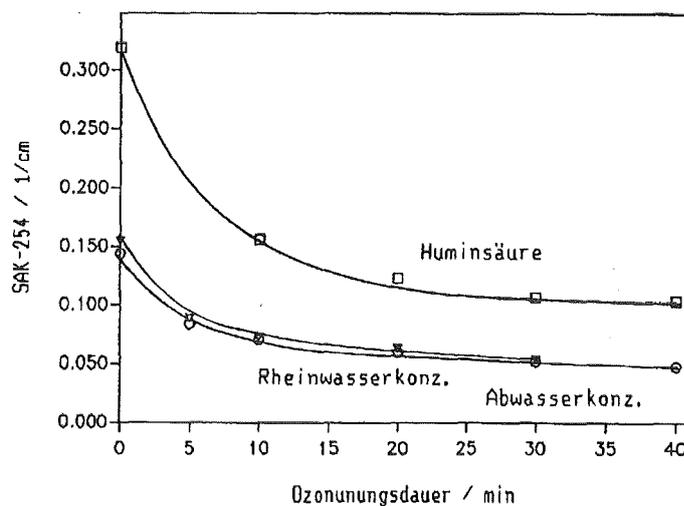


Abbildung 21. SAK-254-Abnahme während der Ozonung verschiedener Lösungen, jeweils bei pH 7: Der DOC-Wert der 3 Lösungen betrug jeweils ca. 100 mg/l C.

Aus den hier nicht dargestellten Spektren ergibt sich, daß sich deren Form nicht wesentlich ändert, sondern nur die Intensität. Die relative Abnahme der Extinktion ist bei allen drei untersuchten Lösungen etwa gleich (ein Drittel). Man kann daraus folgern, daß der Umsatzgrad bei allen drei Konzentrationen nicht sehr verschieden ist.

3.2 Untersuchung der ozonten Konzentrate mittels der Titanylsulfatreaktion

Die in den ozonten Konzentratlösungen anzutreffenden Verhältnisse wurden zunächst am Beispiel der Huminsäure studiert. Die späteren Untersuchungen zeigten, daß bei den anderen Konzentrationen qualitativ die gleichen Erscheinungen auftraten, jedoch nicht quantitativ.

Abbildung 22 zeigt die Extinktions-Zeit-Kurven einer bei pH 2 über 90 Minuten und einer bei pH 7 über zehn Minuten hinweg ozonten Lösung der Huminsäure mit Anfangs-DOC-Werten von jeweils 450 mg/l C. Mit der Messung der Peroxotitanylsulfatfärbung wurde 15 Sekunden nach Mischen von Probe- und Reagenzlösung begonnen, also zu einer Zeit, innerhalb welcher das Wasserstoffperoxid vollständig mit Titanylsulfatreagenz reagiert haben kann.

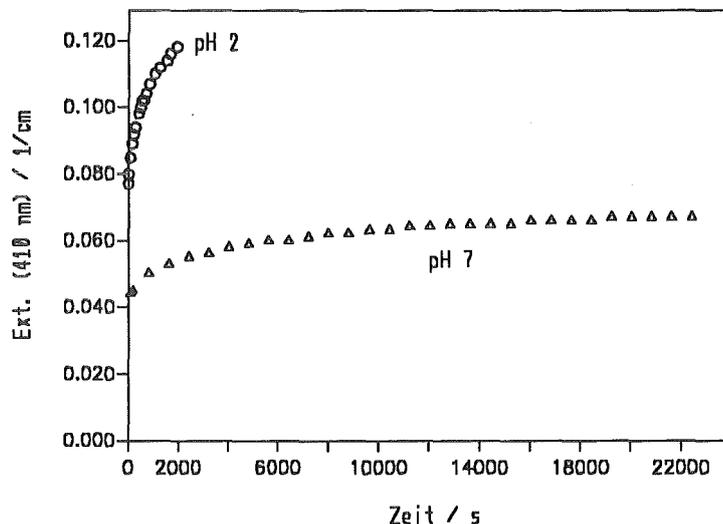


Abbildung 22. Extinktions-Zeit-Diagramm einer bei pH 2 (90 min) und einer bei pH 7 (10 min) ozonten Huminsäurelösung: Die Extinktionsänderung wurde nach Zugabe von Titanylsulfatreagenz bei 410 nm gemessen. Der DOC-Wert betrug jeweils 450 mg/l C.

Man erkennt, daß die Extinktion bei 410 nm in beiden Fällen bereits 15 Sekunden nach Zusammengeben der beiden Reaktanden einen erheblichen Wert erreicht hat. Außer-

dem ist zu sehen, daß der Anstieg der Gelbfärbung lange anhält. Auch nach sechs Stunden ist noch kein Endwert erkennbar. Dies bedeutet, daß in der ozonten Lösung sowohl eine sehr schnell mit Titanylsulfat reagierende als auch mindestens eine langsam reagierende Komponente vorliegt. Ob es sich bei der schnell reagierenden Komponente um Wasserstoffperoxid oder ein schnell reagierendes organisches Peroxid vorliegt, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Es lag nun nahe, das oder die Peroxide durch rechnerische Auswertung weiter aufzuschlüsseln. Dazu wurde eine Reihe von Modellen am Beispiel der bei pH 7 ozonten Huminsäurelösung geprüft.

1. Neben Wasserstoffperoxid liegt ein organisches Peroxid unbestimmter Natur in der Lösung vor.
2. Es liegen zwei verschiedene Peroxide unbestimmter Natur in der Lösung vor.
3. Neben Wasserstoffperoxid liegen zwei weitere verschiedene Peroxide unbestimmter Natur in der Lösung vor.
4. Es liegen drei verschiedene Peroxide unbestimmter Natur in der Lösung vor.

Bei den Modellen mit H_2O_2 wird in der Auswertung für die schnell reagierende Komponente die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffperoxid / Titanylsulfat-Reaktion fest vorgegeben.

- Definition eines "Peroxidäquivalentes" (PEQ)

Zur Erleichterung der Darstellung und Diskussion sollen zunächst zwei Begriffe eingeführt werden:

Peroxid-Äquivalent (PEQ): die nach langer Reaktionszeit mit Titanylsulfat nachweisbare Menge Peroxid ausgedrückt in mmol/l.

PEQ-Komponente (PEQ_i): ein durch Auswertung der Extinktionszunahme mittels eines Rechenmodells einer bestimmten Halbwertszeit zuordenbarer Anteil i des Peroxid-Äquivalentes.

$$(\text{PEQ} = \sum_i \text{PEQ}_i)$$

Die Ergebnisse der verschiedenen Modellrechnungen sind unter Verwendung dieser Begriffe in Tabelle 13 auf Seite 59 aufgeführt.

Man kann sie folgendermaßen zusammenfassen:

Der PEQ-Wert ist immer gleich 0,192, unabhängig von der Anzahl der eingesetzten Komponenten und davon, ob man eine H_2O_2 -Komponente in das Modell einsetzt oder nicht. In Hinsicht auf die vom Rechenprogramm gefundenen Geschwindigkeitskonstanten ist festzustellen, daß bei zwei Komponenten einer der Werte bei ca. 0,1 1/s liegt, also kleiner als der Wert des Wasserstoffperoxids ist, wenn Wasserstoffperoxid nicht als Komponente

vorgegeben wurde. Darin drückt sich aus, daß mindestens eine peroxidische Komponente vorliegt, die schnell mit Titanylsulfat reagiert. Da mit der Messung 15 Sekunden nach dem Mischen der Reagenzlösung mit der ozonten Lösung begonnen wurde und dann schon eine erhebliche Gelbfärbung vorlag, versucht das Programm hier die Halbwertszeit einer Komponente zu finden, von der zu Beginn der Messung fast nichts mehr vorlag. Dementsprechend waren die Standardabweichungen groß.

Bei drei Komponenten zeigt sich sowohl in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid als auch ohne, daß nur eine minimale Konzentration einer dritten Komponente mit einer Geschwindigkeitskonstante von $2 \cdot 10^{-4}$ 1/s errechnet wurde. Daher erhält man ähnliche Ergebnisse wie in den Modellen mit zwei Komponenten mit der Ausnahme, daß die Geschwindigkeitskonstante des PEQ_0 , k_{10} , wegen der hohen Standardabweichung nicht mehr als aussagekräftig angesehen werden kann.

Tabelle 13. Auswertung der Titanylsulfatreaktion der bei pH 7 ozonten Huminsäurelösung: PEQ: Peroxidäquivalent (siehe Text). "H₂O₂": Der Beitrag zum PEQ mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 0,36 1/s. PEQ_i: Der Beitrag zum PEQ mit einer aus dem Experiment ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{1i} .

	"H ₂ O ₂ " + PEQ ₁	PEQ ₀ + PEQ ₁	"H ₂ O ₂ " + PEQ ₁ + PEQ ₂	PEQ ₀ + PEQ ₁ + PEQ ₂
H ₂ O ₂ bzw. PEQ ₀ / mmol/l	$(13,6 \pm 0,002) \cdot 10^{-2}$	$(13,6 \pm 0,003) \cdot 10^{-2}$	$(13,6 \pm 0,003) \cdot 10^{-2}$	$(13,6 \pm 0,003) \cdot 10^{-2}$
k_{10} / 1/s	-	$0,08 \pm 0,01$	-	$17,5 \pm 189$
PEQ ₁ / mmol/l	$(5,60 \pm 0,002) \cdot 10^{-2}$	$(5,60 \pm 0,002) \cdot 10^{-2}$	$(4,8 \pm 10) \cdot 10^{-2}$	$(4,6 \pm 19) \cdot 10^{-2}$
k_{11} / 1/s	$(1,68 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,68 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,63 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,62 \pm 1,4) \cdot 10^{-4}$
PEQ ₂ / mmol/l	-	-	$0,008 \pm 1$	$0,01 \pm 0,2$
k_{12} / 1/s	-	-	$(2,02 \pm 7) \cdot 10^{-4}$	$(1,98 \pm 7) \cdot 10^{-4}$
PEQ/ mmol/l	0,192	0,192	0,192	0,192

Allgemein sind hier die Standardabweichungen bei Modellen mit mehreren organischen Peroxiden größer. Am besten wird der Kurvenverlauf in dem hier angeführten Beispiel

durch den ersten Modellansatz beschrieben, also durch das Vorliegen von Wasserstoffperoxid und einem organischen Peroxid.

Im folgenden sollen jedoch die allgemeinen Bezeichnungen PEQ_0 und PEQ_1 weitergeführt werden, da nicht im Einzelfall überprüft wurde, ob die durch den PEQ_0 -Wert ausgedrückte Peroxidmenge besser als Wasserstoffperoxid oder als ein schnell mit Titanylsulfat reagierendes organisches Peroxid angesehen werden sollte.

- Ausbeute der peroxidischen Produkte bei der Ozonung

Die Konzentrate wurden bis zur maximalen Extinktionsabnahme bei 254 nm ozont. 15 Sekunden nach Titanylsulfatreagenzzugabe wurde die Messung mit einer Meßperiode von jeweils 2000 Sekunden gestartet.

Die erhaltenen Kurven wurden mit dem in Kapitel 2.2 beschriebenen Verfahren ausgewertet. Die Resultate sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14. Konzentration an Wasserstoffperoxid und an organischem Peroxid nach Ozonung der Modelllösungen: Es wurden jeweils Modelllösungen mit den angegebenen DOC-Werten bei + 10 ° C ozont. Die angegebenen Werte sind das Ergebnis der rechnerischen Auswertung der Extinktions-Zeit-Kurven (Meßperiode: 15 bis 2000 Sekunden).

	Huminsäure- lösung	Huminsäure- lösung	Konzentrat eines biol. geklärten Abwassers	Rheinwasser- konzentrat
pH-Wert	2	7	8	8
DOC-Wert/ mg/l C	90	450	100	200
Ozonungsdauer/ min	10	10	5	5
PEQ_1 / mmol/l	0,10	0,05	0,006	0,008
PEQ_0 / mmol/l	0,18	0,14	0,02	0,034
PEQ / mmol/l	0,28	0,19	0,026	0,042

Bei der Huminsäurelösung konnten die größten Mengen an organischen Peroxiden, die langsam mit Titanylsulfat reagieren, nachgewiesen werden. Das Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser mit einem Ausgangs-DOC-Wert von 100 mg/l C und das

Rheinwasserkonzentrat mit einem DOC-Wert von 200 mg/l C zeigten nur sehr geringe Konzentrationen (ca. 0,01 mmol/l) dieser Peroxide.

Bei der Ozonung von Huminsäurelösungen bei pH 2 ist ein erheblicher Anteil an PEQ_0 zu verzeichnen (64 %). Auffällig ist, daß bei der Ozonung einer Huminsäurelösung selbst bei pH 7 noch 26 % des PEQ als PEQ_1 vorliegen. Dies ist viel, verglichen mit den ozonierten ungesättigten Carbonsäuren, bei denen der Anteil an langsam mit Titanylsulfat reagierendem organischem Peroxid selbst bei der Acrylsäure 7 % in neutralem Reaktionsmedium nicht übersteigt.

Die Peroxide, die sich bei der Ozonung von Huminsäurelösungen bilden, zeigen eine weit langsamere Reaktion mit Titanylsulfatreagenz als die Hydroxyhydroperoxide, die nach dem Criegee-Mechanismus aus der Ozonolyse der hier untersuchten ungesättigten Carbonsäuren entstehen.

Die organischen Peroxide, die sich bei der Ozonung der Huminsäurelösungen bilden, sind also bei pH 7 stabiler als die bisher untersuchten Hydroxyhydroperoxide. In Kapitel 3.4 sollen Untersuchungen zur Kinetik des Zerfalls dieser Peroxide angestellt werden.

