

KfK 4758  
August 1990

# **Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation von zweiwertigem Eisen durch Ozon in wäßriger Lösung**

H. Falcke  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Radiochemie

KfK 4758

**Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation  
von zweiwertigem Eisen durch Ozon  
in wäßriger Lösung**

HEINO FALCKE

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe angenommene Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

# INVESTIGATIONS ON THE KINETICS OF THE OXIDATION OF FERROUS IRON BY OZONE IN AQUEOUS SOLUTION

## ABSTRACT

The mechanism and reaction rate of the oxidation of ferrous iron by ozone are investigated in perchloric aqueous solution in the absence of further coordinating agents. The work includes the determination of the ultraviolet spectra of ozone and the ferric species  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  in the spectral range 200 nm-350 nm. The kinetic results are based on stopped-flow experiments measuring the change of UV-absorbance during the time range 0,1 s-50 s at 10-25 °C. Initial concentrations are 10 - 300  $\mu\text{mol/l}$  for ferrous iron and ozone and 0,01 - 1 mol/l for  $\text{HClO}_4$ .

During the reaction an intermediate iron compound X is observed the UV-spectrum of which has been determined. The formation as well as the decay of X depend strongly on the initial concentrations of iron(II) and ozone. The investigations on the stoichiometry of the reaction include experiments with indigo and 2,2'-bipyridine. With respect to its oxidizing powers X is supposed to consist of iron in a formal oxidation state  $>\text{III}$  or to include oxygen as peroxide.

## UNTERSUCHUNGEN ZUR KINETIK DER OXIDATION VON ZWEIWERDIGEM EISEN DURCH OZON IN WÄSSRIGER LÖSUNG

### ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit untersucht den Ablauf und die Geschwindigkeit der Oxidation von zweiwertigen Eisenionen durch Ozon in perchlorsaurer Lösung ohne den Zusatz von Komplexbildnern. Sie enthält eine Neubestimmung der UV-Spektren von Ozon,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  im Spektralbereich 200nm-350nm. Die kinetischen Ergebnisse basieren auf stopped-flow-Versuchen mit Messung der zeitlichen Änderung der UV-Extinktion bei 10°C-25°C im Zeitbereich 0,1s-50s. Die Konzentrationen überstreichen den Bereich 10  $\mu\text{mol/l}$  - 300  $\mu\text{mol/l}$  für  $\text{Fe}(\text{II})$  und Ozon und 0,01 mol/l-1 mol/l für  $\text{HClO}_4$ .

Die Reaktion verläuft über eine Zwischenstufe X, deren UV-Spektrum weitgehend ermittelt werden konnte. Sowohl die Bildung als auch der Zerfall von X werden stark von der Wahl der Anfangskonzentrationen von  $\text{Fe}^{2+}$  und Ozon beeinflusst. Die Untersuchungen zur Stöchiometrie der Reaktion werden ergänzt durch Versuche mit Indigo und mit 2,2'-Bipyridyl. Aufgrund der oxidierenden Eigenschaften ist anzunehmen, daß X Eisen der Oxidationsstufe  $>\text{III}$  enthält oder Sauerstoff in peroxidischer Form.

Mögliche Auswirkungen für den Fall der Bildung von X beim wassertechnologischen Einsatz von Ozon werden diskutiert.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<u>Vereinbarungen und Abkürzungen</u>	
Zusammenfassung	1
Kurzfassung	3
1. Einführung	13
1.1 Einleitung	13
1.2 Veröffentlichte Untersuchungen zur Reaktion von zweiwertigem Eisen mit Ozon	14
1.3 Umsetzungen und Zwischenstufen des thermischen Ozonzerfalls	16
1.4 Reaktion von Eisenionen mit sauerstoffhaltigen Radikalen	18
1.5 Interpretationen der Eisen-Ozon-Reaktion	21
2. Problemstellung	22
3. Relevante Aspekte der Ozon- und Eisenchemie	23
3.1 Ozon	23
3.2 Eisen	23
4. Bestimmung der Extinktion von $O_3$ , $O_2$ , $Fe^{3+}$ , $Fe(OH)^{2+}$ , $Fe^{2+}$ und $HClO_4$	26
4.1 UV-Absorption von $O_2$	26
4.2 UV-Absorption von Ozon	27
4.2.1 Literaturangaben zum Ozonspektrum	27
4.2.2 Meßergebnisse und Auswertung	28
4.3 Ermittlung der molaren Absorption von $Fe(H_2O)_6$ und $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$	32
4.3.1 UV-Absorption von $Fe^{3+}$	32
4.3.2 Hydrolyseprodukte in wäßrigen Fe(III)-Lösungen	33
4.3.3 Berechnungen zu den Spektren von $Fe(OH)^{2+}$ und $Fe(OH)_2^+$	35
4.4 UV-Absorption von $Fe^{2+}$	41
4.4.1 Ermittlung des UV-Spektrums von $Fe^{2+}$	41
4.4.2 Wechselwirkung von Fe(II) und Fe(III)	43
4.5 UV-Absorption von $ClO_4^-$	44
4.6 Folgerungen aus den Extinktionsmessungen für die spektralphotometrische Untersuchung der Oxidation von $Fe^{2+}$ durch Ozon	45
4.6.1 Abschätzung eines optimalen Konzentrationsbereiches	45
4.6.2 Spektraler Untergrund und Extinktion durch schwächer absorbierende Substanzen	45

<b>5.</b>	<b>Stopped-flow-Versuche zur Untersuchung der Reaktion von <math>\text{Fe}^{2+}</math> mit Ozon</b>	<b>47</b>
<b>5.1</b>	<b>Aufbau der Versuche</b>	<b>47</b>
5.1.1	Beschreibung der stopped-flow-Apparatur	47
5.1.2	Versuchsdurchführung	48
5.1.2.1	Untergrundabgleich, Vorabmessung der Reagenzlösungen	48
5.1.2.2	Durchführung der Kinetikmessungen	48
<b>5.2</b>	<b>Auswertung der Versuche in 0,1 M <math>\text{HClO}_4</math> bei 10°C</b>	<b>50</b>
5.2.1	Abhängigkeit der Extinktionsveränderung von den Ausgangskonzentrationen	51
5.2.1.1	Diskussion ausgewählter Beispiele und Nachweis einer unbekanntes Zwischenstufe	51
5.2.1.1.1	Extinktionsänderung bei Ozonüberschuß	51
5.2.1.1.2	Extinktionsänderung bei äquimolarem Einsatz von Fe(II) und Ozon	53
5.2.1.1.3	Extinktionsänderung bei hohem Eisen(II)-Überschuß	53
5.2.1.1.4	Folgerung einer schnellen, vorgelagerten Bildungsreaktion	54
5.2.1.2	Konzentrationsabhängigkeit der relativen Extinktionsänderung	54
5.2.1.3	Zusammenfassung	57
5.2.2	Vergleich von gemessenen und berechneten Spektren	57
5.2.2.1	Methodik der Konzentrationsermittlung	57
5.2.2.1.1	Abschätzung des Untergrundes	57
5.2.2.1.2	Spektralbereich für Konzentrationsberechnungen	58
5.2.2.1.3	Einschränkung der Anzahl der Komponenten	58
5.2.2.2	Konzentrationsberechnungen auf der Basis Fe(III) – Ozon	59
5.2.2.3	Konzentrationsberechnungen unter Annahme einer Zwischenstufe X	61
5.2.3	Arbeitshypothese über den Reaktionsablauf	63
5.2.4	Veränderung der ersten und letzten Meßwerte der Zeitreihen in Abhängigkeit von den Eduktkonzentrationen	64
5.2.4.1	Normierung der Extinktion bezüglich der eingesetzten Ozonkonzentration	64
5.2.4.1.1	Betrachtung der Extinktionswerte zum ersten Meßzeitpunkt	64
5.2.4.1.2	Betrachtung der Extinktionswerte zum letzten Meßzeitpunkt	67
5.2.4.2	Paarweise Korrelation der Extinktionswerte mit dem Spektrum von Fe(III)	69
5.2.5	Auswertung von Zeitreihen	71
5.2.5.1	Allgemeine Verfahrensweise und Vereinbarung von Kenngrößen	71
5.2.5.2	Auswertung erster Ordnung ohne Kenntnis der Extinktionskoeffizienten von X	71
5.2.5.3	Extinktion-Extinktion-Diagramme	76

<b>5.3</b>	<b>Berechnungen zum Spektrum von X</b>	<b>80</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Berechnung des Spektrums von X durch vorhergehende Ermittlung der Konzentrationen von Fe(III) und Ozon</b>	<b>80</b>
<b>5.3.1.1</b>	<b>Methoden</b>	<b>80</b>
<b>5.3.1.2</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>81</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Iterative Berechnung des Spektrums von X bei Abwesenheit von Ozon</b>	<b>82</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Berechnung des Spektrums von X durch Vorgabe eines Einzelspektrums</b>	<b>83</b>
<b>5.3.3.1</b>	<b>Berechnung von einzelnen Extinktionskoeffizienten</b>	<b>83</b>
<b>5.3.3.2</b>	<b>Ermittlung des UV-Spektrums von X</b>	<b>88</b>
<b>5.3.3.2.1</b>	<b>Durchführung</b>	<b>88</b>
<b>5.3.3.2.2</b>	<b>Auswertung und Ergebnisse</b>	<b>88</b>
<b>5.3.3.2.3</b>	<b>Fehlerabschätzung</b>	<b>90</b>
<b>5.4</b>	<b>Auswertungen auf der Basis des ermittelten Spektrums von X</b>	<b>92</b>
<b>5.4.1</b>	<b>Konzentrationswerte zum ersten und letzten Meßzeitpunkt</b>	<b>92</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Berechnungen zur Bildungsreaktion von X</b>	<b>94</b>
<b>5.4.3</b>	<b>Formaler Umsatz der einzelnen Komponenten</b>	<b>98</b>
<b>5.4.4</b>	<b>Zeitliche Konzentrationsänderung der einzelnen Komponenten</b>	<b>99</b>
<b>5.4.5</b>	<b>Geschwindigkeit der Reaktion erster Ordnung von Ozon und X</b>	<b>101</b>
<b>5.4.6</b>	<b>Berechnung zeitkonstanter stöchiometrischer Beziehungen</b>	<b>105</b>
<b>5.4.7</b>	<b>Berechnung der Anfangsgeschwindigkeiten</b>	<b>106</b>
<b>5.5</b>	<b>Einfluß von Säurekonzentration, Temperatur und Zusatz von tert.-Butanol</b>	<b>108</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Methodische Bemerkungen</b>	<b>108</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Konzentrationen in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis</b>	<b>109</b>
<b>5.5.3</b>	<b>Zerfallsreaktion erster Ordnung von X</b>	<b>109</b>
<b>5.5.4</b>	<b>Untersuchung der Anfangsgeschwindigkeit von Fe(II) und X</b>	<b>113</b>
<b>5.5.5</b>	<b>Berechnungen zur Bildungsreaktion von X</b>	<b>115</b>
<b>6.</b>	<b>Untersuchung der Geschwindigkeit photolytischer Reaktionen</b>	<b>119</b>
<b>6.1</b>	<b>Photolyse von Ozon</b>	<b>119</b>
<b>6.1.1</b>	<b>Veröffentlichte Untersuchungen</b>	<b>119</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Photolyse von Ozon ohne Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>120</b>
<b>6.1.2.1</b>	<b>Zeitliche Veränderung der Extinktion</b>	<b>120</b>
<b>6.1.2.2</b>	<b>Ermittlungen zur Reaktionsstöchiometrie anhand eines Beispiels</b>	<b>120</b>
<b>6.1.2.3</b>	<b>Ermittlungen zur Reaktionskinetik</b>	<b>123</b>
<b>6.1.2.3.1</b>	<b>Durchführung</b>	<b>123</b>
<b>6.1.2.3.2</b>	<b>Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Einsatz von UV-Filtern</b>	<b>123</b>
<b>6.1.2.3.3</b>	<b>Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Belichtungszeit</b>	<b>123</b>
<b>6.1.2.3.4</b>	<b>Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ozonkonzentration</b>	<b>124</b>

6.1.3	Photolyse von Ozon bei Zusatz von $H_2O_2$	125
6.1.3.1	Auswertung gemäß einem Zeitgesetz erster Ordnung	126
6.1.3.2	Auswertung der Anfangsgeschwindigkeiten	127
6.1.3.3	Schlußfolgerungen	128
6.2	Versuche zur Wirkung von UV-Strahlung auf Eisenionen	129
6.3	Modellrechnungen zum Verhalten photolytischer Reaktionen	131
6.3.1	Berechnungen unter Voraussetzung vollständiger Durchmischung	131
6.3.1.1	Photolyse mit konstanter Quantenausbeute	131
6.3.1.2	Photolyse mit konzentrationsabhängiger Quantenausbeute	134
6.3.2	Photolyse ohne Durchmischung	135
7.	Mischexperimente mit Indikatorlösungen	137
7.1	Versuche mit Indigo	137
7.1.1	Vorversuche mit Ozon	137
7.1.2	Zugabe von $Fe(II)/O_3$ -Mischungen zu Indigolösungen	138
7.1.3	Zugabe von Indigolösung zu $Fe(II)/O_3$ -Mischungen	140
7.1.4	Zugabe von Ozon zu $Fe(II)$ /Indigo-Mischungen	141
7.2	Versuche mit Bipyridyl	141
7.2.1	Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit von Bipyridyl	141
7.2.2	Versuche mit Acetatpuffer	142
7.2.3	Versuche mit Citratpuffer	143
8.	Zusammenfassende Diskussion	144
8.1	Nachweis einer Zwischenstufe X und Überlegungen zur Identität von X	144
8.2	Kinetik und Stöchiometrie der Reaktion von zweiwertigem Eisen und Ozon	147
8.2.1	Die langsamen Zerfallsreaktionen von Ozon und X bei Ozonüberschuß	147
8.2.2	Schnelle Reaktion von X mit $Fe^{2+}$	150
8.2.3	Vorgelagerte Reaktionen	150
8.3	Vergleich der Ergebnisse mit Veröffentlichungen zur $Fe(II)$ -Ozon-Reaktion	151
8.3.1	Untersuchungen bei $Fe(II)$ -Überschuß	151
8.3.2	Untersuchungen bei Ozonüberschuß	152
8.4	Überlegungen zur Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität von X	153
8.5	Überlegungen zur technischen Oxidation von $Fe(II)$ mit Ozon	154
9.	Experimenteller Teil	157
9.1	Reagenzien	157
9.1.1	Verwendete Chemikalien	157
9.1.2	Herstellung von Ozonlösungen	157
9.2	Auswahl und Durchführung der analytischen Bestimmungen	157
9.2.1	Bestimmung von Ozon in wäßriger Lösung	158
9.2.1.1	Bewertung analytischer Verfahren	158
9.2.1.2	Messung der UV-Absorption	159
9.2.1.3	Bestimmung der Ozonkonzentration mit Indigotrisulfonat	160
9.2.1.3.1	Stand des Wissens	160
9.2.1.3.2	Durchführung	161

9.2.2	Bestimmung von Eisen	162
9.2.2.1	Bestimmung des dreiwertigen Eisens	162
9.2.2.2	Bestimmung des zweiwertigen Eisens	163
9.2.2.2.1	Verfahrensweise	163
9.2.2.2.2	Versuche zum Einfluß von Fe(III) auf die Bestimmung von Fe(II)	163
9.2.3	Bestimmung der Konzentration von $\text{HClO}_4$	165
9.3	Durchführung der Versuche zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten	165
9.3.1	$\text{O}_2$	165
9.3.2	$\text{O}_3$	166
9.3.3	$\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	166
9.3.3.1	Automatische Titrationsapparatur	166
9.3.3.2	Versuchsdurchführung	166
9.3.4	$\text{Fe}^{2+}$	167
9.3.5	$\text{ClO}_4^-$	167
9.4	Durchführung der Photolyseexperimente	167
9.4.1	Photolyse von Ozon und Eisen	167
9.4.2	Photolyse von Ozon in Gegenwart von $\text{H}_2\text{O}_2$	168
9.5	Durchführung der Mischexperimente mit Indikatorlösung	169
9.5.1	Versuchsaufbau	169
9.5.2	Reagenzien	169
9.5.3	Versuchsdurchführung	170
9.5.3.1	Allgemeine Verfahrensweise	170
9.5.3.2	Durchführung der Versuche mit Indigo	170
9.5.3.3	Durchführung der Versuche mit Bipyridyl	171
Anhang		172
A	Berechnungsverfahren	172
B	Tabellen	176
Literaturverzeichnis		191

## Vereinbarungen und Abkürzungen

### Indizes:

Die Indizes  $i$  mit  $i=0,1,\dots$  ordnen nach Vereinbarung im Text Größen chemischen Spezies, nummerierten Experimenten oder Auswertungsverfahren zu oder bezeichnen Elemente beliebiger Folgen. Insbesondere werden bei Folgen von Konzentrationen oder konzentrationsproportionalen Größen experimentelle Ansätze mit  $i=0$  indiziert, bei Unterschiedlichkeit bezeichnet  $i=1$  den ersten gemessenen Wert; der letzte Wert wird mit  $i=n$ , darüber hinaus auf Gleichgewichtsverhältnisse extrapolierte Größen mit  $i=\infty$  gekennzeichnet.  $i=t$  (total) bezeichnet Bilanzgrößen.

### Einheiten:

Konzentrationen werden im allgemeinen der DIN-Empfehlung folgend in mol/l, mmol/l oder  $\mu\text{mol/l}$  angegeben. Aus Platzgründen wird in komprimierten Darstellungen (Tabellen, Graphiken) oder bei Maßlösungen zugunsten einer besseren Lesbarkeit zuweilen das gebräuchliche Kürzel M eingesetzt:  $1 \text{ M} \hat{=} 1 \text{ mol/l}$ ;  $1 \text{ M X} \hat{=} c(\text{X}) = 1 \text{ mol/l}$ . Die Neufassung der Normvorschrift DIN32625, die herausgegeben wurde nach Anfertigung der vorliegenden Arbeit, gebraucht M als Symbol für die molare Masse, doch sind durch den Kontext Verwechslungen unmöglich.

Die Begriffe Extinktion und UV/VIS-Absorption werden gleichbedeutend verwandt. Molare Extinktionskoeffizienten werden in Übereinstimmung mit der DIN-Empfehlung /1/ entsprechend der praktischen Anwendung (Messung in Küvetten mit der optischen Schichtdicke 1 cm) und hinweisend auf die Bedingungen der Ermittlung in  $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  angegeben.

### Abkürzungen:

$\alpha$	Bunsenkoeffizient
$c(\text{X})$	Konzentration der Spezies X
$\alpha(\text{X}_i)$	Molarer Anteil der Spezies $\text{X}_i$ an der Bilanzsumme $c(\text{X})_t = \sum_{i=1}^n c(\text{X}_i)$
$c_{ij}$	Molare Konzentration des $i$ -kernigen, $j$ Hydroxylionen enthaltenden Eisen(III)-Hydroxokomplexes $\text{Fe}_i(\text{OH})_j^{3i-j}$
$\alpha_{ij}$	Molarer Anteil des betreffenden Komplexes an der Gesamtkonzentration gelösten dreiwertigen Eisens
$\beta_{ij}$	Hydrolysegleichgewichtsquotient des betreffenden Komplexes: $\beta_{ij} = c_{ij}^i * c(\text{H}^+)^j / c_{10}^i$
$k_j$	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion der Gesamtordnung $j$

$E, E_{\lambda}, E_i, E_{i,\lambda}$	Extinktion ( spektrales dekadisches Absorptionsmaß ) bei Wellenlänge $\lambda$ zum Zeitpunkt $i$
$\varepsilon, \varepsilon_{\lambda}, \varepsilon_i, \varepsilon_{i,\lambda}$	Molarer Extinktionskoeffizient der Spezie $i$ bei Wellenlänge $\lambda$
$d$	Schichtdicke, optische Weglänge durch Meßprobe
$\vartheta$	Temperatur ( in °C )
$n$	Anzahl von Messungen, Meßwerten oder allgemein Elementen einer vorgegebenen Menge
$\sigma$	Standardabweichung
$F^2$	Fehlerquadratsumme
$R^2$	Statistisches Bestimmtheitsmaß, Quadrat des Korrelationskoeffizienten
$\ln(Z), \lg(Z)$	Natürlicher und dekadischer Logarithmus der Zahl $Z$

## Zusammenfassung

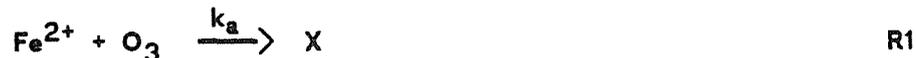
Moderne Verfahren zur Trinkwassergewinnung beinhalten häufig die Oxidation von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen durch Ozon. Mechanismus und Stöchiometrie der schnellen Reaktion ( $k \approx 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) sind umstritten. Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Klärung der Frage dar, ob die Reaktion als Kettenprozeß über kurzlebige  $\text{H}_x\text{O}_y$ -Radikale verläuft oder über eine eisenhaltige Zwischenstufe. Sie untersucht den Reaktionsverlauf in perchlorsaurer Lösung im Zeitbereich 0,1s-50s und im Konzentrationsbereich 10  $\mu\text{mol/l}$  - 300  $\mu\text{mol/l}$  für Fe(II) und Ozon.

Den größten Teil der Experimente machen stopped-flow-Messungen aus, bei denen nach schneller Mischung von Ozon- und Fe(II)-Lösungen die Änderung der UV-Extinktion bei zehn verschiedenen Wellenlängen verfolgt wurde.

Um aus den gemessenen Extinktionswerten die Konzentrationen der Reaktanden ermitteln zu können, wurden die molaren Extinktionskoeffizienten im Spektralbereich 200nm-350nm bestimmt. Im Gegensatz zu  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{O}_2$  ( $\epsilon < 50 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) weisen Ozon und die im Gleichgewicht vorliegenden Aquokomplexe  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  eine starke Absorption im UV-Bereich auf mit Maximalwerten von  $\epsilon = 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Ozon und  $\epsilon = 4200\text{-}5100 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Fe(III).

Basierend auf den ermittelten Extinktionskoeffizienten führt die Analyse der umfangreichen kinetischen Messungen in 0,1 M  $\text{HClO}_4$  bei 10°C zu dem Schluß, daß neben Fe(III) und Ozon eine weitere, stark absorbierende Komponente X auftritt, deren UV-Spektrum weitgehend bestimmt werden konnte. Die eisenhaltige Zwischenstufe X wird in einer schnellen Reaktion unter Verbrauch von Ozon gebildet und zerfällt im Beobachtungszeitraum unter Bildung von Fe(III). Dies wird auch bei anderen Säurekonzentrationen ( $c(\text{HClO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$ ,  $c(\text{HClO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ ) gefunden.

Der Ablauf ist in beiden Reaktionsphasen abhängig von den eingesetzten Konzentrationen von Ozon und Fe(II),  $c(\text{O}_3)_0$  und  $c(\text{Fe(II)})_0$ . In der vorgelagerten Reaktion entsteht neben X mit wachsendem Verhältnis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  zunehmend Fe(III). Die einfachste Interpretation besteht aus der Annahme einer simultanen Umsetzung von Fe(II) mit Ozon zu X sowie mit X zu Fe(III):



Die Parallelreaktionen erklären den Wechsel des stöchiometrischen Verhältnisses  $\Delta c(\text{Fe(III)}) : \Delta c(\text{O}_3)$  von 1:1 bei Ozonüberschuß zu 2:1 bei hinreichendem Fe(II)-Überschuß. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betragen in 0,1 M  $\text{HClO}_4$

$$\begin{aligned} \vartheta = 10^\circ\text{C}: & \quad k_a = 2,1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}; & \quad k_b = 2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \vartheta = 20^\circ\text{C}: & \quad k_a = 2,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}; & \quad k_b = 3,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

In 1 M  $\text{HClO}_4$  und in 0,01 M  $\text{HClO}_4$  wird bei hinreichendem Ozonüberschuß eine proportionale Bildung von Fe(III) und X gefunden entsprechend einem Reaktionssystem



mit einem Verhältnis  $k_c/k_a = c(\text{Fe(III)})_{t_1}/c(\text{X})_{t_1} \approx 0,3$ .

Die anschließende Umsetzung von X gemäß



folgt bei Ozonüberschuß einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante ist abhängig von den Eduktkonzentrationen und durchläuft bei leichtem Ozonüberschuß ein Minimum mit  $k_{1,\text{min}} = 0,03 \text{ s}^{-1}$  für 0,1 M  $\text{HClO}_4$  bei  $10^\circ\text{C}$ . Bei anderen Säurekonzentrationen ( $c(\text{HClO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$ ,  $c(\text{HClO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ ) verläuft die Reaktion etwa doppelt so schnell. Die Umsetzung von X wird bei Eisen(II)-Überschuß durch die Reaktion R2 von X mit  $\text{Fe}^{2+}$  stark beschleunigt.

Die geringe Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur für die Reaktionen R1 und R4 und die gefundenen unterschiedlichen Reaktionssysteme (R1,R2) und (R1,R3) für verschiedene Säurekonzentrationen lassen annehmen, daß die erhaltenen Zeitgesetze vereinfachende Beschreibungen von komplexeren Reaktionsfolgen darstellen.

Neben X zerfällt überschüssiges Ozon. Eine gesonderte Untersuchung weist diese Reaktion als photolytischen Effekt aus.

Mischexperimente mit 2,2'-Bipyridyl als Indikator für zweiwertiges Eisen bestätigen die Änderung der Stöchiometrie  $\Delta c(\text{Fe(II)}) : \Delta c(\text{O}_3)$  vom Verhältnis 1:1 bei Ozonüberschuß zu 2:1 bei hinreichendem Fe(II)-Überschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 2,5$ ). Sie lassen darauf schließen, daß X im Gegensatz zu Fe(III) in schneller Reaktion durch Citronensäure/Citrat zu Fe(II) reduziert wird.

Auch Indigotrisulfonat reagiert mit X.

Die Untersuchung beweist, daß die Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit Ozon in perchlorsaurer Lösung über eine eisenhaltige Zwischenstufe X verläuft. Aufgrund ihrer Fähigkeit, Fe(II) zu oxidieren, muß die Spezies X entweder Eisen der Wertigkeit  $> \text{III}$  enthalten oder Sauerstoff in aktiver, beispielsweise peroxidischer Form. Eine Sichtung der veröffentlichten spektroskopischen und kinetischen Daten führt nicht zu der Identifizierung von X. Überlegungen zum Bildungsprozeß sprechen für die Annahme eines Komplexes, der sich vom Ferrylion ableitet entsprechend der Primärreaktion:



Sofern die Ergebnisse übertragbar sind auf den neutralen pH-Bereich, sind für die Trinkwasseraufbereitung die konkurrierenden Reaktionen von X mit organischen Wasserinhaltsstoffen und mit Fe(II) von Bedeutung.

## Kurzfassung

### 1. Einleitung und Problemstellung

Moderne Verfahren zur Trinkwassergewinnung beinhalten häufig die Oxidation von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen durch Ozon. Mechanismus und Stöchiometrie der schnellen Reaktion ( $k \approx 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ ) sind umstritten. Zur Disposition steht, ob die Reaktion als Kettenprozeß über kurzlebige  $\text{H}_x\text{O}_y$ -Radikale verläuft oder über eine eisenhaltige Zwischenstufe.

Die vorliegende Arbeit stellt sich zur Aufgabe, zur Klärung dieser Frage beizutragen durch eine in der Hauptsache UV-spektroskopische Untersuchung. Sie konzentriert sich auf den Zeitbereich von Sekunden und den Konzentrationsbereich  $10\text{-}300 \mu\text{mol/l}$  für Fe(II) und Ozon.

### 2. Bestimmung von Extinktionskoeffizienten

Die veröffentlichten Angaben zu den Extinktionskoeffizienten der bekannten involvierten Spezies widersprechen sich teilweise und betreffen häufig nur wenige ausgesuchte Wellenlängen. Damit stellte die genaue Neubestimmung der Extinktionskoeffizienten im Spektralbereich  $200\text{-}350 \text{ nm}$  im Abstand von  $2 \text{ nm}$  eine Voraussetzung für die kinetischen Untersuchungen dar. Die resultierenden Spektren von  $\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{O}_2$  sind in Abb. 1 wiedergegeben.

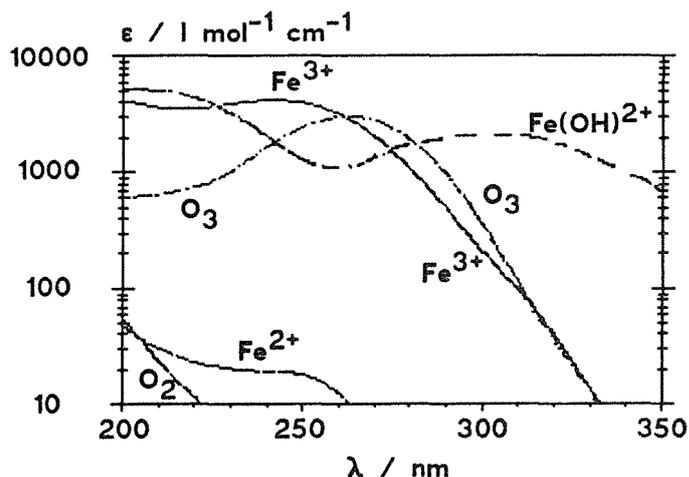


Abb. 1:  
Extinktionskoeffizienten von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$ .  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

Die Bestimmung erforderte in mehreren Fällen die Anwendung spezifischer Auswertungsmethoden:

- Für die Bestimmung der Ozonextinktion im kurzwelligen Bereich mußte der Extinktionsbeitrag des gelösten Sauerstoffes berücksichtigt werden.
- Das Fe(II)-Spektrum mußte korrigiert werden bezüglich der Absorptionsbeiträge von Fe(III)

- Die Hydroxokomplexe des dreiwertigen Eisens können experimentell nicht separiert werden. Ihr Konzentrationsverhältnis wird deshalb experimentell durch die Änderung des pH-Wertes variiert. Die Auswertung besteht aus einer iterativen Berechnung von Hydrolysekonstanten und Extinktionskoeffizienten. Nach herrschender Meinung sollte sich im Untersuchungsbereich pH 1,8-3,3 nicht nur der Monohydroxokomplex  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , sondern im oberen pH-Bereich auch der Dihydroxokomplex  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  bilden. Die eigenen Versuche führen zu dem Ergebnis, daß entweder beide die gleichen Extinktionskoeffizienten besitzen oder nur der erstere in merklicher Konzentration auftritt.

### 3. Stopped-flow-Versuche zur Untersuchung der Reaktion von $\text{Fe}(\text{II})$ und Ozon

#### 3.1 Durchführung

Die Untersuchung der Kinetik der Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  und Ozon wurde mit einer stopped-flow-Apparatur durchgeführt, wie sie in Abb.2 schematisch dargestellt ist. Dabei werden zwei Teilströme – die perchlorsauren Lösungen von Ozon und von  $\text{Fe}(\text{II})$  – schnell gemischt und in einer Küvette abrupt gestoppt. Die anschließende Messung der Extinktion bei 10 Wellenlängen im Bereich 200-330nm in regelmäßigen Zeitintervallen setzt bei  $t=0,1\text{s}$  ein und überstreicht einen Zeitraum von 10-50s.

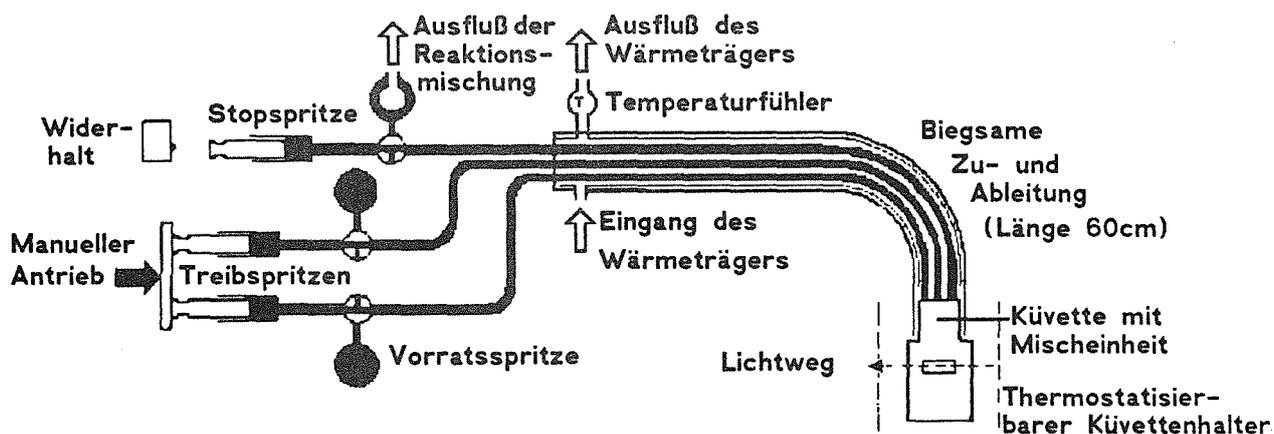


Abb. 2: Aufbau der stopped-flow-Anlage

#### 3.2 Nachweis einer Zwischenstufe X

Es wurden über 400 Versuche im Temperaturbereich 5-25°C durchgeführt mit den Säurekonzentrationen  $c(\text{HClO}_4)/\text{mol l}^{-1}$  0,01, 0,1 und 1,0. Es zeigte sich, daß die relative Extinktionsänderung in der Regel unter 30% lag, häufig sogar bei nur 5%. Dieser ungünstige Umstand wird bedingt durch die spektrale Überlagerung der Edukte und des Endproduktes  $\text{Fe}(\text{III})$  im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich.

Die Reaktion wird am stärksten beeinflusst durch die Wahl der Ausgangskonzentrationen von Ozon und  $\text{Fe}^{2+}$ ; dies wurde ausführlich untersucht in 0,1M  $\text{HClO}_4$  bei 10°C.

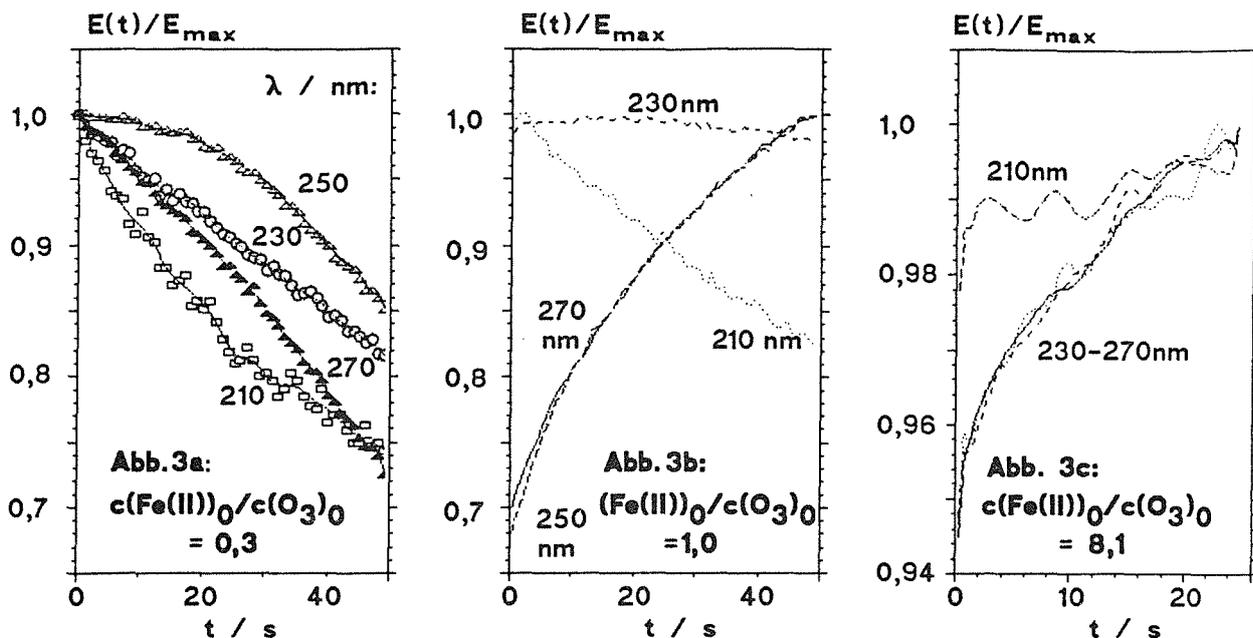


Abb. 3a-c:

Zeitlicher Verlauf der relativen Extinktion für verschiedene Eduktkonzentrationen.

$c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ ,  $\vartheta = 10^\circ\text{C}$

$\lambda / \text{nm}$	$E_{\text{max}}$		
	Abb.: a	b	c
□ - - - 210	0,083	0,212	0,162
○ ····· 230	0,091	0,199	0,183
△ - - - 250	0,121	0,190	0,182
▲ ——— 270	0,110	0,091	0,084

Abb. 3 zeigt anhand von Beispielen die charakteristischen Veränderungen im zeitlichen Extinktionsverlauf, wie sie durch die Variation des Eduktkonzentrationsverhältnisses  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  bewirkt werden. Während bei hohem Eisenüberschuß (Abb.3c) nur Fe(III) beobachtet wird, dessen Konzentration sich langsam erhöht, folgert aus dem Extinktionsverlauf bei Ozonüberschuß (Abb.3a) und bei äquimolarem Eduktverhältnis (Abb.3b), daß nicht nur Ozon und Fe(III) beobachtet werden: Andernfalls müßte die Extinktion im kurzwelligen Bereich weniger abnehmen (entgegen Abb.3a) oder stärker ansteigen (entgegen Abb.3b) als die Extinktion bei 250nm und 270nm.

Auch der Vergleich der zum ersten Zeitpunkt ( $t=0,1\text{s}$ ) gemessenen Extinktion mit einer Superposition der Spektren von Fe(III) und Ozon zeigt systematische Abweichungen, wie sie in Abb.4 durch die Schraffur verdeutlicht werden.

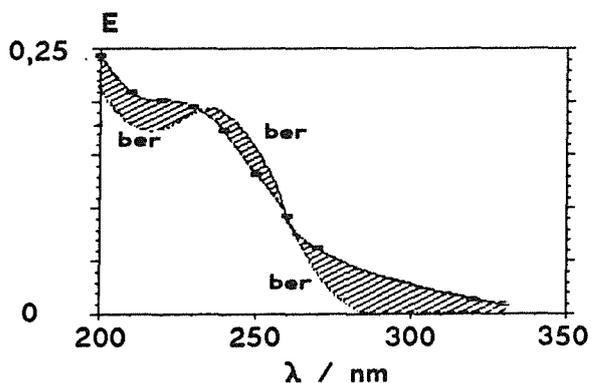


Abb. 4:

Vergleich von gemessenen (=) und durch Überlagerung der Spektren von Ozon und Fe(III) berechneten (ber) Extinktionswerten.  $t = 0,1 \text{ s}$ ;  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 = 1,0$

Diese Ergebnisse werden auf eine unbekannte Spezies X zurückgeführt. Es zeigt sich, daß auch ohne genauere Kenntnis des UV-Spektrums von X eine Reihe von Aussagen gemacht werden können:

- X wird durch eine schnelle, vorgelagerte Reaktion durch Oxidation von Fe(II) gebildet. Gleichzeitig entsteht Fe(III). Das Konzentrationsverhältnis Fe(III)/X nimmt mit steigendem Fe(II)/Ozon-Verhältnis zu, bis bei achtfachem Fe(II)-Überschuß nur noch Fe(III) (neben Fe(II)) vorliegt.
- Bereits bei leichtem Fe(II)-Überschuß wird Ozon vollständig verbraucht durch die vorgelagerte Reaktionen.
- X reagiert zu Fe(III). Die Reaktion kommt innerhalb der Meßzeit ( $\leq 50$ s) nahezu zum Abschluß. Sie folgt bei Ozonüberschuß einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  ist jedoch abhängig von den Anfangskonzentrationen von  $\text{Fe}^{2+}$  und Ozon und weist bei einem Konzentrationsverhältnis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \approx 0,8$  ein Minimum auf mit  $k_{d,\text{min}} = 0,028 \text{ s}^{-1}$ .  $k_d$  steigt mit der Ozonkonzentration bis zu einem Wert von  $k_d = 0,048 \text{ s}^{-1}$  bei fünffachem Ozonüberschuß. Ein Überschuß an zweiwertigem Eisen bewirkt eine noch stärkere Reaktionsbeschleunigung und eine Abweichung vom Zeitgesetz erster Ordnung.
- Im Beobachtungszeitraum findet ein merklicher Zerfall von restlichem Ozon statt.
- Obwohl einzelne Reaktionen (Zerfall von X, Zerfall von Ozon) dominieren können, wird stets mehr als eine Reaktion beobachtet.
- Die Stöchiometrie der Gesamtreaktion hängt von den Ausgangskonzentrationen ab. Bei Ozonüberschuß und leichtem Eisen(II)-Überschuß wird Fe(II) vollständig oxidiert. Bei höherem Eisenüberschuß werden nahezu 2 mol Fe(II) pro mol eingesetztem Ozon oxidiert.
- Das Spektrum von X weist eine starke Absorption im kurzwelligen Bereich auf. Bei 260nm und 270nm sind die Extinktionskoeffizienten entweder sehr niedrig oder stehen im gleichen Verhältnis wie die von Fe(III):  $\epsilon(260\text{nm})/\epsilon(270\text{nm})=1,6$ .

### 3.3 Ermittlung des Spektrums von X

Das Spektrum von X wurde aus den Messungen in 0,1M  $\text{HClO}_4$  bei  $10^\circ\text{C}$  abgeleitet. Die Ermittlung des Spektrums von X stand vor dem Problem, daß bei Vorliegen von X die Konzentrationen und damit die spektralen Anteile der Reaktanden Ozon, Fe(III) und X nicht separat bestimmt werden konnten. Die Auswertung stützte sich auf die Informationen, daß bei hinreichendem Ozonüberschuß Eisen bereits zum ersten Meßzeitpunkt vollständig oxidiert vorliegt und bei hinreichendem Eisenüberschuß Ozon vollständig verbraucht wird. Als zusätzliche, nicht gesicherte Voraussetzung wurde angenommen, daß in der vorgelagerten Reaktion bei hinreichendem Ozonüberschuß kein Fe(III), sondern nur X gebildet wird.

Die Rechnung ging von einer einzelnen Messung bei 220nm, 230nm, ..., 270nm aus. Dieses Spektrum, in dem der spektrale Anteil von X überwog, wurde auf die Gesamteisenkonzentration bezogen und durch Mittelungen und lineare Regression in Bezug auf die übrigen Messungen so modifiziert, daß bei Konzentrationsberechnungen Übereinstimmung mit den Voraussetzungen erzielt wurde. Mit diesem Auswertungsverfahren wurden die Forderungen für alle Versuche erfüllt, daß

- die Extinktion mit der Summe der spektralen Anteile von Fe(III), X und  $O_3$  übereinstimmt,
- die ermittelten Konzentrationen positiv sind und
- die Summe der Konzentrationen von X und Fe(III) die Gesamteisenkonzentration nicht übersteigt.

Auf der Basis von Spektrenaufnahmen über den gesamten Bereich 200nm-350nm konnte das ermittelte Spektrum von X vervollständigt werden. Es ist in Abb.5 zusammen mit den anderen spektralen Hauptkonstituenten wiedergegeben.

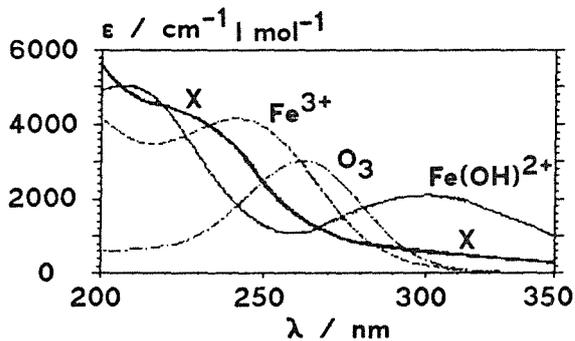


Abb. 5:  
Extinktionskoeffizienten  
der stark absorbierenden  
Reaktanden  
Hervorgehoben: X

Abb. 6 gibt in Gestalt des Spektrums  $X_f$  die maximale Abweichung wieder, die zu erwarten ist, wenn die Annahme bezüglich des verschwindenden Fe(III)-Anteils nicht erfüllt ist. Die damit verbundene Unsicherheit kann sich bei

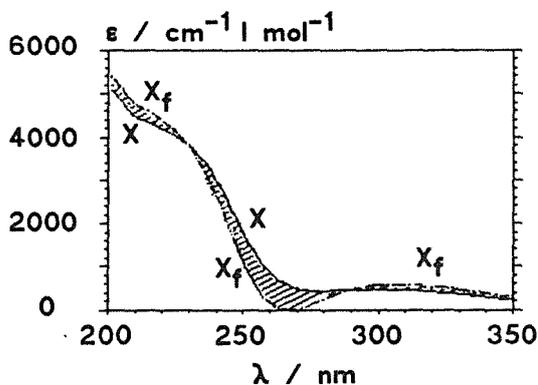


Abb. 6:  
Fehlerabschätzung:  
Vergleich des ermittelten  
Spektrums X mit dem  
Spektrum  $X_f$ , das dem  
maximalen Gehalt an Fe(III)  
entspricht

Konzentrationsberechnungen vor allem auf das ermittelte Konzentrationsverhältnis von X und Fe(III) auswirken und damit besonders auf Berechnungen zur Bildungsreaktion von X; dagegen ist der zu erwartende Fehler gering für die Ermittlung der Konzentration an Ozon und an oxidiertem Eisen insgesamt bzw. verbleibendem Fe(II). Für die nachfolgenden Konzentrationsberechnungen wurde das Spektrum X (Abb.5) eingesetzt.

### 3.4 Ermittlungen zur Kinetik der Fe(II)-Ozon-Reaktion

Die mit dem ermittelten Spektrum von X ermöglichten Konzentrationsberechnungen und kinetischen Auswertungen führen zu der Unterscheidung verschiedener Teilreaktionen, die im folgenden beschrieben werden. Dabei werden neben den umfangreichen Meßserien in 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei 10°C und 20°C die weniger zahlreichen Versuche bei anderen Säurekonzentrationen (0,01 mol/l und 1 mol/l) einbezogen.

#### 3.4.1 Vorgelagerte Bildungsreaktion von X

Aus den Konzentrationsverhältnissen zum ersten Meßzeitpunkt t<sub>1</sub> bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen kann auf die vorgelagerten Reaktionen zurückgeschlossen werden. So zeigt Abb. 7, daß in 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei steigendem Fe(II)/Ozon-Verhältnis die Konzentration von Fe(III) im Verhältnis zu X um mehrere Größenordnungen ansteigt.

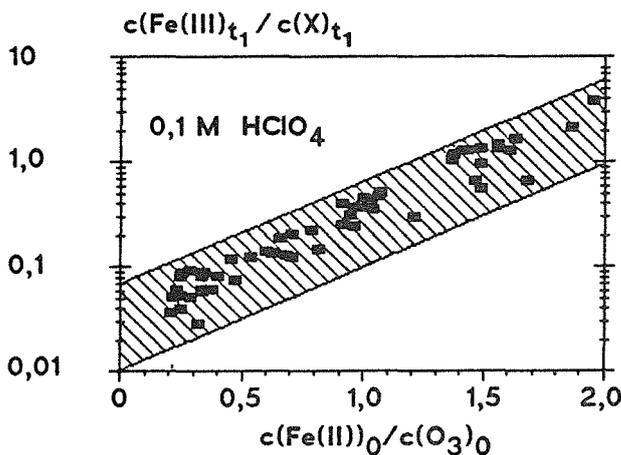


Abb. 7:  
Konzentrationsverhältnis von Fe(III) und X zum ersten Meßzeitpunkt, aufgetragen über dem Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Fe(II) und O<sub>3</sub>.  
c(HClO<sub>4</sub>)=0,1 mol/l, θ=10°C

Die Übereinstimmung der Konzentrationswerte zum ersten Meßzeitpunkt mit der aus den entsprechenden Geschwindigkeitsgesetzen erhaltenen integrierten Konzentrationsbeziehung zeigt, daß die vorgelagerte Reaktion in 0,1 M HClO<sub>4</sub> verträglich ist mit einer simultanen Umsetzung von Fe(II) mit Ozon zu X sowie mit X zu Fe(III):



Gleichzeitig wird aus der Rechnung das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_a/k_b$  erhalten.  $k_b$  läßt sich separat aus den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei Überschuß von Fe(II) bestimmen (s. Abschnitt. 3.4.3), woraus  $k_a$  folgert:

$$\begin{aligned} \theta=10^\circ\text{C}: & \quad k_a=2,1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}; & \quad k_b=2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1} \\ \theta=20^\circ\text{C}: & \quad k_a=2,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}; & \quad k_b=3,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die simultan ablaufenden Reaktionen R1 und R2 bedingen den Wechsel des stöchiometrischen Verhältnisses  $\Delta c(\text{Fe(II)}):\Delta c(\text{O}_3)$  von 1:1 bei hinreichendem Ozonüberschuß zu 2:1 bei hinreichendem Fe(II)-Überschuß.

Die Versuche in 0,01M HClO<sub>4</sub> und in 1M HClO<sub>4</sub> weisen für Fe(II)-Überschuß den gleichen Anstieg der Stöchiometrie von 1:1 zu 2:1 und eine ähnliche Veränderung des Fe(III)/X-Verhältnisses auf. Da ferner die Untersuchung der Anfangsgeschwindigkeit des Zerfalls von X für das Vorliegen der Reaktion R2 spricht (Abschnitt 3.4.3), kann hier im einfachsten Falle das gleiche Reaktionssystem angenommen werden.

Bei hinreichendem Ozonüberschuß dagegen wird für 0,01M HClO<sub>4</sub> und 1M HClO<sub>4</sub> ein anderer Verlauf gefunden. Hier steigt die Konzentration c(t<sub>1</sub>) von Fe(III) zunächst proportional zu c(X)<sub>t<sub>1</sub></sub> an, wie in Abb. 8 der Vergleich der Werte mit der Geraden y im schraffierten Bereich zeigt.

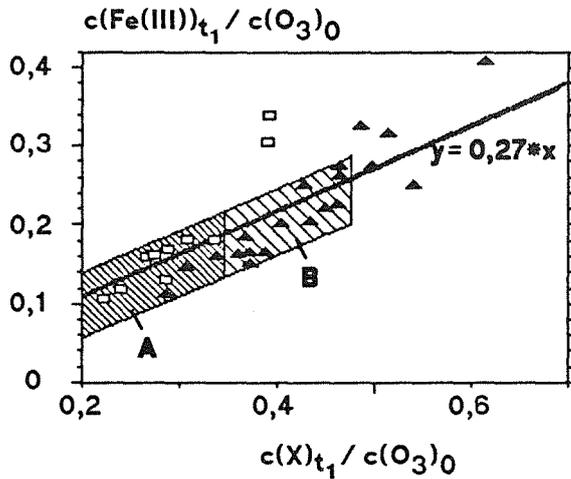


Abb. 8:

Auftragung der zum ersten Meßzeitpunkt ermittelten, auf die Anfangskonzentrationen von Ozon bezogenen Konzentrationen von Fe(III) und X für  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \leq 1$

□ □ 1 M HClO<sub>4</sub>, 10°C

▲ ▲ 0,01 M HClO<sub>4</sub>,  
0,1 M NaClO<sub>4</sub>, 10°C

$y = 0,27 * x$

A: Gültigkeitsbereich von  $y=f(x)$   
für 1 M HClO<sub>4</sub>

A + B: Gültigkeitsbereich für  
0,01 M HClO<sub>4</sub>

Dies spricht für eine direkte parallele Bildung von X und Fe(III):



Das Verhältnis  $k_c/k_a$  und damit das Konzentrationsverhältnis von X und Fe(III) beträgt zum Meßzeitpunkt t<sub>1</sub> in beiden Fällen etwa 0,3 (0,25-0,32).

### 3.4.2 Zerfall von X und Ozon bei Ozonüberschuß

Bei Ozonüberschuß zerfallen im Beobachtungszeitraum  $0,1 \leq t \leq 50\text{s}$  sowohl X als auch Ozon nach einem Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung. In 0,1 M HClO<sub>4</sub> steigt die ermittelte Geschwindigkeitskonstante für Ozon mit wachsendem Verhältnis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  und bewegt sich im Bereich  $0,02-0,04\text{s}^{-1}$ .

Für die Reaktion von X,



wird bei allen Säurekonzentrationen für  $k_d$  eine ähnliche Abhängigkeit vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Fe(II) und Ozon gefunden, wie sie Abb. 9 für die Versuche in 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei 10°C zu entnehmen ist.

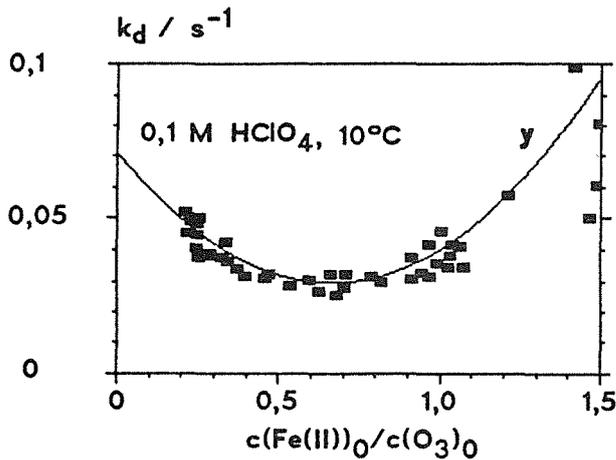


Abb. 9:

Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  für den Zerfall von X in Abhängigkeit vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen von Fe(II) und Ozon  
 Ausgleichsparabel:  
 $y = 0,071 - 0,126 \cdot x + 0,095 \cdot x^2$   
 $y := k_d / s^{-1}; x := c(Fe(II))_0 / c(O_3)_0$

Danach durchläuft  $k_d = f(c(Fe(II))_0 / c(O_3)_0)$  bei leichtem Ozonüberschuß ein Minimum  $k_{d,min}$ . Mit der Säurekonzentration und der Temperatur verändert sich  $k_{d,min}$  wie folgt:

$c(HClO_4) / mol\ l^{-1}$	$\vartheta / ^\circ C$	$k_{d,min} / s^{-1}$
1,0	10	0,062
1,0	25	0,071
0,1	5	0,026
0,1	10	0,031
0,1	20	0,039
0,01	10	0,055

Die Reaktion zeigt demnach nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, die für 0,1 M  $HClO_4$  ermittelte Aktivierungsenergie beträgt 18 kJ/mol. Die Abhängigkeit von der Säurekonzentration sowie die niedrige Aktivierungsenergie läßt eine Reaktionsfolge annehmen, die Hydrolysegleichgewichte einschließt.

### 3.4.3 Zerfall von X bei Fe(II)-Überschuß

Bei nicht zu hohem Eisen(II)-Überschuß kann zu Beginn der Messung die Endphase der Reaktion R2 beobachtet werden. Sie weist in 0,1 M  $HClO_4$  die Geschwindigkeitskonstanten  $2,6 \cdot 10^4 s^{-1} mol^{-1}$  bei 10°C und  $3,8 \cdot 10^4 s^{-1} mol^{-1}$  bei 20°C auf entsprechend einer Aktivierungsenergie von 26 kJ/mol. Die Reaktionsgeschwindigkeit in 0,01 M  $HClO_4$  beträgt bei 10°C  $1,6 \cdot 10^4 s^{-1} mol^{-1}$ , bei Erhöhung der Ionenstärke mit Natriumperchlorat auf 0,11 mol/l  $2,4 \cdot 10^4 s^{-1} mol^{-1}$ . Dies bedeutet zum einen, daß die Reaktion im experimentellen Rahmen keine signifikante Abhängigkeit von der Säurekonzentration aufweist. Zum zweiten führt die Ionenstärkeabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu der Hypothese, daß X die Ladung +1 besitzt.

#### 3.4.4 Einfluß von tert.-Butanol

Der Zusatz von t-BuOH führte in 1 M HClO<sub>4</sub> und in 0,01 M HClO<sub>4</sub> zu einer deutlichen Beschleunigung der Zerfallsreaktion erster Ordnung von X. In 1M HClO<sub>4</sub> wurde darüberhinaus ein erhöhter Ozonverbrauch bei der vorgelagerten Bildungsreaktion von X festgestellt. Aus diesen Ergebnissen wird in Verbindung mit der Eigenschaft von t-BuOH, in schneller Reaktion OH-Radikale abzufangen, geschlossen, daß OH-Radikale weder in den Bildungsprozeß von X noch in die nachfolgenden Reaktionen merklich eingreifen.

#### 4. Gesonderte Untersuchung von Photolysereaktionen

Die oben beschriebene stopped-flow-Apparatur wurde gleichfalls eingesetzt zur Untersuchung der Frage, ob die beobachteten Umsetzungen teilweise durch die zur Messung eingesetzte UV-Strahlung bewirkt wurden. Die Versuche wurden in 0,1 M HClO<sub>4</sub> und in 0,01 M HClO<sub>4</sub> durchgeführt.

##### 4.1 Eisen

In Fe(III)-Lösungen wird bei Bestrahlung mit UV-Licht eine langsame Reduktion zu Fe(II) festgestellt, in Fe(II)-Lösungen eine langsame Oxidation zu Fe(III). Die zweite Reaktion erklärt die allmähliche Extinktionszunahme, die bei den Fe(II)/O<sub>3</sub>-Experimenten bei vielfachem Fe(II)-Überschuß beobachtet wurde.

##### 4.2 Ozon

Die Photolyse von Ozon folgt in guter Näherung einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante bewegt sich im Bereich 0,01s<sup>-1</sup>-0,03s<sup>-1</sup> und steigt proportional zur Ozon Ausgangskonzentration. Anhand von einfachen Modellfällen wird berechnet, daß photolytische Reaktionen weitgehend einem Zeitgesetz erster Ordnung folgen können. Bei einfachen Zerfallsreaktionen sollten die Geschwindigkeitskonstanten bei Erhöhung der Anfangskonzentration abnehmen als Folge der Eigenabsorption des Eduktes. Das entgegengesetzte Verhalten bei der Photolyse von Ozon weist hin auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute und damit auf einen komplizierteren Reaktionsablauf.

Die Extinktionsänderung im kurzwelligen Bereich bei der Photolyse von Ozon läßt auf die Entstehung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> schließen. Der Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bewirkt in Versuchen eine Beschleunigung der Ozonphotolyse. Daraus wird gefolgert, daß die Photolyse des Produktes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Anteil hat an der beobachteten Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon als Funktion der Ozonanzfangskonzentration.

Modellrechnungen zeigen, daß mit fortschreitender Photolyse ein beträchtlicher Konzentrationsgradient in der Küvette entstehen kann. Für die als Beispiel gewählte einfache Zerfallsreaktion wird bereits nach Ablauf von einer Halbwertszeit bezogen auf die mittlere Konzentration eine Konzentrationsdifferenz von 33% zwischen den Orten des Strahlungseintrittes und -austrittes berechnet. Dieser Effekt bedeutet für die Interpretation der Fe(II)/Ozon-Messungen eine Unsicherheit.

## 5. Mischexperimente mit Indigo und 2,2'-Bipyridyl

Der Zusatz der photometrischen Reagenzien Indigo (als Nachweis auf Ozon) oder Bipyridyl (als Nachweis auf Fe(II)) zu vereinten Lösungen von Fe(II) und Ozon dient zur Überprüfung der bei den UV-spektroskopischen Versuchen gefundenen stöchiometrischen Beziehungen.

Die Ergebnisse mit Bipyridyl in Acetatpuffer bestätigen die Änderung der Stöchiometrie  $\Delta c(\text{Fe(II)}):\Delta c(\text{O}_3)$  vom Verhältnis 1:1 bei Ozonüberschuß zu 2:1 bei hinreichendem Fe(II)-Überschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 2,5$ ). Das Verhältnis 2:1 steht in Übereinstimmung mit der Annahme einer einfachen Bruttoreaktion



Die abweichenden Ergebnisse mit Citratpuffern lassen durch Vergleich mit den stopped-flow-Messungen darauf schließen, daß X im Gegensatz zu Fe(III) in schneller Reaktion durch Citronensäure/Citrat zu Fe(II) reduziert wird.

Indigo wird durch Ozon entfärbt. Jedoch wird in den Mischexperimenten auch bei mehrfachem Eisen(II)-Überschuß — und damit den bisherigen Resultaten zufolge bei Abwesenheit von Ozon — eine Entfärbung von Indigo festgestellt, die nicht Ozon, sondern Produkten der Fe(II)-O<sub>3</sub>-Reaktion wie X zugeschrieben werden muß.

### Diskussion

Die Untersuchung beweist, daß die Reaktion von Fe<sup>2+</sup> mit Ozon in perchlorsaurem Lösung über eine eisenhaltige Zwischenstufe X verläuft. Die Reaktion von X mit überschüssigem Fe(II) erklärt den Wechsel der Gesamtstöchiometrie  $\Delta c(\text{Fe(II)}):\Delta c(\text{O}_3) = -\Delta c(\text{Fe(III)}):\Delta c(\text{O}_3)$  von 1:1 auf 2:1 bei steigendem Fe(II)-Gehalt. Aufgrund ihrer Fähigkeit, Fe(II) zu oxidieren, muß die Spezies X entweder Eisen der Wertigkeit >III enthalten oder Sauerstoff in aktiver, beispielsweise peroxidischer Form. Eine Sichtung der veröffentlichten spektroskopischen und kinetischen Daten führt nicht zu der Identifizierung von X. Überlegungen zum Bildungsprozeß sprechen für die Annahme eines Komplexes, der sich vom Ferrylion ableitet entsprechend der Primärreaktion:



Sofern die Ergebnisse übertragbar sind auf den neutralen pH-Bereich, sind für die Trinkwasseraufbereitung die Reaktionen von X mit organischen Wasserinhaltsstoffen von Bedeutung. Dabei ist anzunehmen, daß teilweise andere Produkte und Produktverteilungen entstehen als bei der Ozonung ohne zweiwertiges Eisen und daß die Ausfällung des Eisens durch die Reduktion von X zu Fe(II) verzögert oder sogar teilweise verhindert wird.

# 1 Einführung

## 1.1 Einleitung

Ozon  $O_3$  wird in der Wassertechnologie in großem Umfang zur Oxidation und Desinfektion eingesetzt. Organische Verbindungen werden dabei in der Regel nicht bis zum  $CO_2$  oxidiert ("mineralisiert"), sondern nur partiell oxidiert. Die damit verbundene Bildung polarer Verbindungen bewirkt eine bessere Adsorbierbarkeit und der von Mayer /2/ und Kurz /3/ eingehend beschriebene Effekt der Mikroflockung eine Erhöhung der Effizienz von Flockungsverfahren. Darüberhinaus führt die Ozonbehandlung zu einer verbesserten biologischen Abbaubarkeit, die in dem von Sontheimer und Mitarbeitern /4/ entwickelten "Mülheimer Prozeß" ihre technologische Umsetzung erfährt.

Auch anorganische Wasserinhaltsstoffe werden bei der Ozonung oxidiert, insbesondere zweiwertiges Eisen und Mangan. Dies ist in der Regel ein erwünschter Nebeneffekt, kann aber auch wie bei der Trinkwasseraufbereitung in Düsseldorf /5/ den Schwerpunkt des Verfahrens bilden.

Als Produkt anthropogener Verbrennungsprozesse greift Ozon ferner in die Oxidationsprozesse sowohl in atmosphärischen wäßrigen Phasen (Nebel, Regen) als auch in den oberflächennahen Schichten natürlicher Gewässer ein; nach Stumm /6/ beträgt die Trockendeposition im Durchschnitt ca.  $1\mu g/m^2 \cdot h$  und entspricht damit einer Konzentrationserhöhung von ca.  $1\text{ mmol/l} \cdot h$  an der Phasengrenze wäßriger Medien.

In dieser Arbeit wird die Reaktion von zweiwertigem Eisen mit Ozon untersucht. Die Primärreaktion verläuft schnell; mit  $k_2 = 1,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  /7/ verbindet sich bei Einsatz von je  $100\text{ }\mu\text{mol/l}$   $Fe(II)$  und  $O_3$  ein nahezu vollständiger Umsatz (95%) in 1,1 s, bei Halbierung einer der Ausgangskonzentrationen in 0,28 s, bei Verdoppelung in 0,14 s. Bei hohem Eisen(II)-Überschuß werden dabei nach Hart /8/ pro Mol eingesetztem Ozon in saurer Lösung zwei Mol Eisen oxidiert, entsprechend der einfachen Bruttoumsetzung:



Werden Ozon und Fe(II) dagegen im etwa gleichen Verhältnis eingesetzt, ist die Stöchiometrie komplizierter /9/. Dies deutet auf Zwischenstufen hin; diskutiert werden höherwertige Eisenkomplexe /10/ und die aus der thermischen Ozonzersetzung bekannten, in der Mehrzahl sehr kurzlebigen radikalischen Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen /9,11/. Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, anhand eines relativ einfachen Systems zur Aufklärung dieser strittigen Frage beizutragen und die Reaktionsstufen kinetisch zu beschreiben.

## 1.2 Veröffentlichte Untersuchungen zur Reaktion von zweiwertigem Eisen mit Ozon

Ozon oxidiert in schneller Reaktion ( $k_2 > 5 \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  /12/) zweiwertige Eisenionen in wäßriger Lösung. Gerade in den letzten Jahren hat es nicht an Versuchen gemangelt, diese Reaktion aufzuklären. Sie führten zu einer Sammlung an Widersprüchen in Hinblick auf die Stöchiometrie und Geschwindigkeit der Umsetzung.

Tyupalo /9/ untersuchte die Reaktion in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , indem er Fe(II)sulfat in eine ozongesättigte, von  $\text{O}_3/\text{O}_2$  fortlaufend durchströmte Vorlage injizierte und in regelmäßigen Abständen UV-spektroskopisch die Konzentration von Ozon in der Gasphase und photometrisch die Konzentration des zweiwertigen Eisens bestimmte. Der Rückschluß von der in der Gasphase gemessenen auf die in der wäßrigen Phase vorliegende Ozonkonzentration führte zu dem Ergebnis, daß sich die Stöchiometrie bezüglich  $\text{O}_3$  und Fe(II) im Laufe der Reaktion ändert und bei nicht zu hohem Eisen(II)-Anteil ( $0,5 < c(\text{O}_3)/c(\text{Fe(II)}) < 2,5$ ) linear mit dem Quotienten der Konzentrationen ansteigt:

$$\Delta c(\text{O}_3)/\Delta c(\text{Fe(II)}) = 0,5 + (0,57 \pm 0,13) * c(\text{O}_3)/c(\text{Fe(II)})$$

Bei höherem Überschuß an Eisen(II) wird ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis gefunden, das den ganzzahligen Wert  $\Delta c(\text{Fe(II)}):\Delta c(\text{O}_3) = 2:1$  nur wenig übersteigt. Bei Zusatz von Benzimidazol dagegen wird konzentrationsunabhängig eine 1:1-Umsetzung gefunden.

Eine exakte Stöchiometrie von 2:1 finden Hart et al. /8/ durch Mischversuche in schwefel- und essigsaurer Lösung und legen diesen Wert einer Empfehlung als analytisches Verfahren für die Ozonbestimmung zugrunde; Bedingung sei dabei ein mindestens hundertfacher Überschuß an Fe(II).

Dem widersprechen Yang und Neely/11/. Yang machte die Untersuchung der Stöchiometrie der Fe(II)-Ozon-Reaktion durch Mischexperimente in Abhängigkeit vom Eisen(II)-Überschuß (3:1-100:1) und vom pH-Wert (pH 1,3-5,4 in schwefelsaurer Lösung) zum Gegenstand seiner Dissertation. Die UV-spektroskopische oder photometrische Bestimmung der Konzentrationen von Ozon, Fe(II) und Fe(III) zeigte, daß insgesamt zwischen 1,8 und 2,5 Mol Fe(II) oxidiert werden pro Mol Ozon, wobei das Verhältnis zunimmt mit zunehmender Säurekonzentration und, bis zu einem konstanten Endwert, mit steigendem Eisen(II)-Überschuß. Dabei war die Reaktion erst nach längstens 15 min abgeschlossen.

Nowell und Hoigné /10/ bestätigen wiederum die 2:1-Umsetzung nach Hart et al. mit 25-50fachem Fe(II)-Überschuß in  $0,8\text{NH}_2\text{SO}_4$ . Untersuchungen dagegen, die mit Ozonüberschuß in essigsaurer Lösung unter Zusatz verschiedener Alkohole durchgeführt wurden, zeigten einen durch  $\text{Fe}^{2+}$  induzierten Zerfall von Ozon, der wenig durch OH-Radikalfänger beeinflusst wurde. Der Versuch, UV-spektroskopisch die Geschwindigkeit der Reaktion bei Ozonüberschuß in schwefelsaurer Lösung zu bestimmen, führte darüberhinaus Hoigné et al /12/ zu der oben genannten Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit bei  $25^\circ\text{C}$ :  $k_2 > 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ .

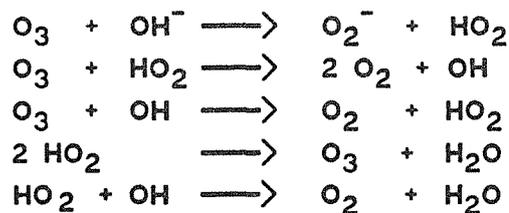
In keiner dieser Arbeiten konnten Zwischenstufen direkt detektiert oder die Geschwindigkeit der Primärreaktion  $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_3$  bestimmt werden. Als einziges Gegenbeispiel gibt die Veröffentlichung von Conocchioli et al /7/, basierend auf stopped-flow-Experimenten in  $1\text{M HClO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$ , die Geschwindigkeitskonstante  $k_2 = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und die Beobachtung einer Zwischenstufe an, deren Zerfallsgeschwindigkeit mit derjenigen des bekannten dimeren Fe(III)-Komplexes  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  übereinstimmt. Jedoch erlauben die äußerst knappen Angaben zu den experimentellen Bedingungen keine Beurteilung dieser Ergebnisse.

Jede dieser Veröffentlichungen gelangt zu einer anderen Interpretation. Die bei manchen verwickelten, bei Yang und Neely beispielsweise siebzehn Schritte und fünfzehn Reaktanden umfassenden Vorstellungen über den zugrunde liegenden Reaktionsablauf verbinden die beim Zerfall von Ozon beobachteten mit den in Hinblick auf die Fenton-Chemie, die Umsetzung von Fe(II)/Fe(III) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , untersuchten Radikalreaktionen. Ein kurzer Abriß soll deswegen im folgenden skizzieren, welche Zwischenstufen möglicherweise bei der Eisen-Ozon-Reaktion eine Rolle spielen können.

### 1.3 Umsetzungen und Zwischenstufen des thermischen Ozonzerfalls

Ozon allein weist eine in saurer Lösung langsam verlaufende Selbstzersetzung auf; die zahlreichen Untersuchungen dieser Kettenreaktion ergaben zumeist Bruttoreaktionsordnungen von 1, 1,5 oder 2 und im ersteren Falle Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  /13/ und  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  /14/ bei 25°C. Die Initiierung erfolgt im sauren Bereich vermutlich durch das Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  (/15,16/), im alkalischen Bereich durch den wesentlich schnelleren Angriff durch Hydroxid- oder Hydroperoxidionen /17/. Entscheidend für die diskutierten Überschneidungen mit der Fe(II)-Ozon-Reaktion ist die Erkenntnis, daß die Kettenfortpflanzung über sehr schnelle Radikalreaktionen verläuft. Damit kann auch bei schneller Primärreaktion von Fe(II) mit Ozon die Auslösung einer Kettenreaktion nicht ausgeschlossen werden. Das Wissen um die dabei wirksamen radikalen Zwischenstufen wird im folgenden zusammengefaßt.

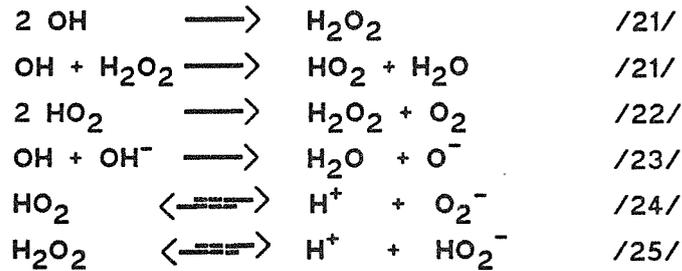
Die starke Beschleunigung der Selbstzersetzung von Ozon mit steigendem pH-Wert ab  $\text{pH} \approx 4$  und die zumeist beobachtete Proportionalität von Reaktionsgeschwindigkeit und Ozonkonzentration führte zu ersten Vorstellungen über den Reaktionsablauf. Weiss (/18/) schlug 1935 einen Kettenmechanismus vor, der durch den Angriff von Hydroxidionen auf Ozon eingeleitet wird und sich fortpflanzt über die Regeneration von OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikalen durch radikalische Ozonreaktionen:



Zwar wird das Weiss'sche Schema den inzwischen diskutierten, wesentlich erweiterten Reaktionsfolgen nicht mehr gerecht, in seiner Betonung der Bedeutung von OH- und  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$ -Radikalen bleibt es bis heute unangetastet. Diese Vorstellung erwies sich auch als fruchtbar bei der Erklärung anderer Kettenreaktionen des Ozons beispielsweise mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  /19/. Dabei konnten erst in den 70er Jahren die Arbeiten von Hoigné und Bader über die konkurrierenden Reaktionen mit organischen Reaktanden die Hypothese von OH-Radikalen als Kettenträgern experimentell erhärten /20/.