Da nur im Fall der ozonten Huminsäurelösung mit einem hohen DOC-Ausgangsgehalt (450 mg/l C) bei pH 7 PEQ_1 -Werte in nennenswerten Mengen ($> 0,01$ mmol/l) berechnet werden konnten, soll in den folgenden Untersuchungen zunächst nur die Bildung des PEQ_0 betrachtet werden.

3.3 Verlauf des PEQ_0 -Wertes in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer für die eingesetzten Konzentrate

In Abbildung 23 auf Seite 62 ist der PEQ_0 -Wert bei der Ozonung von Neckarwasserkonzentrat, jeweils mit einem DOC-Gehalt von 30 mg/l C, in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen.

Man erhält jeweils maximale PEQ_0 -Werte nach zwei Minuten Ozonungsdauer. Bei pH 2 findet man im Maximum ungefähr die gleichen PEQ_0 -Werte wie bei pH 8. Das Peroxid reagiert dann aber bei pH 8 schnell weiter, während der PEQ_0 -Wert bei pH 2 im Verlauf der Ozonung nahezu konstant bleibt. Für pH-Werte zwischen 2 und 8 muß man entsprechend Kurvenverläufe erwarten, die zwischen denjenigen von pH 2 und pH 8 verlaufen. Es zeigt sich also, daß eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert zu finden ist.

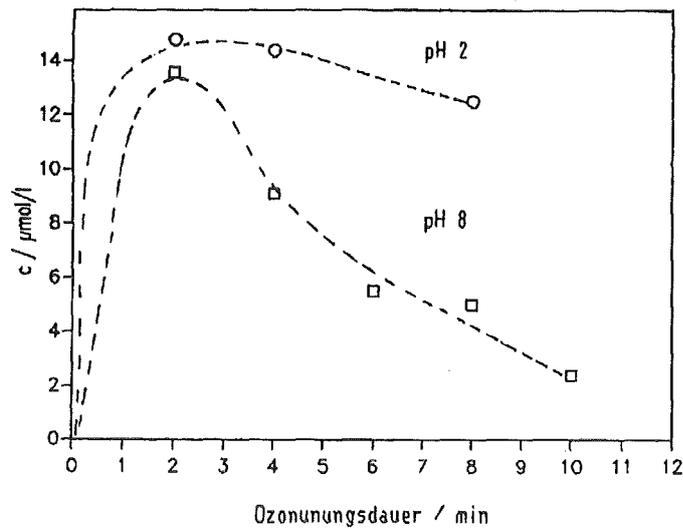


Abbildung 23. PEQ_0 -Wert bei der Ozonung von Neckarwasserkonzentrat bei pH 2 und pH 8: Der DOC-Wert des Konzentrats betrug 30 mg/l C.

Die in Abbildung 24 gezeigten Kurvenverläufe für ein Rheinwasserkonzentrat und ein Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser, jeweils bei pH 8, sehen analog zu dem des Neckarwasserkonzentrates aus. Man erhält jeweils maximale PEQ_0 -Werte nach drei beziehungsweise fünf Minuten Ozonungsdauer, die im Verlaufe von 10-30 Minuten auf null zurückgehen.

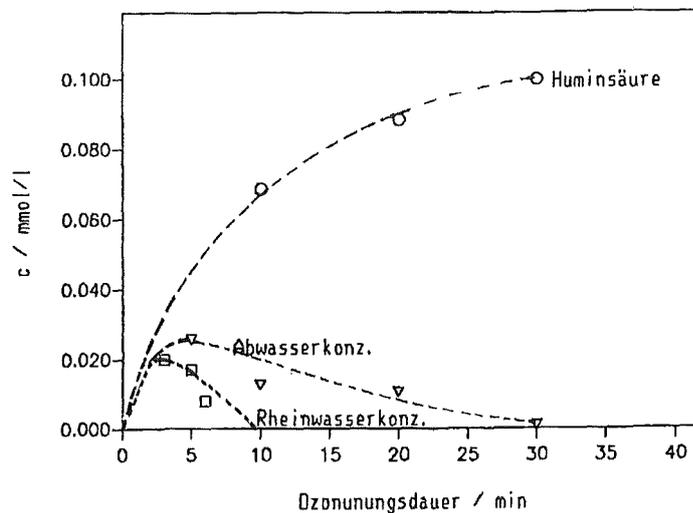


Abbildung 24. PEQ_0 -Werte bei der Ozonung von Huminsäurelösung (pH 7-5), Rheinwasserkonzentrat und Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser (pH 8): Der DOC-Wert betrug jeweils 100 mg/l C.

Bei der Ozonung der Huminsäurelösung ist, im Gegensatz zu der Ozonung von Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser und Flußwasserkonzentrat, eine Zunahme der Peroxidkonzentration mit der Ozonungsdauer über den gesamten Verlauf der Ozonung zu verzeichnen, wenn man eine Lösung mit pH 7 einsetzt und ohne pH-Korrektur ozont.

Um vergleichbare Ergebnisse für die Huminsäurelösung und die Konzentrate zu erhalten, wurden die Huminsäurelösungen in verschiedenen Reaktionsmedien untersucht.

Dafür wurde sowohl eine Huminsäurelösung in destilliertem Wasser bei pH 7 als auch in einer NaHCO_3 -haltigen Lösung mit 2,5 mmol/l (pH 8) eingesetzt, was etwa dem Carbonatgehalt von Rheinwasser entspricht [9]. Außerdem wurde eine Huminsäurelösung mit einem DOC-Wert von 450 mg/l C mit Rheinwasserkonzentrat (um den Faktor 4 aufkonzentriert) auf 30 mg/l C verdünnt und bei pH 8 ozont.

Die gemessenen PEQ_0 -Werte der drei Lösungen sind in Abbildung 25 zusammengefaßt.

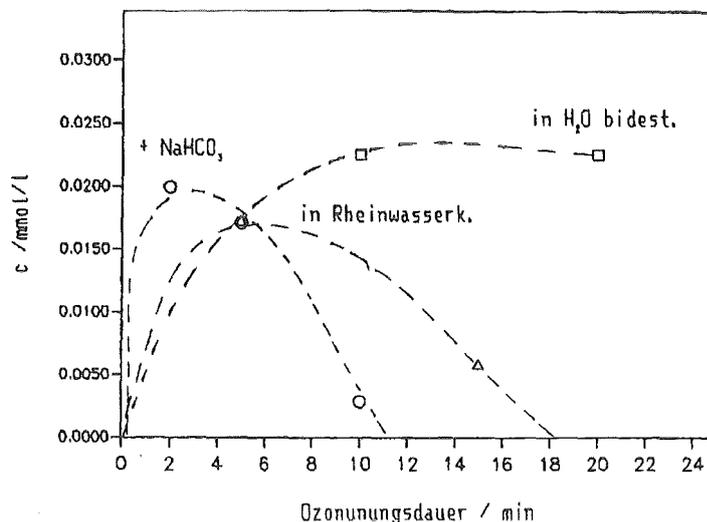


Abbildung 25. PEQ_0 -Werte bei der Ozonung von Huminsäurelösungen in unterschiedlichen Reaktionsmedien: Der DOC-Wert der Huminsäurelösung betrug 30 mg/l C.

Es zeigt sich, daß sowohl nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat als auch nach Auffüllen mit Rheinwasser nach einer Maximalkonzentration nach zwei bzw. fünf Minuten eine PEQ_0 -Abnahme innerhalb von weniger als 20 Minuten auf null stattfindet. Man erhält nun Kurvenverläufe, die denen von Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser und Rheinwasserkonzentrat gleichen (siehe Abbildung 24 auf Seite 62).

Aus dem Ergebnis ist zu schließen, daß bei der Ozonisierung von Huminsäuren in natürlichen Medien, also bei gleichem pH-Wert und gleicher Matrix, gleiche Effekte gefunden werden, wie sie bei den Konzentraten auftreten.

3.4 Untersuchung der Kinetik des Peroxidabbaus

- Huminsäurelösung

Bei der Ozonung von Huminsäurelösungen bilden sich organische Peroxide, die nur sehr langsam (mit einer Reaktionszeit von bis zu 6 Stunden) mit dem Titanylsulfat reagieren. Um den Zerfall dieser Peroxide zu untersuchen, wurde für die Huminsäurelösung bei pH 2 eine Ozonungsdauer von 10 Minuten und für die Huminsäurelösung bei pH 7 eine Ozonungsdauer von 40 Minuten gewählt.

Nach dieser Zeit wird die Ozonung abgebrochen, die Proben werden bei + 10 ° C im Dunkeln aufbewahrt und in bestimmten Zeitabständen auf die Anwesenheit von Peroxid untersucht.

Am Ende der Ozonung ergab die Untersuchung die in Tabelle 15 angegebenen Werte. Das schnell mit Titanylsulfat reagierende Peroxid hat einen Anteil am gesamten, meßbaren Peroxid von rund 70 %, wenn man die Messung direkt nach dem Ende der Ozonung durchführt. Der für die Trinkwasserqualität relevante Anteil PEQ_1 macht ca. 30 % aus.

Tabelle 15. Anteil an PEQ_0 und an PEQ_1 am PEQ -Wert: Huminsäurelösungen mit DOC-Werten von 450 mg/l C wurden bei pH 2 (10 min) und bei pH 7 (40 min) ozont

	$PEQ /$ mmol/l	$PEQ_0 /$ %	$PEQ_1 /$ %
pH 2	0,27 (= 100%)	64	36
pH 7	0,20 (= 100%)	71	29

Um die zeitliche Stabilität des PEQ_1 -Anteils zu erfassen, wurden die ozonten Lösungen nach verschiedenen Standzeiten mit Titanylsulfat versetzt und die jeweilige Extinktions-Zeit-Reihe nach dem Modell $PEQ_0 + PEQ_1$ ausgewertet. Dabei ergaben sich Halbwertszeiten, die nicht wesentlich von dem Ergebnis bei Standzeit null verschieden waren.

Die in Abbildung 26 zusammengestellten Auswertergebnisse zeigen, daß während des Stehens vor allem PEQ_1 abnimmt, wogegen PEQ_0 etwas ansteigt. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung für ein Gemisch von Wasserstoffperoxid (= PEQ_0) und organischem Peroxid (= PEQ_1). Aus den wenigen Meßpunkten für die Abnahme von PEQ_1 ist das Zeitgesetz für den Zerfall nicht belastbar abzuleiten. Überdies liegt wahrscheinlich ein Gemisch vor, für welches kein einfaches Zeitgesetz zutrifft. Man kann jedoch feststellen, daß PEQ_1 bei pH 2 innerhalb von ca. 250 Minuten auf null zurückgeht, bei pH 7 innerhalb von 100-120 Minuten. Dieser Zeitmaßstab ist so, daß bei einer Trinkwasser-ozonung in den meisten Fällen (aber eben nicht mit Sicherheit) kein Peroxid beim Verbraucher ankommen sollte.

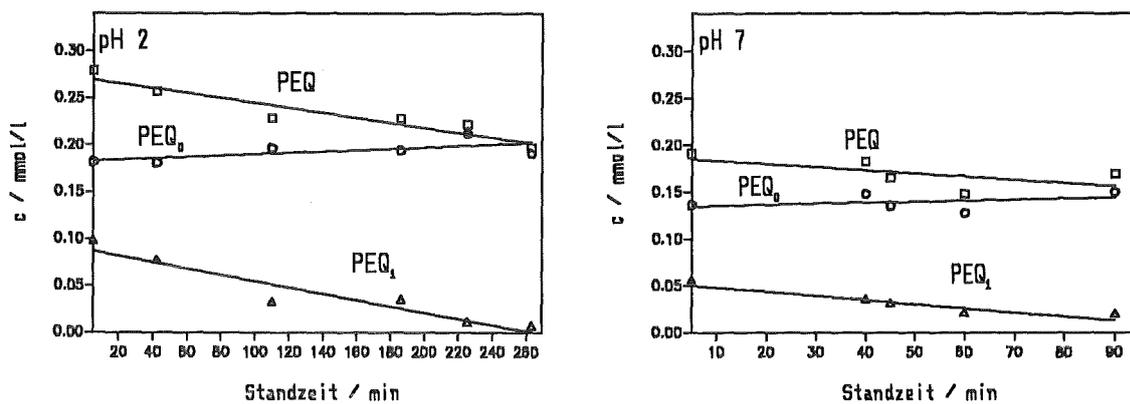


Abbildung 26. Peroxidzerfall nach Ozonung einer Huminsäurelösung bei pH 2 und pH 7, + 10 ° C: Der DOC-Wert der Huminsäurelösung betrug 450 mg/l C. Die Ozonungsdauer bei pH 2 betrug 10 Minuten, bei pH 7 40 Minuten.

- Rheinwasserkonzentrat

Ein Rheinwasserkonzentrat mit einem DOC-Gehalt von 200 mg/l C wurde 6 Minuten bei pH 8 ozont und der PEQ₀-Wert nach der Ozonung bei + 10 ° C verfolgt. Der PEQ₁-Wert ist kleiner als 0,01 und PEQ₀ ist mit maximal 0,03 mmol/l sehr klein. Wie schon zuvor festgestellt, ist beim Rheinwasserkonzentrat die Peroxidausbeute viel kleiner als bei der Huminsäurelösung. Aus den in Tabelle 47 auf Seite 100 zusammengestellten Meßwerten ist auf eine Abnahme von PEQ₀ mit einer Standzeit von ca. 200 Minuten zu schließen. Wegen der geringen Größe des PEQ₀ sind weitergehende Aussagen in diesem Fall nicht möglich.