Die weitere Aufklärung der involvierten Reaktionen wurde durch die Entwicklung schneller Anregungsmethoden ermöglicht: Die Verbindung von Pulsradiolyse oder Blitzlichtphotolyse mit der UV-Spektrometrie ermöglichte die Erzeugung einzelner, kurzlebiger Zwischenstufen und ihre spektrale und kinetische Charakterisierung.

Separat untersuchte Protolyse-, Disproportionierungs- und Rekombinationsreaktionen der Zwischenstufen des Weiss'schen Modells und von Wasserstoffperoxid



können in ihrer Wirkung erst bemessen werden durch Einbeziehung der Erkenntnis, daß sich die undissoziierten Säuren wesentlich weniger reaktiv gegenüber Ozon verhalten als ihre konjugierten Basen und als Produkt der Primärreaktion von Hydroxidionen mit Ozon entgegen der Hypothese von Weiss die direkte Bildung von  $\text{HO}_2^-$ -Ionen angenommen werden muß /17/. Diese reagieren so schnell mit Ozon, daß sie schon bei geringen Wasserstoffperoxidkonzentrationen ( $>10^{-7}$  mol/l) den Ozonzerfall maßgeblich beeinflussen können /17/ .

Während die bis hier erwähnten radikalischen Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen häufig auch in anderen Kettenreaktionen, beispielsweise den Redoxzyklen von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , auftreten, müssen für den Ozonzerfall weitere, spezifischere Zwischenstufen angenommen werden.

So erhöht sich die Komplexität des Reaktionsmechanismus nochmals bei alkalischeren pH-Werten durch die vielfältigen Reaktionen des Ozonidions  $\text{O}_3^-$ , das erstmals 1973 durch Gorbenko-Germanov und Kozlova in ozonhaltiger 8 M KOH bei  $-50^\circ\text{C}$  durch UV- und ESR-Messungen nachgewiesen wurde /26/. Die Existenz der konjugierten Säure  $\text{HO}_3$  dagegen ist umstritten. Zwar schließen Staehelin und Bühler aus pulsradiolytischen Messungen auf im Bereich des Ozonspektrums stark absorbierende Zwischenstufen  $\text{HO}_3$  /27/ und  $\text{HO}_4$  /28/, stützen sich dabei jedoch auf einen Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{O}_3+\text{OH}}$  /29/ , der aufgrund nicht erkannter Scavengerreaktionen /30/ möglicherweise um eine Größenordnung zu hoch veranschlagt wurde; breiter angelegte Experimente erbrachten keine Bestätigung der postulierten Spezies /31/. Dabei wird die Interpretation der Messungen erschwert durch die starke spektrale Überlagerung der Reaktionspartner und Reaktionen, die nicht einem Zeitgesetz (pseudo-)erster Ordnung folgen.

Tabelle 1.1 faßt die bislang diskutierte Zwischenschritte der Zerfallsreaktion unter Angabe der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten zusammen. Eingeschlossen in die Zusammenstellung sind einige Reaktionen, die bei Gebrauch gängiger Pufferlösungen zu berücksichtigen sind: Die Reaktionen von Carbonat/Hydrogencarbonat haben entscheidenden Einfluß auf die Ozonreaktivität auch in natürlichen Wässern; die Scavengerwirkung von Acetationen wirkt inhibierend nur bei Gegenwart von  $\text{O}_2$ , andernfalls greift das durch Abstraktion eines Methylprotons gebildete Radikal selbst Ozon an in schneller Reaktion unter Kettenfortpflanzung /32/.

Es soll auf einen methodischen Aspekt hingewiesen werden, der in der oben angeführten Diskussion um die Existenz von  $\text{HO}_3$  seinen Niederschlag fand und auf die Problematik in der Auswertung bei der vorliegenden Arbeit hinweist: Die Absorptionsspektren der angeführten Verbindungen überlagern sich erheblich (Abb.1.1); die spektroskopische Aufnahme einer induzierten Zerfallsreaktion von Ozon im Bereich von Mikrosekunden würde sich in Abhängigkeit vom pH-Wert aus diesen Komponenten zusammensetzen. Bei einer derartigen spektralen Überlagerung ist die Ermittlung des Spektrums einer einzelnen, unbekanntes Spezies nur möglich, wenn ein bis auf die zu identifizierende Spezies vollständiger Satz an spektroskopischen und kinetischen Daten vorliegt.

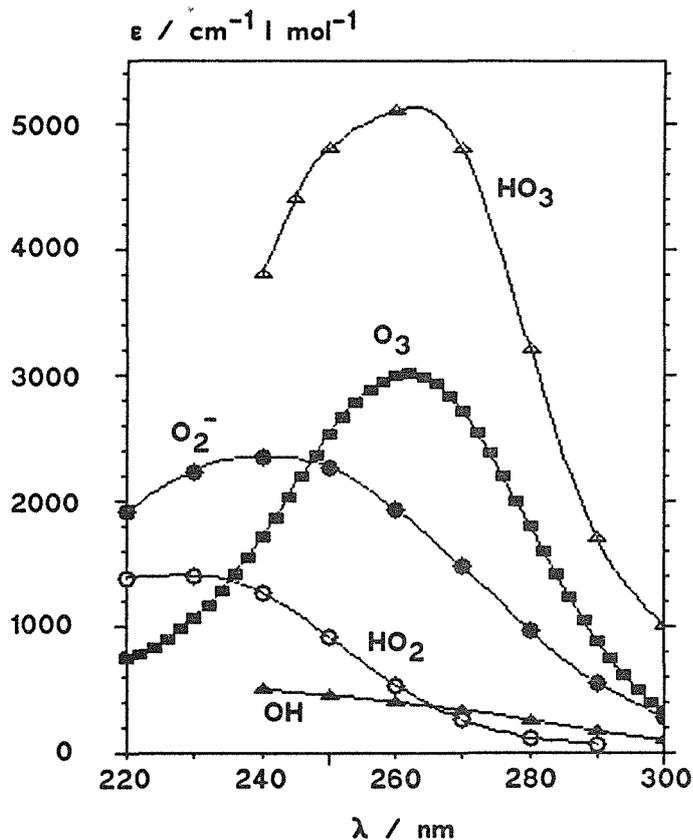


Abb. 1.1:

Molare Absorption der Zwischenstufen des thermischen Ozonzerfalls. Nicht aufgeführt sind  $\text{HO}_3$  und  $\text{O}_3^-$ , die erst bei höheren Wellenlängen merklich absorbieren.

#### 1.4 Die Reaktion von Eisenionen mit sauerstoffhaltigen Radikalen

Die Interpretation der veröffentlichten Befunde zur Stöchiometrie der  $\text{Fe(II)}$ -Ozon-Reaktion verlangt eine Vorstellung über die möglichen chemischen Wechselwirkungen. Dabei können Eisenionen in alle Phasen der Ozonzerfallsreaktionen eingreifen.

In Hinblick auf den schnellen Angriff von  $\text{Fe(II)}$  auf Ozon muß angenommen werden, daß es auch mit den wesentlich reaktiveren radikalischen Zwischenstufen reagiert. Aber auch  $\text{Fe(III)}$  kann in die Reaktion eingreifen, wie der Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon /40/ oder auf die Umsetzung von Ozon mit organischen Substraten /41/ zeigt.

Tabelle 1.1 : Radikalreaktionen von Ozon in wäßriger Lösung;  
 $\vartheta = 25^\circ\text{C}$  (wenn nicht anders angegeben)

Reaktion	$k_1$ $\text{s}^{-1}$	$k_2$ $\text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Quelle
$\text{O}_3 + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_3^-$		$3,6 * 10^{10}$	/33/
$\text{O}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{Prod.}$		$3,6 * 10^{10}$	/33/
$\text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Prod.}$	$< 5 * 10^{-6}$		/17/
$\text{O}_3 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$		$48 \pm 12$ $70 \pm 7$	/34/ /17/
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$		$2,17 * 10^{-3} (0^\circ\text{C})$	/19/
$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{O}_2^- + \text{OH} + \text{O}_2$		$2,8 * 10^6$	/17/
$\text{O}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$		$3 * 10^9$ $1,1 * 10^8$	/29/ /31/
$\text{O}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_4$		$2 * 10^9$	/28/
$\text{HO}_4 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$		$2,8 * 10^4$	/28/
$\text{HO}_4 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_3$		$< 2,8 * 10^4$	/28/
$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow$		$< 10^{-4}$	/31/
$\text{O}_3 + \text{O}_2^- \longrightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$		$1,5 * 10^9$ $1,6 * 10^9$	/33/ /27/
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$		$1,7 * 10^7$	/35/
$2 \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$		$2,4 * 10^6$	/36/
$\text{O}^- + \text{OH} \longrightarrow \text{HO} + \text{O}^-$		$6 * 10^9$	/31/
$\text{O}_3^- + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2^-$		$6 * 10^9$	/31/
$\text{O}_3^- + \text{OH} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{OH}^-$		$2,5 * 10^9$	/31/
$\text{O}_3^- \longrightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	$3,3 * 10^3$		/31/
$\text{O}^- + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3^-$		$3 * 10^9$	/31/

Fortsetzung von Tabelle 1.1				
Reaktion	$k_1$ $s^{-1}$	$k_2$ $/l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	Quelle	
$O_3^- + H^+ \longrightarrow O_2 + OH$		$(8-9) \cdot 10^{10}$	/31/	
$O_3^- + H^+ \longrightarrow HO_3$		$5,2 \cdot 10^{10}$	/27/	
$HO_3 \longrightarrow O_3^- + H^+$	$3,3 \cdot 10^2$		/27/	
$HO_3 \longrightarrow OH + O_2$	$1,1 \cdot 10^5$		/27/	
$CO_3^{2-} + OH \longrightarrow CO_3^- + OH^-$		$4,2 \cdot 10^8$	/37/	
$HCO_3^- + OH \longrightarrow HCO_3 + OH^-$		$1,5 \cdot 10^7$	/37/	
$HPO_4^{2-} + OH \longrightarrow HPO_4^- + OH^-$		$5 \cdot 10^6$	/38/	
$CH_3COO^- + OH \longrightarrow CH_2COO^- + H_2O$		$8,5 \cdot 10^7$	/39/	
$CH_2COO^- + O_2 \longrightarrow O_2CH_2COO^-$		$1,7-3 \cdot 10^9$	/32/	

Tabelle 1.2 : Reaktion von Fe(II)/Fe(III) mit Zwischenstufen des Ozonsystems; $\vartheta = 25^\circ C$				
Reaktion	$k_2$ $/l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	Quelle		
$Fe^{2+} + OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$2,5 \cdot 10^8$	/43/		
$Fe^{2+} + HO_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	$1 \cdot 10^6$	/44,45/		
$Fe^{2+} + H_2O_3 \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2 + OH^-$	$6 \cdot 10^4$	/44/		
$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + 2 OH^-$	53	/44,46/		
$Fe^{3+} + HO_2 \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	0 (pH 0,46) $2 \cdot 10^4$ (pH 1,51) $3,1 \cdot 10^5$ (pH 2,74)	/44/		

Tab.1.2 gibt eine Übersicht über die bislang veröffentlichten Radikalreaktionen des Eisens. Diese führen in der Mehrzahl zur Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$ ; die parallele radikalische Reduktion von Fe(III) kann als Teil einer Kettenverlängerung zum Zerfall des Oxidationsmittels beitragen, wie es für  $\text{H}_2\text{O}_2$  bekannt /42/ und für Ozon anzunehmen ist /11/.

### 1.5 Interpretationen der Eisen-Ozon-Reaktion

Die veröffentlichten Vorstellungen zum Ablauf der Reaktion von Ozon mit  $\text{Fe}^{2+}$  folgen zwei verschiedenen Richtungen. Die erste, vertreten durch Tyupalo /9/ und durch Yang und Neely /11/, nimmt für Eisen nur einen Wechsel zwischen stabilen Komplexen der Oxidationsstufen II und III an. Gleichzeitig entstehen  $\text{H}_x\text{O}_y$ -Radikale, insbesondere OH und  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$ , die zweiwertiges Eisen oxidieren und in Kettenreaktionen Ozon zersetzen. Dies erklärt die von ihnen gemessene komplizierte Abhängigkeit der Stöchiometrie von den Ausgangskonzentrationen. Jedoch muß nach den Ergebnissen von Nowell und Hoigné /10/, deren Nachweisversuche mit tert.-Butylchlorid negativ verliefen, die Präsenz von OH-Radikalen in Frage gestellt werden. Zwar beobachteten sie eine durch Fe(II) initiierte Zersetzung von Ozon in Gegenwart von Promotoren, d.h. Verbindungen, über die OH-Radikale indirekt in spezifischer mit Ozon reagierende  $\text{O}_2^-$ -Radikale verwandelt werden können, jedoch wurde die Reaktion nicht beeinflusst durch den Zusatz von OH-Radikalfängern (Scavengern) wie tert.-Butanol oder Essigsäure.

Die zweite Interpretation, vertreten durch Conocchioli et al /7/ und durch Nowell und Hoigne/10/, geht von der intermediären Bildung von höher oxidierten Eisenkomplexen wie dem vierwertigen Ferrylkation aus:



Diese Diskussion weist interessante Parallelen mit den Überlegungen zur Initiierung der Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf. Auch hier wird zum einen von der direkten Oxidation zum dreiwertigen Eisen ausgegangen /46/ unter Bildung kurzlebiger  $\text{O}_x\text{H}_y$ -Radikale, während von anderer Seite die intermediäre Bildung einer vierwertigen Eisenspezies angenommen wird /47/, die auch in höherer Konzentration auftreten könnte.

## 2. Problemstellung

Die unterschiedlichen Auffassungen über den Reaktionsablauf der Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  durch Ozon in wäßriger Lösung verlangen an erster Stelle die Beantwortung der Frage, ob die Reaktion nur über  $\text{O}_x\text{H}_y$ -Radikale sehr niedriger Konzentration verläuft oder auch das Eisen selbst in Zwischenverbindungen auftritt. So stellt sich dieser Arbeit die Aufgabe, die Reaktion durch solche physikalischen Methoden zu verfolgen, die für die Detektion und Charakterisierung einer solchen Zwischenstufe geeignet wären. Zu den Anforderungen gehören Schnelligkeit und ausreichende Empfindlichkeit; wünschenswert für kinetische Untersuchungen ist darüberhinaus die simultane Registrierung mehrerer Meßgrößen zur Charakterisierung von Mehrkomponentengemischen.

Zur Lösung der Aufgabe wurde die UV-Spektralphotometrie eingesetzt in Verbindung mit einer schnellen Mischeinheit. Die einzusetzenden Konzentrationen ergeben sich dabei zum einen aus der Empfindlichkeit der Meßmethode und aus den spezifischen Absorptionsbeiträgen, zum zweiten aus der zeitlichen Auflösung und den kinetischen Rahmenbedingungen. In diesem Zusammenhang beeinflussen auch Überlegungen zur hypothetischen Eisenzwischenstufe selbst die Vorgehensweise:

Wie dargelegt, beschränkten sich die Angaben zur Geschwindigkeit der direkten Umsetzung von  $\text{Fe(II)}$  mit Ozon auf Versuche mit höherem Überschuß von Ozon oder  $\text{Fe(II)}$  zur Herstellung von Bedingungen pseudo-erster Ordnung. Für eine hoch oxidierte Eisenspezies ist dabei bei Eisen(II)-Überschuß eine schnell folgende Komproportionierung anzunehmen; bei Ozonüberschuß kann eine Kettenreaktion eingeleitet werden, die zur beschleunigten Zerstörung der Zwischenstufe führt. Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß der Zerfall dieser Zwischenstufe ohne diese Reaktionspartner wesentlich langsamer erfolgt und sich auch mit bescheideneren Mitteln registrieren läßt. Dies kann durch die Wahl einer niedrigen Temperatur begünstigt werden.

Die Berechnung von Konzentrationen aus den spektroskopischen Daten verlangt die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der involvierten Reaktanden. Dafür müssen analytische Referenzmethoden festgelegt werden.

Da nicht ausgeschlossen werden kann, daß durch photolytische Prozesse der Meßvorgang selbst das Reaktionsgeschehen beeinflusst, muß für die Interpretation kinetischer Daten eine Abschätzung dieses Einflusses erfolgen. Die Bruttostöchiometrie kann dabei überprüft werden durch Anwendung weiterer analytischer Verfahren, beispielsweise der photometrischen Konzentrationsbestimmung mit Indikatoren. So wird klargestellt, ob Umsetzungen womöglich photolytisch ausgelöst wurden.

### 3. Relevante Aspekte der Ozon- und Eisenchemie

In Hinsicht auf die Wahl der Versuchsbedingungen wird im folgenden ein kurzer Abriß der diesbezüglich interessierenden Eigenschaften von Ozon und Eisen gegeben.

#### 3.1 Ozon

Ozon ist schon in geringen Konzentrationen an seinem charakteristischen, stechenden Geruch wahrzunehmen ("ozein" griechisch "riechen"). Die Herstellung von Ozon kann über die Elektrolyse von Wasser oder die Photolyse oder Radiolyse von Sauerstoff erfolgen. Die zumeist und auch hier eingesetzten Ozongeneratoren (Ozoneure) erzeugen Ozon aus Luft oder  $O_2$ , indem sie die Energie für die Spaltung von  $O_2$  in Form stiller elektrischer Entladungen aufwenden. Da die so erzeugten Sauerstoffatome sowohl zu  $O_3$  reagieren (mit  $O_2$ ) als auch  $O_3$  zersetzen (zu  $O_2$ ), enthält das produzierte Gasgemisch in der Regel nicht mehr als 6 Vol% Ozon /48/. Der technischen Aufkonzentrierung beispielsweise durch fraktionierte Kondensation und der gasförmigen oder flüssigen Lagerung steht die Explosivität von Ozon bei höheren Partialdrücken entgegen. Aus diesem Grund und wegen der geringen Stabilität wäßriger Ozonlösungen muß der Einsatz meist mit einer Erzeugung vor Ort verbunden werden.

Für den Laborbetrieb und analytische Arbeiten ergeben sich aus der Unbeständigkeit und aus der im Vergleich zu  $O_2$  wesentlich höheren Flüchtigkeit die Beschränkungen, daß keine haltbaren Standardlösungen bereitgestellt werden können und die Konzentration durch die Gleichgewichtseinstellung mit der Gasphase begrenzt wird. Die maximal erreichbare Ozonkonzentration in wäßriger Lösung beträgt bei einem Ozongehalt von 6 Vol% in der Gasphase und einem Bunsenkoeffizienten  $\alpha=0,375$  /48/ 1,0 mmol/l bei 10°C und nimmt mit steigender Temperatur stark ab, z.B auf 0,54 mmol/l bei 30°C.

Wie eine Auflistung von Redoxpotentialen in Tab. 3.1 im Anhang zeigt, besitzt Ozon ein deutlich höheres Oxidationspotential als  $H_2O_2$  oder  $O_2$ . Wäre die Reaktion nicht inhibiert, müßte es nach Gleichgewichtslage spontan zu Wasser und  $O_2$  zerfallen. Mit vielen Reduktionsmitteln reagiert es extrem schnell.

#### 3.2 Eisen

Das Verhalten von Eisen wird in aquatischer Umgebung wechselseitig beeinflusst durch seine Löslichkeit und Komplexierungs-, Hydrolyse- und Redoxreaktionen.

Eisenionen bilden eine Vielzahl von Komplexen unterschiedlicher Geometrie, doch überwiegen in wäßriger Lösung bei weitem die tetraedrische und, häufiger, die oktaedrische Koordination. Mit Wasser ergeben sowohl Fe(II) als auch Fe(III) Hexaaquokomplexe  $Fe(H_2O)_6^{n+}$ ,  $n=2$  bzw. 3. Hydrolyse- und Komplexierungsreaktionen führen in der Regel zu entsprechend substituierten Verbindungen unter Beibehalt der oktaedrischen Symmetrie. Zur Vereinfachung werden im weiteren Text Wassermoleküle in der Koordinationssphäre nicht mehr erwähnt, sondern nur noch der charakteristische Rumpf aufgeführt, wie  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)^{2+}$  und  $Fe(O_2H)^{2+}$ .

Komplexe mit einzähligen Liganden sind in der Regel magnetisch normal (die bekannteste Ausnahme stellen die Hexacyanoferrate dar), mehrzählige Liganden führen dagegen häufiger zur Bildung von low-spin-Komplexen (z.B. die analytisch bedeutsamen Komplexe mit 2,2'-Bipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin). Im Vergleich zu  $\text{Fe}^{2+}$  (Ionenradius 0,74 Å) zeigt  $\text{Fe}^{3+}$  (Ionenradius 0,64 Å) als typische "harte" Säure in der Klassifikation von Pearson eine ausgeprägte Präferenz für über Sauerstoff koordinierende Liganden. Dieser Unterschied spiegelt sich auch im hydrolytischen Habitus:

Während zweiwertige Eisen erst im neutralen Bereich merkliche Solvolyse erfährt ( $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$   $pK_s=9,5$ ,  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$   $pK_s=20,6/49/$ ), hydrolysiert dreiwertiges Eisen bereits bei pH 1 und fällt schon im schwach sauren Bereich (pH ca. 4) als amorphes, amphoterer Hydroxid aus. Die vielfältigen Hydrolyseprodukte zeigen sehr unterschiedliches kinetisches Verhalten: Während in sauren Lösungen niedriger Eisenkonzentration ( $<10^{-4}$  mol/l) praktisch nur Monomere  $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$ ,  $n=0,1,2$ , in schneller Gleichgewichtseinstellung vorliegen ( $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $25^\circ\text{C} : k_2=8 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1}=6,1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ; Hydrolyse von  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  bedeutend schneller /50/), können Bildung und Zerfall der bei höher konzentrierten Lösungen gebildeten Oligomere bereits Halbwertszeiten im Sekundenbereich aufweisen, wie die Untersuchungen des Dimers  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  bewiesen haben /7/. Auflösungsprozesse schließlich oder die langsame Ausfällung aus nur schwach übersättigter Lösung verlaufen über die Bildung von Isopolybasen, die in kolloidaler Form Wochen und Monate stabil sein können.

Da nicht nur die Hydratsphäre des Eisens, sondern auch die meisten Liganden stark pH-abhängigen Säure-Base-Gleichgewichten unterliegen, ergeben sich aus dem Zusammenspiel von Komplexierungs- und Hydrolysereaktionen besonders beim dreiwertigen Eisen eine Vielzahl verschiedener Koordinationsverbindungen. Ist die Hydrolyse des ansonsten unkomplexierten Eisenions Gegenstand der Untersuchung, hat sich die Verwendung von Perchloraten zur Aufrechterhaltung einer definierten Ionenstärke eingebürgert, da die koordinative Bindung des Perchloratanions durch das Eisenion als vernachlässigbar gilt.

Für die vorbereitete Untersuchung der Eisen(II)-Ozon-Reaktion folgt damit die Wahl des Lösungsmittels:

Die UV-spektroskopischen Messungen machen ein Arbeiten in homogener Phase erforderlich; in Hinsicht auf das niedrige Löslichkeitsprodukt des amorphen Eisen(III)hydroxyds muß deshalb in saurem Milieu gearbeitet werden, wie es auch durch die größere Ozonstabilität vorteilhaft erscheint. Als Säure bietet sich  $\text{HClO}_4$  an: Sie weist eine geringe Absorption im UV/VIS-Bereich auf, reagiert nicht mit Ozon und komplexiert weder  $\text{Fe}^{2+}$  noch  $\text{Fe}^{3+}$ , so daß weder weitere absorbierende Koordinationsverbindungen zu befürchten sind noch sich die kinetischen und thermodynamischen Berechnungen durch zusätzliche Komponenten unnötig kompliziert gestalten.

Obwohl Eisen in seinen Komplexen formal fast sämtliche Oxidationsstufen zwischen -II und +VI einnehmen kann, sind in wäßriger Lösung nur zweiwertiges und dreiwertiges Eisen beständig sowie in stark alkalischem Medium die Stufe +VI als Ferrat  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Das Standardredoxpotential der Halbreaktion  $\text{Fe}^{2+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ ,  $E^\circ = 0,771 \text{ V}$ , ist hoch genug, um in anaerobem Milieu die Reduktion von Fe(III) durch eine Reihe gebräuchlicher Reduktionsmittel wie  $\text{J}^-$  oder  $\text{S}^{2-}$  zu ermöglichen. Andererseits wird  $\text{Fe}^{2+}$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$  oxidiert ( $\text{Fe}^{2+} + 0,5 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta E^\circ = 0,46 \text{ V}$ ). Die Gleichgewichtsquotienten der Gesamtkonzentrationen von zwei- und dreiwertigem Eisen sind durch die involvierten Hydrolysereaktionen pH-abhängig, ergeben theoretisch bei Vorliegen eines Überschusses an Sauerstoff jedoch stets die nahezu vollständigen Oxidation von Fe(II). Tatsächlich ist diese Reaktion, die bei natürlichen und technologischen aquatischen Prozessen eine wichtige Rolle spielt, kinetisch stark inhibiert. Von den zahlreichen diesbezüglichen Untersuchungen besitzt die Veröffentlichung von George /51/, die auf Versuchen in perchlorsaurer Lösung basiert, für die vorliegende Arbeit die größte praktische Bedeutung. Er vertritt ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich  $\text{Fe}^{2+}$  ( $c(\text{Fe}) = 0,025 - 0,25 \text{ mol/l}$ ) und erster Ordnung bezüglich  $\text{O}_2$  ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}, 100 \text{ atm}$ ) und findet eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration mit einem Minimum bei  $c(\text{H}^+) \approx 0,5 \text{ mol/l}$ . Die Reaktion verläuft so langsam, daß bei Normaldruck nur die Anfangsphase (mit einem Umsatz unter 3%) aufgezeichnet wurde. Entnimmt man George's Arbeit als relativ hohen Wert die für  $c(\text{HClO}_4) = 5 \text{ mmol/l}$  und Atmosphärendruck gefundene Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}} = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ hr}^{-1}$  mit

$$d(c(\text{Fe}^{2+})/d(t) = - k_{\text{exp}} * c(\text{Fe}^{2+})^2,$$

folgt, daß selbst eine  $0,01 \text{ mol/l}$  Fe(II) enthaltende Stammlösung erst nach 98 Tagen zu einem Zehntel oxidiert wäre.

#### 4. Bestimmung der Extinktion von $O_3, O_2, Fe^{3+}, Fe(OH)^{2+}, Fe^{2+}$ und $HClO_4$

Als Vorbereitung der spektralphotometrischen Untersuchung der Reaktion von  $Fe^{2+}$  mit Ozon waren Neubestimmungen der UV-Spektren der Reaktanden unter den in der Untersuchung verwandten Lösungsbedingungen notwendig, die im folgenden vorgestellt, im Vergleich mit Literaturangaben diskutiert und hinsichtlich der Kinetikexperimente bewertet werden.

##### 4.1 UV-Absorption von $O_2$

Für die Abschätzung und Deutung des Untergrundes bei der Messung des Ozonspektrums und den anschließenden stopped-flow-Experimenten wurde die Absorption von Sauerstoff  $O_2$  in perchlorsaure Lösung untersucht.

Gasförmiger Sauerstoff  $O_2$  weist eine starke Absorption im fernen UV auf ( $\lambda_{max} = 145 \text{ nm}$ ,  $\epsilon \approx 500 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1} / 52/$ ). Die Extinktion im anschließenden schwachen Herzberg-Kontinuum (200-240 nm) fällt auf derart niedrige Werte ab ( $\epsilon_{200} \approx 10^{-3} \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \approx 0,02 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} / 52/$ ), daß gelöstes  $O_2$  im hier experimentell zugänglichen Spektralbereich ( $\geq 190 \text{ nm}$ ) nicht detektierbar sein sollte.

Dies wurde überprüft mit Proben, die unter einer reinen  $O_2$ -Atmosphäre (Serie A) oder unter Laborluft (Serie B) an  $O_2$  gesättigt wurden vor Aufnahme des UV-Spektrums im Spektralbereich  $\geq 190 \text{ nm}$ . Als Referenz dienten argongesättigte, sauerstofffreie Lösungen, wie im experimentellen Teil (Kapitel 9.3.2) beschrieben.

Alle Messungen zeigten einen deutlichen Anstieg der Extinktion unterhalb ca. 210 nm bis zur Grenze des Meßbereiches, 190 nm, wie die in Tab.4.1 zusammengestellten Meßwerte für drei ausgewählte Wellenlängen belegen.

Tabelle 4.1 :  
UV-Absorption E von sauerstoffgesättigter (A) und luftgesättigter (B)  
0,01 M  $HClO_4$  bei 190 nm, 200 nm und 210 nm ( gegen 0,01 M  $HClO_4$  );  
optische Weglänge 1 cm.

Serie n	$E_{190}$			$E_{200}$			$E_{210}$			$\bar{E}_{\lambda_1} / \bar{E}_{\lambda_2}$	
	$E_{min}$	$E_{max}$	$\bar{E}$	$E_{min}$	$E_{max}$	$\bar{E}$	$E_{min}$	$E_{max}$	$\bar{E}$	(*)	(**)
A 3	0,173	0,206	0,189	0,070	0,086	0,077	0,022	0,029	0,025	2,45	3,08
B 4	0,078	0,090	0,084	0,046	0,057	0,053	0,026	0,036	0,032	1,58	1,66

(\*)  $\lambda_1 = 190 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 200 \text{ nm}$       (\*\*)  $\lambda_1 = 200 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 210 \text{ nm}$

Der Aufstellung läßt sich entnehmen, daß die Extinktionswerte i.a. niedrig ( $<0,01$ ) und stark fehlerbehaftet sind. Dies nimmt nicht Wunder, wenn man bedenkt, daß die Referenzproben erheblich höhere Extinktionswerte ( gegen Luft ) aufweisen, ca. 0,3 bei 190 nm und 0,13-0,15 bei 210 nm. Gerade im kurzwelligen Bereich wirken sich zudem Streu- und Absorptionseffekte durch unterschiedliche Küvettenpositionierung, durch Verunreinigungen oder Blasenbildung besonders stark aus.

Wäre die festgestellte Absorption bei den luftgesättigten Lösungen nur auf gelösten Sauerstoff zurückzuführen, sollten die gemessenen Absorptionswerte entsprechend dem Verhältnis der Partialdrücke etwa ein Fünftel der unter reiner Sauerstoffatmosphäre erhaltenen Werte betragen. Tatsächlich liegen sie deutlich darüber, ergeben sogar im längerwelligen Bereich ( $\lambda \geq 208\text{nm}$ ) höhere Extinktionswerte als Serie A. Dies läßt ebenso wie die in Tab.4.1 aufgeführten unterschiedlichen Quotienten der Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen darauf schließen, daß neben Sauerstoff in der Laboratmosphäre weitere Gase gelöst werden und absorbieren.

Aus den Messungen lassen sich bei Kenntnis der Löslichkeit in Wasser (0,287 mmol/l bei 20 °C unter trockener Luft /53/) Extinktionskoeffizienten für  $\text{O}_2$  abschätzen; aus den Extinktionsmittelwerten der Serie A ergeben sich damit für 190 nm, 200 nm und 210 nm die Werte ( in  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  ) 132, 54 und 22. Dies beinhaltet, daß die molare Extinktion von  $\text{O}_2$  in wäßriger Lösung diejenige des Gases um drei Größenordnungen übertrifft! Eine Erklärung dieses Phänomens, das für viele Anwendungen der UV-Spektroskopie die entscheidende Begrenzung darstellt /54/ und unlängst auch in Hinblick auf die UV-Detektion in der HPLC untersucht wurde /55/ , kann die angenommene starke Wechselwirkung von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  unter Bildung von Mono- und Dihydraten bieten /56/.

Selbst unter reiner Sauerstoffatmosphäre sinkt das Extinktionsmodul bei 220nm unter 0,01/cm; die Absorption von  $\text{O}_2$  ist damit nur im kurzwelligen Bereich von Relevanz.

## 4.2 UV-Absorption von Ozon

### 4.2.1 Literaturangaben zum Ozonspektrum

Ozon weist neben gleichermaßen schwachen Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich (Chappius-Bande 450-700 nm,  $\epsilon_{\text{max}}$ (600nm):  $\sigma = 5,8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{molek} \hat{=} \epsilon = 3,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  /52/ ) und im nahen UV-Bereich (Huggins-Bande) eine starke , nahezu strukturlose Absorption im längerwelligen UV-Bereich auf (Hartley-Bande, 200-310nm,  $\epsilon_{\text{max}}$ (253,7 nm)= 2984  $\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  /8/ ) . Entsprechend können UV-Messungen eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Ozonkonzentrationen darstellen.

Für das Spektrum des gasförmigen Ozons wurden genaue Vermessungen veröffentlicht; die zumeist analytisch ausgerichteten Arbeiten über Ozon in wäßriger Lösung beschränkten sich dagegen in der Regel auf die Angabe des gefundenen Maximums (258-260 nm) und der zugehörigen molaren Absorption (2600-3600  $\text{mol/l} \cdot \text{cm}$ ) und sind in Kapitel 9.2.1 zusammengefaßt.

#### 4.2.2 Meßergebnisse und Auswertung

Die Herstellung der Ozonlösungen und die Meßbedingungen sind Kap.9.3.1 zu entnehmen. Es wurden drei Serien bei 25°C aufgenommen: Die Zeitreihen A in 1 M HClO<sub>4</sub> und B in 0,01M HClO<sub>4</sub> überstreichen mit 20 bzw. 21 Aufnahmen einen weiten Konzentrationsbereich durch den thermischen Zerfall von Ozon, die Reihe C beinhaltet fünf Proben in 0,01M HClO<sub>4</sub>, die direkt während der Herstellung der Ozonlösung entnommen wurden mit dem Ziel, einen zwar hohen, aber möglichst genau definierten O<sub>2</sub>-Gehalt zu erhalten.

Die Flüchtigkeit und Reaktivität von Ozon können zu erheblichen Überförungsverlusten bei der Probenahme führen und sind maßgeblich für die unterschiedlichen Angaben in der Literatur zur Berechnung von Ozonkonzentrationen aus analytischen Meßwerten, wie es sich beispielsweise bei den veröffentlichten Extinktionskoeffizienten zeigt und in Kapitel 9.2 näher ausgeführt wird. Deswegen wurde es nicht als zweckmäßig erachtet, in konventioneller Weise durch unabhängige Bestimmungen Konzentrationsreihen aufzustellen und daraus die molare Absorption zu ermitteln. Stattdessen wurden die Spektren bezüglich der Absorption bei 260 nm normiert mit dem Literaturwert  $\epsilon_{260} = 3000 \text{ l/mol*cm}$  (s. Kap.9.2.1).

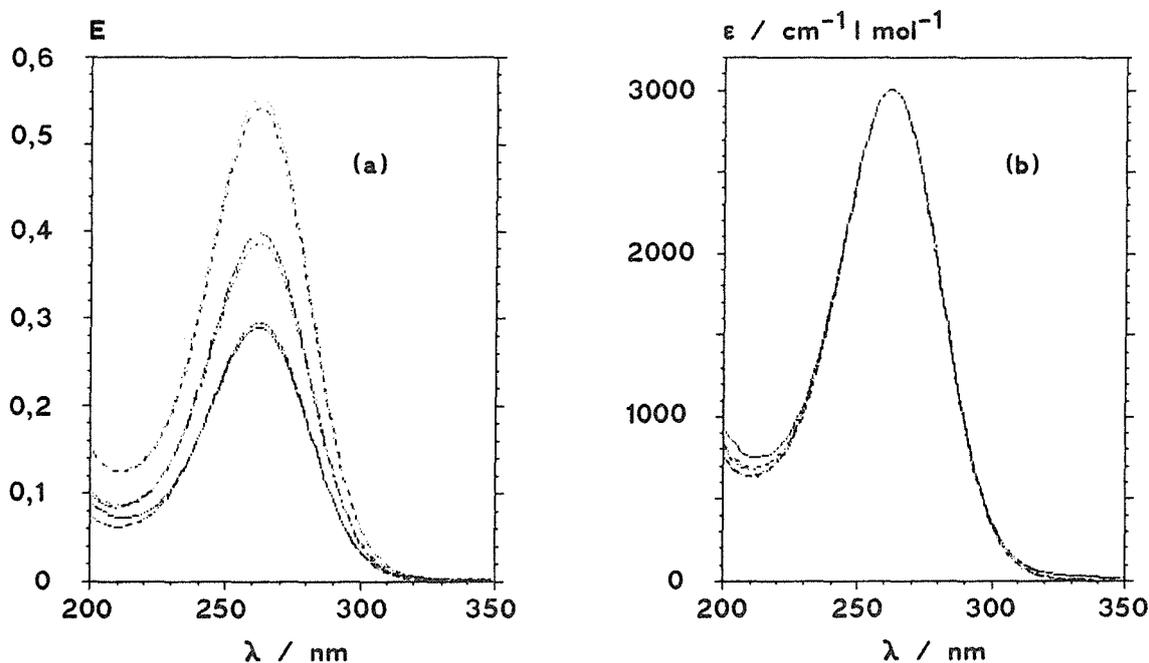


Abb. 4.1: Gemessene Spektren (a) und daraus berechnete Extinktionskoeffizienten (b) in 0,01 M HClO<sub>4</sub> bei 25°C (Serie B); optische Schichtdicke 1cm.

Berechnung der Extinktionskoeffizienten:  

$$\epsilon(\lambda) = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1} * E(\lambda)/E(260)$$

Die gemessenen Spektren weisen, wie Abb. 4.1 zeigt, neben der Hauptbande bei 260nm einen Anstieg der Extinktion im kurzwelligen Bereich auf. Ist die beobachtete Absorption nur auf Ozon zurückzuführen, lassen sich die molaren Extinktionskoeffizienten durch Division der Extinktion durch die Extinktion bei 260nm  $E_{260}$  und Multiplikation mit  $\epsilon_{260}=3000 \text{ cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  berechnen (Abb.4.1b). Dies führt für alle Serien zu übereinstimmenden Ergebnissen im Bereich der Hauptbande. Damit verbindet sich die für diese Untersuchung wichtige Aussage, daß das Ozonspektrum nicht durch die Perchlorsäurekonzentration beeinflusst wird. Darüberhinaus ergaben Vergleichsmessungen in 0,01M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  den gleichen Verlauf.

Im kurzwelligen Bereich werden dagegen erhebliche Differenzen festgestellt, wie es die Beispiele in Abb. 4.1b belegen. Dies drückt sich auch in der relativen Standardabweichung für die gemittelten Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Serien aus, die von  $\pm 0,9 \%$  (Serie A) bzw.  $\pm 0,7 \%$  (Serie B) bei 240nm auf  $\pm 13 \%$  (A) bzw.  $\pm 7 \%$  (B) bei 200nm ansteigt. Offensichtlich sind im kurzwelligen Bereich neben Ozon weitere absorbierende Komponenten zu berücksichtigen.

Handelt es sich dabei um einen Untergrund  $U_\lambda$  entsprechend

$$E_\lambda = U_\lambda + c(\text{O}_3) * \epsilon_\lambda$$

der für die verschiedenen Messungen den gleichen, wellenlängenabhängigen Wert aufweist, ergibt sich für die Absorptionswerte zweier Wellenlängen durch die Elimination von  $c(\text{O}_3)$  eine lineare Beziehung:

$$\begin{aligned} E_{\lambda_1} &= [ U_{\lambda_1} - U_{\lambda_2} * \epsilon_{\lambda_1}/\epsilon_{\lambda_2} ] + E_{\lambda_2} * \epsilon_{\lambda_1}/\epsilon_{\lambda_2} \\ &= a + b * E_{\lambda_2} \end{aligned} \quad 4.1$$

Die Steigung  $b$  bezeichnet demnach das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten, während in den Achsenabschnitt  $a$  auch die Untergrundbeiträge eingehen. Als Bezugswellenlänge  $\lambda_2$  wird wiederum 260 nm gewählt mit  $\epsilon_{260}=3000 \text{ l/mol*cm}$ . Damit konnten für die verschiedenen Meßserien die molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\lambda_1}$  durch lineare Regression ermittelt werden, wobei im Bereich stärkerer Absorption (200–300 nm) nur Messungen mit  $E_{\lambda_1} \geq 0,1$  berücksichtigt wurden.

Die Resultate werden anhand der in Abb.4.2 als Beispiel gewählten Auswertungen bei 200nm und 240nm veranschaulicht. Im Bereich der Hauptbande ( $\lambda \geq 230\text{nm}$ ) ist nach der ersten Auswertung (Abb. 4.1b) der Untergrund vernachlässigbar; entsprechend korrelieren die Extinktionswerte sehr gut mit der zugrunde gelegten linearen Beziehung 4.1 ( $R^2 > 0,998$ ) und ergeben für die verschiedenen Serien übereinstimmende Extinktionskoeffizienten.

Im kurzwelligen Bereich unterscheiden sich die ermittelten Steigungen und Extinktionskoeffizienten der Serien A und B jedoch erheblich von denen der Serie C; gleichzeitig verschlechtern sich die Korrelationswerte ( $R^2=0,96-0,99$ ), ohne daß systematische Abweichungen erkennbar wären. Offensichtlich ist die Voraussetzung eines konstanten Untergrundbeitrages zumindest für die Serien A und B nicht erfüllt, während bei der Serie C die ungünstige Verteilung der Punkte im Extinktionsdiagramm zu schlechteren statistischen Kennwerten führt. Wie aus Abb. 4.2 ersichtlich, werden für die Serie C dabei deutlich höhere Werte  $a_\lambda$  berechnet, was in Verbindung mit der experimentell gegebenen erhöhten Sauerstoffkonzentration die festgestellte Untergrundabsorption weitgehend zu erklären vermag: Der Vergleich in Abb. 4.3 zeigt, daß die Untergrundwerte  $a_\lambda$  einen ähnlichen spektralen Verlauf aufweisen wie die Absorption von gelöstem  $O_2$ .

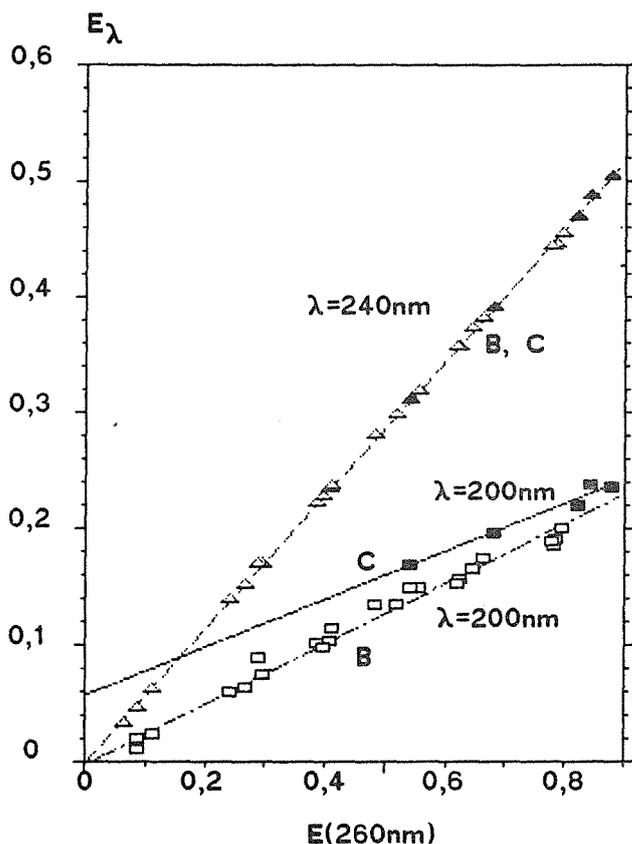


Abb. 4.2:

Extinktion von Ozon in  
0,01 M  $HClO_4$ :

$$E_\lambda = f(E_{260})$$

Optische Schichtdicke 1cm.

Serie

▲ ▲, ■ ■ C

△ △, □ □ B

$$\begin{aligned} & \text{---} y = (-0,002 \pm 0,005) \\ & \quad + (0,576 \pm 0,007) * x; \\ & R^2 = 0,9998 \text{ ( bzgl. Serie B )} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{---} y = (0,0017 \pm 0,02) \\ & \quad + (0,572 \pm 0,02) * x; \\ & R^2 = 0,9994 \text{ ( bzgl. Serie C )} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{—} & y = (0,057 \pm 0,09) \\ & \quad + (0,21 \pm 0,08) * x; \\ & R^2 = 0,97 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- - -} & y = (-0,003 \pm 0,003) \\ & \quad + (0,26 \pm 0,005) * x; \\ & R^2 = 0,98 \end{aligned}$$

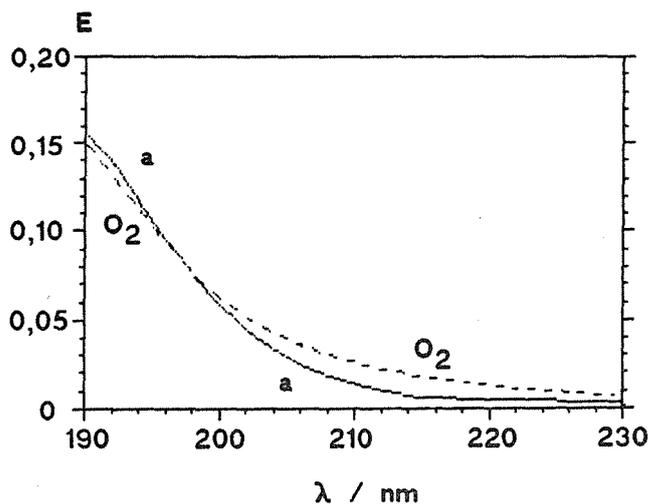


Abb. 4.3:

Vergleich der Untergrund-  
extinktion a (Serie C) mit  
der Extinktion von  $O_2$ .

Optische Schichtdicke 1cm.

Angleich mit

$$c(O_2) = 1,1 \text{ mmol/l.}$$

Die größere Steigung und die niedrigeren berechneten Ordinatenabschnitte  $a$  der Serien A und B lassen sich damit dahingehend erklären, daß sich im Verlauf der Standzeit die hohe  $O_2$ -Konzentration der frisch hergestellten Lösungen durch Ausgasung verringerte.

Während die Berechnungen für die Serien A und B zu einem Spektrum von Ozon führen, das bei 210nm ein flaches Minimum aufweist, wird mit der Serie C ein monotoner Anstieg auch im kurzwelligen Bereich erhalten. Da für die Serien A und B eine Beeinflussung durch wechselnde  $O_2$ -Konzentrationen angenommen werden muß, wurde für die vorliegende Untersuchung das mit C erhaltene Spektrum eingesetzt, wie es in Abb. 4.4 wiedergegeben ist. Wie der Vergleich der in der Legende zu Abb.4.3 für die Serie B und C angegebenen Ausgleichsgeraden bei 200nm zeigt, wird die Verringerung des angenommenen systematischen Fehlers durch eine Erhöhung der Standardabweichung bezüglich des Extinktionskoeffizienten erkauft, die für die Serie C bei 200nm 38% und bei 210nm 17% beträgt – eine Folge des engen

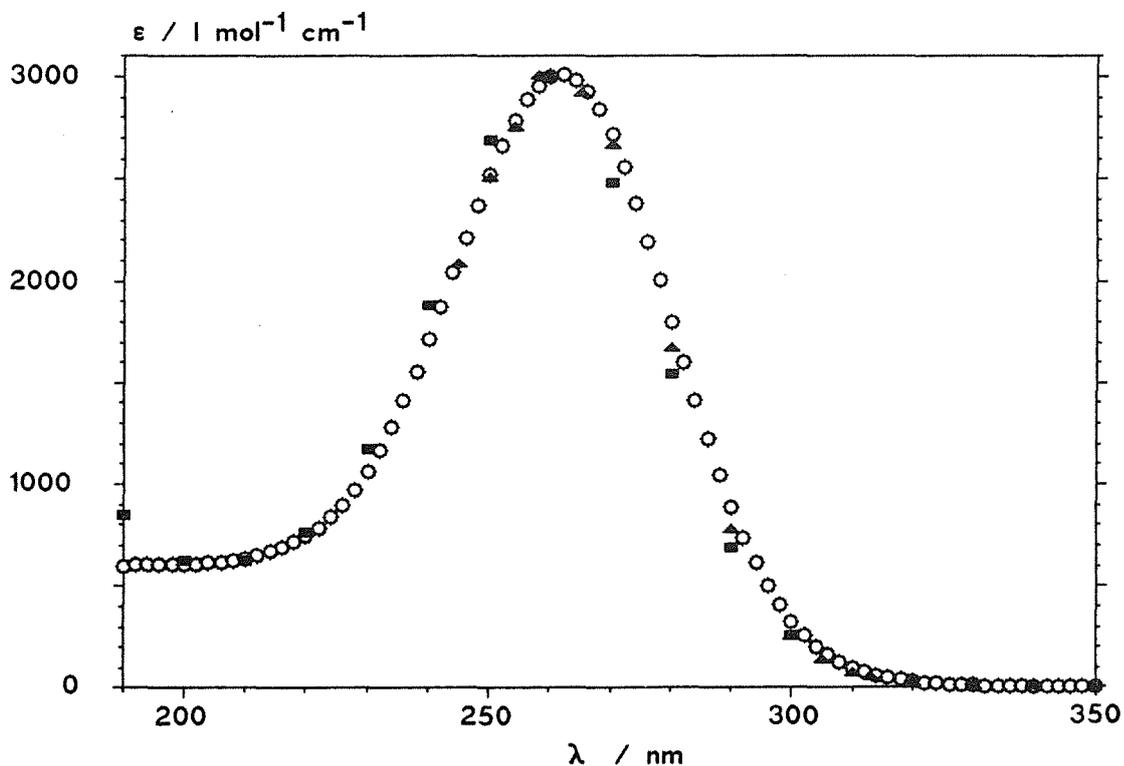


Abb. 4.4 : Absorptionsspektrum von Ozon in wäßriger Lösung, normiert auf  $\epsilon_{\max} = 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

- |   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| ○ | ○ | ○ | Eigene Werte;  |
| ■ | ■ | ■ | Hart et al.; $\epsilon_{\max} = 3300 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ /8/ |
| ▲ | ▲ | ▲ | Taube; $\epsilon_{\max} = 3600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ /57/      |

Konzentrationsbereiches und der niedrigen Werte der Extinktionskoeffizienten in diesem Wellenlängenbereich. Im Bereich der Hauptbande ist die Standardabweichung gering mit 3,6% für Serie C und 1,3% für Serie B bei 240 nm; der Unterschied zwischen den für die verschiedenen Serien berechneten Extinktionskoeffizienten ist hier mit 1,3% nicht mehr signifikant.

Abb. 4.4 vergleicht das ermittelte Spektrum von Ozon mit den verfügbaren Literaturwerten. Diese unterscheiden sich in der Eichung der Konzentrationsreihen, ersichtlich aus den unterschiedlichen Werten für  $\epsilon_{\max}$ . Zum zweiten werden für das Extinktionsmaximum Wellenlängen zwischen 258 nm und 260 nm angegeben, während in dieser Arbeit das flache Maximum bei 260-262 nm lokalisiert wird, möglicherweise apparativ bedingt durch eine unterschiedliche spektrale Justierung. Abgesehen von dieser geringfügigen Verschiebung entsprechen sich die Spektren weitgehend nach Normierung auf den gleichen Maximalwert; allerdings verzeichnen Hart et al. bei 190nm einen deutlich erhöhten Extinktionskoeffizienten, der auf die Vernachlässigung von gelöstem Sauerstoff  $O_2$  oder – in essigsaurer Lösung – auf Produkte von Scavengerreaktionen (/32/) zurückzuführen sein könnte. In Hinblick auf die experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Extinktionskoeffizienten im kurzwelligen Bereich kann jedoch keine Entscheidung zugunsten des in dieser Arbeit oder des von Hart ermittelten Wertes gefällt werden.

### 4.3 Ermittlung der molaren Absorption von $Fe(H_2O)_6^{3+}$ und $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$

Dreiwertige Eisenionen hydrolysieren schon bei niedrigen pH-Werten. Nur der Aquokomplex  $Fe^{3+}$  läßt sich in nicht komplexierender, stark saurer wäßriger Lösung separat untersuchen; teilweise hydrolysierte Fe(III)-Lösungen können aufgrund ihrer rapiden Gleichgewichtseinstellung experimentell nicht in die einzelnen Komponenten aufgetrennt werden. Dieser Umstand führte zu unterschiedlicher Vorgehensweise bei den im folgenden beschriebenen Titrationsversuchen zur Ermittlung der UV-Spektren von  $Fe^{3+}$  und  $Fe(OH)^{2+}$ .

Das hierfür entwickelte automatische Meßverfahren und die sonstigen experimentellen Bedingungen werden in Kap.9.3.3 beschrieben. Die resultierenden Extinktionskoeffizienten sind im Anhang in Tabelle 4.7 zusammengefaßt.

#### 4.3.1 UV-Absorption von $Fe^{3+}$

Die Extinktionskoeffizienten von  $Fe^{3+}$  wurden aus Konzentrationsreihen durch lineare Regression erhalten und aus mehreren Versuchen gemittelt. Die Auswertung wurde auf den Extinktionsbereich 0,1-1,0 beschränkt in Hinsicht auf den Untergrundabgleich und den optimalen meßtechnischen Bereich. Bedingt durch die unterschiedliche molare Absorption variiert die Anzahl der für die Mittelung herangezogenen Versuche in Abhängigkeit von der Wellenlänge und bewegt sich zwischen 5 und 7 für den Bereich 200-300nm.

Die in Abständen von 2nm berechneten Extinktionskoeffizienten im Bereich 190-350nm sind in Abb.4.5 dargestellt und in Tab.4.7 im Anhang aufgelistet. Sie fügen sich zusammen zu einem aus zwei überlappenden Banden bestehenden Spektrum, das Maxima bei 200nm und 240-242nm aufweist. Die anschließende, abfallende Flanke führt zu sehr geringen Extinktionswerten im längerwelligen Bereich, die bei 320nm im Vergleich zu 240nm nur noch 1% beträgt.

Die ermittelten Extinktionskoeffizienten sind in Tab.4.2 für fünf ausgewählte Wellenlängen angegeben. Im Bereich 200nm-300nm ist die Korrelation mit  $R^2 > 0,999$  sehr gut. Im kurzwelligen Bereich  $\lambda < 270$ nm stimmen die Messungen überein mit maximalen relativen Abweichungen von  $\pm 1-2\%$ , bezogen auf den Mittelwert. Im längerwelligen Bereich verschlechtert sich dieses Verhältnis drastisch, wie als Beispiel der Wert bei  $\lambda = 300$ nm aufzeigt. Die Versuche weisen hier zwischen zwölf und neunzehn Punkte im Auswertungsbereich auf, so daß der Befund nicht auf einen niedrigeren Extinktionsbereich oder eine geringere Datenmenge zurückgeführt werden kann. Eine mögliche Erklärung bietet dagegen die bei den höheren Konzentrationen bereits einsetzende Bildung von mehrkernigen Komplexen, insbesondere des Dimers  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ , das auch im Bereich 300nm-350nm eine stark absorbierende Bande aufweist (/58/).

Der Vergleich von  $\epsilon_0$  mit den verfügbaren Literaturwerten für das Peakmaximum bei 240nm,  $4230 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  /58/ resp.  $4250 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  /59/, zeigt mit einer negativen Abweichung von  $< 2\%$  eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 4.2 : Ermittelte Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{0,\lambda}$ von $\text{Fe}^{3+}$ in 1M $\text{HClO}_4$ bei $25^\circ\text{C}$ ; $R^2 > 0,999$ . Mittelwerte von 5 - 7 Meßreihen. $\Delta_r(\epsilon_{0,\lambda})$ : Größte relative Abweichung vom Mittelwert					
	Wellenlänge / nm				
	210	240	260	270	300
$\epsilon_{0,\lambda} / \text{l mmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	3,57	4,16	3,06	1,94	0,20
$\Delta_r(\epsilon_{0,\lambda})$ (%)	+2,2	-1,4	+2,1	-2,5	-10,5

#### 4.3.2 Hydrolyseprodukte in wäßrigen Fe(III)-Lösungen

Wäßrige, thermodynamisch stabile Eisen(III)-Lösungen ausreichender Verdünnung bestehen, soweit bekannt, bei Abwesenheit weiterer Komplexbildner aus einkernigen Aquo- und Hydroxokomplexen  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n^{3-n}$ ,  $n=0,1,2$  sowie 4 (im alkalischen Bereich), im weiteren der Einfachheit halber unter Fortlassung des koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeführt. Ihre Gleichgewichtskonzentrationen sind nicht abhängig von der Gesamteisenkonzentration, selbstverständlich dagegen vom pH-Wert.

Die Gleichgewichtslage hängt bei den Hydrolysereaktionen des dreiwertigen Eisens aufgrund der relativ hohen Ladung der Reaktanden stark von der Ionenstärke und der Konzentration entgegengesetzt geladener Spezies ab. Gerade deswegen wird bei experimentellen Bestimmungen der Gleichgewichtsquotienten mit hohen Überschüssen an inerten Salzen, vorzugsweise Perchloraten, gearbeitet, die zusammen mit den notwendigen beträchtlichen Säurekonzentrationen bewirken, daß der Einfluß der ionischen Umgebung rechnerisch nicht mehr mit so einfachen Näherungen wie der Debye-Hückel-Gleichung zu beschreiben ist. In der Näherung von Pitzer und Brewer dagegen werden neben einem Term, der nur den unspezifischen Einfluß der Ionenstärke berücksichtigt, in Summationen die spezifischen Wechselwirkungen mit den anwesenden Gegenionen erfaßt. Die Parameter dieser Summen lassen sich wiederum als Funktionen der Ionenstärke angeben /60/. Ausgehend von diesen Arbeiten geben Baes und Mesmer in ihrer Monographie /49/ für Fe(III) in 1:1-Elektrolyten die folgende Abhängigkeit der Gleichgewichtsquotienten  $Q_{xy}$  von den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten  $K_{xy}$  an:

$$\lg(Q_{xy}) = \lg(K_{xy}) + a * I^{1/2}/(1 + I^{1/2}) + b * m_x$$

Dabei geben x und y die Stöchiometriezahlen von  $Fe^{3+}$  und  $H^+$  an,  $m_x$  steht für die Konzentration des negativen Gegenions. Der Parameter b ist eine Funktion der Ionenstärke, a dagegen stellt das konstante Produkt von Ladungszahlen und dem Debye-Hückel-Parameter A dar. Die angegebenen Werte für Fe(III) sind in Tabelle 1.3 aufgeführt.

Tab.4.3: Gleichgewichtsparemeter der Hydrolyse von Fe(III) bei 25 °C ( nach Baes, Mesmer/61/)				
$K_{xy} = a(Fe_x(OH)_y)^{x*3-y} * a(H^+)^y / a(Fe^{3+})^x$				
Spezie	lg (K)	a		
		/kg mol <sup>-1</sup>		b
			m <sub>x</sub> =0,1	m <sub>x</sub> =1
Fe(OH) <sup>2+</sup>	-2,19	-2,044	1,18	0,44
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-5,67	-3,066	2,02	0,78
Fe(OH) <sub>3</sub>	?	-3,066	2,40	0,86
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-21,6	-2,044	2,08	0,67
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	-2,95	0	1,07	0,32
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup>	-6,3	1,022	-	-
FeO(OH) <sub>am.</sub>	2,5	-----		

Abb. 4.5 zeigt ausgehend von den in Tab. 4.3 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten, wie mit steigendem pH-Wert der Anteil der hydrolysierten Spezies zunimmt. Für die angestrebten Kinetikexperimente im pH-Bereich 0-2 sind demnach nur die spektroskopischen Eigenschaften des Aquokomplexes und der ersten Protolysestufe  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  von Interesse.

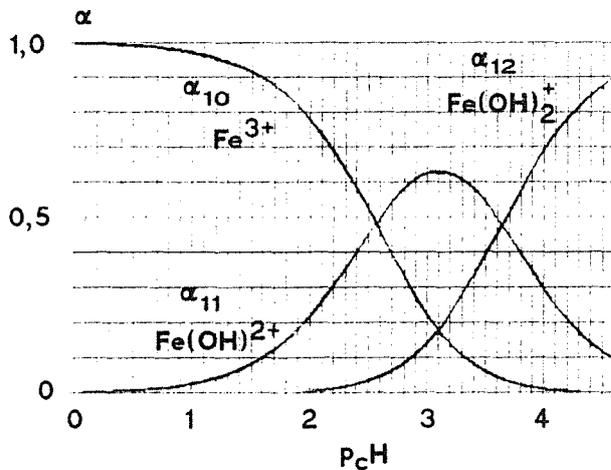


Abb. 4.5:

Speziesverteilung einer wäßrigen Eisen(III)-Lösung niedriger Konzentration als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration

Aquatische Eisen(III)-Komplexe weisen eine starke Absorption im UV-Bereich auf. Daß sich die spektralen Eigenschaften untereinander unterscheiden, ist schon durch die sichtbare Gelbfärbung mit zunehmender Hydrolyse augenfällig.

#### 4.3.3 Berechnungen zu den Spektren von $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$

Die Veränderung des UV-Spektrums von Fe(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde mit vier Titrationsreihen untersucht, die bei gleicher Zudosierung des Titranten, aber verschiedenem Volumen der Vorlage unterschiedliche pH-Bereiche umfaßten:

Ausgehend von dem Wert  $p_cH=3,3$  betrug der abschließende  $p_cH$ -Wert 1,78 bei 50 ml Vorlagevolumen (Versuch 1), 2,03 bei 100 ml (Versuche 2 und 3) und 2,18 bei 150 ml (Versuch 4). Wie in Abb.4.6 anhand von Versuch 2 exemplarisch dargestellt, zeigten die Meßreihen folgende Absorptionsveränderungen mit steigender Säurekonzentration: eine Erniedrigung der Extinktion bei  $\lambda < 224$  nm und  $\lambda > 274$  nm, einen Anstieg der Extinktion im Zwischenbereich und zwei isosbestische Punkte bei 224-226 nm und 274 nm. Die Auswertung geht von den nachfolgenden Beziehungen aus:

$$1 = \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = \alpha_0 * ( 1 + \beta_{11}/c(\text{H}^+) + \beta_{12}/c(\text{H}^+)^2 ) = \alpha_0 * S_\alpha \quad 4.2$$

$$c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+)_s + c(\text{H}^+)_{\text{Fe}} = c(\text{H}^+)_s + c_t * (\alpha_1 + 2 \alpha_2) \quad 4.3$$

$$E_\lambda / c_t = \epsilon_\lambda = \alpha_0 \epsilon_0 + \alpha_1 \epsilon_1 + \alpha_2 \epsilon_2 = f(c(\text{H}^+)_s, c_t, \beta_{11}, \beta_{12}, \epsilon_{1,\lambda}, \epsilon_{2,\lambda}) \quad 4.4$$

Dabei bedeuten  $\alpha_j = \alpha_{1j}$  die relativen molaren Anteile der Eisenspezies  $\text{Fe}_1\text{OH}_j^{3-j}$  an der Gesamtkonzentration von Eisen(III)  $c_t$ ,  $\beta_{1j}$  ( $j=1;2$ ) die Hydrolysequotienten des monomeren Hydroxo- und Dihydroxokomplexes,  $S_\alpha$  das Verhältnis der Eisengesamtkonzentration  $c_t$  zur Konzentration an nicht hydrolysiertem Eisen  $c(\text{Fe}^{3+})$ ,

$c(\text{H}^+)$  die Wasserstoffionenkonzentration, die sich aus den Beiträgen von starker Säure (Index s) und hydrolysiertem Eisen (Index Fe) zusammensetzt,  $E_\lambda$  und  $\epsilon_\lambda$  die Extinktion/cm und mittlere molare Absorption bei der Wellenlänge  $\lambda$  und  $\epsilon_1, \epsilon_2$  die molaren Extinktionskoeffizienten der Hydroxokomplexe. Die Beziehungen beinhalten, daß keine oligomeren Eisenkomplexe auftreten aufgrund der niedrigen Gesamtkonzentration  $c_t$ , und gelöste Kohlensäurespezies oder stärker hydrolysierte Eisenkomplexe ( $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ) wegen des niedrigen pH-Wertes nicht zur Wasserstoffionenkonzentration beitragen.

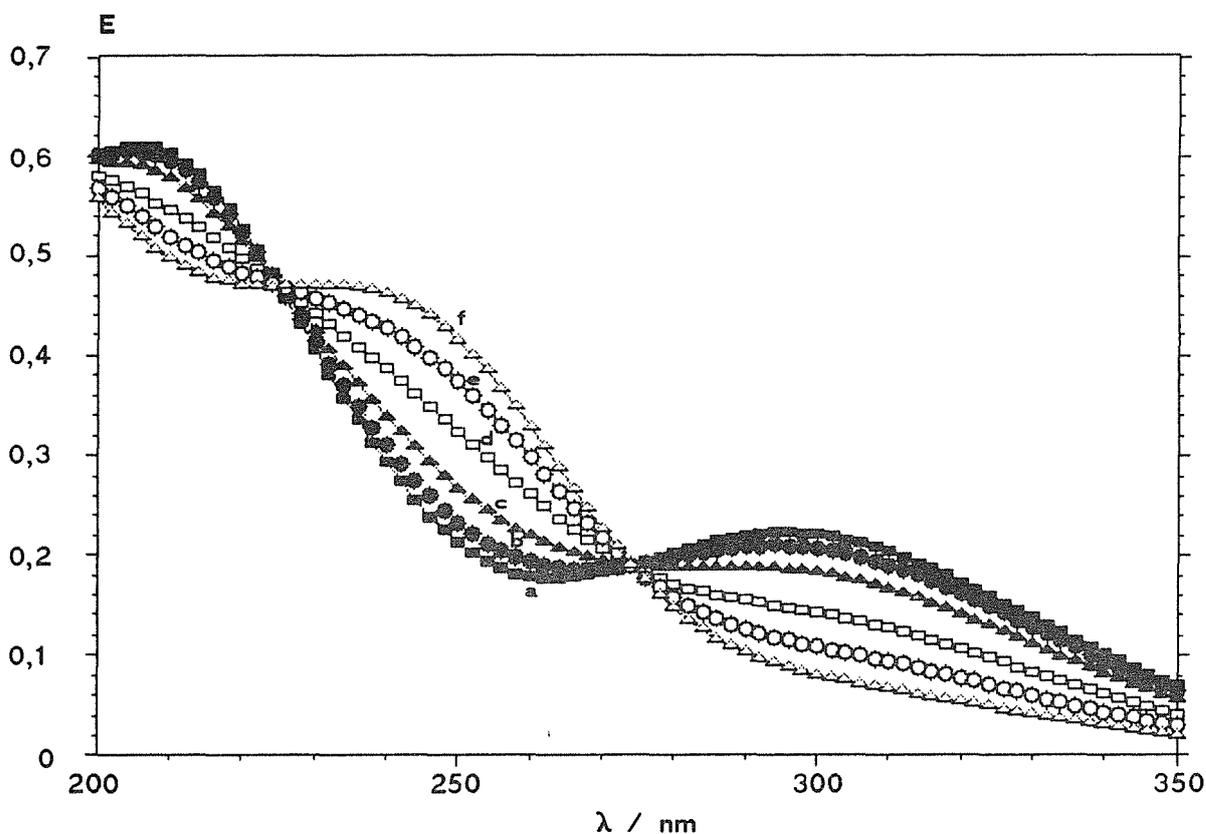


Abb. 4.6 : UV-Absorption von perchlorsaurer Fe(III)-Lösung in Abhängigkeit vom  $p_c\text{H}$ -Wert ;  $c(\text{Fe}) = 126 \mu\text{mol/l}$ ; opt. Weglänge 1 cm; Vorlage 100 ml

— a —	$p_c\text{H} = 3,21$ ;	Vorlage
• b •	$p_c\text{H} = 3,00$ ;	4. Zugabe
— c —	$p_c\text{H} = 2,78$ ;	8. "
- - - d - - -	$p_c\text{H} = 2,53$	12. "
○ e ○	$p_c\text{H} = 2,28$	16. "
□ f □	$p_c\text{H} = 2,03$	20. "

Die Verteilung der einkernigen Eisenspezies wurde bereits in Abb.4.5 dargestellt. Danach sinkt im Meßbereich  $p_c\text{H}$  3,3-2,0 der Anteil des Monohydroxokomplexes an der Gesamteisenkonzentration von 61% auf 22%, derjenige des Dihydroxokomplexes von 28% auf annähernd 0%. Für die Auswertung konnten für  $\epsilon_\lambda$ ,  $c(\text{H}^+)_s$  und  $c_t$  die

bekanntem Werte eingesetzt werden. Wie nachfolgend erläutert, wurden je nach Auswertungsmodus die Größen  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{12}$ ,  $\epsilon_{1,\lambda}$  und  $\epsilon_{2,\lambda}$  vorgegeben oder angeglichen. Der nichtlineare GLS-Fit an Gleichung III mittels Gradientenverfahren beschränkte sich aus Gründen der Rechnerleistung auf die Absorptionsreihen bei neun ausgewählten, den Meßbereich überstreichenden Wellenlängen: 210 nm, 220 nm, ..., 260 nm, 290 nm, 300 nm und 330 nm. Die Rechnung wurde nach zwanzig Iterationsstufen abgebrochen oder vorher bei Erfüllung des Konvergenzkriteriums, das bei drei aufeinanderfolgenden Iterationsschritten eine betragsmäßige, aufsummierte Gesamtänderung der berechneten Extinktionswerte um weniger als 0,00001 Extinktionseinheiten vorsah.

Die erste Auswertung (A) setzt die schon oben verwandten Hydrolysegleichgewichtsquotienten voraus und berechnet Werte für die Extinktionskoeffizienten beider Hydroxokomplexe. Der Angleich konvergierte langsam. Die in Tab.4.4 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen niedrige Fehlerquadratsummen "F<sup>2</sup>" und gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Titrationsreihen mit Ausnahme von Versuch 1, der bei höherer Säurekonzentration weniger geeignet war, die Absorption durch den Dihydroxokomplex zu quantifizieren.

Tabelle 4.4 : Ermittelte Extinktionskoeffizienten von $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ( $\epsilon_{1,\lambda}$ ) und $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ( $\epsilon_{2,\lambda}$ ). $\beta_{11} = 2,752 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $\beta_{12} = 6,410 \cdot 10^{-7}$ mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> ; n=20						
Versuch Nr.	F <sup>2</sup> *10 <sup>3</sup>	$\epsilon_{1,\lambda} \cdot 10^{-3}$	/	l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>		
		$\epsilon_{2,\lambda} \cdot 10^{-3}$	/	l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>		
		$\epsilon_{210}$	$\epsilon_{220}$	$\epsilon_{240}$	$\epsilon_{260}$	$\epsilon_{300}$
3	130	5,64	4,61	1,24	0,64	2,51
		3,47	3,58	4,39	2,84	0,53
1	80	5,27	4,41	1,43	0,70	2,38
		4,29	3,99	3,54	2,24	1,14
4	89	5,32	4,43	1,35	0,67	2,43
		4,30	4,02	3,70	2,36	1,04
2	66	5,33	4,46	1,46	0,74	2,38
		4,30	3,96	3,41	2,17	1,18
-----						
Literaturwerte für $\epsilon_{2,\lambda}$ :						
Sylva, Knight /58/ > 5,5			4,8	2,3	1,2	1,7
Byrne, Kester /61/ -			2,569	0	0,708	1,291

Die ermittelten Werte für  $\varepsilon_{1,\lambda}$  ordnen sich qualitativ in den spektralen Verlauf ein, wie er durch alle folgenden Berechnungen gefunden wurde (siehe Abb.4.7): Demnach stellt das Spektrum von  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  eine Überlagerung von zwei Banden mit Maxima bei etwa 210 nm und 300 nm dar. Für  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  dagegen wird eine über den gesamten Wellenlängenbereich abfallende Flanke berechnet; dies steht in Kontrast zu den bisher veröffentlichten Arbeiten, die, sich ansonsten stark widersprechend, bei 300nm ein Peakmaximum feststellen (Tab.4.4). Die beiden isosbestischen Punkte der Spektrenschar wurden von anderen Autoren sogar noch bei pH=4 festgestellt /61/. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit äußerst gering, daß drei auch spektral verschiedene, bandenarme Komplexe mit starken Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und Ligand, wie sie durch die diskutierten charge transfer(CT)-Übergänge angezeigt werden, bei zwei Frequenzen die gleiche Extinktion besitzen. Naheliegender ist die Annahme, daß entweder die der beobachteten Anregung zugeordneten elektronischen Zustände für beide Hydroxokomplexe nahezu identisch sind und damit auch die Extinktionskoeffizienten oder daß überhaupt kein  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  vorliegt. Die erste Vermutung zielt in die gleiche Richtung wie der Vorschlag von Smithson und Williams (zitiert in /62/), die Unterscheidbarkeit der d-d-Spektren im VIS-Bereich als Kriterium zur Differenzierung zwischen inner-sphere- und outer-sphere-Komplexen zu nutzen.