3.5 Abschätzung des Peroxidgehalts natürlicher Wässer nach Ozonisierung mit im Wasserwerk üblichen Dosen

Wässer, die zur Trinkwassergewinnung eingesetzt werden, haben nur einen geringen DOC-Wert. Nach Ozonisierung von derartigen Wässern ist mit der hier angewandten Methode keine direkte Peroxidmessung möglich. Aus den in Kapitel 3.2 erarbeiteten Werten soll daher abgeschätzt werden, wieviel Peroxid bei der Ozonisierung natürlicher Wässer, unter Berücksichtigung der im Wasserwerk eingesetzten Ozondosen, entstehen kann.

Dazu soll zunächst überprüft werden, ob die in Wasserwerken üblicherweise eingesetzte Ozondosis mit dem hier gemessenen Ozonverbrauch vergleichbar ist.

- Ozonverbrauch

Die folgenden Begriffe sind in einer technischen Mitteilung des DVGW /12/ definiert:

Der **Ozon-Eintrag** ist die rechnerische Differenz zwischen zudosierter und ausgetragener Ozonmasse pro Volumeneinheit Wasser. Das **Restozon** ist das in der Abluft auftretende Ozon, das hinter dem Reaktionsgefäß erfaßt wird und das im Wasser gelöste Ozon. Unter **Ozonverbrauch** (Ozonzehrung) versteht man denjenigen Teil des Ozons, der in der Wasserphase absorbiert wird und dort reagiert hat, beziehungsweise zerfallen ist, mit oder ohne oxidative Wirkung. Der Ozonverbrauch wird aus der Differenz zwischen Ozon-Eintrag und Restozonmenge in der Lösung bestimmt. Da die Restozonmenge normalerweise im Vergleich zum Ozon-Eintrag vernachlässigbar gering ist, kann der Ozonverbrauch dem Ozon-Eintrag gleichgesetzt werden.

Bei der Ozonung des Neckarwasserkonzentrats betrug der Ozonverbrauch $22 \text{ mg/l} \cdot \text{min}$. Wie aus Abbildung 23 auf Seite 62 ersichtlich ist, ist nach 2 Minuten ein Maximum an PEQ_0 feststellbar. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden 44 mg/l Ozon verbraucht. Da der DOC-Gehalt des Neckarwasserkonzentrats bei 27 mg/l C liegt, entspricht das $1,6 \text{ mg/l C}$ Ozon für 1 mg/l C .

Für Wasserwerke wird ein Ozoneintrag von $0,5$ bis $1,5 \text{ g Ozon je g DOC}$ empfohlen [12]. Bei den hier untersuchten Modellösungen befindet man sich also bezüglich des spezifischen Ozoneintrags ungefähr im Rahmen der üblichen Wasserwerkspraxis.

- Peroxidkonzentration in Abhängigkeit vom DOC-Wert.

Betrachtet man die Peroxidbildung (PEQ_0 -Wert) während der Ozonung von zwei Rheinwasserkonzentraten, die sich lediglich in ihrem DOC-Gehalt unterscheiden, so findet man vergleichbare Kurvenverläufe, wie aus Abbildung 27 ersichtlich ist.

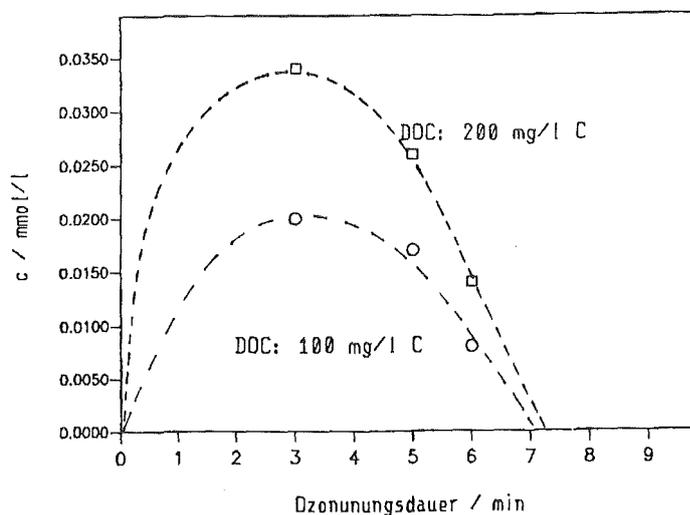


Abbildung 27. PEQ_0 -Wert bei der Ozonung von Rheinwasserkonzentraten mit unterschiedlichen DOC-Werten bei pH 7.

Das Peroxidkonzentrationsmaximum der verdünnten Lösung beträgt 60 % der doppelt so konzentrierten Modellösung. Bei der Ozonung von Rheinwasserkonzentrat mit DOC-

Werten von 100 und 200 mg/l C ist die Peroxidbildung somit ungefähr proportional dem DOC-Wert des Wassers.

- Extrapolation der Peroxidkonzentration auf Wässer mit niedrigen DOC-Werten.

Ozont man carbonathaltige Wässer, so erhält man nach einer Ozonungsdauer von wenigen Minuten ein Peroxidkonzentrationsmaximum. Dieses Maximum ist die höchste zu erwartende Belastung eines Trinkwassers. Sie soll im folgenden auf einen "Rohwasser-DOC" von 1 mg/l extrapoliert werden (Ausgangs- und Endwerte sind in Tabelle 16 zusammengestellt).

Tabelle 16. Extrapolation der PEQ₀-Werte auf DOC-Werte von 1 mg/l C: Ozonung einer Huminsäurelösung und von Konzentraten bei einem Ozonverbrauch von 1,7 mg / 1 mg/l C

Untersuchtes Wasser	DOC-Wert/ mg/l C	PEQ ₀ -Wert/ μmol/l	PEQ ₀ -Wert/ μmol/l extrapoliert auf 1 mg/l C
Huminsäure- lösung + 2,5 mmol/l NaHCO ₃	30	17	0,6
Neckarwasser- konzentrat	30	14	0,5
Rheinwasser- konzentrat	100	20	0,2
Rheinwasser- konzentrat	200	35	0,2

Der maximale PEQ₀-Wert beträgt bei einer Huminsäurelösung mit einem DOC-Wert von 30 mg/l C 17 μmol/l nach 5 Minuten (Abbildung 25 auf Seite 63). Bei linearer Extrapolation auf 1 mg/l C entspricht dies 0,6 μmol/l PEQ₀.

Ozont man ein Neckarwasserkonzentrat mit einem DOC-Wert von 30 mg/l C, so werden nach 2 Minuten Ozonungsdauer 14 μmol/l PEQ₀ gemessen (Abbildung 23 auf Seite 62). Das wären bei einer linearen Extrapolation 0,5 μmol/l bei 1 mg/l C.

Für ein Rheinwasserkonzentrat mit einem DOC-Wert von 100 mg/l C werden nach 3 Minuten Ozonungsdauer 20 μmol/l PEQ₀ und mit einem DOC-Wert von 200 mg/l C 35 μmol/l gefunden (Abbildung 27 auf Seite 66). Extrapoliert auf 1 mg/l C sind das 0,2 μmol/l.

Zur Bewertung sollen diese Resultate mit den Grenzwerten für Wasserstoffperoxid in der Trinkwasseraufbereitung verglichen werden.

Wasserstoffperoxid darf laut Trinkwasserverordnung /39/ mit einer Dosis von 17 mg/l zur Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe eingesetzt werden. Der Grenzwert nach der Aufbereitung wurde auf 0,1 mg/l (3 μ mol/l) festgelegt. Die durch Extrapolation ermittelten Peroxidkonzentrationen sind zehnmal niedriger als der Grenzwert.

Unter der Annahme, daß der PEQ_0 -Wert die Wasserstoffperoxidkonzentration angibt, führt also die Ozonung unter den beschriebenen Verhältnissen nicht zu einer unzulässig hohen Bildung von Wasserstoffperoxid.

Die Konzentration der langsam mit Titanylsulfat reagierenden organischen Peroxide (PEQ_1 -Wert), die durch Ozonung der hier untersuchten Oberflächenwässer gebildet werden, liegt erheblich unter dem PEQ_0 -Wert, wie aus den in Tabelle 14 auf Seite 60 angegebenen Werten abgeschätzt werden kann. Der PEQ_1 -Wert liegt bei einem Rheinwasserkonzentrat mit einem DOC-Wert von 200 mg/l C bei 8 μ mol/l. Extrapoliert auf 1 mg/l C ergibt dies 0,04 μ mol/l.

Für organische Peroxide gibt es keinen Grenzwert. Verglichen mit dem Grenzwert für Pestizide (0,1 μ g/l) wäre das Vorliegen von Peroxiden in Konzentrationen im μ g-Bereich bedenklich, wenn diese Mengen tatsächlich beim Verbraucher ankämen.

Die Betrachtung führt aber nicht zu dem Schluß, daß die von Wasserwerken abgegebenen Wässer mit merklichen Konzentrationen an organischen Peroxiden belastet sind, weil sich die organischen Peroxide, soweit sie gemessen wurden, in 1 bis 2 Stunden vollständig zersetzen. Das aber ist die Zeit, die ein durch Ozonung aufbereitetes Trinkwasser mindestens braucht, bis es beim Verbraucher angelangt. In vielen Fällen ist allein die Aufenthaltszeit im Reinwasserbecken so groß.

Außerdem ist die Ozonung in der Regel nicht die letzte Stufe der Aufbereitung. Vielfach ist eine Aktivkohlefiltration nachgeschaltet, in der die Peroxide wie auch Wasserstoffperoxid vermutlich zersetzt werden. Das dürfte auch für Wasserstoffperoxid selbst gelten.

Aufgrund der Mengen und der Stabilität der bei der Ozonung gefundenen Peroxide ist nach der vorliegenden Arbeit mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Gefährdung des Verbrauchers durch Peroxide im Trinkwasser zu erwarten.

4. Experimenteller Teil

4.1 Durchführung der Ozonungen

4.1.1 Verwendete Chemikalien

Es wurden Chemikalien der Reinheitsstufe p. a. der Firmen Aldrich, Fluka, Merck und Roth ohne weitere Reinigung eingesetzt und nur bidestilliertes Wasser verwendet.

Zur Ozonherstellung wurde Sauerstoff mit einem Reinheitsgrad $> 99,995\%$ benutzt.

4.1.2 Verwendete Geräte

Ozon wurde mit einem Ozongenerator der Firma Fischer (OZ IV) durch stille elektrische Entladung aus Sauerstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 24 l/h produziert und über Silikonschläuche in das Reaktionsgefäß geleitet. Die darin befindliche Probelösung wurde über eine Kühlflüssigkeit, die von einem Kryostat (MGW Lauda RK 200) gespeist wurde auf 10°C gekühlt.

Überschüssiges Ozon wurde zur Vernichtung über ein Katalysatorbett mit Ozonzersetzungskatalysator der Fa. Degussa (Typ COO/37) geleitet, das hinter das Ozonungsgefäß geschaltet wurde.

4.1.3 Ozonisierung von Maleinsäure, Acrylsäure, Crotonsäure und 3,3-Dimethylacrylsäure

- Ozonungsgefäß

Das Ozonungsgefäß besteht aus Glas und besitzt ein Fassungsvermögen von 1,5 l. Das Ozon / Sauerstoffgemisch wird durch einen Glasritzenboden in die darüberstehende Probelösung gedrückt. Das Reaktionsgefäß ist von einem Kühlmantel umgeben, der durch Schläuche mit dem Kryostaten verbunden ist und von Kühlmittel durchspült wird. Zwei seitliche Eingänge mit Schraubgewinde erlauben die Messung von Temperatur und pH-Wert in der Probelösung während der Ozonung über ein eingeführtes Thermometer und eine pH-Elektrode. Zur pH-Steuerung während der Ozonung kann über eine in den oberen Teil des Ozonungsgefäßes eingebaute Pipette, die über eine Schlauchpumpe mit einem Vorratsgefäß mit NaOH oder H_2SO_4 in Verbindung steht, Säure oder Lauge zugepfropft werden. Die Probenahme erfolgt über einen seitlichen Hahn.

- Ozonbestimmung mit Kaliumiodid nach /46/

Zur Bestimmung der Ozondosis werden 500 ml KI-Lösung in das Ozonungsgefäß gefüllt und 5 min lang ozont. Dann werden jeweils 100 ml mit 10 ml 1 n H_2SO_4 versetzt und nach

Zugabe von 0,5 ml Stärkelösung mit 0,1 n Natriumthiosulfat bis zum Umschlagspunkt nach farblos titriert.

Die Ozondosis berechnet sich zu 10 mg/min Ozon.

KI-Lösung zur Ozonbestimmung

20 g KI, 13,6 g KH_2PO_4 und 14,2 g Na_2HPO_4 in 1 Liter Wasser.

- Durchführung der Ozonisierung von Maleinsäure, Acrylsäure, Crotonsäure und 3,3-Dimethylacrylsäure

Jeweils 1 l einer 1 mmolaren Modellsäurelösung wird entweder mit konzentrierter Schwefelsäure auf pH 2 oder mit Natronlauge auf pH 7 eingestellt und anschließend auf + 10 ° C abgekühlt. Die sauren Probelösungen können ohne pH-Kontrolle ozont werden. Bei den Modellsäurelösungen im neutralen pH-Bereich muß der pH-Wert während der Ozonung beobachtet und gegebenenfalls Schwefelsäure oder Natronlauge zudosiert werden.

Nach jeweils fünf Minuten Ozonungsdauer werden 5 ml Probe entnommen. Nach 30 min Ozonungsdauer wird die Ozonung abgebrochen, so daß die Volumenverminderung durch die Probenahme im Verhältnis zum Gesamtvolumen gering gehalten wird.