Beide Hypothesen legen den Messungen die feste stöchiometrische Beziehung von nunmehr nur zwei spektralen Komponenten zugrunde: hydrolysiertem und nicht hydrolysiertem Fe(III). Demnach sollte die Auftragung der Extinktionsreihen bei verschiedenen Wellenlängen in wechselseitiger Abhängigkeit  $E(\lambda_1)=f(E(\lambda_2))$  Geraden ergeben. Die Berechnung entsprechender Ausgleichsgeraden mit der Bezugswellenlänge 250nm für den gesamten Spektralbereich führte i.a. zu sehr guten Korrelationswerten ( $R^2>0,999$ ); Ausnahmen bilden nur die Umgebungen der isosbestischen Punkte und die Bereiche 200 nm-206 nm und  $>340$  nm, die vermutlich aufgrund des ungünstigeren Signal/Untergrund-Verhältnisses als Bestimmtheitsmaß Werte zwischen 0,990 und 0,998 aufweisen. Die somit verifizierte Geradenbeziehung stellt ein weiteres Argument für die Gültigkeit einer der vorgebrachten Annahmen.

Diese gehen in entsprechende Modifizierungen des Näherungsverfahrens ein. Als Kontrollparameter werden nun auch die jeweiligen Gleichgewichtsquotienten iterativ bestimmt. Die Rechnung zeigt im ersten Falle langsame, im zweiten schnelle Konvergenz. Die Fehlerquadratsummen liegen sogar etwas niedriger als bei der oben besprochenen Auswertung.

Tabelle 4.5 führt die Ergebnisse für den ersten Fall an: Die Werte für  $\varepsilon_\lambda$  weichen besonders im mittleren Wellenlängenbereich (240 nm, 260 nm) von den zuvor erhaltenen ab. Die Gleichgewichtsquotienten, insbesondere  $\beta_{12}$ , sind gegenüber den Literaturwerten deutlich erhöht. Dies läßt sich als Bestreben des Rechenverfahren interpretieren, im überstrichenen pH-Bereich die Anteile der beiden Hydroxokomplexe einander anzugleichen und sie damit nicht nur spektral, sondern auch vom hydrolytischen Verhalten gleichzusetzen - ein Argument für die Gültigkeit der zweiten Hypothese.

**Tabelle 4.5 : Ermittelte Extinktionskoeffizienten und Hydrolysekonstanten von  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ;  $\epsilon_{1,\lambda} = \epsilon_{2,\lambda}$ ;  $n=20$**

Versuch Nr.	$F^2 \cdot 10^3$	$\beta_{11} \cdot 10^3 / \text{mol l}^{-1}$	$\beta_{12} \cdot 10^6 / \text{mol}^2 \text{l}^{-2}$	$\epsilon_\lambda / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$				
				$\epsilon_{210}$	$\epsilon_{220}$	$\epsilon_{240}$	$\epsilon_{260}$	$\epsilon_{300}$
1	75	4,11	2,05	5,12	4,36	2,06	1,26	2,00
2	72	3,68	2,22	4,96	4,28	2,06	1,20	1,96
3	59	3,84	1,81	5,01	4,30	2,02	1,19	1,99
4	33	3,80	1,46	5,04	4,32	2,05	1,19	1,99

**Tabelle 4.6 : Ermittelte Extinktionskoeffizienten und Hydrolysekonstanten von  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  für die gesamte Meßreihe (  $n=20$ ;  $p_c H \approx 3,3-2,0$ ) und für  $p_c H < 2,8$ ;  $\beta_{12} = 0$ ,  $\epsilon_{2,\lambda} = 0$**

Versuch Nr.	n	$F^2 \cdot 10^3$	$\beta_{11} \cdot 10^3 / \text{mol l}^{-1}$	$\epsilon_{1,\lambda} \cdot 10^{-3} \text{ (max. rel. Abweichung (\%))} / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$				
				$\epsilon_{1,210}$	$\epsilon_{1,220}$	$\epsilon_{1,240}$	$\epsilon_{1,260}$	$\epsilon_{1,300}$
1	20	80	3,97	5,20(-1,0)	4,39(-0,5)	1,88(-2,1)	1,12(+2,9)	2,07(-3,3)
	14	24	3,92	5,22(+0,6)	4,40(+0,4)	1,85(-1,6)	1,12(-1,0)	2,06(-2,5)
2	20	81	3,63	5,05(-0,9)	4,31(+0,6)	1,87(-2,6)	1,04(-3,0)	2,09(-2,8)
	11	12	3,65	5,02(-0,5)	4,29(-0,5)	1,86(+0,8)	1,05(+1,1)	2,06(-2,2)
3	20	60	3,77	5,08(-0,9)	4,32(+0,64)	1,85(-2,6)	1,05(+2,9)	2,10(-2,8)
	11	10	3,88	5,03(+0,5)	4,29(+0,5)	1,87(+0,7)	1,09(+0,4)	2,05(+4,2)
4	20	33	3,76	5,09(-0,7)	4,35(-0,4)	1,90(-1,69)	1,08(+2,0)	2,08(+1,9)
	10	5	3,80	5,07(+0,3)	4,33(+0,3)	1,90(-0,6)	1,09(+0,7)	2,06(+1,3)

Diese wurde überprüft, indem der Angleich unter der Prämisse durchgeführt wurde, daß  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  nicht vorliegt und die Auswertung zum Vergleich wiederholt wurde über einen reduzierten Wertebereich ( $p_c H < 2,8$ ), der bei Gültigkeit der in Abb.4.5 dargestellten Speziesverteilung nur noch gering durch den Dihydroxokomplex beeinflusst werden sollte. Der Vergleich der Ergebnisse, aufgeführt in Tab.4.6, zeigt sehr gute Übereinstimmung der berechneten Hydrolysekonstanten und Extinktionskoeffizienten sowohl zwischen den verschiedenen Auswertungsbereichen als auch – abgesehen von leichten Abweichungen im Versuch mit dem niedrigsten Vorlagevolumen – zwischen den einzelnen Versuchen.

Auch entsprechen die erhaltenen Extinktionskoeffizienten den bislang veröffentlichten Literaturwerten, wie Abb. 4.7 demonstriert. Die Übereinstimmung ist besonders bemerkenswert im Vergleich zu den Werten von Byrne und Kester /61/, die einen ähnlich weiten Spektralbereich, aber einen beträchtlich höheren pH-Bereich (pH 2,4-4,0 ) untersuchten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Versuche keine spektroskopischen Anhaltspunkte liefern für die Existenz des Dihydroxokomplexes  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  in perchlorsaurem Lösung im pH-Bereich  $<3,2$  bei  $25^\circ\text{C}$  und der Ionenstärke  $0,1 \text{ mol/l}$ . Wenn sie auch nicht ausgeschlossen werden kann für den Fall großer spektraler Übereinstimmung der Hydroxokomplexe, sprechen die Ergebnisse eher für die einfachere Vorstellung, die nur den Monohydroxokomplex als Hydrolyseprodukt zuläßt bei gegenüber den Literaturwerten um ca. 37% erhöhtem Gleichgewichtsquotienten  $\beta_{11}=(3,78\pm 0,16)\cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (gemittelt aus den Versuchen 2-4, eingeschränkter pH-Bereich).

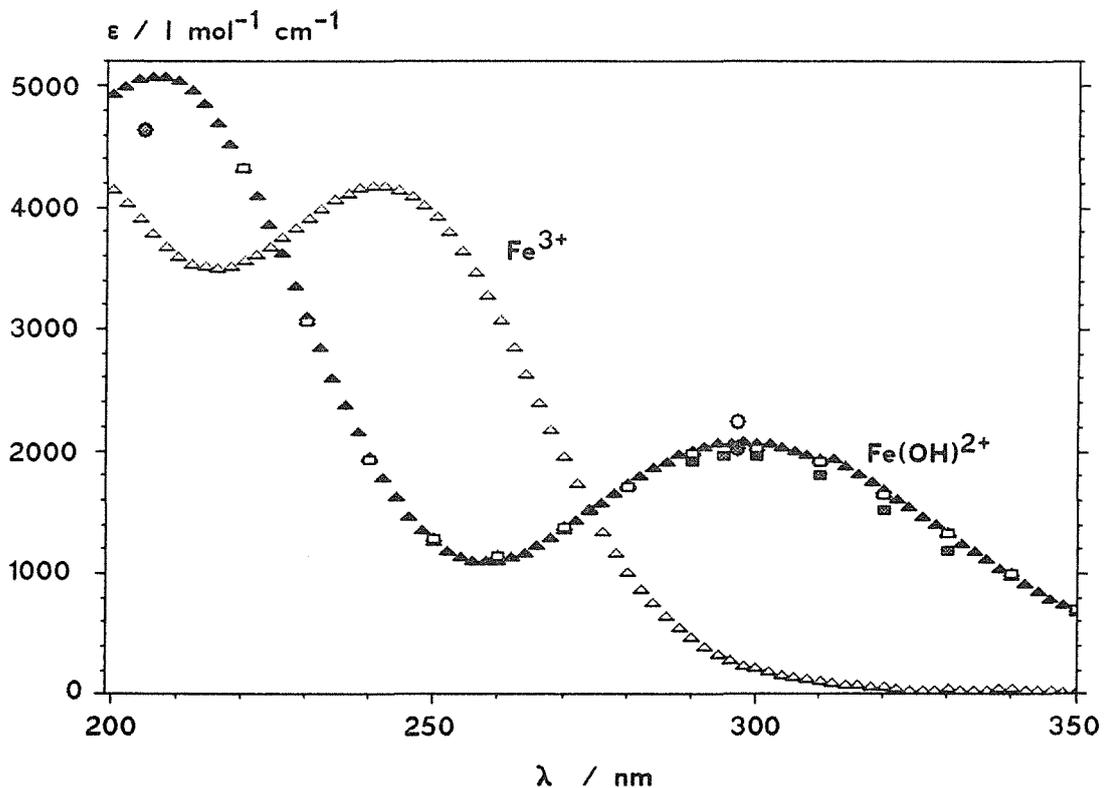


Abb. 4.7: Extinktionskoeffizienten von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$

$\text{Fe}^{3+}$ :	△ △ △	Eigene Werte (Literaturwerte s. Text)
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ :	▲ ▲ ▲	Eigene Werte
	□ □ □	Byrne , Kester 1978 /63/
	▣ ▣ ▣	Byrne , Kester 1981 /61/
	○ ○ ○	Miles, Turner 1957 /64/
	⊗ ⊗ ⊗	Knight, Sylva 1974 /58/

Durch Einsetzen des Mittelwertes von  $\beta_{11}$  zur Berechnung der Speziesverteilung ( $\alpha_0, \alpha_{11}$ ) konnten die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{1,\lambda}$  für den gesamten Wellenlängenbereich durch weniger aufwendige Regressionsrechnungen ermittelt werden ( $\epsilon = \alpha_0 * \epsilon_0 + \alpha_{11} * \epsilon_1$ ). Die erhaltenen, in Abb. 4.7 dargestellten molaren Absorptionsspektren von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  erlaubten im Verlauf der weiteren Arbeit die Bestimmung der Zusammensetzung von Fe(III)-Lösungen auch ohne Kenntnis von pH-Wert, Ionenstärke und Gleichgewichtsquotienten.

#### 4.4 UV-Absorption von $\text{Fe}^{2+}$

##### 4.4.1 Ermittlung des UV-Spektrums von $\text{Fe}^{2+}$

Die experimentellen Bedingungen für die in diesem Abschnitt diskutierten Messungen des Spektrums von  $\text{Fe}^{2+}$  in perchlorsaurer Lösung finden sich in Kap.9.3.4.

Zweiwertige hydratisierte Eisenionen weisen im UV-Bereich eine nur schwache Absorption auf, die gegen kürzere Wellenlängen (200nm) über eine Schulter ansteigt /64,65/. Die Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten sieht sich mit der Schwierigkeit konfrontiert, daß auch eine geringfügige Oxidation zu erheblichen Beiträgen durch Fe(III) führt. Deswegen wird zur Bestimmung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Spektrums auf die Ergebnisse von Stein und Jortner zurückgegriffen /64/. Sie führten ihre Messungen in schwefelsaurer Lösung über einen weiten Säurekonzentrationsbereich durch. Dabei fanden sich keine Unterschiede in den berechneten Extinktionskoeffizienten und damit kein Hinweis auf Sulfatkomplexe des zweiwertigen Eisens; gleichzeitig hätte sich hierbei eine Vernachlässigung von etwaigen Eisen(III)-Anteilen bemerkbar machen müssen aufgrund der z.B. in der Fricke-Dosimetrie genutzten Komplexierung durch Sulfat/Hydrogensulfat.

Die eigenen Parallelmessungen in perchlorsaurer Lösung zeigten gute Übereinstimmung. Abb.4.8 veranschaulicht anhand von Beispielen das im folgenden erläuterte Auswertungsverfahren. Dabei wird der von Stein und Jortner angegebene Extinktionskoeffizient  $\epsilon(287)=0,1 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  auch für  $\lambda=288 \text{ nm}$  angesetzt, was aufgrund der bei der Bestimmung des Ozonspektrums beobachteten Verschiebung der Wellenlängenjustierung gegenüber bisherigen Veröffentlichungen sogar eine Verbesserung des Verfahrens bedeuten kann. Nach Subtraktion der mit gegebener Konzentration bekannten Extinktion von Fe(II) wird die korrigierte Extinktion dem dreiwertigen Eisen zugeordnet, das Spektrum der parallel aufgenommenen Fe(III)-Lösung durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor angepaßt und von dem ursprünglichen Spektrum der Fe(II)-Lösung subtrahiert.

Wie Abb.4.8 belegt, werden unabhängig von der starken Veränderung des Fe(III)-Spektrums durch Hydrolyse (b1, b2) bei den verschiedenen Säurekonzentrationen weitgehend übereinstimmende Spektren (c1, c2) für Fe(II) ermittelt und die Voraussetzungen damit gestützt. Für den langwelligen Bereich reicht angesichts der niedrigen gemessenen Werte und der niedrigen Extinktionskoeffizienten die Genauigkeit des Differenzverfahrens nicht aus, hier werden negative Extinktionskoeffizienten erhalten. Bei der höheren Perchlorsäurekonzentration weisen die Ergebnisse eine etwas größere Streuung auf, vermutlich bedingt durch den höheren Untergrund. Zur Bestimmung des Mittelwertes wurden deshalb nur die Extinktionskoeffizienten bei  $c(\text{HClO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$  verwandt. Abb.4.9 gibt das gemittelte Spektrum von Fe(II) inmitten der Kurvenschar sämtlicher Messungen wieder und belegt ihre gute Übereinstimmung. Zudem zeigt der Vergleich der eigenen Ergebnisse ( $\epsilon(240)=19,2\pm 0,6 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon(254)=15,8\pm 0,7 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) mit den veröffentlichten Werten von Experimenten in schwefelsaurer Lösung,  $\epsilon(239)=20 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $\epsilon(253,6)=15 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  /64/, keine signifikante Änderung durch den Wechsel des Lösungsmittels.

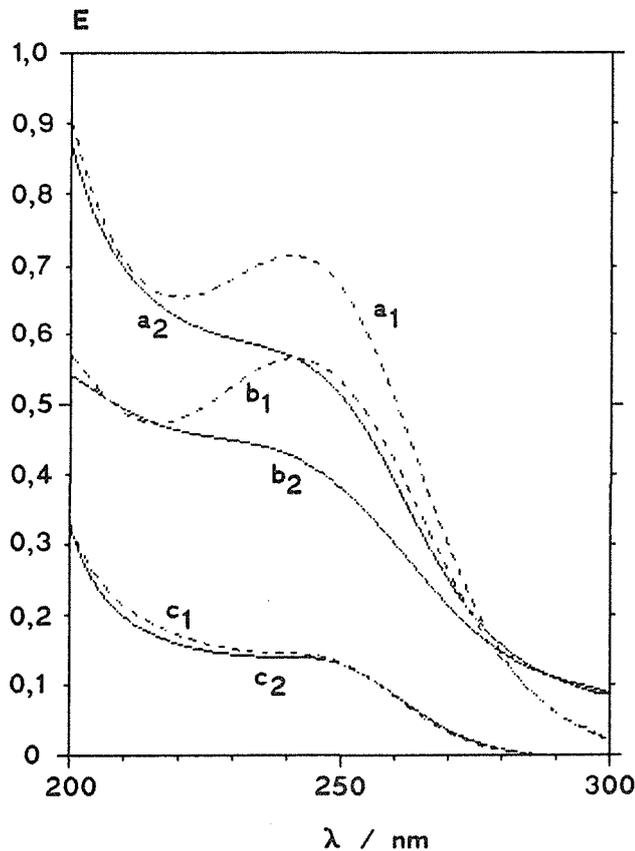


Abb. 4.8:  
Subtraktionsverfahren zur  
Ermittlung des Spektrums  
von  $\text{Fe}^{2+}$ .  
a Gemessenes  
Gesamtspektrum  
b Angepaßtes  
Spektrum von Fe(III)  
c = a - b  
Messung in:  
- - - 1 M  $\text{HClO}_4$   
( Index 1 )  
 $c(\text{Fe}^{2+})=7,21 \text{ mmol/l}$   
..... 0,01 M  $\text{HClO}_4$   
( Index 2 )  
 $c(\text{Fe}^{2+})=7,26 \text{ mmol/l}$

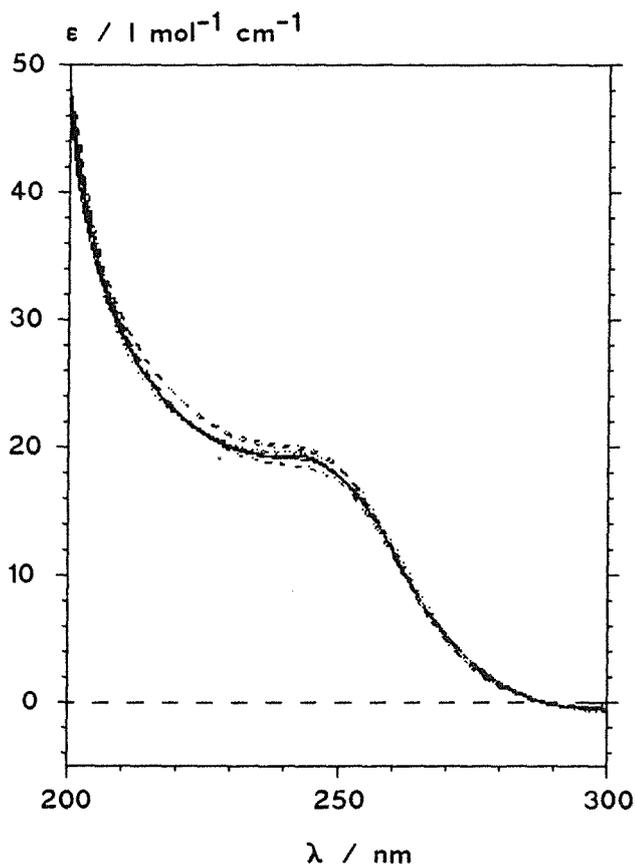


Abb. 4.9:  
Extinktionskoeffizienten  
von Fe<sup>2+</sup> in perchlorsaurer  
Lösung

— Mittelwert  
- - - aus Messungen  
in 1 M HClO<sub>4</sub>  
..... aus Messungen  
in 0,01 M HClO<sub>4</sub>

#### 4.4.2 Wechselwirkung von Fe(II) und Fe(III)

Bislang blieb offen, ob unter den für die Kinetikexperimente relevanten Konzentrationsbedingungen ( $c(\text{Fe}) < 1 \text{ mmol/l}$ ) Eisenionen verschiedener Wertigkeit spektroskopisch detektierbare Wechselwirkungen eingehen. Zur Überprüfung dieser Frage wurden Konzentrationsreihen von Fe(III) in perchlorsaurer Lösung mit und ohne Zusatz von Eisen(II)-Perchlorat miteinander verglichen. Dabei wurde die Perchlorsäurekonzentration mit 0,01 mol/l so niedrig angesetzt, daß dreiwertiges Eisen bereits teilweise in hydrolysierten Form vorliegt. Die in Abb.4.10 dargestellte Auswertung des Experimentes zeigt für beide Fälle eine lineare Abhängigkeit der Extinktion  $E_\lambda = f(c(\text{Fe(III)}))$ . Der Vergleich weist keine signifikanten Unterschiede auf und enthält damit keinen Hinweis auf gemischtvalente Eisenkomplexe.

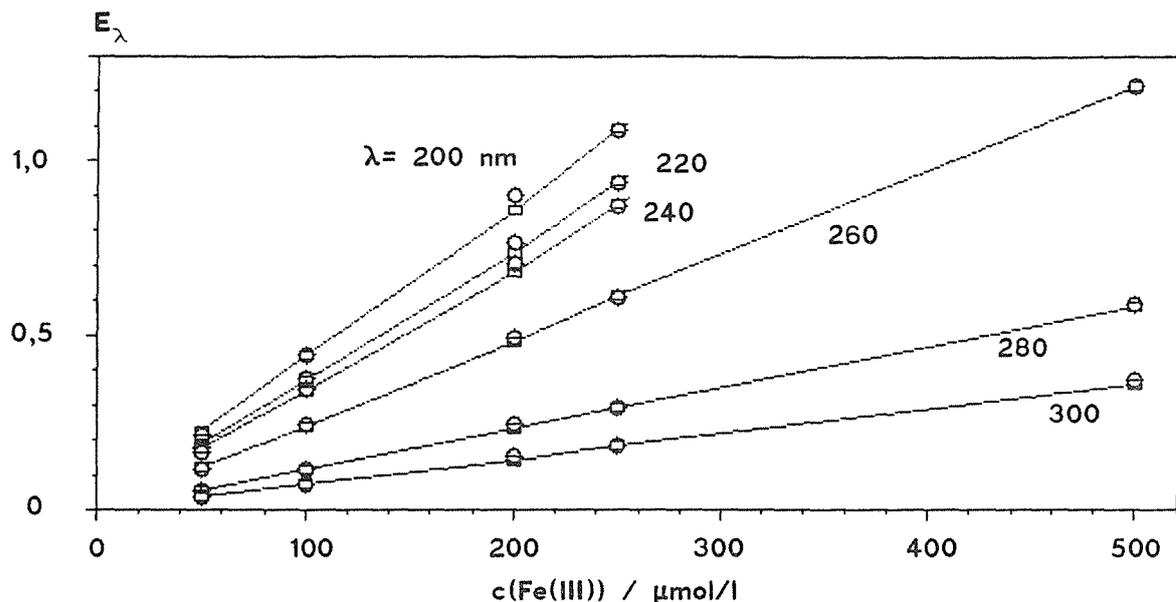


Abb. 4.10: Extinktion von Fe(III) und Fe(II)/Fe(III) in 0,01 M HClO<sub>4</sub>.

- ○ Fe(III); Referenz 0,01 M HClO<sub>4</sub>
- —□ Fe(III)/0,001 M Fe(II); Referenz Fe(II)/0,01 M HClO<sub>4</sub>

#### 4.5 UV-Absorption von ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

HClO<sub>4</sub> bzw. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> absorbiert im kurzwelligen UV-Bereich in Form einer gegen die Grenze des Meßbereiches ansteigenden Flanke /65/. Die eigenen Versuche zur Ermittlung der Perchloratspektrums sind in Kap.9.3.5 aufgeführt.

Die erhaltenen Spektren wurden wie beim Ozon mit Untergrundabgleich ausgewertet mit der Bezugswellenlänge 200nm, gemittelt und anschließend zurückgreifend auf die bei der höchsten Konzentration, c(HClO<sub>4</sub>)=1 mol/l, gemessenen Extinktionswerte auf die Konzentration bezogen unter Berücksichtigung der Perchlorsäurekonzentration der Referenz, 0,01 mol/l. Abb. 4.11 zeigt das derart ermittelte Spektrum von HClO<sub>4</sub>. Es ist anzunehmen, daß die erhaltenen Extinktionskoeffizienten besonders im Bereich niedriger Extinktion zum Teil durch die Dichteänderung des Mediums bedingt werden, doch ist dies unerheblich für den Zweck der Abschätzung des lösungsmittelbedingten Untergrundes. Darüberhinaus läßt sich für die vorbereiteten Kinetikexperimente aus den niedrigen Extinktionswerten schließen, daß die Absorption durch ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> in verdünnten Metallperchloratlösungen (c<1 mmol/l) vernachlässigbar ist.

#### 4.6 Folgerungen aus den Extinktionsmessungen für die spektralphotometrische Untersuchung der Oxidation von $\text{Fe}^{2+}$ durch Ozon

Die dargelegten Extinktionsmessungen führen zu einer Abschätzung der Möglichkeiten und Einschränkungen, die sich mit der Wahl der UV-spektroskopischen Meßmethode für die Untersuchung der Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  durch Ozon verbinden. Es zeigt sich, daß nur Ozon und dreiwertige Eisenionen eine starke, breitbandige, sich gegenseitig überlagernde UV-Absorption aufweisen, aber eine Reihe von Komponenten zur Extinktion im kurzwelligen Bereich beitragen.

##### 4.6.1 Abschätzung eines optimalen Konzentrationsbereiches

Für die spektralen Hauptkomponenten läßt sich bei Vorgabe der optischen Schichtdicke (10 mm) ein optimaler Konzentrationsbereich angeben: Bei Festlegung des günstigsten Extinktionsbereiches auf 0,2-1 Einheiten für das jeweilige Absorptionsmaximum sollten sich die Konzentrationen von Fe(III) und Ozon für die spektrale Multikomponentenanalyse zwischen 50  $\mu\text{mol/l}$  und 240  $\mu\text{mol/l}$  bzw. 66  $\mu\text{mol/l}$  und 330  $\mu\text{mol/l}$  bewegen.

##### 4.6.2 Spektraler Untergrund und Extinktion durch schwächer absorbierende Substanzen

Für die Diskussion der Bedeutung von Untergrund und spektralen Nebenbestandteilen hinsichtlich der im folgenden Kapitel vorgestellten Kinetikexperimente sei vorgehend ergänzt, daß diese in  $\text{HClO}_4$  der Konzentration 0,01 - 1 mol/l durchgeführt wurden und die benutzte Mischküvette mit schmalen fused-silica-Fenstern eine Einengung des Strahlenganges und damit eine wesentlich höhere Transmissionsminderung mit sich bringt als die bislang benutzten Küvetten aus Suprasil-Quarz. Desweiteren ist als mögliches Produkt der Ozonreaktion neben Sauerstoff  $\text{O}_2$  Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu vergegenwärtigen, das ebenfalls im kurzwelligen Bereich absorbiert; hierfür wurden die von Uher /66/ am gleichen Gerät aus Konzentrationsreihen bestimmten Extinktionskoeffizienten herangezogen.

Abb.4.11 beinhaltet eine Zusammenstellung der diskutierten Absorptionsbeiträge mit im experimentellen Rahmen liegenden Konzentrationen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß nur bei zeitlich konstanten Komponenten (Absorption durch Küvettenmaterial oder inertem Lösungsmittel) eine einfache rechnerische oder meßtechnische Elimination möglich ist und Konzentrationsänderungen der Reaktanden  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  angesichts der Überlagerung der Extinktion durch Ozon oder  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  praktisch nicht zu erfassen sind.

Dabei gilt zu unterscheiden zwischen der Absorption von Reaktanden und den zeitlich konstanten, durch Referenzmessung zu eliminierenden Beiträgen durch Küvettenmaterial, Fensterabmessungen und inertem Lösungsmittel. Letztere liegen in der Größenordnung der in den Kinetikexperimenten gemessenen, meist im Bereich  $<0,5$  liegenden Extinktionswerte und übersteigen sie sogar erheblich im langwelligen Bereich, wo sowohl Ozon wie auch Fe(III) nur schwach absorbieren. Ein im Vergleich

zu den Meßwerten stark überhöhter Untergrund tritt auch im kurzwelligen Bereich auf bei den Versuchen mit einmolarer Perchlorsäure. Die damit verbundene Transmissionsminderung um mehr als eine Größenordnung verringert zudem die Meßgenauigkeit (Streulichteffekt, elektronisches Rauschen).

Die Extinktion der schwach absorbierenden Substanzen bereitet keine Schwierigkeiten, wenn sie einen zeitlich konstanten Beitrag darstellt, der aus Aufnahmen der Reagenzlösungen bestimmt werden kann. Dagegen lassen sich Konzentrationsänderungen der potentiellen Reaktanden  $O_2$ ,  $H_2O_2$  und  $Fe^{2+}$  angesichts der Überlagerung der Extinktion durch Ozon oder  $Fe^{3+}/Fe(OH)^{2+}$  praktisch nicht erfassen. Bei zeitlich nicht vorab bekannten Veränderungen muß zwischen den verschiedenen Verbindungen unterschieden werden bei der Abschätzung des bewirkten Fehlers in der Konzentrationsberechnung der stark absorbierenden Spezies:

Die Oxidation von zweiwertigem Eisen führt zu Komplexen, die im Bereich  $<300\text{nm}$  eine um wenigstens zwei Größenordnungen stärkere Absorption aufweisen. Damit reduziert sich der systematische Fehler durch ungenaue Abschätzung der Extinktion von überschüssigem, nicht reagierendem  $Fe^{2+}$  auf etwa ein Prozent. Veränderungen der Extinktionsbeiträge von  $O_2$  und  $H_2O_2$  sind vor allem durch Reaktionen des Ozons zu erwarten. Diese sind ohne Belang im engeren Bereich der Ozonbande, im kurzwelligen Bereich wird das Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten dagegen zunehmend ungünstiger und mit  $\epsilon(O_2):\epsilon(O_3)\approx 0,05$  und  $\epsilon(H_2O_2):\epsilon(O_3)\approx 0,3$  bei  $200\text{ nm}$ .

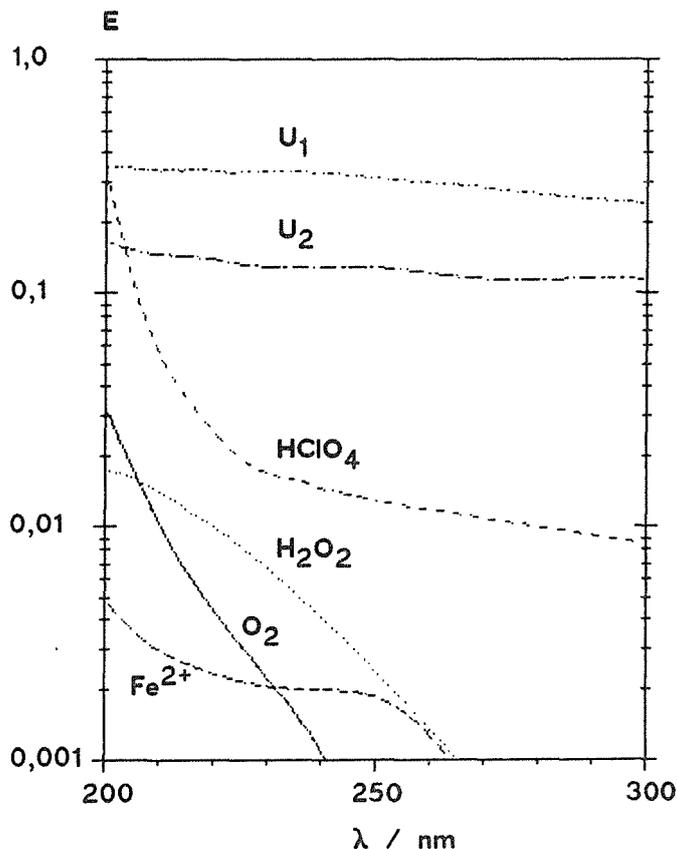


Abb. 4.11:  
Extinktionsbeiträge von  
schwach absorbierenden  
Verbindungen und  
Küvetten ( 25°C )

U <sub>1</sub>	stopped-flow-Küvette/ 0,001 M HClO <sub>4</sub> gegen Luft
U <sub>2</sub>	Suprasilküvette/ 0,001 M HClO <sub>4</sub> gegen Luft
HClO <sub>4</sub>	c(HClO <sub>4</sub> )=0,1 mol/l
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )=0,1 mmol/l
O <sub>2</sub>	c(O <sub>2</sub> )=0,63 mmol/l
Fe <sup>2+</sup>	c(Fe <sup>2+</sup> )=0,1 mmol/l

## 5. Stopped-flow-Versuche zur Untersuchung der Reaktion von $\text{Fe}^{2+}$ mit Ozon

### 5.1 Aufbau der Versuche

#### 5.1.1 Beschreibung der stopped-flow-Apparatur

Sämtliche Versuche zur Kinetik der  $\text{Fe(II)}$ -Ozon-Reaktion wurden mit der stopped-flow-Apparatur SFA11 der Fa. High-Tech-Scientific in Verbindung mit dem Spektralphotometer HP8451 von Hewlett-Packard durchgeführt. Das Photometer ist ein Einstrahlgerät; die UV/VIS-Detektion mittels Diodenarray gestattet die Aufnahme von Spektren oder die gleichzeitige Aufzeichnung der Absorption bei mehreren Wellenlängen im Spektralbereich 190 nm - 820 nm innerhalb von 0,2 s - 0,3 s.

Die stopped-flow-Apparatur dient zur Mischung, Thermostatisierung und Reaktionsbeobachtung. Das Verfahrensprinzip ist Abb.5.1 zu entnehmen: Aus zwei durch geschlossene 10ml-Vorratsspritzen über Dreiwegehähne füllbaren 2ml-Druckspritzen wird mit Daumendruck auf eine Schubleiste je 0,2 ml Reagenz durch einen thermostatisierenden Zuführschlauch in die kombinierte Misch- und Beobachtungszelle gepreßt und dort durch eine Jet-Mischdüse vereint; durch die daraus verdrängte Lösung wird eine Stopspritze bis zu einem Anschlag ausgefahren und so der Transportfluß abrupt zum Stillstand gebracht. Während der Messung werden die Spritzen durch Daumendruck in ihrer Position festgehalten. Nach Entleerung der Stopspritze über einen Dreiwegehahn und erneutem Füllen der Antriebsspritzen ist die Apparatur bereit für den nächsten "Schuß".

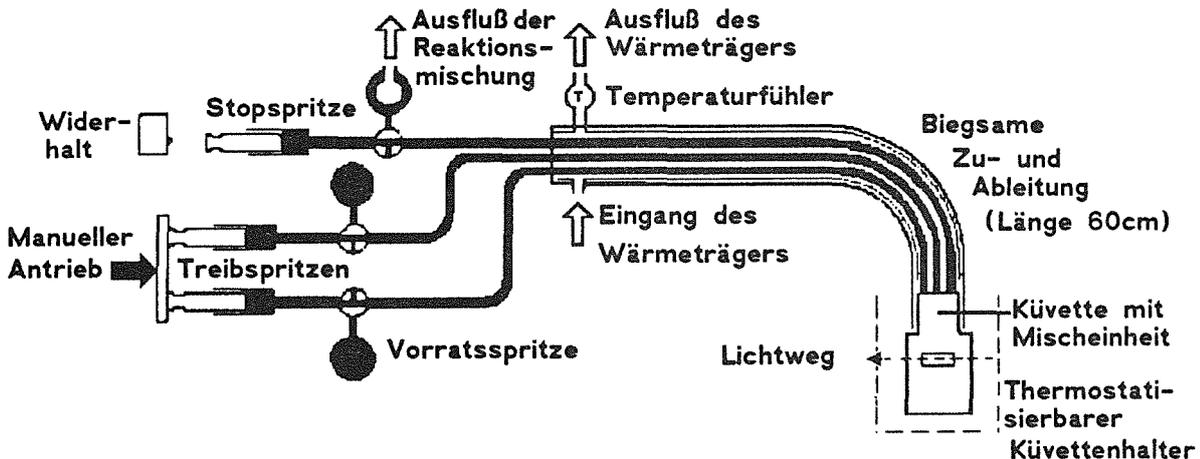


Abb. 5.1: Aufbau der stopped-flow-Anlage

Die gesamte Apparatur besteht aus Glas und Teflon, die Küvette aus Quarz. Zur Thermostatisierung durchläuft ein Wärmeträger (Wasser) in schnellem Gegenstrom die Zuführung zur Küvette. Der angeschlossene Kryostat (Lauda RKS) versorgt parallel in geschlossenem Kreislauf den thermostatisierbaren Küvettenhalter (HP89054A). Die Temperatur wird über ein Pt100-Thermoelement am Ausgang der Thermostatisierstrecke und über die Meß- und Regeleinheit des Kryostaten kontrolliert.

Die Anlage ist nach Herstellerangaben ausgelegt auf Dosier- und Mischzeiten bis zu wenigen Millisekunden, wie sie durch pneumatischen Antrieb verwirklicht werden können. Im vorliegenden Fall war die erreichbare zeitliche Auflösung durch das Photometer auf 0,1–0,2s pro Meßpunkt begrenzt, so daß der manuelle Antrieb genügte. Die damit verbundene, auf 50 bis 100 ms zu veranschlagende Laufzeit der Reagenzlösung ist demnach vollauf ausreichend für den Wärmeaustausch mit dem Kühlmedium. Die Meßküvette bietet als Optionen die optische Weglänge 2 mm und 10 mm, von denen nur letztere genutzt wurde. Bis auf das schmale Meßfenster (0,2\*0,4 cm<sup>2</sup>) ist die Küvette geschwärzt, was eine genaue Positionierung der Küvette im Strahlengang verlangt und eine im Vergleich zur ungeschwärzten Suprasilküvette deutlich erhöhte Extinktion bei der Referenzmessung bewirkt (siehe Abb.4.11).