4.1.4 Ozonung von Huminsäurelösung, Flußwasserkonzentrat und Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser

- Ozonungsgefäß

Das Glasgefäß mit einem Fassungsvermögen von 75 ml ist, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen größeren Reaktionsgefäß, mit einem Gaseinleitungsrohr versehen, an dessen Ende eine Glasfritte angebracht ist, durch die das Ozon / Sauerstoffgemisch in die Probelösung strömt. Das Reaktionsgefäß besitzt keinen Kühlmantel und wird direkt in das Kühlbad des Kryostaten getaucht. Auch dieses Ozonungsgefäß ist mit einem Eingang zur Temperaturkontrolle, zur pH-Messung und mit einer Zutropfpipette ausgerüstet. Zur Probenahme wird mit einer Spritze mit Kanüle durch ein Septum gestochen.

- Ozonbestimmung mit Kaliumiodid nach /46/

50 ml KI-Lösung werden in das Reaktionsgefäß gegeben und 5 min lang ozont. Nach Zugabe von 5 ml 1 n Schwefelsäure und 0,5 ml Stärkelösung wird mit 0,025 n Natriumthiosulfatlösung bis zum Umschlagspunkt nach farblos titriert.

Als Ozondosis wurden 2,6 mg/min Ozon errechnet.

KI-Lösung zur Ozonbestimmung

20 g KI, 13,6 g KH_2PO_4 und 14,2 g Na_2HPO_4 in 1 Liter Wasser.

- Probengewinnung

Herstellung der Huminsäurelösungen

1,0 g einer salzfreien Grundwasserhuminsäure (Wasserwerk Fuhrberg bei Hannover) werden in 1 l bidestilliertem Wasser aufgelöst. Der DOC-Wert der Huminsäurelösung betrug 450 mg/l C. Lösungen mit geringeren DOC-Gehalten werden aus dieser Stammlösung durch entsprechende Verdünnung erhalten.

Gewinnung des Konzentrates aus biologisch geklärtem Abwasser

Wasser aus dem Ablauf der kommunalen Kläranlage mit biologischer Reinigungsstufe Leopoldshafen wurde über eine Membran (Porengröße 0,45 μm) filtriert. Der DOC-Wert betrug 8 mg/l C. Nach Aufkonzentrieren um den Faktor 10 am Rotationsverdampfer (50 ° C / 70 Torr) betrug der DOC ungefähr 100 mg C / l.

Gewinnung des Rheinwasserkonzentrats

Im August und im Oktober 1991 wurden jeweils 20 l Rheinwasser in Leopoldshafen / Leimersheim an der Fähranlegestelle in Polyethylengefäßen geholt, im Külschrank aufbewahrt und innerhalb von 2 Wochen verarbeitet. Das Volumen des Rheinwassers wurde am Rotationsverdampfer bei 20 mbar und 40 ° C Badtemperatur um den Faktor 50 bzw. 100 eingeengt, wobei bei 100-fachem Aufkonzentrieren pro Liter Rheinwasser 0,1 mg Trockensubstanz ausfielen. Das so gewonnene Konzentrat wurde von der ausgefallenen Festsubstanz dekantiert und im Edelstahlmembranfiltrationsgerät der Fa. Sartorius über Cellulosenitratfilter (Fa. Sartorius, Porengröße 0,45 μm), die mit 0,5 l Wasser vorgespült waren, filtriert. Der DOC-Wert des Rheinwasserkonzentrats betrug 100 bzw. 200 mg/l C.

Gewinnung des Neckarwasserkonzentrats

Im März 1992 wurden 60 Liter Neckarwasser auf der Höhe von Heidelberg entnommen. Das Rohwasser wurde noch am selben Tag einer Grobfiltration durch einen Glasfaserfilter unterzogen. Der Vorlauf von ungefähr 5 Litern wurde verworfen. Anschließend wurde das Wasser durch eine Membran der Porenweite 0,45 μm filtriert.

Die so erhaltenen 53 Liter Wasser wurden am Rotationsverdampfer bei 20 mbar und einer Wasserbadtemperatur von 70 ° C auf den Faktor zehn eingeengt. Die Temperatur des Kolbeninhalts lag bei 23 ° C.

Die in geringen Mengen ausgefallenen Salze wurden durch Dekantieren abgetrennt. Das klare Konzentrat wies einen gelblichen Farbton auf.

Der pH-Wert verschob sich durch das Aufkonzentrieren nur unwesentlich von 8,1 auf 7,8.

- Durchführung der Ozonung von Huminsäurelösung, Flußwasserkonzentrat und Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser

Jeweils 50 ml Probelösung werden mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Natronlauge auf den gewünschten pH eingestellt und auf + 10 ° C abgekühlt. Wegen der starken Schaumbildung während der ersten drei Minuten der Ozonung wird die Ozoneinleitung in der Anfangszeit mehrmals unterbrochen, um ein Übersäumen zu verhindern. Die Probenahme erfolgt in den vom Einzelversuch abhängigen Zeitintervallen. Dabei wird jeweils nur so wenig Probe entnommen, wie für die Analytik unbedingt erforderlich ist, um die Volumenverminderung durch die Probenahme möglichst gering zu halten.

Zur Untersuchung der Neckarwasserkonzentration wurde für jeden Meßpunkt eine neue Ozonung angesetzt, da für die Messung in 5 cm-Küvetten erheblich mehr ozonte Probelösung erforderlich war.

- Bestimmung des Ozoneintrags

Zur Bestimmung des Ozoneintrags wird hinter das Reaktionsgefäß eine Waschflasche mit 50 ml KI-Lösung geschaltet, durch die das aus dem Reaktionsgefäß austretende Gasgemisch mit unverbrauchtem Ozon geleitet wird. Nach jeweils 5 min Ozonungsdauer wird die Waschflasche durch eine andere Waschflasche ersetzt, die eine frische KI-Lösung enthält.

In den mit Ozon behandelten KI-Lösungen wird der Ozongehalt iodometrisch bestimmt. Die Durchführung der iodometrischen Ozonbestimmung wurde bereits oben beschrieben. Der Ozoneintrag wird aus dem, für die Titration benötigten, Volumen an 0,025 normaler Natriumthiosulfatlösung durch Differenzbildung mit der Ozondosis berechnet.

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 Isotachophoretische Bestimmung der organischen Säuren

Die Bestimmung der organischen Säuren Acrylsäure, Ameisensäure, Glyoxylsäure, Maleinsäure und Oxalsäure erfolgte am Isotachophoretic Analyzer IP 3A der Firma Shimadzu. Als Leitelektrolyt sowie als Hilfelektrolyt wurde eine Lösung aus 0,05 mol/l β -Alanin, 0,01 mol/l HCl und 1 % Triton X100 und als Endelektrolyt eine 0,01 molare Capronsäurelösung eingesetzt. Das Injektionsvolumen betrug 10 μ l.

Dabei wurden folgende Stromstärken eingestellt:

Zwischen End- und Hilfelektrode:

- 1) $I = 200 \mu\text{A}$
- 2) $I = 150 \mu\text{A}$

Zwischen End- und Leitelektrode:

- 3) $I = 40 \mu\text{A}$ (4 min)
- 4) $I = 15 \mu\text{A}$

Die Isotachophorese ermöglicht sowohl eine qualitative Auswertung über die Sprunghöhe, als auch eine quantitative Auswertung über die Zonenlänge.

4.2.2 Headspace Gaschromatographie zur Bestimmung von Aceton und Acetaldehyd

Aceton und Acetaldehyd wurden an einem Carlo Erba Gaschromatographen, Vega Serie 2 mit automatischem Headspace-Probengeber HS 500 und Cryogenic Unit Modell 520 für

flüssigen Stickstoff quantifiziert¹. Dazu wurde eine 60 m lange DB-“fused silica“-Kapillarsäule, 0,25 µm Schichtdicke, 0,32 mm I.D. verwendet. Der Heliumvordruck betrug 1,7 bar, der Heliumdurchfluß 2 ml/min und die Injektortemperatur 275 ° C. Es wurde jeweils eine Probe mit und ohne Dotierung von 100 µl eines wäßrigen Standards gemessen. Vor der Analyse wurden die Proben 20 min bei 40 ° C im automatischen Probengeber thermostatisiert. Das verwendete Temperaturprogramm heizte nach einer Minute Kryofokussierung bei - 49 ° C 5 Minuten auf 8 ° C und dann mit 20 ° C/min bis 100 ° C hoch. Zum Ausheizen schwerflüchtiger Komponenten wurde eine isotherme Periode von 5 min bei 100 ° C eingehalten. Es erfolgte eine Tandem Detektion mittels FID und selektivem ECD.

4.2.3 Spektroskopische Methoden und HPLC zum direkten Nachweis von Hydroxyhydroperoxiden nach Ozonisierung von Acrylsäure

4.2.3.1 Ramanspektroskopie

- Probenvorbereitung

Herstellung der BHMP-Lösung

Bis(hydroxymethyl)peroxid (BHMP) wurde nach Marklund /37/ durch Zusammengeben einer 35 %igen Formaldehydlösung und einer 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung im Molverhältnis 2:1 und Aufbewahren der Reaktionsmischung über P₂O₅ hergestellt. Das Peroxid kristallisierte in Form farbloser, langer Nadeln aus. Es wurde eine 0,75 molare wäßrige Lösung hergestellt, der 0,2 mol/l Natriumperchlorat als interner Standard zugesetzt wurde.

Herstellung der ozonten Acrylsäurelösung

1 l einer 44 mmolaren Acrylsäurelösung wurde ohne pH-Kontrolle 3,5 Stunden ozonisiert und anschließend zur Abtrennung der Nebenprodukte Oxalsäure, Glyoxylsäure, Ameisensäure und restlicher Acrylsäure über einen Ionenaustauscher (Lewatit MP 500 der Fa. Bayer, zur Reinigung in Methanol/Wasser ausgekocht) filtriert. Dann wurde die Probelösung durch Abdestillieren von Wasser (26 ° C, 0,1 Torr) um den Faktor 100 auf 1 mol/l Gesamtperoxidgehalt aufkonzentriert. Als interner Standard wurden 0,2 mol/l Natriumperchlorat zugesetzt.

- Aufnahme der Ramanspektren

Die Spektren wurden mit einem automatisierten Ramanspektrometer Typ U-1000 der Fa. Instruments S. A. (Darmstadt) aufgenommen². Die Lichtquelle bestand aus einem 12

-
- 1 Für die Durchführung der gaschromatographischen Messungen möchte ich mich bei Herrn Simon (Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe) bedanken.
 - 2 Herrn Dr. Gantner und Herrn Steinert gilt mein besonderer Dank für ihre bereitwillige Unterstützung meiner Arbeit durch die Aufnahme der Ramanspektren (Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe).

W-Argon-Ionen-Laser Typ 171-07 der Fa. Spectra Physics mit Prismenvormonochromator (Anaspec; Transmission 75 %) zur Plasmalinienausblendung.

Die Proben wurden in Form wäßriger Lösungen in der 90 ° Anordnung mit einer Anregungslinie von 514,5 nm und einer Leistung von 1 W (Laser-output) gemessen.

4.2.3.2 NMR-Spektroskopie

Eine, wie bereits unter "Probenvorbereitung für die Ramanspektroskopie" beschrieben, ozonte Acrylsäurelösung wird bis fast zur Trockene eingedampft, und anschließend in Deuteriumoxid aufgenommen. Als interner Standard wird Methanol zugesetzt. Es wird ein ¹³C-NMR-Spektrum (Bruker AC 250, T = 280 K) aufgenommen ³.

4.2.3.3 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Messungen wurden an einem HP 1090 Liquid Chromatograph der Fa. Hewlett Packard mit einer PRP-X300 Säule der Fa. Hamilton durchgeführt. Als Laufmittel wurde Phosphatpuffer (pH 4,7) bei einem Fluß von 2,00 ml /min verwendet. Die Detektion erfolgte UV-spektroskopisch bei 220 nm. Die Probenahme wurde mit einem Autosampler vorgenommen, wobei je 20 µl eingespritzt wurden.

Die Eichung von Wasserstoffperoxid und BHMP wurde mit frisch zubereiteten Lösungen durchgeführt. Die Eichung von HMP erfolgte durch Differenzbildung: In einer BHMP-Lösung bildet sich im Verlauf von ein bis zwei Stunden HMP und daraus H₂O₂. Die unbekannte HMP-Konzentration kann aus der Differenz der BHMP-Konzentration zum Zeitpunkt null und der BHMP- und Wasserstoffperoxidkonzentration zum Zeitpunkt t errechnet werden.

4.2.4 Messung des gelösten, organisch gebundenen Kohlenstoffs (DOC)

Der gelöste organische Kohlenstoff im Konzentrationsbereich 10-100 mg/l C wurde mittels eines Total Organic Carbon Analyzers (Modell 915 B) der Fa. Beckmann nach katalytischer Verbrennung zu Kohlendioxid über einen eingebauten IR-Detektor quantitativ erfaßt. Das Einspritzvolumen der Probelösungen betrug 100 µl.

Die Eichung erfolgte mit Oxalsäurelösungen mit einem Kohlenstoffgehalt von 10, 25, 50, 75 und 100 mg/l C.

Zur Bestimmung des DOC-Wertes unterhalb 10 mg/l C wurde ein Gerät der Fa. Grätzel, Karlsruhe eingesetzt. Bei diesem Gerät wird die Probelösung über eine Kapillare angesaugt und, nach Verdünnen mit Schwefelsäure (pH 2,5) im Verhältnis 1:3, in einem UV-

³ Mein Dank gilt Herrn Müller (Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe) für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Dünnschichtreaktor zu Kohlendioxid oxidiert. Das photolytisch erzeugte Kohlendioxid wird im Stickstoff-Trägergasstrom einem IR-Detektor der Fa. Siemens (Ultramat 3) zugeführt und dort quantitativ bestimmt.

Die Eichlösungen bestanden aus Kaliumhydrogenphthalatlösungen mit Kohlenstoffgehalten von 2, 3, 5 und 8 mg/l C.

4.2.5 Photometrische Bestimmungsmethoden

4.2.5.1 Abbauraten von organischen Säuren über ihre UV-Spektren

Die Abnahme von Crotonsäure und von 3,3-Dimethylacrylsäure mit der Ozonungsdauer wurde anhand ihrer UV-Spektren über die Abnahme des Maximums bei 220 nm bestimmt, da diese Säuren nicht isotachophoretisch erfaßt werden konnten. Zur Aufnahme der UV-Spektren wurden die Lösungen 1 : 10 verdünnt. Die Messung erfolgte in 1 cm Quarzküvetten in einem Spektralphotometer HP8451 der FA. Hewlett-Packard.

4.2.5.2 Chromotropsäurereagenz zur Formaldehydbestimmung

Die quantitative Bestimmung von Formaldehyd erfolgte in Anlehnung an die von Grant /25/ beschriebene kolorimetrische Untersuchung von Ameisensäure durch Reduktion zu Formaldehyd.

0,3 ml Probelösung und 3 ml Reagenz werden in eine 1 cm-Polystyrolküvette gegeben und mit einer Siedekapillare gut durchmischt. Die Messung erfolgt 15 min nach Reagenzzugabe gegen eine Referenz aus 0,3 ml Wasser und 3 ml Reagenz bei 570 nm in einem UV-VIS-Spektralphotometer (UV-1201) der Fa. Shimadzu.

Reagenz

0,6 g Chromotropsäure werden in 20 ml Wasser und 180 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach dem Abkühlen unter Lichtausschluß aufbewahrt.

4.2.5.3 Titanisulfatreagenz zur Peroxidbestimmung

Aufnahme der Extinktions-Zeit-Diagramme

Die Aufnahme der Extinktions-Zeit-Diagramme erfolgte zum Teil in der stopped-flow-Apparatur. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 28 auf Seite 76 dargestellt.

Die Versuchsdurchführung ist im folgenden beschrieben:

In der einen Vorratsspritze wird die Probelösung, in der anderen Vorratsspritze eine verdünnte TiOSO_4 -Reagenzlösung vorgelegt. Die Temperatur der Lösungen wurde im Kryostat auf $+ 10^\circ \text{C}$ eingestellt. Küvettenhalter und Küvette sind ebenfalls auf $+ 10^\circ \text{C}$ thermostatisiert. Die Treibspritzen werden aus den Vorratsspritzen gefüllt und nach Umlegen des Dreiwegehahns werden mit Daumendruck je 0,2 ml Reagenz und Probe durch die thermostatisierten Zuführschläuche in die kombinierte Misch- und Beobach-

tungszelle gebracht. Die Konzentration in der Meßzelle war daher jeweils die Hälfte der Konzentration der eingesetzten Lösung. Die Meßküvette ist aus Quarzglas und mit einer Jet-Mischdüse ausgestattet, die eine schnelle Durchmischung von Reagenz- und Probelösung gewährleistet. Durch das aus der Küvette verdrängte Volumen wird die Stop-Spritze bis zum Anschlag herausgeschoben, wodurch der Fluß abrupt zum Stillstand gebracht wird.

Sofort nach Durchmischung von Probe und Reagenzlösung wird die Extinktion bei 410 nm zeitlich verfolgt.

Die Messungen wurden an einem HP8451 Spektralphotometer von Hewlett-Packard durchgeführt.

Im Falle von Wasserstoffperoxid- und ozonten 3,3-Dimethylacrylsäurelösungen wurde über einen Zeitraum von 20 s alle 0,2 s ein Extinktionswert mit einer Integrationszeit von 0,1 s aufgenommen. Im Falle der ozonten Crotonsäure und Maleinsäure wurde über einen Zeitraum von 120 s alle 2 s ein Extinktionswert mit einer Integrationszeit von 1 s aufgenommen.

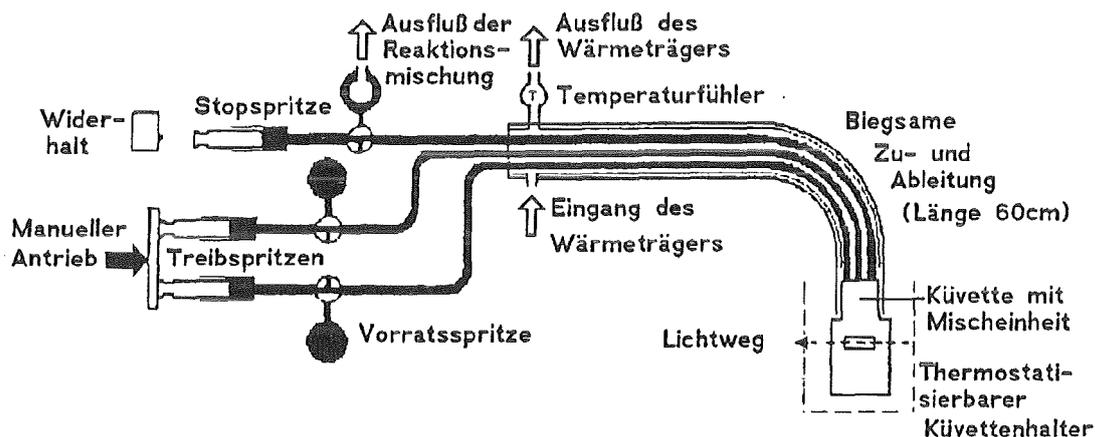


Abbildung 28. Skizze der stopped-flow-Apparatur SFA 11 der Firma Hi-Tech: entnommen aus /16/

Die Aufnahme von Extinktions-Zeit-Diagrammen, die über den Zeitraum von 120 Sekunden hinausgehen, erfolgte in 1 cm Quarzküvetten, da es in der stopped-flow-Apparatur über diesen langen Zeitraum zu Neuvermischungen von frischem Reagenz und Probelösung durch Undichtigkeiten der Stop-Spritze kommen kann.

Davon betroffen sind die ozonten Acrylsäurelösungen und die Konzentrate, die über den Zeitraum von 2000 s gemessen wurden und Huminsäurelösungen, die über den Zeitraum von 24 000 Sekunden gemessen wurden.

Dazu wurden 1,5 ml Probelösung und 1,5 ml des für die stopped-flow-Apparatur verdünnten Titanylsulfatreagenzes in der Küvette zusammengegeben und durch Umschütteln gemischt. 15 Sekunden nach Reagenzzugabe wurde mit der Messung begonnen,

wobei bei der Messung über 2000 Sekunden alle 7 s ein Extinktionswert mit einer Integrationszeit von 2 s und bei der Messung über 24800 Sekunden alle 80 Sekunden ein Wert mit einer Integrationszeit von 10 Sekunden aufgenommen wurde.

Ausnahmen sind das Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser, bei dem 3 ml Probelösung zu 0,3 ml Titanylsulfatstammreagens in der 1 cm-Quarzküvette gegeben wurden und das Neckarwasserkonzentrat. Hier wurde, wegen der niedrigen Konzentration in 5 cm-Quarzküvetten gemessen. Dazu wurden zu 1 ml Stammreagenz 10 ml Probelösung gegeben.

Reagenzien:

Das Titanylsulfatreagenz wurde ursprünglich nach Eisenberg, später dann nach einer einfacheren Methode aus festem Titanylsulfat dargestellt. Bei jedem Neuansatz des Reagenzes wurde der Gehalt an Titanylsulfat im Reagenz überprüft.

Darstellung von Titanylsulfatstammreagenz nach Eisenberg /14/:

1 g Titandioxid wird in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure digeriert und 15 h im Sandbad auf 150 ° C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit 4 Volumenteilen destilliertem Wasser verdünnt.

Darstellung von Titanylsulfatstammreagenz aus festem Titanylsulfat:

2,4 g (15 mmol) $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 500 ml 1:5 verdünnter Schwefelsäure unter Erhitzen gelöst.

Verdünnung des Titanylsulfatstammreagenzes für die stopped-flow-Messungen

Für die stopped-flow-Messungen wurden 20 ml Stammreagenz mit Wasser auf 110 ml verdünnt.

Bestimmung des Extinktionskoeffizienten:

Der Extinktionskoeffizient ϵ wurde nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz bestimmt.

$$\epsilon = E/c \cdot d \quad (4.1)$$

Die Schichtdicke d der Küvette betrug 1 cm. Die Extinktion E wurde nach Zugabe von 3 ml einer Wasserstoffperoxidlösung mit manganometrisch ermitteltem Gehalt /32/ zu 0,3 ml Titanylsulfatstammreagenz gemessen. Dazu wurden Wasserstoffperoxidlösungen der Konzentrationen $c = 0,38, 0,70, 0,94$ und $1,19$ mmol/l verwendet. Für ϵ ergab sich $701 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$.

Bestimmung des Gehalts an Titanylsulfat im Titanylsulfatreagenz.

0,5, 1 und 2 ml Titanylsulfatreagenz werden mit Wasser auf 10 ml verdünnt. Jeweils 0,3 ml dieses verdünnten Reagenzes werden mit 3 ml einer 3 mmolaren Wasserstoffperoxidlösung versetzt und die Extinktion gemessen. Aus der Extinktion berechnet sich die Konzentration an Titanylsulfat im Titanylsulfatstammreagenz unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung zu 27 mmol/l.

Die Titanylsulfatkonzentration in dem für die stopped-flow-Messungen verdünnten Reagenzansatz betrug entsprechend 4,9 mmol/l.

Anhang A. Lösung des Geschwindigkeitsgesetzes für eine Folgereaktion

Eine Folgereaktion aus zwei aufeinanderfolgenden nicht umkehrbaren Reaktionen erster Ordnung kann allgemein durch Gleichung (A.1) ausgedrückt werden.



Für die Zerfallsgeschwindigkeiten von A und B gelten folgende Gleichungen:

$$-\frac{da}{dt} = k_1 \cdot a \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 \cdot a - k_2 \cdot b \quad (\text{A.3})$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit von C gilt:

$$\frac{dc}{dt} = k_2 \cdot b \quad (\text{A.4})$$

wobei a, b und c die Konzentrationen an A, B und C zur Zeit t sind.

Gleichung (A.2) kann direkt integriert werden und man erhält:

$$a = a_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (\text{A.5})$$

mit a_0 = Ausgangskonzentration an A.

Setzt man (A.5) in (A.3) ein, so erhält man:

$$\frac{db}{dt} = k_1 \cdot (a_0 \cdot e^{-k_1 t}) - k_2 \cdot b \quad (\text{A.6})$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung erster Ordnung ist:

$$b = e^{-k_2 t} \left[\frac{k_1 a_0 e^{(k_2 - k_1)t}}{k_2 - k_1} + b_0 - \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} \right] \quad (\text{A.7})$$

wobei b_0 die Ausgangskonzentration an B ist.

Durch Einsetzen von (A.5) und (A.7) in die Massenbilanz

$$a_0 + b_0 = a + b + c \quad (\text{A.8})$$

erhält man für die Konzentration an C zum Zeitpunkt t:

$$c = a_0 + b_0 - a_0 \cdot e^{-k_1 t} - \left[e^{-k_2 t} \left(\frac{k_1 a_0 e^{(k_2 - k_1)t} - k_1 a_0}{k_2 - k_1} \right) + b_0 \right] \quad (\text{A.9})$$

oder umgeformt:

$$c = a_0 \left(1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) + b_0 (1 - e^{-k_2 t}) \quad (\text{A.10})$$

Anhang B. Tabellenanhang

zu Kapitel 2.1

Tabelle 17. Stabile Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Maleinsäure bei pH 2, + 10 ° C

Ozonungs- dauer/ min	c(Malein- säure)/ mmol/l	c(Glyoxyl- säure)/ mmol/l	c(Ameisen- säure)/ mmol/l	c(Oxal- säure)/ mmol/l
0	1,00	n.n.	n.n.	n.n.
5	0,46	0,56	0,49	n.n.
10	n.n.	1,00	1,00	n.n.
15	-	0,79	0,77	0,20
20	-	0,58	0,62	0,23
25	-	0,39	0,46	0,35
30	-	0,26	0,32	0,55

Tabelle 18. Stabile Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Acrylsäure bei pH 2, + 10 ° C

Ozonungs- dauer/ min	c(Acryl- säure)/ mmol/l	c(Glyoxyl- säure)/ mmol/l	c(Ameisen- säure)/ mmol/l	c(Oxal- säure)/ mmol/l	c(Form- aldehyd)/ mmol/l
0	1,00	n.n.	n.n.	n.n.	-
5	0,14	0,39	0,32	0,05	0,53
10	n.n.	0,43	0,22	0,05	0,63
15	-	0,43	0,23	0,06	0,60
20	-	0,40	0,20	0,06	0,60
25	-	0,36	0,25	0,08	0,56
30	-	0,34	0,27	0,08	0,55

Tabelle 19. Stabile Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Acrylsäure bei pH 7, + 10 ° C

Ozonungs- dauer/ min	c(Acryl- säure)/ mmol/l	c(Glyoxyl- säure)/ mmol/l	c(Ameisen- säure)/ mmol/l	c(Oxal- säure)/ mmol/l	c(Form- aldehyd)/ mmol/l
0	1,00	n.n.	n.n.	n.n.	-
5	0,35	0,23	0,18	n.n.	0,31
10	n.n.	0,40	0,19	n.n.	0,55
15	-	0,19	0,18	n.n.	0,43
20	-	0,13	0,18	0,13	0,35
25	-	0,10	0,21	0,22	0,20
30	-	0,15	0,19	0,34	0,12

Tabelle 20. Stabile Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Crotonsäure bei pH 2, + 10 ° C

Ozonungs- dauer/ min	c(Croton- säure)/ mmol/l	c(Glyoxyl- säure)/ mmol/l	c(Ameisen- säure)/ mmol/l	c(Oxal- säure)/ mmol/l	c(Acet- aldehyd)/ mmol/l
0	1,00	n.n.	n.n.	n.n.	-
1	-	0,32	0,06	n.n.	-
2	-	0,67	0,10	n.n.	-
3	-	0,79	0,12	n.n.	-
5	0,13	0,76	0,13	0,03	0,89
10	n.n.	0,83	0,13	0,07	0,89
20	-	0,93	0,11	0,10	0,66
30	-	0,72	0,10	0,11	0,65

Tabelle 21. Stabile Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von 3,3-Dimethylacrylsäure bei pH 2, + 10 ° C

Ozonungs- dauer/ min	c(3,3 Dimethyl- acrylsäure)/ mmol/l	c(Glyoxyl- säure)/ mmol/l	c(Oxal- säure)/ mmol/l	c(Aceton)/ mmol/l
0	1,00	n.n.	n.n.	-
5	0,58	0,89	0,02	0,75
10	n.n.	0,88	0,12	0,77
20	-	0,86	0,14	0,87
30	-	0,74	0,14	0,89

Tabelle 22. Stabile Oxidationsprodukte bei der Ozonisierung von Acrylsäure, 2 mmol/l, pH 2, + 10 ° C: Bestimmung der DOC-Massenbilanz.