Der Inhalt der Stoppspritze wurde in ein Behältnis mit Eisen(II)sulfat-Lösung entleert und so sichergestellt, daß etwaiges, noch enthaltenes Ozon vollständig zerstört wurde.

Um nicht zu riskieren, daß durch unregelmäßigen Daumendruck nachträglich frisches Reagenz in die Küvette gelangt, wurde die Versuchsdauer auf maximal eine Minute begrenzt.

## 5.1.2 Versuchsdurchführung

### 5.1.2.1 Untergrundabgleich, Vorabmessung der Reagenzlösungen

Das benutzte Spektralphotometer bietet als Einstrahlergerät nicht die Möglichkeit, den Untergrund kontinuierlich abzugleichen. Vielmehr wird eine anfangs aufgenommene Referenzlösung, in diesem Falle das Lösungsmittel Perchlorsäure der jeweiligen Verdünnung, automatisch subtrahiert. Die Referenzmessung wurde im Abstand von ein bis zwei Stunden wiederholt.

Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde das Spektrum der verwendeten Eisenlösung aufgenommen. Die Extinktion der Ozonlösung wurde unmittelbar vor jedem einzelnen Versuch gemessen.

### 5.1.2.2 Durchführung der Kinetikmessungen

Die beschriebene Kombination von stopped-flow-Apparatur und Spektralphotometer wurde eingesetzt, um nach schneller Mischung der Reaktanden Fe<sup>2+</sup> und Ozon in perchlorsaurer Lösung einzelne UV-Spektren im Bereich 200–400 nm aufzunehmen oder den zeitlichen Extinktionsverlauf bei einer oder zehn Wellenlängen zu verfolgen. Die Beschränkung der Anzahl der Wellenlängen stellt einen Kompromiß dar hinsichtlich Genauigkeit und Quantität der erhaltenen spektralen und kinetischen Daten: Die Meßgenauigkeit nimmt mit der Anzahl der Ablesezyklen des Diodenarrays und damit mit dem Verhältnis von Integrationszeit zur Anzahl der Wellenlängen bzw. der anzusprechenden Halbleiterelemente zu, die Integrationszeit wiederum wurde in der Regel möglichst kurz gewählt (0,2 s), um den Reaktionsverlauf durch 30–50 Meßpunkte beschreiben zu können.

Der Versuchsablauf wurde gesteuert durch entsprechende Programmierung des im Photometer integrierten Rechners HP85 und bestand aus folgenden Schritten:

- (1) Füllen der Antriebsspritzen
- (2) Spülen der Küvette mit Ozonlösung
- (3) Starten des Meßprogrammes, Aufnahme der Ozonextinktion
- (4) Pausieren des Meßprogrammes für 10 s, Spülen mit Reaktionsmischung, Füllen der Antriebsspritzen
- (5) Akustisches Signal durch Meßprogramm, 3s Pause
- (6) Akustisches Signal bezeichnet Zeitpunkt  $t=0$ , unmittelbares Einspritzen der Reaktionsmischung, Start der Messung zum Zeitpunkt  $t_1=0,1$  s
- (7) Messung der Extinktion bei  $n_p$  Zeitpunkten während Zeitdauer  $t_p$
- (8) Abspeichern der Messung auf Diskette

Die Schritte 4-7 wurden in einer Schleife bis zu dreimal wiederholt. Die gewählten Wellenlängen für die Kinetikmessungen erstreckten sich über den UV-Meßbereich, i.a. wurde simultan bei 200 nm, 210 nm, ..., 270 nm, 300 nm und 320 nm gemessen.

Die programmierbaren Versuchsparameter, ihre Bezeichnung im Text und typische Werte sind im folgenden zusammengefaßt:

Wellenlängen	$\lambda_1 - \lambda_{10}$	200 nm, 210 nm, ..., 270 nm, 300 nm, 320 nm
Anzahl der Punkte pro Zeitreihe	$n_p$	30 - 50
Anzahl der Zeitreihen pro Versuch	$n_z$	1 - 3
Integrationszeit pro Meßpunkt	$t_i$	0,2 s - 0,4 s
Zeitlicher Abstand der Meßpunkte einschließlich $t_i$	$t_p$	0,2 s - 1 s
Startpunkt der Messung nach Einspritzung	$t_1$	0,1 s
Gesamtmeßzeit pro Zeitreihe	$t_t = (n_p - 1) * t_p$	9,8 s - 49 s
Letzter Meßzeitpunkt der Zeitreihe	$t_n = t_t + t_1$	9,9 s - 49,1 s

Die Temperatur  $\vartheta$  und die Konzentration der Reaktanden kommen als weitere Versuchsparameter hinzu.

Die Temperatur betrug im allgemeinen 10°C, dazu kommen Serien bei 20°C und 25°C und einzelne Messungen bei anderen Temperaturwerten ( 5°C , 30°C ).

Die perchlorsauren Eisen- und Ozonlösungen wurden wie in Kap.9.1 beschrieben angesetzt, die Methoden der Konzentrationsbestimmung sind in Kap.9.2 angegeben.

Der Hauptteil der Messungen (über 200 Versuche) wurde in Lösungen der Perchlorsäurekonzentration  $c(\text{HClO}_4)=0,1$  mol/l durchgeführt, dazu kommen über 150 Experimente mit  $c(\text{HClO}_4)=0,01$  mol/l und 80 mit  $c(\text{HClO}_4)=1$  mol/l. Diese Meßreihen beinhalten auch Versuche mit Zusätzen wie Natriumperchlorat zur Veränderung der Ionenstärke, tert.-Butanol als OH-Scavenger und Eisen(III)perchlorat.

Die Rahmenbedingungen für die Wahl der Ausgangskonzentrationen  $c(\text{Fe(II)})_0$  und  $c(\text{O}_3)_0$  wurde durch eine Reihe von Faktoren gesetzt: Der angestrebte Extinktionsbereich 0,2-1 legt bei gegebener optischer Weglänge einen absoluten Konzentrationsbereich fest (s. Kap. 4.7); die festgestellte starke Beschleunigung der Reaktion bei Eisen(II)-Überschuß und die Dominanz der zeitlich veränderlichen Absorption von Ozon bei zunehmendem Ozonüberschuß schränken das verwendbare Konzentrationsverhältnis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  auf den Bereich von etwa 0,2 - 5,0 ein; die erreichbare Konzentration der Ozonlösungen wurde besonders bei höherer Temperatur begrenzt durch die Instabilität von Ozon.

Im weiteren Text werden die stopped-flow-Experimente wie folgt bezeichnet: Die Anfangsbuchstaben A,B und C stehen für Perchlorsäurelösungen der Konzentration (in mol/l) 1, 0,1 und 0,01, danach folgt der Temperaturwert (in °C) und gegebenenfalls Hinweise auf Zusätze: F für Fe(III), I für die Erhöhung der Ionenstärke mit Natriumperchlorat und Bu für tert.-Butanol. Die Versuche selbst werden mit ihren Arbeitsnummerierungen bezeichnet: 100-299 für die Serie C, 300-499 für die Serie A und 500-899 für die Serie B. Beispielsweise bedeutet C10Bu230 den Versuch Nr.230 in 0,01 M  $\text{HClO}_4$  bei 10°C unter Zusatz von t-BuOH.

## 5.2 Auswertung der Versuche in 0,1 M $\text{HClO}_4$ bei 10°C

Die Vorstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse bezieht sich zunächst auf die Serie B10 bei 10°C in 0,1  $\text{HClO}_4$ , die bei ausgedehnter Variation der Konzentrationen von Eisen(II)perchlorat  $c(\text{Fe(II)})_0$  und Ozon  $c(\text{O}_3)_0$  ohne weitere Zusätze durchgeführt wurde. Die eingesetzten Konzentrationen bewegten sich für Ozon zwischen 10 und 100  $\mu\text{mol/l}$  und für Eisen zwischen 10 und 200  $\mu\text{mol/l}$ ; Abb. 5.2 ordnet sie dem Verhältnis der Eduktkonzentrationen  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  zu. Dazu kommen noch einige Versuche bei höherem Eisenüberschuß, die jedoch nur noch den Endzustand der Reaktion erfassen und damit für die kinetische Untersuchung ohne Belang sind.

Die gesamte Meßzeit betrug bei Ozonüberschuß in der Regel 50 s und bei mehr als doppeltem Eisenüberschuß 15-20s.

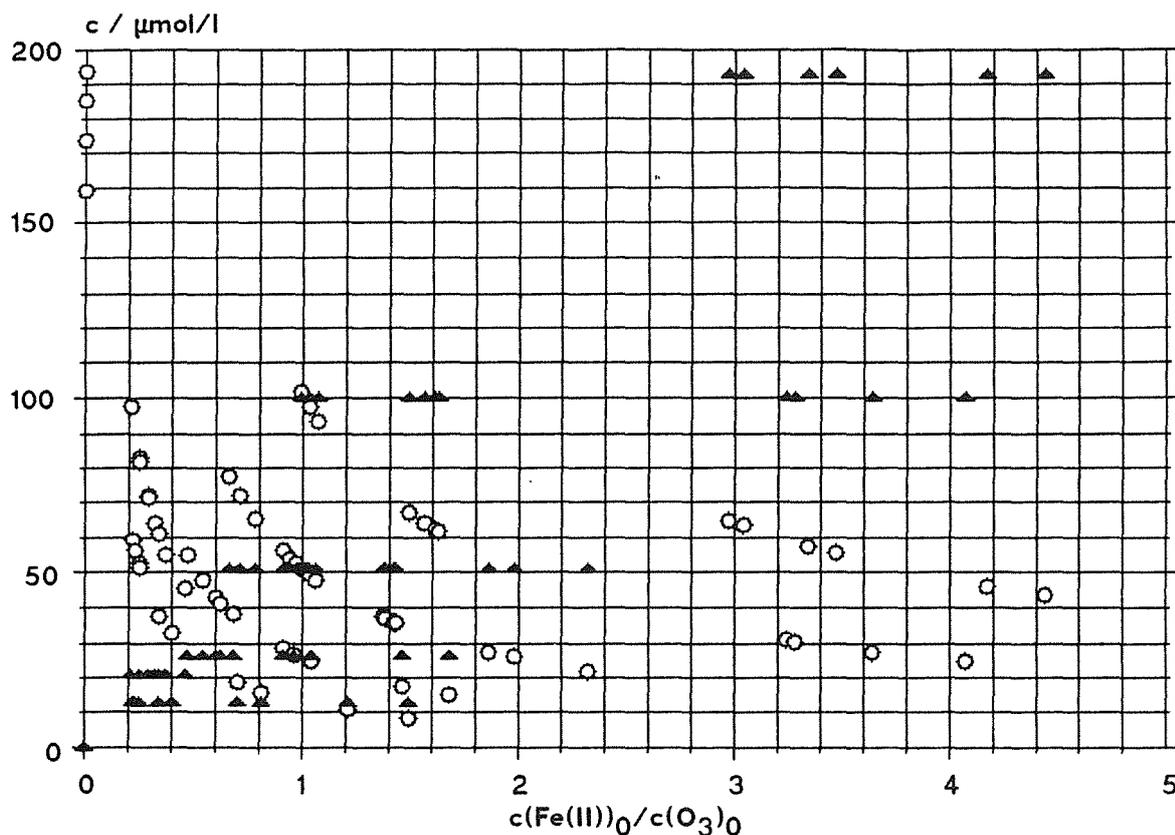


Abb. 5.2 : Eduktkonzentrationen der Serie B10 (0,1 M HClO<sub>4</sub>, 10°C)

○ ○ ○ c(O<sub>3</sub>)<sub>0</sub>      △ △ △ c(Fe(II))<sub>0</sub>

### 5.2.1 Abhängigkeit der Extinktionsveränderung von den Ausgangskonzentrationen

#### 5.2.1.1 Diskussion ausgewählter Beispiele und Nachweis einer unbekanntes Zwischenstufe

Der zeitliche Verlauf der Extinktionswerte bei den verschiedenen Wellenlängen ist in großem Maße abhängig von den gewählten Ausgangskonzentrationen. Dies wird deutlich anhand typischer Beispiele (Abb. 5.3a-c).

##### 5.2.1.1.1 Extinktionsänderung bei Ozonüberschuß

Bei fünffachem Ozonüberschuß (Versuch B10-520, Abb. 5.3a) nimmt die Extinktion bei allen Wellenlängen des Meßbereiches monoton ab. Die relative Extinktion  $E(t)/E_{\max}$  ist wellenlängenabhängig und weist bei 230 nm einen in etwa linearen und bei 250 nm und 270 nm einen konvex gekrümmten Verlauf auf. Besonders bei 210 nm, wo die absolute Extinktion wesentlich niedriger ausfällt, ist eine deutliche Streuung der Werte auszumachen. Auswertungen der Zeitkurven ist damit zweckmäßigerweise zunächst eine Glättung der Werte durch Bildung des gleitenden Mittels vorzulagern /67/, wie sie durch die Linienmuster angezeigt wird.

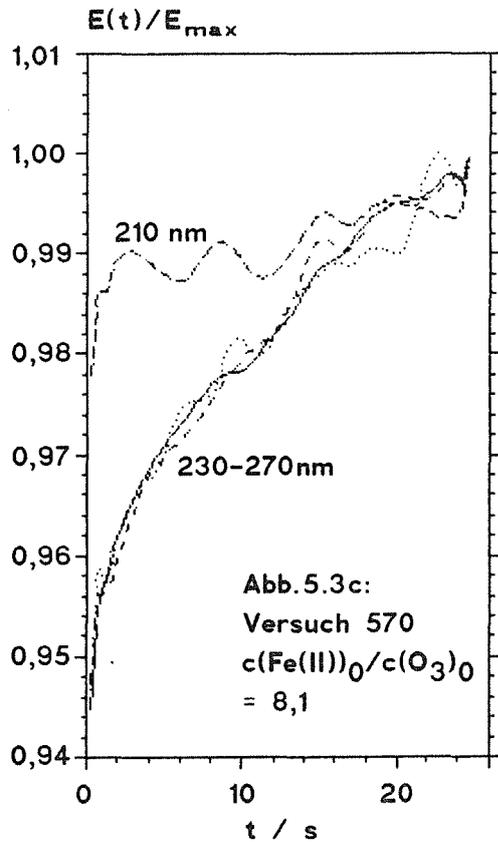
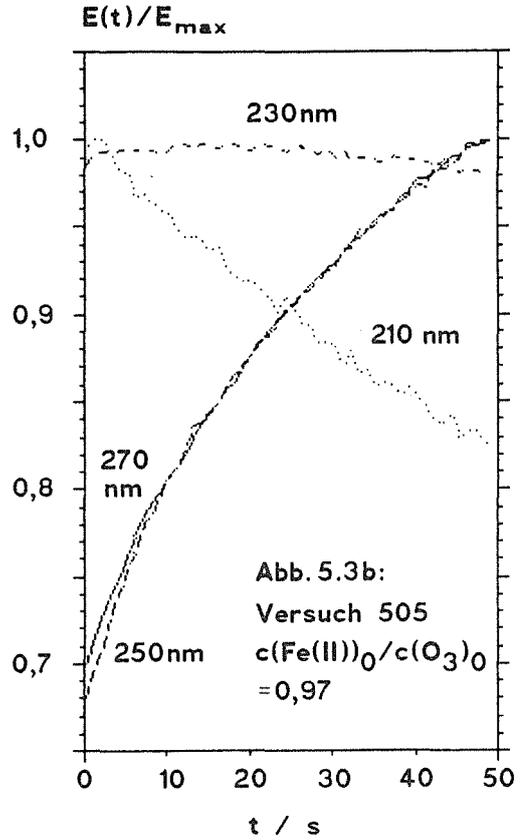
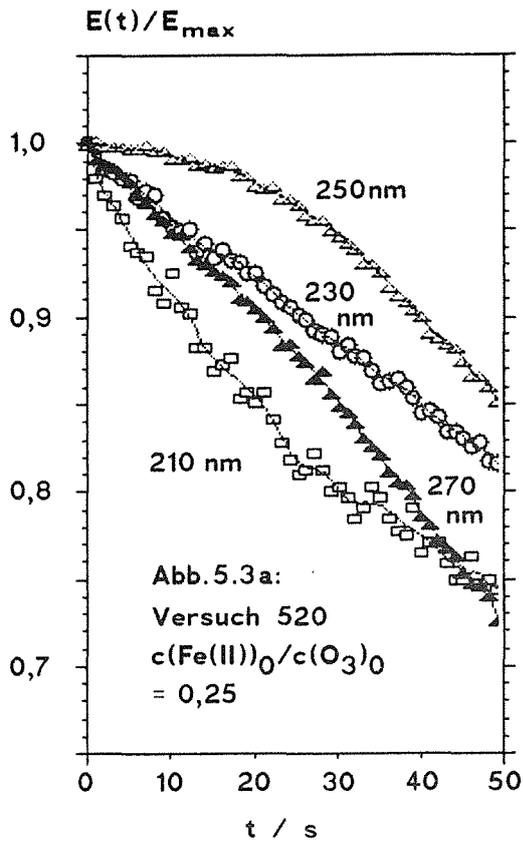


Abb. 5.3a-c:  
Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen  
als Funktion der Zeit für Versuche mit  
verschiedenen Eduktkonzentrationen.  
Linienmuster: Geglättete Werte

	Abb.:	$E_{\max}$		
		a	b	c
$\square$ - - -	$\lambda / \text{nm}$ 210	0,083	0,212	0,162
$\circ$ - - -	230	0,091	0,199	0,183
$\triangle$ - - -	250	0,121	0,190	0,182
$\blacktriangle$ - - -	270	0,110	0,091	0,084

Wäre der beobachtete Vorgang die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ , sollte die Extinktion im kurzwelligen Bereich, wo  $\text{Fe}^{3+}$  wesentlich stärker absorbiert als Ozon, zunehmen. Der Zerfall von Ozon ohne Bildung merklich absorbierender Produkte würde andererseits zu einer Übereinstimmung der relativen Extinktionsabnahme bei allen Wellenlängen führen. Beides trifft nicht zu: Dies läßt auf mindestens eine zusätzliche unbekannte absorbierende Spezies schließen!

#### 5.2.1.1.2 Extinktionsänderung bei äquimolarem Einsatz von Fe(II) und Ozon

Das in Abb.5.3b wiedergegebene Beispiel einer Messung bei annähernd äquimolarem Mischungsverhältnis von zweiwertigem Eisen und Ozon weist einen gänzlich verschiedenen Extinktionsverlauf auf im Vergleich zum vorhergehenden Beispiel. Auch hier zeigt sich die Existenz einer zusätzlichen Spezies:

Bei einer Reaktion  $\text{O}_3 + a \text{Fe(II)} \longrightarrow a \text{Fe(III)}$  ohne weitere merklich absorbierende Reaktanden sollte für  $a > 0,27$  die Extinktion bei 230nm zunehmen. Im Falle  $a < 1$  (überstöchiometrischer Ozonverbrauch) sollte die Extinktion bei 260nm und 270nm abnehmen, bei  $a > 0,97$  bei 260nm zunehmen, aber erst bei  $a > 1,42$  auch bei 270nm ansteigen. Die Extinktionsveränderung sollte im kurzwelligen Bereich am stärksten ausfallen. Statt dessen ist die Extinktion bei 230nm praktisch konstant, nimmt im kurzwelligen Bereich ab und im langwelligen wesentlich stärker zu.

Wie in den weiteren Ausführungen begründet (Abschnitt 5.2.2.3), handelt es sich bei der beobachteten Reaktion um die Umwandlung einer eisenhaltigen Zwischenstufe in die stabilen dreiwertigen Aquokomplexe, in diesem Falle  $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ . Die Zwischenstufe sollte demnach bei 210nm stärker, bei 230nm nahezu gleich und im längerwelligen Bereich schwächer absorbieren als  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 5.2.1.1.3 Extinktionsänderung bei hohem Eisen(II)-Überschuß

Während die Reaktion in den zuvor besprochenen Fällen nicht abgeschlossen scheint, wird beim gezeigten Beispiel für einen achtfachen Überschuß an Fe(II) (Abb.5.3c) nur noch eine Veränderung der Extinktion um wenige Prozente beobachtet. Alle Kurven verlaufen monoton ansteigend, die prozentuale Änderung ist praktisch gleich im Bereich 230nm bis 270nm und etwas geringer bei 210nm. Der abweichende Verlauf bei 210nm kann auf die Absorption von Fe(II) und  $\text{O}_2$  im kurzwelligen Bereich zurückgeführt werden. Die Übereinstimmung bei allen anderen Wellenlängen läßt annehmen, daß ansonsten nur eine einzige absorbierende Spezies beobachtet wird. Vorgreifend sei gesagt, daß es sich dabei um dreiwertiges Eisen handelt (Abschnitt 5.2.2.2) und die beobachtete langsame Zunahme eine photolytische Oxidation von Fe(II) darstellt (Kap. 6.2).

#### 5.2.1.1.4 Folgerung einer schnellen, vorgelagerten Bildungsreaktion

Die in der Legende von Abb.5.3 aufgeführten maximalen Extinktionswerte  $E_{\max}$  für die besprochenen Versuche zeigen, daß zu Beginn der Messung eine merkliche Absorption aufgezeichnet wird. Tatsächlich übersteigt diese in allen Fällen im kurzwelligen Bereich diejenige des eingesetzten Ozons. So beträgt die Extinktion der Reaktionsmischung bei Start der Messung bei 230nm 0,091, 0,199 und 0,180 für die Versuche 520,505 und 570, die des eingesetzten Ozons 0,056, 0,056 und 0,025. Dies bedeutet, daß in einer schnellen vorgelagerten Reaktion mindestens eine absorbierende Verbindung gebildet wird. Eine weitergehendere Analyse an späterer Stelle (Abschnitt 5.2.2.3) wird zeigen, daß es sich hierbei um eine unbekannte Zwischenstufe und um dreiwertiges Eisen in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen handelt.

Vergleicht man umgekehrt die gemessenen Erstextinktionen bei 270nm, 0,11, 0,091 und 0,084, mit den entsprechenden Extinktionswerten des eingesetzten Ozons, 0,14, 0,14 und 0,065, stellt man in den ersten beiden Fällen eine Abnahme fest. Daraus folgert, daß Ozon wenigstens zum Teil in der vorgelagerten Reaktion verbraucht wird. Wie oben erwähnt, wird die Extinktion im dritten Fall, bei höherem Eisenüberschuß, nur durch Fe(III) hervorgerufen hier ist das Ozon schon zum ersten Meßzeitpunkt vollkommen zerstört.

#### 5.2.1.2 Konzentrationsabhängigkeit der relativen Extinktionsänderung

Wie ordnen sich die diskutierten Beispiele der relativen Extinktionsänderung in eine umfassendere Betrachtung der Versuchsreihe B10 ein?

Die besprochenen Versuche zeigten für die Extinktion einen zeitlich monotonen Verlauf. Dies wird in der Regel auch bei anderen Ausgangskonzentrationen beobachtet, in manchen Fällen durchläuft die Extinktion dagegen ein Maximum. Der niedrigste Extinktionswert  $E_{\min}$  ist damit der zum ersten oder letzten Zeitpunkt gemessene Extinktionswert  $E(t_1)$  bzw.  $E(t_n)$ , entsprechend einem steigenden oder abfallenden Verlauf.

Im folgenden werden die Verhältnisse  $R_1 = E(t_1)/E_{\max}$  und  $R_2 = E(t_n)/E_{\max}$  in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Ausgangskonzentrationen betrachtet. Dabei wird zum einen untersucht, ob die Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit ein Maximum durchläuft, was zutrifft, wenn weder  $R_1$  noch  $R_2$  den Wert 1 besitzen, d.h. weder  $E(t_1)$  noch  $E(t_n)$  mit dem Extinktionsmaximum identisch sind. Sei  $R_3 := E_{\min}/E_{\max}$ , folgert zum zweiten aus den obigen Angaben  $R_3 = \min(R_1, R_2)$ , womit mit  $R_1$  und  $R_2$  auch der überstrichene relative Extinktionsbereich  $1 - R_3$  bekannt ist.

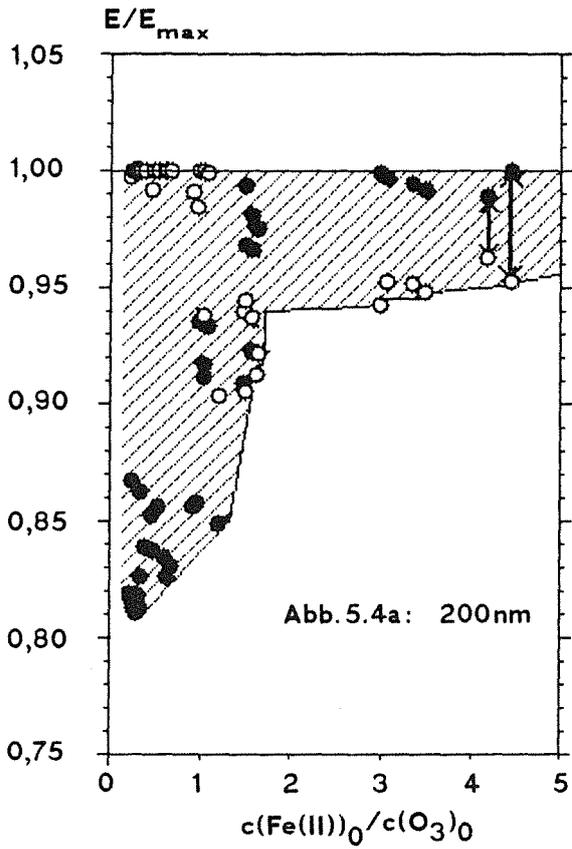


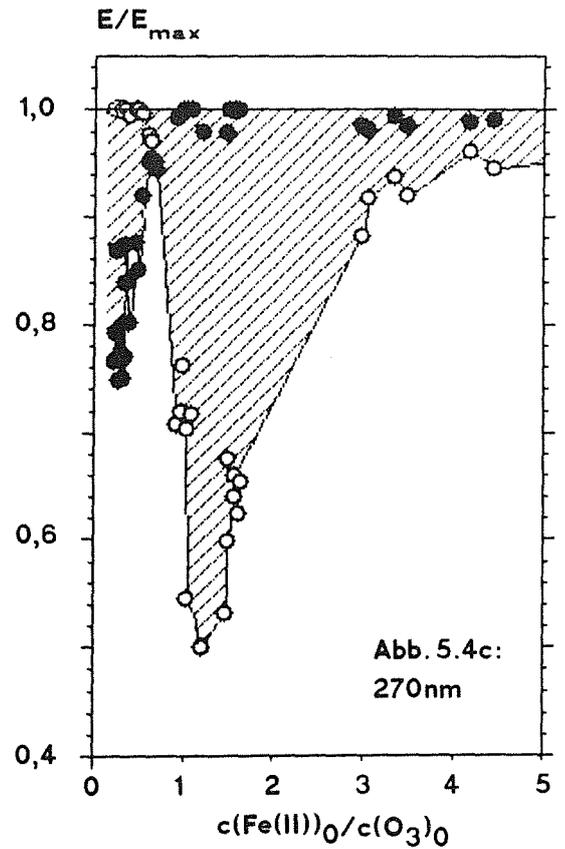
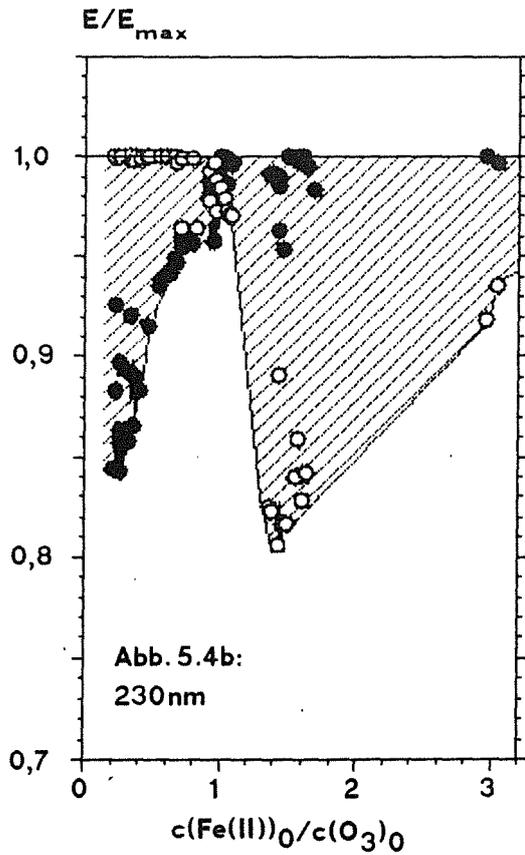
Abb. 5.4a-c:

Verhältnis vom ersten und letzten Extinktionswert zum Extinktionsmaximum der Zeitreihen in Abhängigkeit vom Eduktkonzentrationsverhältnis für verschiedene Wellenlängen.

Extinktionswerte ohne Korrektur bzgl.  $O_2$  und  $Fe(II)$ .

- ○ ○  $E(t_1)/E_{max}$
- ● ●  $E(t_n)/E_{max}$
- ///// Maximaler Meßbereich

Die Doppelpfeile in Abb.5.4a verbinden zusammengehörige Werte für  $t_1$  und  $t_n$



Dies wird im folgenden anhand der Abb. 5.4a-c für die Wellenlängen 200nm, 230nm und 270nm erläutert. Da  $R_1$  und  $R_2$  nicht eindeutig von dem Verhältnis der Eduktkonzentrationen abhängen, sondern auch durch die absoluten Werte derselben und im Falle von  $R_2$  durch die Gesamtmeßzeit bestimmt sind, zeigen die Abbildungen eine gewisse Streuung der Punkte  $R_1, R_2 = f(c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0)$ . Deswegen werden im Interesse einer übersichtlichen Darstellung die Versuche mit der Eisenkonzentration  $51 \mu\text{mol/l}$  in den Abbildungen ausgelassen, die Schlußfolgerungen sind jedoch für die gesamte Versuchsreihe gültig.

Die Schraffur umreißt in den Abbildungen den Bereich, in dem sich die relative Gesamtänderung der Extinktion bewegt. Die paarweise senkrechte Zuordnung von  $E(t_1)$  und  $E(t_n)$  ist zur Verdeutlichung in Abb. 5.4a durch Pfeile für zwei Versuche explizit dargestellt.

Bei 200nm (Abb.5.4a) stimmt das Extinktionsminimum bis zu einem Konzentrationsverhältnis von  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 \approx 1,3$  mit der Erstextinktion, darüber mit dem zuletzt gemessenen Extinktionswert überein. Umgekehrt gleichen sich mit wenigen Ausnahmen Extinktionsmaximum und Erstextinktion unterhalb von  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 \approx 0,9$ , Extinktionsmaximum und Letztwert dagegen oberhalb  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 \approx 2,8$ . Im Bereich  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 \approx 1-2$  dagegen stimmen weder  $E(t_1)$  noch  $E(t_n)$  mit dem Extinktionsmaximum überein. Dies ist gleichzeitig der Bereich der geringsten relativen Gesamtänderung. Die gesamte relative Extinktionsänderung ist mit 15-20% bei Ozonüberschuß am größten.

Bei 270 nm dagegen (Abb.5.4c) wird mit 35-55 % die stärkste Änderung bei ausgewogenerem Konzentrationsverhältnis ( $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 \approx 1,2-2,5$ ) gefunden. Hier ist die Erstextinktion nahezu durchgehend mit einem der Extremwerte identisch, während die Endwerte bei Eisenüberschuß häufig bis zu 6 % unterhalb des Maximalwertes liegen. Die relative gesamte Extinktionsänderung ist am geringsten mit ca. 5% bei höherem Eisenüberschuß und in einem eng umrissenen Bereich bei  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 = 0,6$ . Hier kreuzen sich Anfangs- und Endwerte entsprechen der Vorstellung, daß gewichtet durch die Extinktionskoeffizienten ein Übergang von Zerfall zur Bildung von spektroskopischen Komponenten beobachtet wird, in diesem Falle der Wechsel von der Extinktionsabnahme durch den Zerfall von Ozon zur Extinktionszunahme entsprechend der Bildung von dreiwertigem Eisen.

Ein besonderer Fall liegt bei 230 nm vor, wo bereits Abb.5.3b einen nahezu konstanten Verlauf der Extinktion verzeichnet. Wie Abb.5.4b belegt, beschränkt sich dieses Verhalten auf den Bereich  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 \approx 0,8-1,0$ . Hier ist die gesamte Extinktionsänderung mit  $\leq 3\%$  extrem niedrig. Eine Zeitkonstanz der Extinktion ist nur dann zu erwarten, wenn die Summe der molaren Extinktionskoeffizienten aller Edukte und Produkte, gewichtet mit den jeweiligen positiven stöchiometrischen Koeffizienten, den gleichen Betrag ergeben. Im einfachsten Falle bedeutet dies, daß sich zwei Reaktanden ineinander umwandeln in äquimolarer Stöchiometrie und bei der betrachteten Frequenz den gleichen Extinktionskoeffizienten besitzen. Wie an späterer Stelle begründet, trifft dies zu für die unbekanntes Zwischenstufe und  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 5.2.1.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Reaktion von Fe(II) und Ozon im zeitlichen Rahmen der Messungen zu einer Änderung der UV-Absorption führt. Die Extinktion nimmt im gesamten Spektralbereich bei mehrfachem Ozonüberschuß ab und bei höherem Eisenüberschuß geringfügig zu. Art und Geschwindigkeit der Extinktionsänderung werden in hohem Maße von den Eduktkonzentrationen beeinflusst; bei mehrfachem Eisenüberschuß werden dabei nur noch sehr geringe Veränderungen beobachtet. Aus dem Extinktionsverlauf bei Ozonüberschuß und bei geringem Eisenüberschuß folgt die Existenz mindestens einer unbekannt, stark absorbierenden Zwischenstufe. Die uneinheitliche, zum Teil gegenläufige Veränderung der Extinktion-Zeit-Kurven bei verschiedenen Wellenlängen läßt auf eine zusammengesetzte Reaktion und/oder eine Veränderung des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit von den Eduktkonzentrationen schließen.

Die Änderung der Extinktionswerte über die gesamte Meßdauer liegt im kurzwelligen Bereich in allen Fällen – teilweise sogar erheblich – unter 20%. In Abhängigkeit von den Ausgangskonzentrationen beschränkt sich die relative Extinktionsänderung teilweise auch im längerwelligen Bereich auf nur etwa 5%. Dies stellt hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit für kinetische Auswertungen ein Handicap dar, dem experimentell mit der mehrfachen Messung bei gleichen Eduktkonzentrationen begegnet wurde.

### 5.2.2 Vergleich von gemessenen und berechneten Spektren

Ozon und das als Produkt anzunehmende dreiwertige Eisen weisen eine starke, Fe(II) und der besonders in den Ozonlösungen enthaltene Sauerstoff eine schwache Absorption auf. Als mögliches Produkt der Ozonreaktion ist ferner das im kurzwelligen Bereich bereits merklich absorbierende Wasserstoffperoxid in Betracht zu ziehen. Die Berechnung der Konzentrationen der Lösungsbestandteile basiert auf der Minimierung der Fehlerquadratsumme nach dem im Anhang gegebenen Matrizenverfahren.

#### 5.2.2.1 Methodik der Konzentrationsermittlung

##### 5.2.2.1.1 Abschätzung des Untergrundes

In Lösungen, die nur die stark absorbierenden Spezies  $\text{Fe}^{3+}$  und Ozon enthalten, bereitet die Berechnung der Konzentrationen durch Regressionsverfahren keine Probleme. Die Ermittlung dagegen von schwach absorbierenden Komponenten wie  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{O}_2$ , die zudem eine starke gegenseitige spektrale Überlagerung ohne charakteristische Extrema aufweisen und im Bereich des größten Untergrundes absorbieren, ist neben stark absorbierenden Lösungsbestandteilen nicht zu verwirklichen. Damit gilt es, den aus der Gesamtheit der schwach absorbierenden Komponenten zusammengesetzten Anteil des Untergrundes abzuschätzen. Dabei wird zunächst von folgenden einfachen Voraussetzungen ausgegangen:

Da über die zeitliche Veränderung der schwach absorbierenden Spezies keine Vorinformationen vorliegen, werden ihre Konzentrationen als zeitlich konstant angenommen. Dabei wird einzig für das zweiwertige Eisen nicht der Gehalt der Reagenzlösungen veranschlagt, sondern eine bereits zum ersten Meßzeitpunkt abgeschlossene Reaktion angenommen: Danach wird Fe(II) vollständig umgesetzt bis zu einem maximalen Verhältnis 2:1, bezogen auf die eingesetzte Ozonkonzentration. Während die Annahmen bezüglich  $O_2$  und  $H_2O_2$  im Rahmen der Meßmethode nicht verifiziert werden können, wird sich anhand der Eisenbilanz zeigen, daß die Voraussetzungen bezüglich Fe(II) in weiten Bereichen eine gute Näherung darstellen.