Ozonungs- dauer/ min	c(Acryl- säure)/ mmol/l	c(Glyoxyl- säure)/ mmol/l	c(Ameisen- säure)/ mmol/l	c(Oxal- säure)/ mmol/l	c(Form- aldehyd)/ mmol/l
5	1,23	0,29	0,15	n.n.	0,48
10	0,54	0,66	0,27	n.n.	0,94
15	0,08	0,84	0,27	n.n.	1,29
20	0,04	0,95	0,31	n.n.	1,25
30	0,04	0,95	0,35	n.n.	1,23
40	0,04	0,87	0,39	n.n.	1,13
50	n.n.	0,80	0,39	n.n.	1,15
75	n.n.	0,76	0,39	0,03	1,05
125	n.n.	0,69	0,39	0,20	0,88
150	n.n.	0,66	0,39	0,26	0,76
180	n.n.	0,62	0,39	0,26	0,59

zu Kapitel 2.2

**Tabelle 23. Extinktions-Zeitwerte der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titansulfatrea-
genz:** Die Messung erfolgte in der stopped-flow-Apparatur bei + 10 ° C. Für
jede Wasserstoffperoxidkonzentration (bezogen auf die eingesetzte Lösung)
wurde eine Doppelbestimmung (Extinktion 1 und Extinktion 2) durchgeführt.

	$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,4 \text{ mmol/l}$		$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7 \text{ mmol/l}$		$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,0 \text{ mmol/l}$
Zeit / s	Extinktion 1	Extinktion 2	Extinktion 1	Extinktion 2	Extinktion 1
0,2	0,018	0,016	0,021	0,020	0,028
0,4	0,025	0,028	0,035	0,032	0,048
0,6	0,034	0,034	0,051	0,045	0,069
0,8	0,044	0,039	0,064	0,061	0,087
1	0,050	0,053	0,075	0,072	0,104
1,2	0,057	0,055	0,088	0,083	0,118
1,4	0,062	0,062	0,097	0,094	0,131
1,8	0,073	0,072	0,116	0,112	0,155
2,2	0,087	0,081	0,133	0,127	0,177
2,6	0,094	0,090	0,146	0,142	0,200
3	0,101	0,101	0,161	0,159	0,209
3,4	0,106	0,106	0,167	0,169	0,231
3,8	0,115	0,113	0,183	0,173	0,239
4,2	0,120	0,116	0,187	0,186	0,251
4,6	0,124	0,122	0,193	0,191	0,263
5	0,131	0,129	0,201	0,197	0,267
5,4	0,135	0,132	0,204	0,206	0,274

Fortsetzung von Tabelle 23 auf Seite 84:

Zeit / s	$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,4 \text{ mmol/l}$		$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,7 \text{ mmol/l}$		$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,0 \text{ mmol/l}$
	Extinktion 1	Extinktion 2	Extinktion 1	Extinktion 2	Extinktion 1
5,8	0,135	0,133	0,210	0,209	0,282
6,2	0,136	0,141	0,210	0,213	0,287
6,6	0,138	0,140	0,218	0,217	0,291
7	0,141	0,140	0,218	0,222	0,295
7,4	0,149	0,141	0,226	0,229	0,303
8,2	0,149	0,149	0,228	0,226	0,307
9	0,150	0,132	0,233	0,231	0,313
10	0,155	0,148	0,235	0,236	0,311
11	0,154	0,149	0,236	0,233	0,314
12	0,152	0,148	0,236	0,239	0,319
13	0,155	0,150	0,245	0,239	0,317
14	0,154	0,152	0,240	0,240	0,317
15	0,154	0,154	0,241	0,249	0,317
16	0,154	0,154	0,240	0,247	0,321
17	0,155	0,150	0,243	0,242	0,321
18	0,154	0,154	0,248	0,244	0,311
19	0,154	0,156	0,240	0,242	0,323
20	0,150	0,154	0,243	0,239	0,327

Fortsetzung von Tabelle 23 auf Seite 84:

	$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,0$ mmol/l	$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,1$ mmol/l		$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,4$ mmol/l	
Zeit / s	Extinktion 2	Extinktion 1	Extinktion 2	Extinktion 1	Extinktion 2
0,2	0,024	0,023	0,027	0,038	0,030
0,4	0,042	0,047	0,054	0,067	0,059
0,6	0,066	0,070	0,078	0,092	0,089
0,8	0,082	0,091	0,102	0,115	0,109
1	0,094	0,107	0,120	0,143	0,133
1,2	0,111	0,128	0,141	0,166	0,152
1,4	0,127	0,144	0,160	0,187	0,176
1,8	0,146	0,170	0,190	0,224	0,210
2	0,157	0,178	0,209	0,240	0,224
2,2	0,174	0,192	0,222	0,254	0,234
2,6	0,189	0,216	0,248	0,284	0,263
3	0,204	0,237	0,271	0,307	0,281
3,4	0,221	0,243	0,287	0,334	0,307
3,8	0,231	0,263	0,305	0,346	0,323
4,2	0,252	0,273	0,322	0,357	0,341
4,6	0,254	0,283	0,323	0,376	0,349
5	0,264	0,293	0,346	0,386	0,363
5,4	0,267	0,302	0,346	0,404	0,376
5,8	0,281	0,310	0,355	0,411	0,389

Fortsetzung von Tabelle 23 auf Seite 84:

	$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,0$ mmol/l	$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,1$ mmol/l		$c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,4$ mmol/l	
Zeit / s	Extinktion 2	Extinktion 1	Extinktion 2	Extinktion 1	Extinktion 2
6,2	0,281	0,322	0,355	0,417	0,389
6,6	0,291	0,326	0,373	0,423	0,408
7	0,291	0,324	0,373	0,427	0,408
7,4	0,295	0,330	0,383	0,439	0,411
8	0,300	0,330	0,385	0,445	0,423
9	0,305	0,339	0,390	0,450	0,431
10	0,318	0,342	0,397	0,462	0,440
11	0,318	0,353	0,410	0,471	0,443
12	0,326	0,356	0,407	0,469	0,452
13	0,318	0,351	0,412	0,478	0,459
14	0,324	0,361	0,415	0,471	0,462
15	0,322	0,356	0,407	0,481	0,456
16	0,328	0,359	0,418	0,478	0,459
17	0,324	0,356	0,415	0,487	0,456
18	0,326	0,359	0,420	0,497	0,462
19	0,324	0,361	0,423	0,484	0,465
20	0,326	0,359	0,415	0,471	0,459

Tabelle 24. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Titanylsulfat bei + 10 ° C

$c_{\text{TiO}(\text{SO}_4)}/c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	k_2 (1.Ordnung)/ 1/s	k_2 (2.Ordnung)/ 1/s
3,60	0,345	0,370
3,75	0,326	0,348
4,81	0,353	0,375
4,16	0,346	0,370
5,37	0,373	0,394
5,21	0,341	0,358
7,16	0,364	0,380
7,05	0,342	0,355
11,02	0,360	0,370
11,41	0,374	0,382

Tabelle 25. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion einer bei pH 2 ozonten Maleinsäurelösung mit Titanylsulfatreagenz: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C mit der stopped-flow-Apparatur.

Zeit / s	Extinktion	Zeit / s	Extinktion	Zeit / s	Extinktion
2	0,012	26	0,058	70	0,088
4	0,018	30	0,062	80	0,086
6	0,022	34	0,064	90	0,092
8	0,034	38	0,074	100	0,090
10	0,036	42	0,074	110	0,090
14	0,040	46	0,076	120	0,092
18	0,046	50	0,078		
22	0,056	60	0,084		

Tabelle 26. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion einer bei pH 2 ozonten Crotonsäurelösung mit Titanylsulfatreagenz: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C mit der stopped-flow-Apparatur.

Zeit / s	Extinktion	Zeit / s	Extinktion	Zeit / s	Extinktion
0,4	0,018	6,8	0,129	63,6	0,275
0,8	0,029	7,6	0,138	67,6	0,272
1,2	0,041	9,6	0,159	71,6	0,276
1,6	0,050	11,6	0,173	75,6	0,273
2	0,057	15,6	0,194	79,6	0,276
2,4	0,068	19,6	0,210	83,6	0,277
2,8	0,076	23,6	0,224	87,6	0,279
3,2	0,082	27,6	0,236	91,6	0,276
3,6	0,089	31,6	0,247	95,6	0,283
4	0,096	35,6	0,251	99,6	0,276
4,4	0,102	39,6	0,256	103,6	0,279
4,8	0,105	43,6	0,259	107,6	0,280
5,2	0,112	47,6	0,267	111,6	0,278
5,6	0,116	51,6	0,269	115,6	0,278
6	0,124	55,6	0,272	119,6	0,280
6,4	0,126	59,6	0,269		

Tabelle 27. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion einer bei pH 2 ozonten 3,3-Dimethylacrylsäurelösung mit Titansulfatreagenz: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C mit der stopped-flow-Apparatur.

Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion
0,4	0,017	7,2	0,288	14	0,322
0,8	0,057	7,6	0,294	14,8	0,323
1,2	0,089	8	0,289	15,6	0,327
1,6	0,116	8,4	0,300	16,4	0,330
2	0,143	8,8	0,300	17,2	0,330
2,4	0,162	9,2	0,302	18	0,326
2,8	0,181	9,6	0,309	18,8	0,330
3,2	0,199	10	0,306	19,6	0,327
3,6	0,214	10,4	0,312	20,4	0,327
4	0,226	10,8	0,314	21,2	0,328
4,4	0,236	11,2	0,313	22	0,336
4,8	0,248	11,6	0,314	24	0,333
5,2	0,255	12	0,317	26	0,326
5,6	0,259	12,4	0,319	28	0,332
6	0,272	12,8	0,321	30	0,327
6,4	0,275	13,2	0,322	32	0,328
6,8	0,280	13,6	0,322		

Tabelle 28. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion einer bei pH 2 bzw. pH 7 ozonten Acrylsäurelösung mit Titansulfatreagenz: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C in 1 cm Quarzküvetten.

Zeit/s	Extinktion (pH 2)	Extinktion (pH 7)	Zeit/s	Extinktion (pH 2)	Extinktion (pH 7)
15	0,012	0,094	617	0,132	0,101
22	0,025	0,095	715	0,140	0,101
29	0,016	0,095	820	0,146	0,102
36	0,018	0,095	925	0,151	0,102
43	0,021	0,095	1016	0,154	0,103
64	0,029	0,096	1121	0,157	0,103
78	0,035	0,096	1219	0,159	0,102
85	0,037	0,096	1317	0,161	0,102
113	0,046	0,097	1415	0,162	0,103
155	0,059	0,097	1520	0,164	0,103
176	0,065	0,098	1618	0,165	0,103
218	0,076	0,098	1716	0,166	0,103
295	0,091	0,099	1821	0,166	0,104
365	0,104	0,100	1919	0,167	0,103
421	0,111	0,100	2010	0,167	0,103
519	0,123	0,101			

zu Kapitel 2.3

Tabelle 29. Peroxidbildung bei der Ozonisierung der Modellsäuren, pH 2, + 10 ° C

Ozonungs- dauer/ min	Malein- säure	Acrylsäure		Crotonsäure		3,3-Dimethyl- acrylsäure
	c(Gesamt- peroxid)/ mmol/l	c(Organ. Peroxid)/ mmol/l	c(H ₂ O ₂)/ mmol/l	c(Organ. Peroxid)/ mmol/l	c(H ₂ O ₂)/ mmol/l	c(Gesamt- peroxid)/ mmol/l
1	-	-	-	0,21	0,08	-
3	-	-	-	0,54	0,24	-
5	0,22	0,43	0,03	-	-	0,96
10	0,24	0,46	0,02	0,56	0,24	0,98
15	0,05	-	-	-	-	1,01
20	n.n.	0,45	0,02	0,50	0,31	1,04
25	n.n.	-	-	-	-	1,11
30	n.n.	0,45	0,04	0,44	0,38	1,04

Tabelle 30. Peroxidbildung bei der Ozonisierung der Modellsäuren, pH 7, + 10 ° C

Ozonungs- dauer/ min	Malein- säure	Acrylsäure		Crotonsäure		3,3-Dimethyl- acrylsäure
	c(Gesamt- peroxid)/ mmol/l	c(Organ. Peroxid)/ mmol/l	c(H ₂ O ₂)/ mmol/l	c(Organ. Peroxid)/ mmol/l	c(H ₂ O ₂)/ mmol/l	c(Gesamt- peroxid)/ mmol/l
5	0,16	-	0,20	n. n.	0,47	0,59
10	0,22	0,02	0,28	n. n.	0,46	0,66
15	0,19	-	0,28	n. n.	0,39	0,59
20	0,17	-	0,28	n. n.	0,35	0,55
25	-	-	0,31	n. n.	0,32	0,53
30	0,06	-	0,31	n. n.	0,29	0,53

zu Kapitel 2.4

Tabelle 31. Gleichgewichtskonstanten bei 0 ° C

R	R'	K ₁ / mol/l Gleichung (2.7)	K ₂ / mol/l Gleichung (2.8)	Literatur
H	H	94	1389	/35/
H	CH ₃	48	490	/35/
CH ₃	CH ₃	0,23	0,01	/44/

Tabelle 32. Reaktion von Gloxylsäure mit Wasserstoffperoxid bei pH 7

Reaktionszeit / min	C(H ₂ O ₂)/ mmol/l	c(Gloxylsäure)/ mmol/l	c(Ameisensäure)/ mmol/l
0	1,10	1,00	0,00
20	0,50	0,32	0,78
45	0,30	0,10	0,87
65	0,25	0,04	0,93
85	0,22	-	-
105	0,21	-	0,97

Tabelle 33. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion einer Acetaldehyd/Wasserstoffperoxid-Mischung (pH 2) mit Titanylulfatreegenz.: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C mit der stopped-flow-Apparatur.

Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion
2	0,131	16	0,305	40	0,356
4	0,195	18	0,315	50	0,366
6	0,233	20	0,320	60	0,368
8	0,254	24	0,336	70	0,370
10	0,296	28	0,334	80	0,370
12	0,283	32	0,346	90	0,369
14	0,398	36	0,350		

zu Kapitel 2.5

Tabelle 34. Temperaturabhängigkeit des Peroxidzerfalls nach Ozonisierung von 2 mmol/l Maleinsäure bei pH 2

Standzeit/ min	0 ° C c _{H₂O₂} /mmol/l	2 ° C c _{H₂O₂} /mmol/l	5 ° C c _{H₂O₂} /mmol/l	10 ° C c _{H₂O₂} /mmol/l	20 ° C c _{H₂O₂} /mmol/l
0,5	1,18	0,946	0,723	0,426	0,107
1,5	1,26	0,873	0,648	0,344	0,064
3,5	1,03	0,752	0,524	0,233	0,033
7,5	0,863	0,577	0,355	0,118	n.n.
14,5	0,646	0,371	0,181	0,052	n.n.

Tabelle 35. Peroxidzerfall nach Ozonisierung von Crotonsäure bei pH 2, + 10 ° C

Standzeit / min	c(Org. Peroxid)/ mmol/l	c(H ₂ O ₂)/ mmol/l	c(Gesamtperoxid)/ mmol/l
3	0,48	0,32	0,80
9	0,44	0,36	0,80
35	0,29	0,50	0,79
125	0,07	0,69	0,76
172	0,05	0,72	0,77
226	0,04	0,73	0,77
270	0,03	0,75	0,78
304	0,04	0,73	0,77
339	0,03	0,71	0,74

Tabelle 36. Peroxidzerfall nach Ozonisierung von Acrylsäure bei pH 2, + 10 ° C

Standzeit / min	c(Org. Peroxid)/ mmol/l	c(H ₂ O ₂)/ mmol/l	c(Gesamtperoxid)/ mmol/l
15	0,45	0,04	0,49
235	0,41	0,06	0,47
1391	0,33	0,12	0,45
1455	0,37	0,09	0,46
2895	0,30	0,16	0,46
2926	0,25	0,18	0,43
4335	0,22	0,22	0,44
5775	0,17	0,28	0,45
7295	0,13	0,28	0,42
8755	0,11	0,29	0,40
10095	0,11	0,30	0,41
10955	0,10	0,32	0,42
11535	0,09	0,30	0,39
12975	0,08	0,31	0,39
14415	0,07	0,32	0,39

zu Kapitel 3

Tabelle 37. SAK-254 Abnahme während der Ozonung verschiedener Lösungen: Der DOC-Wert betrug jeweils 100 mg/l C. Die Ozonung erfolgte bei pH 7.

Ozonungsdauer / min	SAK-254 der Huminsäurelösung/ 1/cm	SAK-254 des Abwasserkonz./ 1/cm	SAK-254 des Rheinwasserkonz./ 1/cm
0	0,32	0,14	0,16
5	-	0,08	0,09
10	0,16	0,07	0,07
20	0,12	0,06	0,06
30	0,11	0,05	0,05
40	0,10	0,05	-

Tabelle 38. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion einer bei pH 2 ozonten Huminsäurelösung mit Titansulfatreakanz: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C in einer 1 cm Quarzküvette.

Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion
15	0,077	134	0,090	1002	0,108
22	0,080	155	0,088	1100	0,110
29	0,078	204	0,092	1205	0,111
36	0,079	302	0,096	1303	0,112
43	0,080	400	0,098	1408	0,113
50	0,081	498	0,100	1506	0,114
57	0,082	505	0,101	1604	0,115
71	0,083	596	0,102	1702	0,116
78	0,085	610	0,102	1800	0,117
92	0,086	701	0,104	1905	0,118
99	0,086	806	0,105	2003	0,118
113	0,087	953	0,107		

Tabelle 39. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion einer bei pH 7 ozonten Huminsäurelösung mit Titanylsulfatreagenz: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C in einer 1 cm Quarzküvette.

Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion
95	0,044	5055	0,059	14015	0,065
575	0,049	6015	0,060	15055	0,065
1055	0,051	7055	0,061	16015	0,066
1535	0,053	8015	0,062	17055	0,066
2015	0,054	9055	0,063	18015	0,066
2575	0,055	10015	0,063	20015	0,067
3055	0,056	11055	0,064	22095	0,067
4015	0,058	12015	0,064	24015	0,067
4575	0,058	13055	0,065		

Tabelle 40. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion eines bei pH 8 ozonten Konzentrates aus biologisch geklärtem Abwasser mit Titanylsulfatreagenz: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C in einer 1 cm Quarzküvette (Probe/Reagens = 10:1).

Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion
15	0,012	155	0,014	1205	0,016
29	0,013	197	0,014	1401	0,015
43	0,013	309	0,014	1611	0,016
57	0,013	407	0,014	1807	0,016
71	0,013	505	0,015	2003	0,016
85	0,013	603	0,015	2507	0,016
99	0,014	701	0,015	3011	0,017
113	0,014	799	0,015	3501	0,017
127	0,014	897	0,015	3991	0,018
141	0,013	1009	0,015		

Tabelle 41. Extinktions-Zeit-Werte der Reaktion eines bei pH 8 ozonten Rheinwasserkonzentrates mit Titanylsulfatreagenz: Die Messung erfolgte bei + 10 ° C in einer 1 cm Quarzküvette.

Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion	Zeit/s	Extinktion
15	0,012	134	0,013	1212	0,015
22	0,013	155	0,013	1317	0,015
29	0,013	204	0,014	1408	0,015
36	0,013	302	0,014	1506	0,015
43	0,013	400	0,014	1604	0,015
50	0,012	498	0,014	1702	0,015
57	0,012	610	0,014	1800	0,015
71	0,012	701	0,014	1905	0,014
78	0,013	806	0,014	2010	0,015
92	0,014	953	0,014		
99	0,013	1023	0,014		
113	0,013	1100	0,015		

Tabelle 42. PEQ₀-Werte bei der Ozonung eines Neckarwasserkonzentrats bei pH 2 und bei pH 7: Der DOC-Wert betrug 30 mg/l C.

	pH 2	pH 7,8
Ozonungsdauer / min	c(PEQ ₀) / μmol/l	c(PEQ ₀) / μmol/l
2	14,8	13,6
4	14,4	9,1
6	-	5,5
8	12,5	5,0
10	-	2,4

Tabelle 43. PEQ₀-Werte bei der Ozonung von Huminsäurelösung, Konzentrat aus biologisch geklärtem Abwasser und Rheinwasserkonzentrat: Der DOC-Wert betrug 100 mg/l C.

	Huminsäurelösung pH 7 - 5	Abwasserkonz. pH 8	Rheinwasserkonz. pH 8
Ozonungsdauer / min	PEQ ₀ / mmol/l	PEQ ₀ / mmol/l	PEQ ₀ / mmol/l
3	-	-	0,02
5	-	0,03	-
6	-	-	0,01
10	0,07	0,01	n.n.
20	0,09	0,01	-
30	0,10	n.n.	-

Tabelle 44. PEQ₀-Werte bei der Ozonung von Huminsäurelösungen in unterschiedlichen Reaktionsmedien: Der DOC-Wert betrug 30 mg/l C.

	Huminsäurelösung in H ₂ O bidest.	Huminsäurelösung + NaHCO ₃	Huminsäurelösung + Rheinwasser
Ozonungsdauer / min	PEQ ₀ / μmol/l	PEQ ₀ / μmol/l	PEQ ₀ / μmol/l
2	-	20	-
5	-	17	17
10	23	3	-
15	-	-	6
20	23	n.n.	-

Tabelle 45. Peroxidzerfall nach Ozonisierung von Huminsäurelösung bei pH 2, + 10 ° C

Standzeit/ min	PEQ _t / mmol/l	PEQ ₀ / mmol/l	PEQ/ mmol/l
5	0,10	0,18	0,28
42	0,08	0,18	0,26
110	0,03	0,20	0,23
186	0,03	0,19	0,23
225	0,01	0,21	0,22
263	0,01	0,19	0,20

Tabelle 46. Peroxidzerfall nach Ozonisierung von Huminsäurelösung bei pH 7, + 10 ° C

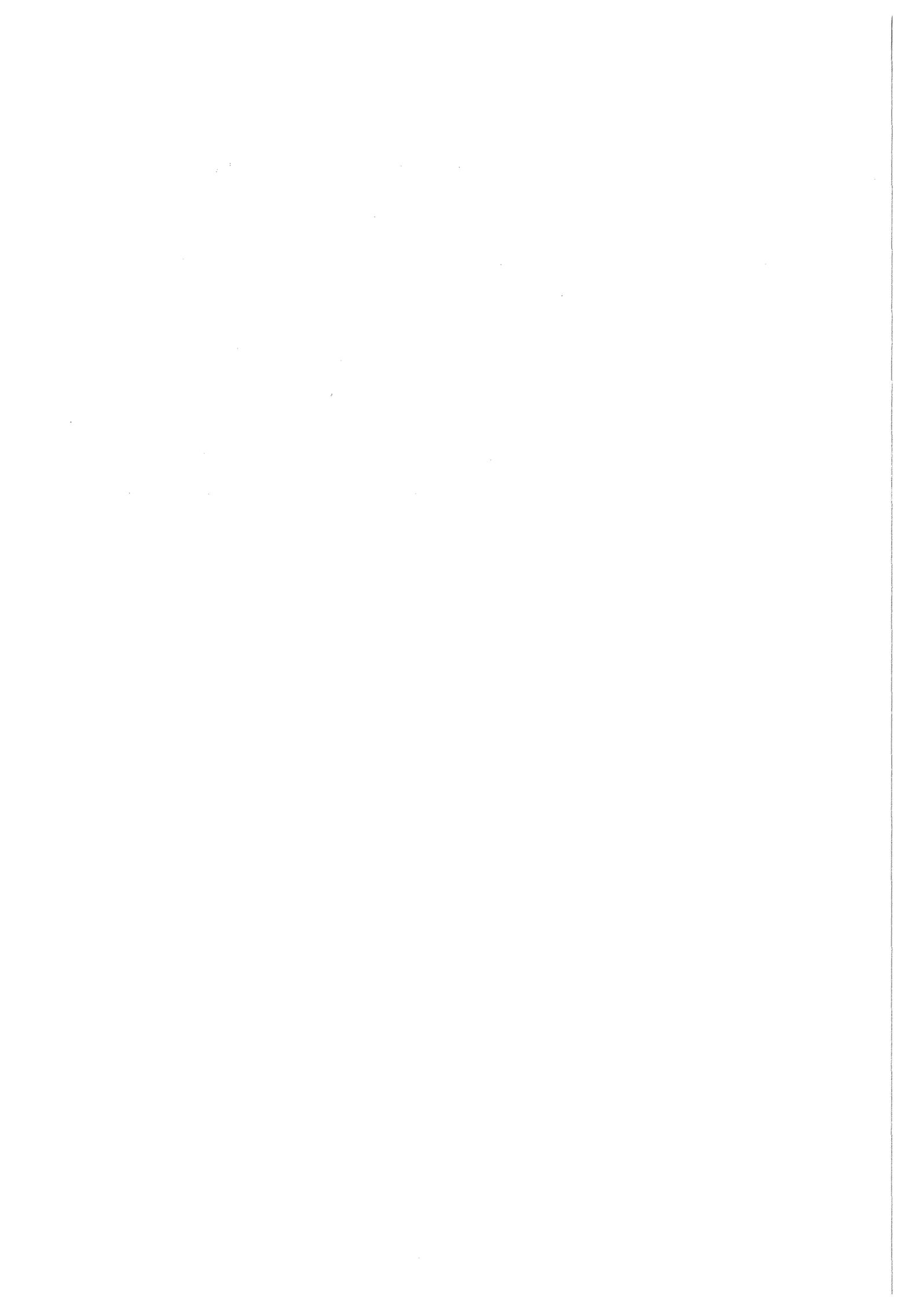
Standzeit/ min	PEQ _t / mmol/l	PEQ ₀ / mmol/l	PEQ/ mmol/l
5	0,05	0,14	0,19
40	0,04	0,15	0,18
45	0,03	0,13	0,17
60	0,02	0,13	0,15
90	0,02	0,15	0,17

Tabelle 47. Peroxidzerfall nach Ozonisierung von Rheinwasserkonzentrat bei pH 8, + 10 ° C

Standzeit / min	PEQ ₀ / mmol/l
0,5	0,03
46	0,03
91	0,02
129	0,02
202	0,01

Tabelle 48. PEQ₀-Werte bei der Ozonisierung von Rheinwasserkonzentrat bei pH 2, + 10⁰ C in Abhängigkeit vom eingesetzten DOC

	DOC = 100 mg/l C	DOC = 200 mg/l C
Ozonungsdauer / min	PEQ ₀ / mmol/l	PEQ ₀ / mmol/l
3	20	34
5	17	25
6	8	14
9	n.n.	n.n.