Zur Erfassung der Untergrundes wurden die Spektren der Reagenzlösungen aufgenommen. Von dem Spektrum der Eisenlösung, das sich in der Hauptsache durch die Beiträge von Fe(II) und dem Fe(III)-Anteil der Stammlösung zusammensetzte, wurde gemäß Voraussetzung der dem umgesetzten Fe(II) entsprechende Beitrag abgezogen. Aus dem Spektrum der Ozonlösung zwischen 230nm und 290nm wurde die Konzentration von Ozon berechnet und die sich daraus ergebende Extinktion von der Gesamtextinktion subtrahiert. Die für beide Lösungen verbleibenden Restextinktionen wurden halbiert entsprechend dem angewandten Volumenverhältnis 1:1 und der gesamte Untergrund durch Addition der beiden Extinktionsbeiträge erhalten. Wenn nicht anders angegeben, sind im folgenden wiedergegebene Extinktionswerte bereits um diesen Untergrund korrigiert.

#### 5.2.2.1.2 Spektralbereich für Konzentrationsberechnungen

In Hinblick auf die Unkenntnis über Auftreten und Kinetik der diskutierten Spezies stellt die Annahme eines durch sie gebildeten konstanten Untergrundes eine Unsicherheit dar; die in Kap.4.6 getroffene Abschätzung zeigt, daß vor allem die Sauerstoffverbindungen frequenzabhängig die Extinktion erheblich beeinflussen könnten. Es ist zu erwarten, daß sich eine fehlerhafte Einschätzung des Untergrundes besonders an den Grenzen des untersuchten Spektralbereiches auswirkt: Im langwelligen Bereich weist die Reaktionsmischung insgesamt eine sehr niedrige Absorption auf, bei 200 nm dagegen erreichen sämtliche Untergrundkomponenten ihre maximale Extinktion. Für Konzentrationsberechnungen wird deswegen im folgenden nur der Spektralbereich von 220 nm bis 290 nm herangezogen; dies entspricht einer Anzahl von 6-7 verschiedenen Wellenlängen im Abstand  $\geq 10$ nm.

#### 5.2.2.1.3 Einschränkung der Anzahl der Komponenten

Die Genauigkeit der Konzentrationsermittlung hängt bei Messungen, die einen gewissen statistischen Fehler beinhalten, von einer Reihe von Faktoren ab. Sie nimmt zu bei steigender Anzahl der Stützstellen (Wellenlängen) und ab mit der Anzahl der zu berechnenden Komponenten. Neben der Genauigkeit der zugrunde gelegten Extinktionskoeffizienten ist von entscheidendem Einfluß, inwieweit das Spektrum einer einzelnen Komponente durch Linearkombination der Spektren der anderen Komponenten abgebildet werden kann: Bei Ähnlichkeit sind sehr unsichere Konzentrationswerte zu erwarten, bei linearer Abhängigkeit ist auch bei fehlerfreien Messungen keine Konzentrationsbestimmung möglich.

Aus diesen Gründen ist es von Vorteil, wenige spektrale Komponenten berücksichtigen zu müssen. Deswegen wurde für die Berechnung der Konzentration von dreiwertigem Eisen neben weiteren absorbierenden Inhaltsstoffen nicht die verschiedenen Aquokomplexe, in diesem Falle  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , unabhängig voneinander gehandhabt, sondern als eine Komponente Fe(III) eingeführt durch entsprechende Superposition der einzelnen Spektren:

Allgemein bezeichne Fe(III) die Gesamtheit der einkernigen, thermodynamisch stabilen dreiwertigen Aquo- und Hydroxokomplexe, die das Endprodukt der Reaktionsfolge darstellen. Es ist davon auszugehen, daß diese auf Grund der hohen Geschwindigkeit der Einstellung des Hydrolysegleichgewichtes (Kap.3.2) auch während der Reaktion in konstanten, durch den pH-Wert gegebenen Konzentrationsverhältnissen vorliegen (Kap. 4.4.2), sodaß sie zu einer einzigen spektroskopischen Komponente zusammengefaßt werden können. Durch diese Definition ausgeschlossen sind unter den gegebenen Versuchsbedingungen im Gleichgewicht vernachlässigbare Formen des dreiwertigen Eisens wie z.B. mehrkernige Komplexe.

Eine weitere Reduktion der Anzahl von Komponenten rechtfertigt sich durch die Auswertung der Versuche, die bei Eisen(II)-Überschuß keine signifikanten Ozonkonzentration ergibt: Deswegen wird Ozon nur bis zu einem 40%igen Überschuß an Eisen berücksichtigt.

#### 5.2.2.2 Konzentrationsberechnungen auf der Basis Fe(III) – Ozon

Den obigen Überlegungen folgend werden die hinsichtlich Untergrund und schwach absorbierenden Bestandteilen korrigierten Extinktionswerte zunächst als Überlagerung von nur zwei absorbierenden Komponenten interpretiert: Ozon und Fe(III). Bei Abwesenheit weiterer absorbierender Spezies sollten ihre Konzentrationen bei nicht zu unausgewogenem Verhältnis auf mindestens zwei Stellen genau zu ermitteln sein.

Tabelle 5.1: Berechnete Konzentrationen von Fe(III) und Ozon für den ersten (A) und letzten (B) Meßpunkt ausgewählter Zeitreihen							
Ver- such	Zeit- punkt	$c(\text{Fe(II)})_0$ / $c(\text{O}_3)_0$	$R^2$	$c(\text{Fe(III)})$ / $\mu\text{mol l}^{-1}$	$c(\text{O}_3)$ / $\mu\text{mol l}^{-1}$	$c(\text{Fe(III)})$ / $c(\text{Fe(II)})_0$	$c(\text{Fe(III)})$ / $c(\text{O}_3)_0$
520	A	0,246	0,982	15	27	1,17	0,29
	B		0,9996	14	20	1,04	0,26
505	A	0,967	0,931	54	-25	1,06	1,03
	B		0,9993	50	- 2,4	0,97	0,94
570	A	8,113	0,998	44	-	0,23	1,86
	B		0,998	47	-	0,25	1,99

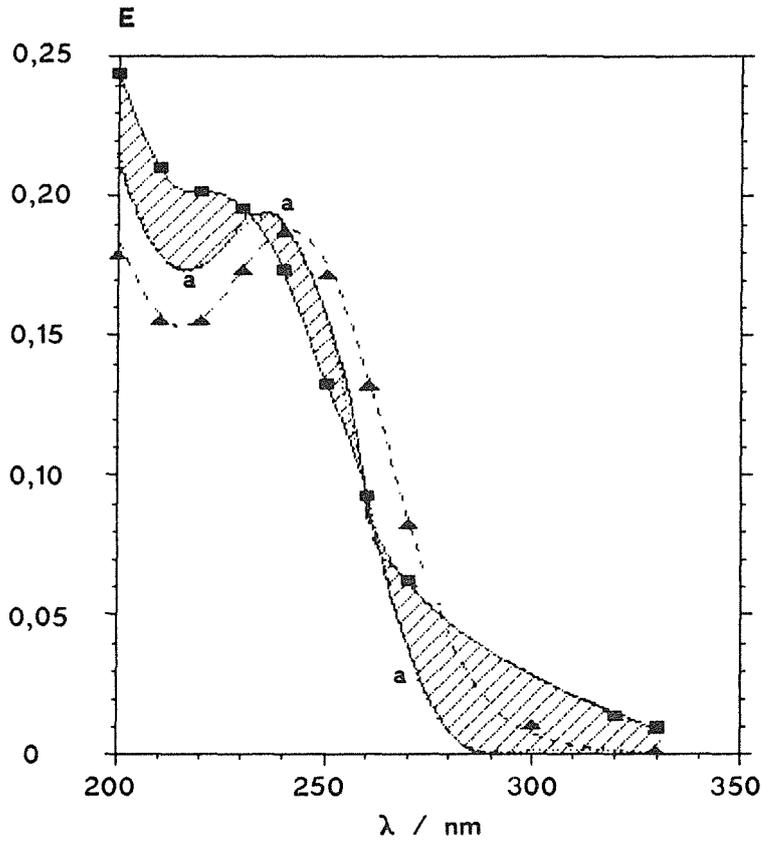


Abb. 5.5a:  
 Angleich von  $E_{\lambda}(t_1)$   
 zur Konzentrations-  
 berechnung I  
 Versuch 505:  
 $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0=0,97$   
 $c(\text{Fe(II)})_0= 51 \mu\text{mol/l}$   
 $c(\text{O}_3)_0 = 53 \mu\text{mol/l}$   
 ■ ■  $E(t_1)$   
 a Angleich durch  
 Fe(III) und  $\text{O}_3$   
 Versuch 570:  
 $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0=8,1$   
 $c(\text{Fe(II)})_0= 193 \mu\text{mol/l}$   
 $c(\text{O}_3)_0 = 24 \mu\text{mol/l}$   
 ▲ ▲  $E(t_1)$   
 - - - Angleich durch Fe(III)

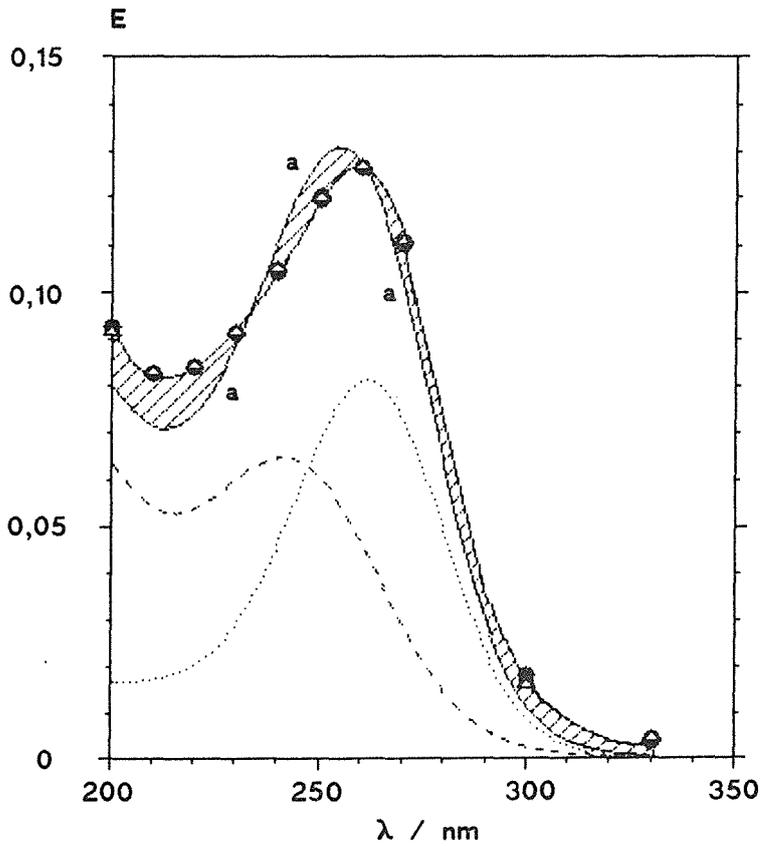


Abb.5.5b:  
 Angleich von  $E_{\lambda}(t_1)$   
 zur Konzentrations-  
 berechnung II  
 Versuch 520:  
 $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0=0,246$   
 $c(\text{Fe(II)})_0= 13 \mu\text{mol/l}$   
 $c(\text{O}_3)_0 = 57 \mu\text{mol/l}$   
 ● ●  $E(t_1)$   
 a Angleich durch  
 Fe(III) ( - - - )  
 und  $\text{O}_3$  ( ..... )  
 ▲ ▲ Angleich durch  
 Fe(III),  $\text{O}_3$  und S

Tab.5.1 enthält für die bislang als Beispiel gewählten Versuche 520, 505 und 570 die berechneten Konzentrationswerte für den ersten (A) und letzten (B) Meßzeitpunkt und die zugehörigen Werte für das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Ergänzend werden in Abb.5.5a,b die gemessenen und berechneten Extinktionswerte für den ersten Meßzeitpunkt verglichen.

Es zeigt sich, daß zum ersten Zeitpunkt nur bei hohem Eisenüberschuß ein guter Angleich erhalten wird: Wie in Abb. 5.5a dargestellt, stimmt das Anfangsspektrum von Versuch 570 mit dem Spektrum von Fe(III) überein.

Bei Ozonüberschuß dagegen ist die Korrelation vergleichsweise schlecht, bei nahezu äquimolarem Einsatz von Ozon und Fe(II) wird sogar ein negativer Wert für die Ozonkonzentration berechnet – ein physikalisch unsinniges Resultat. Die gemessenen und berechneten Spektren weisen charakteristische systematische Unterschiede auf. Dies wird durch den schraffierten Bereich in Abb. 5.5 a für den äquimolaren Einsatz von Fe(II) und Ozon (Versuch 505) und in Abb. 5.5b für Ozonüberschuß (Versuch 520) verdeutlicht. Diese Ergebnisse – insbesondere die gezeigte systematische Differenz – belegen, daß die gemessene Extinktion nicht allein auf Fe(III) und Ozon zurückzuführen ist.

Die entsprechenden Berechnungen für den jeweils letzten Meßpunkt der Zeitreihen sind ebenfalls Tab.5.1 zu entnehmen. Hier werden für das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  deutlich bessere Werte erhalten, die Extinktion ist also hauptsächlich auf Fe(III) und Ozon zurückzuführen; daraus folgert, daß sämtliche unbekannte Spezies, die maßgeblich die Extinktion zum ersten Zeitpunkt beeinflussen, im Laufe der beobachteten Reaktion zerstört werden. Gleichzeitig bildet sich während der Zerfallsreaktion Fe(III). Bei Ozonüberschuß werden für die Eisen(III)-Konzentration Werte berechnet, die im Bereich von  $\pm 4\%$  des ursprünglichen Fe(II)-Gehaltes liegen und die nahezu vollständige Oxidation von Eisen anzeigen. Bei achtfachem Eisenüberschuß wird dagegen eine Gesamtstöchiometrie  $|\Delta\text{Fe(II)}/\Delta\text{O}_3|$  von nahezu 2:1 ermittelt, die im einfachsten Falle der Bruttoreaktion



entspricht.

### 5.2.2.3 Konzentrationsberechnungen unter Annahme einer Zwischenstufe X

Der Befund, daß die Anfangsspektren nicht durch Überlagerung von Fe(III) und Ozon zu interpretieren sind, fordert die Annahme mindestens einer weiteren absorbierenden Verbindung. Die nicht erfaßten spektralen Anteile sollten besonders stark die Extinktionswerte von Versuch 505 bestimmen (Abb.5.5a), der den schlechtesten Korrelationskoeffizienten und offensichtlich die geringste Extinktion durch Ozon aufweist. Dies läßt auf starke Absorption besonders im kurzwelligen Bereich ( $<250\text{nm}$ ) oder, bei weitergehender Ähnlichkeit, sogar auf eine Flanke mit Schulter bei niedrigen Wellenlängen schließen. Umgekehrt liegen keine Informationen vor, die der einfachsten Hypothese entgegenstünden, genau eine weitere spektrale Komponente X zu postulieren. Diese kann verschiedene chemische Verbindungen einschließen, die aber wie im Falle von Fe(III) in festen Konzentrationsverhältnissen vorliegen sollen.

Ist nur eine spektrale Komponente X unbekannt, sollten sich beliebige Spektren theoretisch darstellen lassen als Linearkombination der bekannten Komponenten und eines herausgegriffenen, X enthaltenden Spektrums S (wie in Abschnitt 5.2.6.2 eingehender erläutert). Mit S und den Extinktionskoeffizienten der bekannten Komponenten lassen sich umgekehrt aus einem gemessenen Spektrum spektrale Anteile ermitteln. Die berechneten "Konzentrationen" der bekannten Komponenten können allerdings negative Werte annehmen in dem Maße, in dem sie in dem für X eingesetzten Spektrum S enthalten sind. Umgekehrt entsprechen sich selbstverständlich zunehmend die ermittelten und wahren Konzentrationswerte mit zunehmender Ähnlichkeit von S mit den Extinktionskoeffizienten von X.

Die Definition des Spektrums S ging von den in Abb.5.5a gezeigten Extinktionswerten  $E(t_1)$  von Versuch 505 aus, die den bisherigen Überlegungen zufolge einen hohen Anteil an der spektralen Komponente X enthalten sollten. Diese Extinktionswerte wurden dividiert durch die Eisenkonzentration  $c(\text{Fe(II)})_0$  und die optische Schichtdicke 1 cm und so formal die Extinktionskoeffizienten einer Spezies X erhalten, die bei weitgehender Zerstörung von Ozon einen Zwischenzustand des umgesetzten Eisens darstellen könnte. Auf dieser Basis wurden die in Tab.5.2 wiedergegebenen Konzentrationen berechnet.

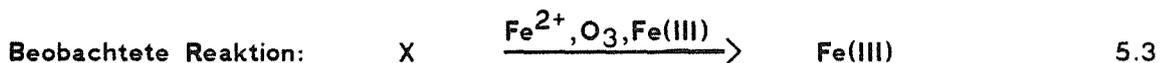
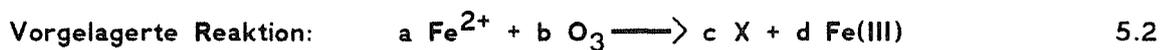
Tabelle 5.2 : Berechnete Konzentrationen von Fe(III), Ozon und X für den ersten (A) und letzten (B) Meßpunkt ausgewählter Zeitreihen; $c_{\text{Fe}} = c(\text{Fe(III)}) + c(X)$							
Ver- such	Zeit- punkt	$R^2$	$c(\text{Fe(III)})$ / $\mu\text{mol l}^{-1}$	$c(\text{O}_3)$ / $\mu\text{mol l}^{-1}$	$c(X)$ / $\mu\text{mol l}^{-1}$	$c_{\text{Fe}}$ / $c(\text{Fe(III)})_0$	$c_{\text{Fe}}$ / $c(\text{O}_3)_0$
520	A	0,9996	-4,9	35,8	18,8	1,073	0,264
	B	0,9999	11,7	20,9	2,19	1,072	0,264
505	A	1,0000	-0,5	0,17	51,4	0,996	0,966
	B	1,0000	43,8	0,15	5,31	0,961	0,930
570	A	0,9996	41,3	-	2,31	0,226	1,830
	B	0,9997	43,5	-	2,22	0,237	1,921

Auf den ersten Blick frappierend ist die Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes um mehrere Stellen für die Versuche mit Ozonüberschuß. Für Ozon ergeben sich keine negativen Werte; daß für den sehr verschiedenen Meßpunkt 505B eine ebenso geringe Ozonkonzentration wie in 505A berechnet wird, deutet besonders darauf hin, daß das für X angenommene Spektrum S keine Ozonanteile enthält und die für Versuch 520 berechnete Abnahme der Ozonkonzentration den realen Gegebenheiten entspricht. Das Gegenteil trifft für Fe(III) zu; besonders Messung 520A läßt auf einen beträchtlichen Anteil an Fe(III) in S schließen. Daß trotzdem die Eisenbilanz verbessert wird und maximal um 7% von der eingesetzten Eisen(II)-Konzentration abweicht, führt zu dem Schluß, daß die Extinktion bei Versuch 505 tatsächlich nahezu ausschließlich auf Eisenspezies zurückzuführen ist. Die Resultate für beide Versuche bestätigen damit weitgehend die oben gemachten Annahmen.

### 5.2.3 Arbeitshypothese über den Reaktionsablauf

Die bisherigen Darlegungen haben gezeigt, daß die Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit Ozon in schneller vorgelagerter Reaktion ( mindestens ) eine Zwischenverbindung ergibt, deren besonders im kurzwelligen Bereich auftretende UV-Absorption sich überlagert mit den Beiträgen von Ozon und/oder  $\text{Fe(III)}$ . Die spontane Bildung der Spezies X ist unter den betrachteten Umständen ohne die Oxidation von zweiwertigem Eisen schwer vorstellbar. Da zudem für die Aquo- und Hydroxokomplexe von Eisenionen höherer Oxidationszahl wie beim dreiwertigen Eisen charge-transfer-Bande mit reduzierender Ladungsübertragung auf das Zentralatom und damit ausgeprägte Absorption im UV-Bereich zu erwarten sind, liegt die Annahme nahe, daß die spektroskopische Komponente X auf oxidierte Eisenspezies zurückzuführen ist. Die beobachtete, zeitlich aufgelöste Reaktion stellt damit einen Zerfall von Eisenkomplexen höherer Wertigkeit dar.

Als Produkte kommen in erster Linie nur die thermodynamisch stabilen, hydratisierten Formen des dreiwertigen Eisens in Frage, daneben ist nach Beendigung der Gesamtreaktion außer nicht umgesetzten Reaktanden das Vorliegen von Zerfallsprodukten des Ozons wie  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{O}_2$  in Betracht zu ziehen. Da diese jedoch nur eine kurzweilige, vergleichsweise schwache UV-Absorption hervorrufen (Kap.4.7; Abb.4.11), konzentrieren sich die folgenden Überlegungen auf ein Reaktionsschema, daß neben den Edukten nur stark absorbierende Verbindungen umfaßt:



Dabei bezeichne  $\text{Fe(III)}$  die Gesamtheit der einkernigen, thermodynamisch stabilen dreiwertigen Aquo- und Hydroxokomplexe, die das Endprodukt der Reaktionsfolge darstellen.

Die Anwendung dieses Schemas auf die bisher dargestellten Ergebnisse führt zu den Aussagen, daß sowohl das stöchiometrische Verhältnis  $c/d$  als auch die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion stark vom Konzentrationsverhältnis von Ozon zu  $\text{Fe(II)}$  abhängen.

## 5.2.4 Veränderung der ersten und letzten Meßwerte der Zeitreihen in Abhängigkeit von den Edukttkonzentrationen

### 5.2.4.1 Normierung der Extinktion bezüglich der eingesetzten Ozonkonzentration

Das oben angeführte Reaktionsschema zweier sich zeitlich wenig überlagernder Folge-reaktionen mißt zwei Querschnitten durch die Meßreihen besondere Bedeutung zu: Die Extinktionswerte zum ersten Zeitpunkt  $t_1$  sollten Auskunft geben über die Stöchiometrie der ersten, weitgehend abgeschlossenen Umsetzung und die Komponente X in hohem Anteil enthalten, die Extinktionswerte zum jeweils letzten Zeitpunkt  $t_n$  geben die Stöchiometrie der Gesamtreaktion wieder in dem Maße, in dem die Reaktion abgeschlossen wurde. Dies wird im folgenden am Beispiel der Wellenlängen 220nm und 270nm untersucht. Die Aussagen zur Reaktionsstöchiometrie werden dadurch ermöglicht, daß die Extinktionswerte auf die eingesetzte Ozonkonzentration bezogen werden mit  $Q_1 = E(t_1)/c(O_3)_0$  und  $Q_2 = E(t_n)/c(O_3)_0$ .

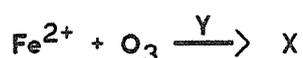
#### 5.2.4.1.1 Betrachtung der Extinktionswerte zum ersten Meßzeitpunkt

Abb. 5.6a und 5.6b zeigen die Quotienten  $Q_1$  für 220nm und für 270nm in in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ausgangskonzentrationen  $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0$ . Die zur Orientierung eingetragenen Hilfslinien A und B geben den Extinktionsverlauf wieder, wie er zu erwarten wäre, wenn Fe(II) unter vollständiger Zerstörung von Ozon bis zu einem maximalen Oxidationsverhältnis  $\Delta c(Fe(II))/\Delta c(O_3) = 2:1$  komplett oxidiert würde zu Fe(III).

Die Auftragung in Abb.5.6a für 220nm läßt drei Teilbereiche unterschiedlichen Verhaltens erkennen:

Im Intervall  $0 < c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 < 1$  liegen die normierten Extinktionswerte  $Q_1 = E(t_1)/c(O_3)_0$  auf einer Geraden, unabhängig von der Ausgangskonzentration von Fe(II) und mit sehr geringer Streuung. Der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden stimmt überein mit dem Wert des Extinktionskoeffizienten von Ozon. Im Bereich  $1 < c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 < 4$  streuen die Werte stärker ohne erkennbaren systematischen Zusammenhang mit der Eisenkonzentration, das eingezeichnete Geradenteilstück b stellt nur in grober Vereinfachung den Verlauf dar. Bei höherem Eisenüberschuß ( $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 > 4$ ) bleibt  $Q_1$  konstant; offensichtlich ist hier das maximale Oxidationsverhältnis der Reaktion von Ozon mit Fe(II) erreicht unter vollständiger Umsetzung des Ozons. Der Wert von  $Q_1$  liegt ca. 10% unter dem einer Reaktion  $2 O_3 + Fe(II) \longrightarrow Fe(III)$  und zeigt im Vergleich zu den im folgenden besprochenen Werten bei Abschluß der Messung und in Übereinstimmung mit dem obigen Beispiel (Versuch 570 in Tab.5.1) das fortgeschrittene Stadium der Gesamtumsetzung an.

Der Verlauf des Abschnitts A steht in Übereinstimmung mit dem einfachen Modell einer stöchiometrischen, äquimolaren Umsetzung von  $Fe^{2+}$  und Ozon zu X ohne weitere Nebenreaktionen:



Y: Gesamtheit der schwach absorbierenden Reaktanden 5.4

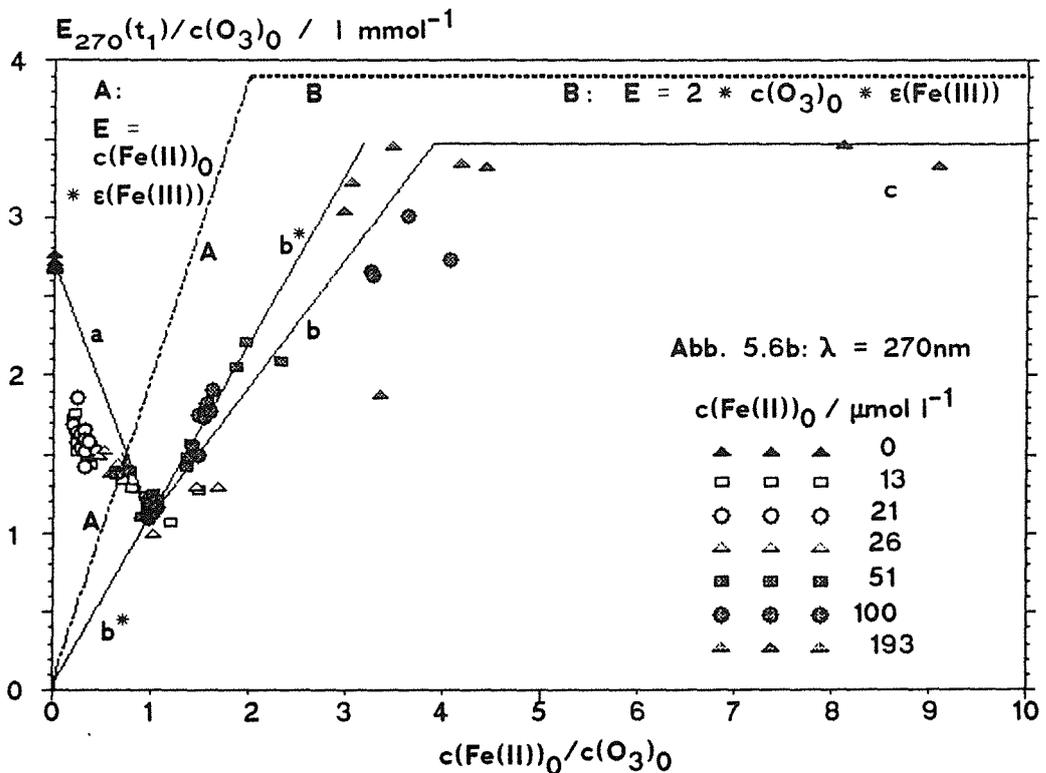
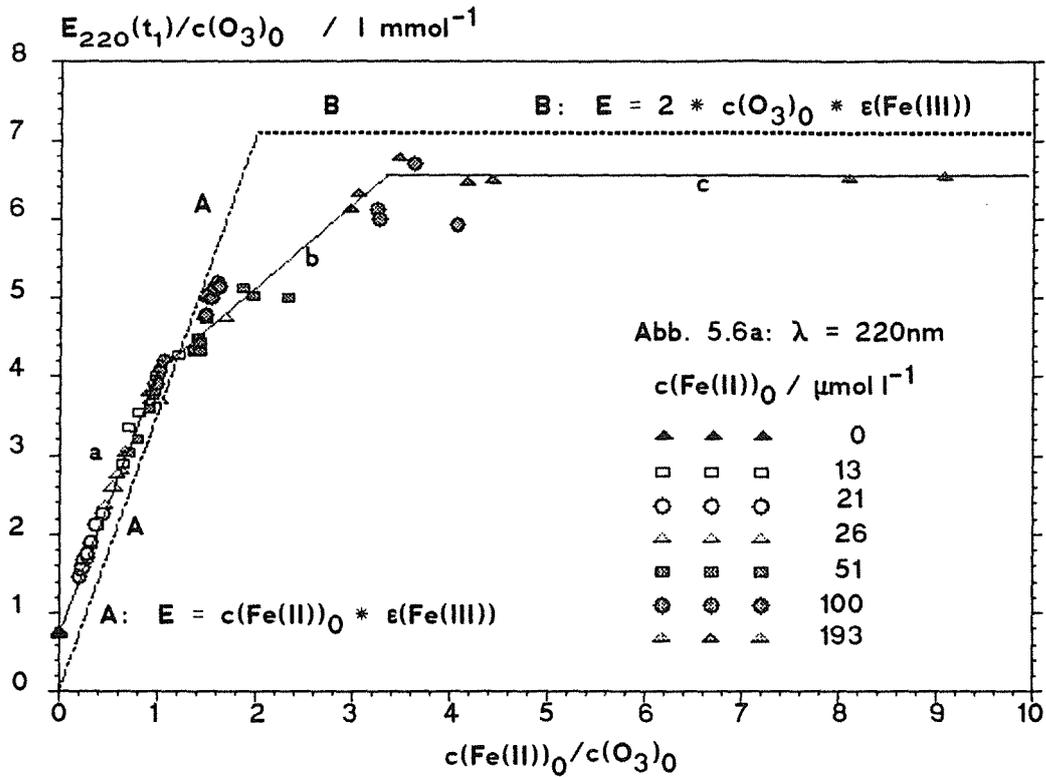
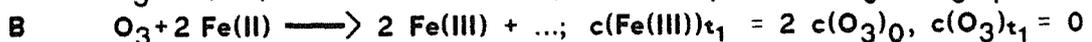
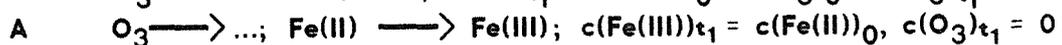
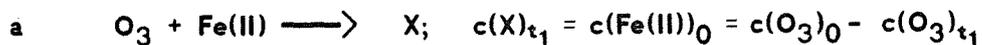


Abb.5.6a,b:  $E_\lambda(t_1)/c(\text{O}_3)_0$  in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ausgangskonzentrationen von Ozon und Eisen bei verschiedenen Fe(II)-Konzentrationen.

a, A, B Verlauf von  $E/c(\text{O}_3)_0$  für hypothetische abgeschlossene Reaktionen



b, c, b\* Angeich der experimentellen Werte durch Geradenteilstücke

Dem stehen die in gleicher Weise in Abb.5.6b dargestellten Daten für  $\lambda=270$  nm entgegen. Zwar können hier dieselben Aussagen getroffen werden für die durch die Strecken b und c angelegenen Wertebereiche, auch tritt wiederum bei  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0=1$  ein deutlicher Knickpunkt auf, unterhalb dessen die  $Q_1$ -Werte ohne Differenzierung zwischen verschiedenen Eisenausgangskonzentrationen einem Kurvenzug folgen; dieser jedoch weist eine Krümmung auf und liegt deutlich unterhalb des Reaktion 5.4 entsprechenden Geradenteilstücks a. Offensichtlich ist die Beschreibung der Gesamtreaktion durch Glg.5.4 unvollständig.

Dies läßt verschiedene Interpretationen zu. Der Verlauf der  $Q_1$ -Werte unterhalb der Strecke a kann auf eine verstärkte Zerstörung von Ozon zurückgeführt werden. Diese würde sich bei 270nm wesentlich stärker auf die  $Q_1$ -Werte auswirken als bei 220nm aufgrund der höheren Extinktion von Ozon und der niedrigeren von X. Eine andere Erklärung bietet die Annahme, daß bei Ozonüberschuß nicht nur X und Ozon, sondern auch Fe(III) vorliegt und sich der Bezugspunkt  $Q_1(1)$  aus den Beiträgen dieser Komponenten zusammensetzt. Dabei spricht der ausgeprägte Knickpunkt bei  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0=1$  dafür, daß der Gehalt der am stärksten absorbierenden Komponente Ozon gering ist.

Würden sich die Komponenten  $\text{O}_3$ , Fe(III) und X unabhängig von den Ausgangskonzentrationen in einer einheitlichen Vorreaktion umsetzen, d.h. mit konstanten stöchiometrischen Verhältnissen, sollten  $Q_1=f(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0)$  geraden Strecken folgen. Der diskutierte gekrümmte Verlauf bei  $\lambda=270$ nm im Bereich  $0 < c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 1$  beweist, daß die vorgelagerte schnelle Umsetzung mindestens zwei Teilreaktionen umfaßt. Diese bewirken eine vermehrte Zerstörung von Ozon oder eine parallele Bildung von Fe(III).

Die weitere Betrachtung der  $Q_1$ -Werte bei 270nm in Abb.5.6b zeigt bei einsetzendem Eisen(II)-Überschuß eine plötzliche Zunahme. Diese fällt zunächst im Bereich  $1 < c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 2$  stärker aus für die Versuche mit den höheren Eisenkonzentrationen und folgt dabei einer Ausgleichsgeraden  $b^*$ . Diese schneidet den Ursprung und entspricht damit einer Extinktion, die proportional zum Eisengehalt der Lösung wächst. Gleichzeitig weist sie eine niedrigere Steigung auf als A, entspricht also nicht der Extinktion von Fe(III) bei vollständiger Oxidation. Dies kann bedeuten, daß nur Fe(III) absorbiert bei 270nm und der Vergleich der Steigungen  $m(b^*)$  von  $b^*$  und  $m(A)$  von A Auskunft gibt über den konstanten Fe(III)-Anteil an der Gesamteisenkonzentration:  $c(\text{Fe(III)})(t_1)/c(\text{Fe(II)})_0 = m(b^*)/m(A) = 1,09/1,9 = 0,58$ . Wenn dagegen auch X absorbiert, setzt sich die Extinktion aus konstanten Anteilen von X und Fe(III) zusammen. In diesem Fall läßt die Proportionalität von Extinktion und Gesamteisenkonzentration darauf schließen, daß X eine Eisenspezies ist.

Es soll in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß bei 260nm, wo Ozon ebenfalls stark absorbiert, eine qualitativ gleiche Abhängigkeit  $R_1=f(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0)$  beobachtet wird. Insbesondere wird wieder für  $1 < c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 2$  ein linearer Anstieg erhalten mit  $m(b^*)=1,77$ . Dividiert man die Werte  $m(b^*)$  für 260nm durch  $m(b^*)$  für 270nm, die wie ausgeführt als mittlere molare Extinktion der gelösten Eisenionen angesehen werden können, so ergibt sich der Wert  $m(b^*)_{260}/m(b^*)_{270} = 1,77/1,09 = 1,62$ , der praktisch dem entsprechenden Verhältnis der

Extinktionskoeffizienten von Fe(III) 1,58 entspricht. Dies ist zu erwarten, wenn bei beiden Wellenlängen nur Fe(III) absorbiert. Trägt dagegen auch X zur Extinktion bei, muß dieses das ungefähr gleiche Verhältnis der Extinktionskoeffizienten aufweisen:  $\epsilon(X)_{260}/\epsilon(X)_{270} \approx 1,6$ .