Literaturverzeichnis

- /1/ Bailey, P. S.:
"The Ozonolysis of Phenanthrene in Methanol."
J. Am. Chem. Soc. 78, 3811 (1956)
- /2/ Bailey, P. S.:
"Ozonolysis of Olefins: Competitions."
in: Ozonation in Organic Chemistry, Hrsg.: A. T. Blomquist, H. H. Wassermann,
Acad. Press, New York, Vol. I, 113 (1978)
- /3/ Bailey, P. S.:
""Anomalous" Ozonolysis of Olefins."
in: Ozonation in Organic Chemistry, Hrsg.: A. T. Blomquist, H. H. Wassermann,
Acad. Press, New York, Vol. I, 147 (1978)
- /4/ Brdicka R.:
"Grundlagen der Pysikalischen Chemie."
Deutscher Verlag der Wissenschaften , Berlin, 789 ff. (1969)
- /5/ Cohen, I. R.; Purcell, T. C.; Altshuller, A. P.:
"Analysis of the Oxidant in Photooxidation Reactions."
Environm. Sci. and Technol. 1, 247 (1967)
- /6/ Criegee, R.:
"Mechanismus der Ozonolyse."
Angew. Chem. 21, 765 (1975)
- /7/ Criegee, R.; Wenner, G.:
"Die Ozonisierung des 9,10-Oktalins."
Liebigs Ann. Chem. 564, 9 (1949)
- /8/ Criegee, R.; Lohaus, G.:
"Die Ozonide ungesättigter cyclischer Sulfone."
Liebigs Ann. Chem. 583, 12 (1953)
- /9/ Dehnad, F.:
"Charakterisierung der Schwebstoffe im Rheinwasser und deren Stoffaustausch mit
der flüssigen Phase."
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1984)
- /10/ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
DIN 38404-C3
Fachnormenausschuß Wasserwesen im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
Verlag Chemie, Weinheim (1976)
- /11/ Downes, M. T.; Sutton, H. C.:
"Reactions of the Hydroxy Peroxy Radicals HOCH₂O₂ and CH₃CHOHO₂ in Aqueous
Solution."

- J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 69, 263 (1973)
- /12/ Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. (DVGW):
"Ozon in der Wasseraufbereitung; Begriffe, Reaktionen, Anwendungsmöglichkeiten"
Technische Mitteilung Merkblatt W 225 (1987)
- /13/ Ebermann, R.; Couperus, A.:
"A Nonezymatic Method for Determination of Hydrogen Peroxide and Organic Peroxides."
Anal. Biochem. 165, 414 (1987)
- /14/ Eisenberg, G. M.:
"Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide."
Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 15, 327 (1943)
- /15/ Elsäßer, W.; Gilbert, E.; Eberle, S. H.:
"Beitrag zur Charakterisierung und Identifizierung organischer Stoffe niedriger molarer Masse in biologischen Kläranlagenabläufen."
Acta hydrochim. hydrobiol. 20, 82 (1992)
- /16/ Falcke, H.:
"Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation von zweiwertigem Eisen durch Ozon in wäBriger Lösung."
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1990)
- /17/ Farhataziz, T.; Ross, A. B.:
"Selective Specific Rates of Reactions of Transients in Water and Aqueous Solutions."
Nat. Stand. Ref. Data Ser. (US Natl. Bur. Stand.) 59, (1977)
- /18/ Fliszár, S.; Granger, M.:
"A Quantitative Investigation of the Ozonolysis Reaction. VII. On the Direction of Cleavage of Primary Ozonides of Selected Unsymmetrical Olefins."
J. Am. Chem. Soc. 91, 3330 (1969)
- /19/ Forni, L.; Bahnemann, D.; Hart, E. J.:
"Mechanism of the Hydroxide Ion Initiated Decomposition of Ozone in Aqueous Solution."
J. Phys. Chem. 86, 255 (1982)
- /20/ Gäb, S.; Hellpointner, E.; Turner, W. V.; Korte, F.:
"Hydroxymethyl Hydroperoxide and Bis(hydroxymethyl)peroxide from Gas-phase Ozonolysis of Naturally Occuring Alkenes."
Nature 316, 535 (1985)
- /21/ Gilbert, E.:
"Reaction of Ozone with Trans-Trans Muconic Acid in Aqueous Solution."
Wat. Res. 14, 1637 (1980)
- /22/ Gilbert, E.:

"Chemische Vorgänge bei der Ozonanwendung."

In: Wasser Berlin '77, Hrsg.: Otto H. Hess, Colloquium Verlag, Berlin (1978)

- /23/ Gilbert, E.:
"Über die Wirkung von Ozon auf Maleinsäure, Fumarsäure und deren Oxidationsprodukte in wäßriger Lösung."
Z. Naturforsch. 32b, 1308 (1977)
- /24/ Glaze, W. H.; Wang, K.:
University of California, Los Angeles, Persönliche Mitteilung.
- /25/ Grant, W. M.:
"Colorimetric Microdetermination of Formic Acid Based on Reduction to Formaldehyd."
Anal. Chem. 20, 267 (1948)
- /26/ Harries, C.:
"Über Oxydationen mittels Ozon."
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1933 (1903)
- /27/ Heath, R. L.; Tappell, A. L.:
"A New Sensitive Assay for the Measurement of Hydroperoxides."
Anal. Biochem. 76, 184 (1976)
- /28/ Hellpointner, E. ; Gäb, S.:
"Detection of Methyl, Hydroxymethyl and Hydroxyethyl Hydroperoxides in Air and Precipitation."
Nature 337, 631 (1989)
- /29/ Hewitt, C. N.; Kok, G. L.; Fall, R.:
"Hydroperoxides in Plants Exposed to Ozone Mediate Air Pollution Damage to Alkene Emitters."
Nature 344, 56 (1990)
- /30/ Jekel, M.:
"Biologisch-adsorptive Trinkwasseraufbereitung in Aktivkohlefiltern."
Veröffentl. Wasserchemie, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe 11, 5 (1979)
- /31/ Johnson, G. R. A.; Salmon, G. A.:
"Radiolysis of Methane in the Presence of Oxygen. The Formation of Methyl Hydroperoxide."
J. Phys. Chem. 65, 177 (1961)
- /32/ Jander, G.; Jahr, K. F.; Knoll, H.:
in: Maßanalyse, Sammlung Göschen, W. d. Gruyter, Berlin, New York (1973)
- /33/ Killips S. D.:
"Volatile Ozonization Products of Aqueous Humic Material."
Wat. Res. 20, 153 (1986)

- /34/ Kieber, R. J.; Helz, G. R.:
"Two-Method Verification of Hydrogen Peroxide Determinations in Natural Waters."
Anal. Chem. 58, 2312 (1986)
- /35/ Kooijman, P. L.; Ghijsen, W. L.:
"Properties and Constitution of the Peroxides Prepared by Oxidizing Propane and their Analysis."
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 66, 205 (1947)
- /36/ Kruithof, J. C.; Heertjes, P. M.:
"Reaction of Ozone with Polyaromatics in Water."
in: Chemistry in water reuse, Hrsg. William J. Cooper, Ann Arbor, Mich., Vol. 2, 429 (1981)
- /37/ Marklund, S.:
"The Simultaneous Determination of Bis(hydroxymethyl) peroxide BHMP, Hydroxymethylhydroperoxid HMP and Hydrogen Peroxide with Titanium IV."
Acta Chem. Scand. 25, 3517 (1971)
- /38/ Neta, P.; Huie, R. E.; Ross, A. B.:
"Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solutions."
J. Phys. a. Chem. Refer. Data 17, 1027 (1988)
- /39/ N. N.:
"Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV)."
Bundesgesetzblatt 66, 2613-2629 (1990)
- /40/ Peyton, G. R.; Gee, C. S.; Smith, M. A.; Bandy, J.; Maloney, S. W.:
"By-Products from Ozonation and Photolytic Ozonation of Organic Pollutants in Water: Preliminary Observations."
in: Biohazards of drinking water treatment, Hrsg. I. Larson, Richard A., Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan (1989)
- /41/ Pospelov, M. V.; Menyailo, A. T.; Kaliko, O. R.; Bortyan, T. A.; Belyaeva, E. S.; Karasev, Y.Z.:
"Formation of Symmetrical Dihydroxyalkyl Peroxides during the Ozonation of α -Olefines in the Presence of Water."
J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 14 (1), 228 (1978)
- /42/ Rieche, A.; Meister, R.; Sauthoff, H.:
"Über Ozonide und ihre Spaltung."
Ann. Chem. 553, 1 (1942)
- /43/ Satterfield, C. N.; Wilson, R. E.; Le Clair, R. M.; Reid, R. C.:
"Analysis of Aqueous Mixtures of Hydrogen Peroxide and Aldehydes."
Anal. Chem. 26, 1792 (1954)
- /44/ Sauer, M. C. V.; Edwards, J. O.:
"The Reactions of Acetone and Hydrogen Peroxide. I. The Primary Adduct."

- J. Phys. Chem. 75, 3004 (1971)
- /45/ Schaeppi, Y.; Treadwell, W. D.:
"Über die kolorimetrische Bestimmung der Stöchiometrie einiger Farbkomplexe."
Helv. Chim. Acta 31, 577 (1948)
- /46/ Schechter H.:
"Spectrophotometric Methods for Determination of Ozon in Aqueous Solutions."
Water Res. 7, 729 (1973)
- /47/ Schnitzer M.:
"Humic Substances: Chemistry and Reactions."
Dev. Soil Sci. 8, 64 (1978)
- /48/ Schultze, H.; Schulte-Frohlinde, D.:
"OH Radical Induced Oxidation of Ethanol in Oxygenated Aqueous Solutions."
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 71, 1099 (1975)
- /49/ SigmaPlot Scientific Graphing System
Version 5.0
Copyright (c) Jandel Corporation, 1986-1992
- /50/ Stachel, B.; Gabel, B.; Lahl, U.; Zeschmar, B.:
"Die Desinfektion von Trinkwasser: ein kritischer Überblick."
Acta Hydrochim. Hydrobiol. 12, 499 (1984)
- /51/ Staehelin, J.; Hoigné, J.:
"Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide."
Environm. Sci. Technol. 16, 676 (1982)
- /52/ Staehelin, J.; Hoigné, J.:
"Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe."
Vom Wasser 61, 337 (1983)
- /53/ Staehelin, J.; Hoigné, J.:
"Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions."
Environ.Sci. Technol. 19, 1206 (1985)
- /54/ Staudinger, H.:
"Über die Autoxydation organischer Verbindungen: Über die Konstitution der Ozonide."
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1988 (1925)
- /55/ Storesund, H. J.; Bernatek, E.:
"Ozonolysis of Some Monosubstituted Maleic Acids."
Acta Chem. Scand. 24, 3237 (1970)

- /56/ Uher, G.
"Untersuchungen zum photometrischen Nachweis organischer Hydroperoxide und Peroxysäuren und zum selektiven Nachweis von Wasserstoffperoxid neben organischen Peroxoverbindungen mit der Titanylsulfatmethode nach Eisenberg."
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1988)
- /57/ Uher, G.; Gilbert, E.; Eberle, S. H.:
"Untersuchungen zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in Gegenwart organischer Peroxide."
Vom Wasser 76, 225 (1991)
- /58/ Weiss, J.:
"Investigations on the Radical HO₂ in Solution. "
Trans. Faraday Soc. 31, 668 (1935)
- /59/ Yamamoto, Y.; Niki, E.; Shiokawa, H.; Kamiya, Y.:
"Ozonation of Organic Compounds. 2. Ozonation of Phenol in Water."
J. Org. Chem. 44, 2137 (1979)
- /60/ Yamamoto, Y.; Niki, E.; Kamiya, Y.:
"Ozonation of Organic Compounds. 4. Ozonation of α,β - Unsaturated Carbonyl Compounds in Protic Solvents."
J. Org. Chem. 46, 250 (1981)

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. S. H. Eberle für die spontane Aufnahme als Doktorandin und sein Interesse an dieser Arbeit,

Herrn Dr. E. Gilbert für die anregenden Diskussionen und die ermunternden Gespräche,

allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung Wassertechnologie für ihre freundliche Unterstützung,

dem Kernforschungszentrum Karlsruhe für die Förderung der Arbeit durch ein Doktorandenstipendium.