#### 5.2.4.1.2 Betrachtung der Extinktionswerte zum letzten Meßzeitpunkt

Die entsprechenden Auftragungen der die Zeitreihen abschließenden Werte  $Q_2 = E(t_n)/c(O_3)_0$  sind für dieselben Wellenlängen 220nm und 270nm in Abb.5.7a,b wiedergegeben. Die Differenzierung nach der Gesamtmeßdauer  $t_f$  läßt in beiden Fällen keine systematischen Unterschiede erkennen; offensichtlich werden im Meßzeitraum die schneller ablaufenden Extinktionsänderungen soweit erfaßt, daß im Anschluß nur noch geringfügige oder wesentlich langsamer verlaufende Veränderungen auftreten. Dies steht in Übereinstimmung mit der oben anhand von Beispielen getroffenen Feststellung (Abschnitt 5.2.2), daß im Gegensatz zum Anfangszustand das Spektrum bei Abschluß der Messung weitgehend auf Fe(III) zurückzuführen ist, gegebenenfalls mit Überlagerung durch Ozon.

Bei beiden Wellenlängen ist zu beobachten, daß die Werte im Bereich  $1 < c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 < 1,8$  in Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf A auf die vollständige Oxidation des Eisens zu Fe(III) und die weitgehende Zerstörung von Ozon schließen lassen. Für  $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 > 3$  nimmt  $Q_2$  in etwa konstante Werte ein, die sich zumeist 5-10% unterhalb der durch B bezeichneten Gesamtstöchiometrie  $|\Delta c(Fe(III))/\Delta c(O_3)| = 2:1$  befinden.

Bei Ozonüberschuß liegen die Werte oberhalb der Eisengerade A, erklärlich durch den Absorptionsbeitrag von verbleibendem Ozon. Dieser fällt proportional zu den Extinktionskoeffizienten bei 270nm wesentlich höher aus als bei 220nm. Bei äquimolarer Umsetzung von Fe(II) und  $O_3$  zu Fe(III) wäre der durch die Strecke a dargestellte Verlauf zu erwarten. Dieser wird deutlich unterschritten und wäre eher mit einem doppelt so hohen Ozonverbrauch zu vereinbaren, wie er der Strecke a\* in Abb.5.7b zugrunde liegt.

Tatsächlich belegen jedoch die eisenfreien Vergleichsmessungen mit Ozonkonzentrationen zwischen  $160 \mu\text{mol/l}$  und  $220 \mu\text{mol/l}$ , daß sich auch Ozon allein unter den gegebenen Versuchsbedingungen zersetzt. Es ist deswegen wahrscheinlich, daß die gleiche Reaktion der Abnahme von Ozon in der Gegenwart von Eisen zugrunde liegt, sodaß keine feste stöchiometrische Beziehung zwischen der zeitlichen Ozonabnahme und der Eisenkonzentration erwartet werden darf. Vielmehr sollte eine mehrfach längere Meßzeit zur vollständigen Zerstörung von Ozon führen und damit zu Werten  $Q_2$ , die auf der Geraden A liegen und nur noch Fe(III) als absorbierende Spezies ausweisen.

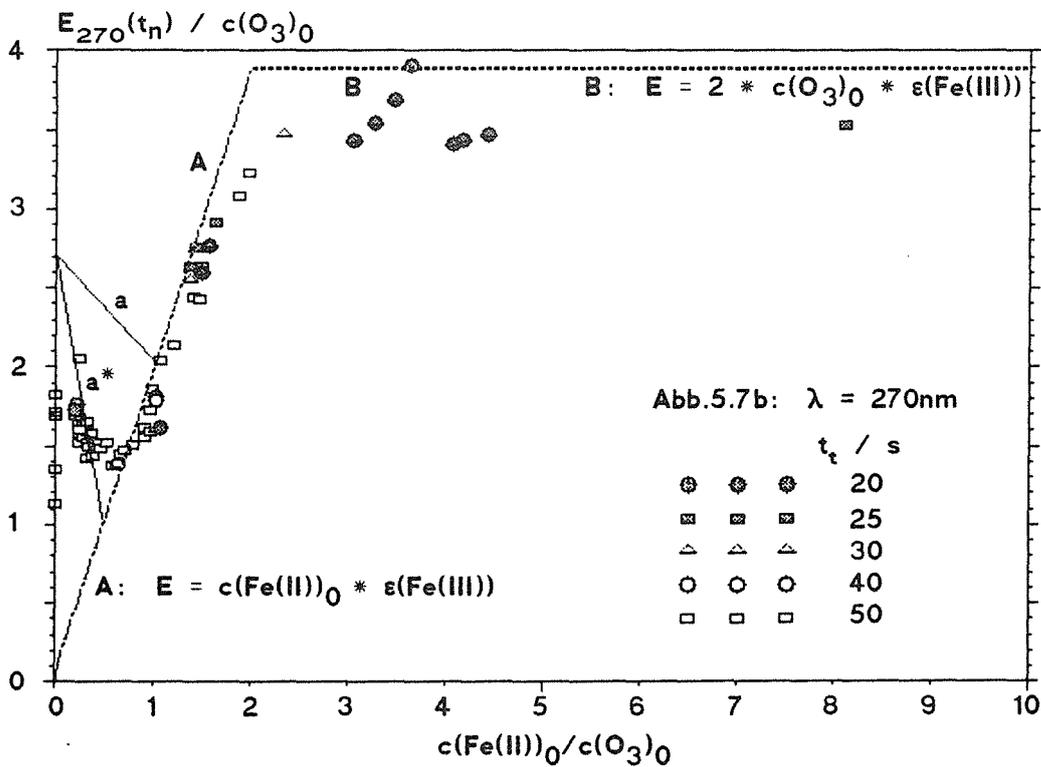
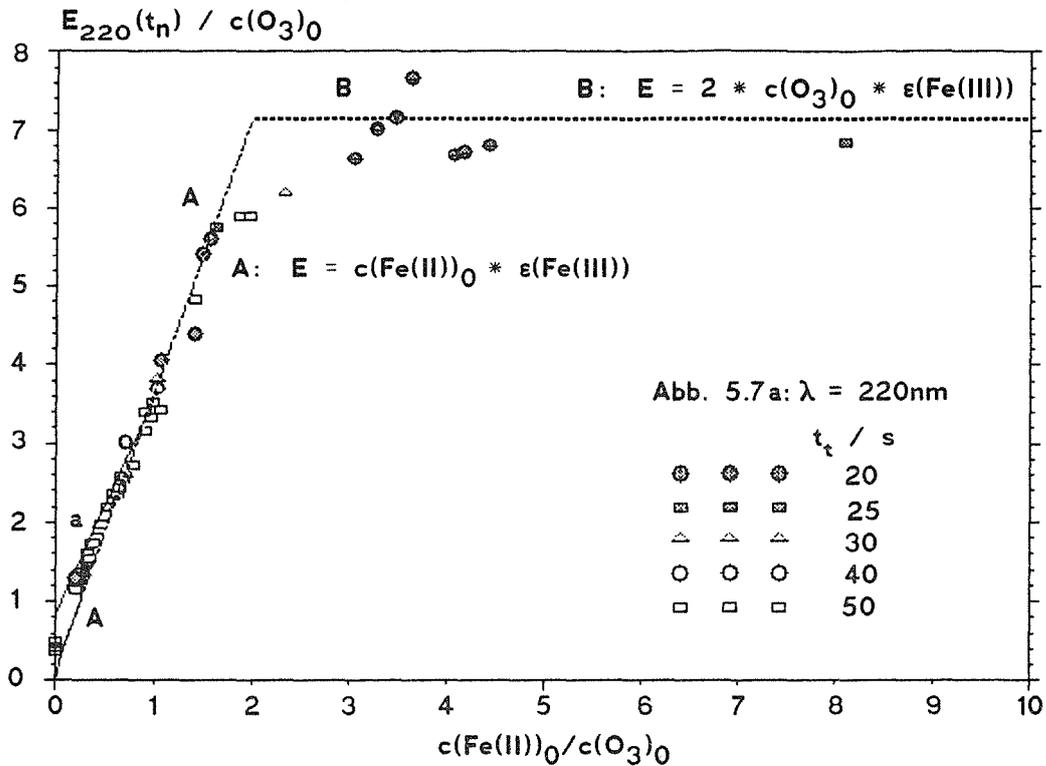
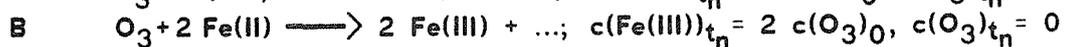
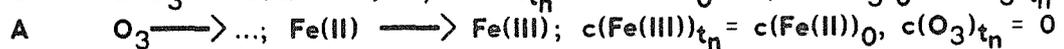
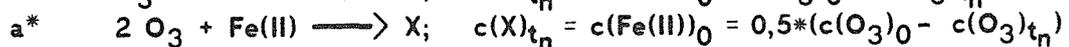
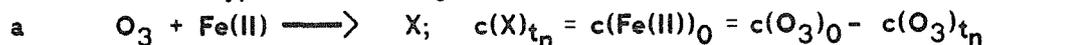


Abb.5.7a,b:  $E_\lambda(t_n)/c(\text{O}_3)_0$  in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ausgangskonzentrationen

von Ozon und Eisen bei verschiedenen Gesamtmeßzeiten  $t_t$

a, a\*, A, B Verlauf von  $E/c(\text{O}_3)_0$  für verschiedene hypothetische abgeschlossene Reaktionen



b,c Angleich der experimentellen Werte durch Geradenteilstücke

#### 5.2.4.2 Paarweise Korrelation der Extinktionswerte mit dem Spektrum von Fe(III)

Nach den bisherigen Darlegungen wird eine Reaktion angenommen, bei der sich X zu Fe(III) umsetzt und ab einem gewissen Fe(II)/Ozon-Konzentrationsverhältnis kein Ozon mehr vorliegt. Dabei ist nicht bekannt, ob X über den gesamten untersuchten Spektralbereich eine merkliche Absorption aufweist oder ob die Extinktion teilweise nur durch Fe(III) hervorgerufen wird. Diese Frage wurde untersucht, indem die gemessene Extinktion zu einem bestimmten Zeitpunkt ( $t_1$  oder  $t_n$ ) bei jeweils zwei Wellenlängen mit den Extinktionskoeffizienten von Fe(III)  $\epsilon(\lambda)$  korreliert wurde durch Anpassung an eine Gerade durch den Ursprung  $E(\lambda) = b * \epsilon(\lambda)$ . Als Bezugswellenlängen wurden für den kurzwelligen Bereich 230nm, für den längerwelligen 270nm gewählt und mit den Extinktionswerten der übrigen Wellenlängen paarweise gekoppelt. Dabei ergab die Auswertung für die abschließenden Extinktionswerte  $E(t_n)$  ab einem Fe(II)-Überschuß  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \approx 1,6$  für das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  Werte zwischen 0,997 und 0,99999 und zeigt damit den nahezu vollständigen Abschluß der Oxidation zu Fe(III) an.

Die Korrelation der Erstextinktionswerte  $E(t_1)$  dagegen ergibt je nach Wellenlängenkombination ein unterschiedliches Verhalten. Zwar wird bei höherem Fe(II)-Überschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 3$ ) eine ebensogute Korrelation wie bei den Werten  $E(t_n)$  gefunden, während sich umgekehrt mit wachsendem Ozonüberschuß die Korrelation insgesamt deutlich verschlechtert. Wie in Abb.5.8c im Vergleich zu Abb.5.8a, 5.8b dargestellt, weist die Kombination 260nm/270 nm bereits ab  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 1$  ein hohes Bestimmtheitsmaß auf ( $R^2 > 0,99$ ), während Paarungen über einen größeren Spektralbereich (230nm/270 nm) oder bei kürzeren Wellenlängen (230nm/240 nm) weitaus schlechtere Übereinstimmung mit dem Eisen(III)-Spektrum zeigen. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß X bei 260nm und 270nm entweder überhaupt nicht absorbiert oder bis auf einen konstanten Faktor die gleiche Extinktion wie Fe(III) besitzt. Beide Möglichkeiten werden in Hinblick auf das Spektrum von X an späterer Stelle diskutiert werden (Abschnitt 5.3).

Im Intervall 260-270nm weisen sowohl Ozon als auch  $\text{Fe}^{3+}$  eine starke molare Absorption auf, die bei Ozon nur gering, bei Fe(III) um mehr als 30% abnimmt. Die Auswertung bezüglich 260nm/270nm sollte also sehr empfindlich vorhandenes Ozon registrieren. Dies kommt in Abb.5.8c zum Ausdruck durch die krasse Veränderung der Verteilung hin zu schlechten Korrelationswerten mit einsetzendem Ozonüberschuß. Wie als Folge des Ozonzerfalls im Verlaufe der Reaktion zu erwarten, ergeben die Letztextinktionswerte einen weniger sprunghaften Übergang (Abb.5.8d). Der Vergleich führt zu der Aussage, daß zu Beginn der Messung bei Fe(II)-Überschuß das eingesetzte Ozon bereits nahezu vollständig zerstört ist und bei Abschluß der Messung (i.a. nach 50s) Ozon auch bei leichtem Fe(II)-Unterschub kaum noch zur UV-Absorption beiträgt.

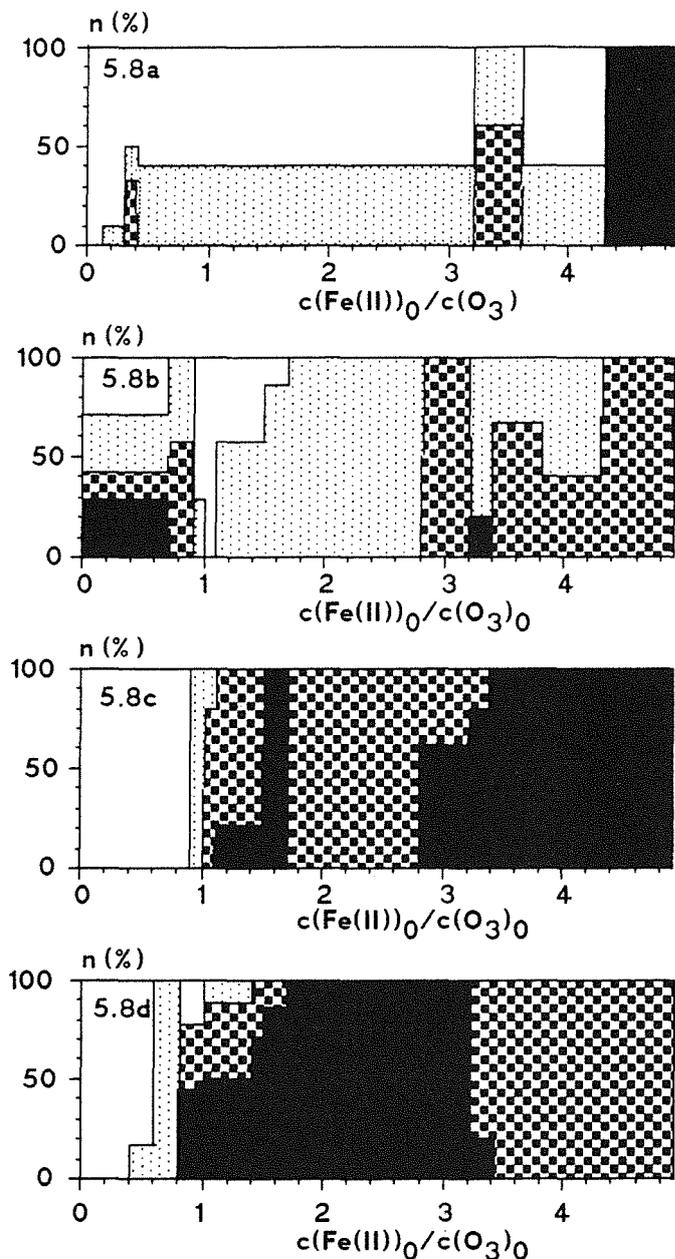


Abb. 5.8:

Verteilung der Versuche nach Bestimmtheitsmaß bezüglich der paarweisen Korrelation der Extinktion bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  mit den Extinktionskoeffizienten von Fe(III).

Abb. a-c:  $t=t_1$

Abb. d:  $t=t_n$

Abb.	a	b	c	d
$\lambda_1/\text{nm}$	230	230	260	260
$\lambda_2/\text{nm}$	240	270	270	270

Verteilung

	$0 < R^2 < 0,9$
	$0,9 < R^2 < 0,99$
	$0,99 < R^2 < 0,999$
	$0,999 < R^2 \leq 1$

Die dargestellten Werte für die Verteilung basieren auf jeweils 5-10 Versuchen.

## 5.2.5 Auswertung von Zeitreihen

### 5.2.5.1 Allgemeine Verfahrensweise und Vereinbarung von Kenngrößen

Regressionsrechnungen über Zeitverläufe geht i.a. eine Glättung der Daten voraus nach der Methode des "running average" mit max. elf Stützstellen /67/.

Um zu beurteilen, inwieweit die Abweichung bei einem Geradenangleich systematischer Natur ist, wird die Größe P eingeführt, die auf dem Vergleich mit einer Parabel beruht. Hierzu werden durch Achsenverschiebung, Normierung und Spiegelung die Daten auf den Bereich  $x \in [0,1]$ ,  $y \in [0,1]$  abgebildet mit für die Mehrzahl der Punkte positiver Steigung. Die Regressionsanalyse bezüglich einer Parabel durch den Nullpunkt  $y = b \cdot x + c \cdot x^2$  definiert P als dimensionslosen Wert von b; damit sollte P bei einer Geraden den Wert 1 aufweisen, bei konvexer Krümmung größere und bei konkaver niedrigere Werte annehmen.

Um auch bei Messungen, die praktisch die Erreichung eines stationären Zustandes beinhaltet, für kinetische Auswertungen nur den dynamischen Bereich zu erfassen, wurden formal die konzentrations- und extinktionsbezogenen Umsatzvariablen  $U_c$  und  $U_e$  definiert mit

$$U_a = 100 * \left| \frac{a(t) - a_1}{a_{\max} - a_{\min}} \right| \quad 5.5$$

a  $c(t)$  der Spezies i oder  $E_\lambda(t)$       a1  $a_{\min}$  bei steigendem,  $a_{\max}$  bei fallendem Verlauf von a(t)

$U_a$  bezieht sich auf die gemessenen Veränderungen innerhalb des Meßzeitraumes und kann in der Regel nicht mit den chemischen Umsätzen involvierter Reaktionen gleichgesetzt werden.

Während sich die hier ermittelten Konzentrationsverläufe im allgemeinen als monoton erweisen, durchlaufen die Extinktionswerte häufig ein Extremum; in solchen Fällen wird  $U_e$  auf das Teilstück mit der größeren Extinktionsdifferenz bezogen, sofern es mehr als vier Punkte umfaßt. Wenn nicht anders angegeben, werden kinetische Berechnungen über den Wertebereich  $U_a < 95\%$  bzw.  $U_e < 95\%$  ausgeführt.

### 5.2.5.2 Auswertung erster Ordnung ohne Kenntnis der Extinktionskoeffizienten von X

Weitere Aussagen lassen sich treffen, wenn die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten von Ozon und Eisen eingesetzt wird, weiterhin unter der Voraussetzung, daß nur eine unbekannte spektroskopische Komponente X zu berücksichtigen ist. Die im folgenden abgeleiteten Beziehungen gelten exakt selbstverständlich nur unter der Voraussetzung, daß die Extinktionswerte genau den eingesetzten Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten entsprechen.

Wird aus der Extinktion  $E$  bei einer Wellenlänge  $\lambda_1$  durch Division durch den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{11}$  formal eine Konzentration  $c_1^*$  der ersten Komponente berechnet und zur Bestimmung einer formalen, auf die erste Komponente zurückzuführenden Extinktion an der Stelle  $\lambda_2$  verwandt mit  $E_2^* = \epsilon_{21} * c_1^*$ , wird durch Bildung der Differenz  $E_2 - E_2^*$  der Beitrag der ersten Komponente eliminiert:

$$\Delta E_2 = E_2 - E_2^* = \sum_{j=2}^n c_j * (\epsilon_{2j} - \epsilon_{1j} * \frac{\epsilon_{21}}{\epsilon_{11}}) \quad 5.6$$

Dies kann im vorliegenden Fall auf mehrerlei Art genutzt werden:

- Bei Vorliegen von nur zwei Komponenten ( z.B. Fe(III) und X ) wird eine der Konzentration von X proportionale Größe erhalten.
- Die zusätzliche Bedingung, daß zwischen den Komponenten 2 und j innerhalb einer Zeitreihe eine feste stöchiometrische Beziehung  $\mu_{2j}$  besteht, ergibt auch bei mehr Komponenten nach Abzug von  $\Delta E_2(0)$  eine der Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$  ( $:= \Delta c(X)$ ) proportionale Größe:

$$\Delta E_2(t) - \Delta E_2(0) = \Delta c_2 * \sum_{j=2}^n \mu_{2j} (\epsilon_{2j} - \epsilon_{1j} * \frac{\epsilon_{21}}{\epsilon_{11}}) \quad 5.7$$

Analog zur ersten Anwendung läßt sich zeigen, daß bei der Bestimmung von formalen Konzentrationen  $c_j^*$ ,  $j=1, n-1$  aus dem Gleichungssystem  $E_i = \sum c_j^* * \epsilon_{ij}$ ,  $i=1, n-1$ , eine der Konzentration der n-ten Komponente proportionale Größe  $\Delta E_n$  erhalten wird:

$$\Delta E_n = E_n - E_n^* = c_n * \sum_{j=1}^{n-1} c_j^* * (\epsilon_{nj} - \epsilon_{1j} * \frac{\epsilon_{n1}}{\epsilon_{11}}) \quad 5.8$$

Bei nur einer unbekanntem absorbierenden Komponente können Aussagen auch durch die Definition eines Spektrums  $\epsilon_{\lambda, X}^*$  aus den Extinktionswerten zu einem gewählten Zeitpunkt  $t_1$  abgeleitet werden. Sei

$$\epsilon_{\lambda, X}^* := a * E_{\lambda}(t_1) = a * \sum_{i=1}^n c_i(t_1) * \epsilon_{\lambda, i} + a * c_X(t_1) * \epsilon_{\lambda, X} \quad 5.9$$

wobei  $a$  einen beliebigen wellenlängenunabhängigen Proportionalitätsfaktor darstelle. Damit ergibt die Konzentrationsberechnung zu einem zweiten Zeitpunkt  $t_k$  mit den bekannten  $\epsilon_{\lambda, i}$  und  $\epsilon_{\lambda, X}^*$  als scheinbare Konzentrationswerte  $c_i^*(t_k)$ :

$$c_i^*(t_k) = c_i(t_k) - c_i(t_1) * c_X(t_k) / c_X(t_1) \quad 5.10$$

$$c_X^*(t_k) = c_X(t_k) / ( a * c_X(t_1) ) \quad 5.11$$

in Übereinstimmung mit

$$\begin{aligned} E_{\lambda}(t_k) &= c_X^*(t_k) * \epsilon_{\lambda, X}^* + \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda, i} * c_i^*(t_k) \\ &= c_X(t_k) * \epsilon_{\lambda, X} + \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda, i} * c_i(t_k) \end{aligned} \quad 5.12$$

Im Gegensatz zu den berechneten Konzentrationen der übrigen Komponenten, die von der aktuellen Konzentration von X beeinflusst werden, unterscheiden sich die berechneten Werte für X nur um einen konstanten Faktor von den wahren Werten; bei  $a=1$  wird sogar direkt das Verhältnis  $c_X(t_2)/c_X(t_1)$  erhalten! Auch diese Überlegungen setzen voraus, daß die Spektren der beteiligten Spezies linear unabhängig sind. Angesichts praktischer Fehlerbreiten dürfen verschiedene Linearkombinationen sich auch nicht zu ähnlich sein, wobei die "Ähnlichkeit" in Abhängigkeit von der Meßgenauigkeit beispielsweise durch Korrelationswerte ausgedrückt werden kann; der Fehler wird darüberhinaus in dem Maße verringert, in dem sich definiertes und wahres Spektrum von X (der Form nach) gleichen, besonders wenn X einen relativ geringen Beitrag zur Absorption erbringt.

Auf diesen Überlegungen fußend wurden verschiedene Wege eingeschlagen, mittels linearer Regression Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Konzentrationsabnahme von X zu ermitteln. Die Eliminierung der Beiträge von Ozon und Fe(III) unter Heranziehung der Extinktionswerte bei 260 nm und 270 nm anhand von Gleichung 5.8 führt zu reduzierten Extinktionswerten, die bei einer Reaktion erster Ordnung logarithmisiert linear von der Zeit abhängen und so die Berechnung von im Idealfall wellenlängenunabhängigen Werten für  $k_{1,\lambda}$  gestattet (Methode A). Für die Berechnung von  $k_{1,\lambda}$  wurde der Wellenlängenbereich 200nm-240nm herangezogen, in dem X eine starke Absorption aufweist. Der gewählte formale, extinktionsbezogene Umsatz umfaßt mit  $U_e \leq 95\%$  nahezu den gesamten gemessenen Reaktionsverlauf. Das Auswahlkriterium  $R^2 \geq 0,99$  selektiert diejenigen Versuche, die in logarithmischer Auftragung eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Zeit zeigen.

Abb.5.9 zeigt die resultierenden Bestwerte  $k_{1,\lambda}$  in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ausgangskonzentrationen  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ . Bemerkenswert ist die Übereinstimmung im Bereich  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 1,2$  bei den verschiedenen Wellenlängen, deren Extinktionswerte zeitlich verschieden, z.T. sogar entgegengesetzt verlaufen. Die daraus folgernde Zerfallsreaktion erster Ordnung für X weist eine starke, gleichförmige Änderung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  auf, die mit  $k_{1,\lambda} = 0,028\text{s}^{-1}$  bei  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 = 0,8$  ein Minimum durchläuft.

Bei hinreichendem Verhältnis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  ist die vollständige Zerstörung von Ozon bereits bei Start der Messung anzunehmen. Hier sollte eine Elimination von Fe(III) allein nach Glg.5.6 (Methode B) die gleichen Resultate erbringen. Der entsprechende Anleichen an das integrierte Zeitgesetz erster Ordnung geht von der Bezugswellenlänge  $\lambda = 270\text{ nm}$  aus, wiederum mit  $U_e \leq 95\%$  und Selektion der Ergebnisse mit  $R^2 \geq 0,99$ . Die Darstellung von  $k_{1,\lambda} = f(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0)$  und der Vergleich mit den durch A erhaltenen Werten (Abb.5.10) bestätigt durch die gute Übereinstimmung die postulierte Reaktion erster Ordnung im Bereich  $0,8 < c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 1,2$  und bedeutet, daß im Bereich  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 0,8$  Ozon im Vergleich zu den Eisenspezies in nur geringer Konzentration vorliegt.

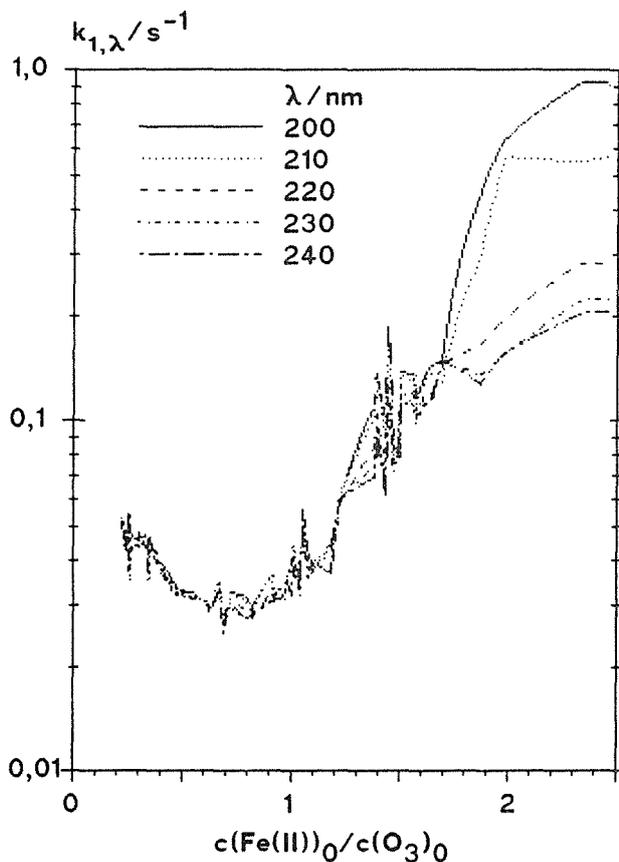


Abb.5.9 : Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,\lambda}$  in Abhängigkeit von  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ : Berechnung nach Methode A

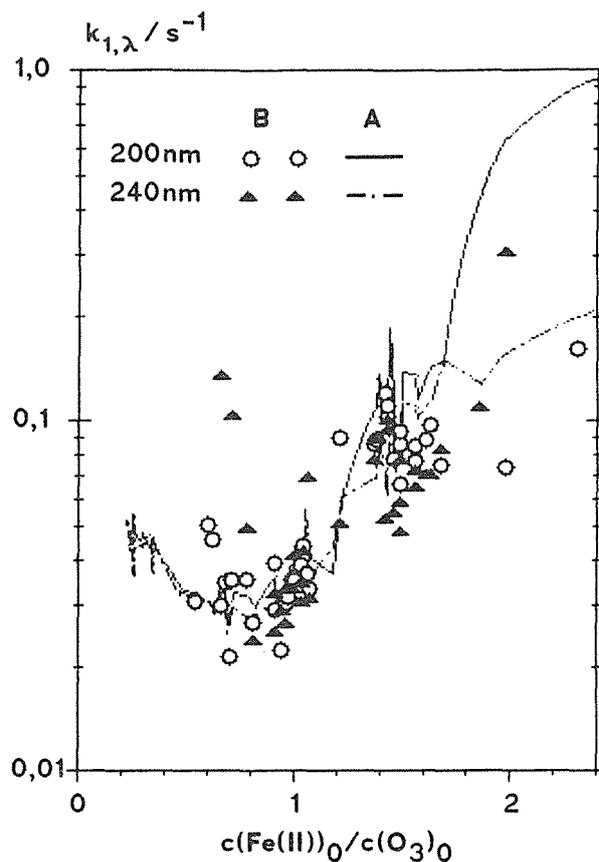


Abb.5.10 Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,\lambda}$  in Abhängigkeit von  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ : Vergleich von A und B

Die bislang berechneten Geschwindigkeitskonstanten bezogen sich auf einzelne Wellenlängen in Kombination mit einer oder zwei Bezugswellenlängen. Im Gegensatz dazu sieht die Auswertung nach Glg.5.11 eine Mittelung über einen Spektralbereich vor, der mit  $220\text{nm} \leq \lambda \leq 270\text{nm}$  entsprechend den Überlegungen zu Konzentrationsbestimmungen in Abschnitt 5.2.2.1 gewählt wurde. Dabei geht die Berechnung von einer Definition des Spektrums von X anhand der Extinktionsmeßwerte  $E(t_1)$  aus, die näherungsweise einen etwaigen Ozonüberschuß berücksichtigt analog zur Annahme einer äquimolaren Umsetzung von zweiwertigem Eisen und Ozon zur Eisenspezies X:

$$\varepsilon_X^* = ( E(t_1) - \max(0, c(\text{O}_3)_0 - c(\text{Fe(II)})_0) * \varepsilon_{\text{O}_3} ) / \min(c(\text{O}_3)_0, c(\text{Fe(II)})_0) \quad 5.13$$

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt durch Angleich an das integrierte Zeitgesetz erster Ordnung (Glg.5.14) (Methode C) und an die entsprechende Differentialgleichung (Glg.5.15) (Methode D), die mittels Glg.5.11 erhalten werden, wenn für X eine Reaktion erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  angenommen wird:

$$\ln(c_X^*(t)) = \ln( c_X(t)/c_X(t_1) ) - \ln(a) = - \ln(a) - k_1 * (t-t_1) \quad 5.14$$

$$dc_X^*(t)/dt = (a * c_X(t_1))^{-1} * dc_X(t)/dt = - k_1 * c_X^*(t) \quad 5.15$$

Zur Berechnung der Ableitung  $d(c_x^*)/d(t)$  werden jeweils fünf benachbarte Wertepaare an eine Parabel angeglichen und mit den erhaltenen Koeffizienten analytisch die Ableitung für den mittleren Punkt berechnet. Der Vergleich der so berechneten Konstanten  $k_1$  mit dem Resultat von Methode A ist in Abb. 5.11 wiedergegeben. Sie zeigt wie in Abb. 5.9 und Abb. 5.10 gute Übereinstimmung im Bereich  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 1,2$ . Die durch D erhaltenen Werte  $k_1$  weisen dabei eine stärkere Streuung und eine Verschlechterung der Korrelation um eine Größenordnung auf, vermutlich bedingt durch die größere Empfindlichkeit der Berechnung der Differentialquotienten gegenüber der Fehlerbreite der Meßpunkte.

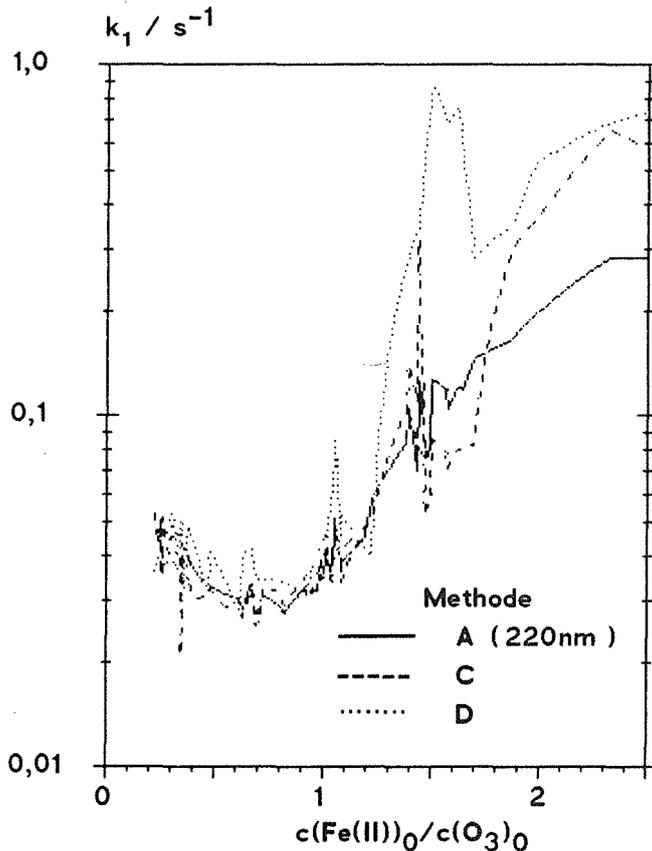


Abb. 5.11 :

$k_1$  in Abhängigkeit von  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  für verschiedene Auswertungsmethoden

Zusammengefaßt lassen die Berechnungen auf eine Zerfallsreaktion erster Ordnung der Komponente X schließen bei Ozonüberschuß und geringem Eisen(II)-Überschuß. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  bewegt sich dabei in Abhängigkeit vom Verhältnis der Eduktkonzentrationen im Bereich  $0,028\text{s}^{-1}$  bis  $0,055\text{s}^{-1}$ . Die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Berechnungsmethoden in diesem Bereich stellt ein weiteres Argument für die Annahme von nur einer einzigen unbekanntem, stark absorbierenden Komponente. Zudem folgert aus dem Vergleich der Ergebnisse der Methoden A und B, daß im Bereich  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 0,8$  Ozon nur noch in geringer Konzentration vorliegt.

### 5.2.5.3 Extinktion-Extinktion-Diagramme

Trägt man paarweise die Extinktionswerte verschiedener Wellenlängen auf, sollten bei einer einheitlichen Reaktion Geraden resultieren. Bei Subtraktion der Extinktionswerte zu einem festgelegten Zeitpunkt sollten sich Geraden durch den Ursprung ergeben, bei Subtraktion des ersten oder letzten Meßpunktes ein vom Ursprung ausgehendes Strahlenbündel. Abb.5.12a,b zeigt für denselben Versuch Nr.505 wie in Abb.5.3b und in Abb.5.5a eine entsprechende Auftragung mit den Bezugswellenlängen 210 nm und 260 nm. Zwar wird hier für einzelne Wellenlängen ein durchgehend gerader Verlauf festgestellt, häufiger jedoch stellen aneinandergesetzte gerade Teilstrecken verschiedener Steigung die bessere Beschreibung dar. Dazu kommt, daß sich im vorliegenden Fall die Extinktion bei höheren Wellenlängen zeitlich monoton verhält, bei 210 nm dagegen ein kleines Maximum durchläuft, was zu einer gegenläufigen Auslenkung in den positiven Abszissenbereich in Abb.5.12a führt. Eine entsprechende Auswertung mittels linearer Regression zeigt, daß in der Regel keine lineare Abhängigkeit vorliegt. Jedoch legt das Beispiel die Vermutung nahe, daß in Teilbereichen dennoch das Bild einer einheitlichen Reaktion vorliegen könnte. Zu diesem Zweck werden zwei Teilbereiche à 10 Punkten (von in der Regel insgesamt 50 Meßpunkten) mittels linearer Regression ausgewertet. Der erste (A) nimmt seinen Anfang mit dem zweiten Meßpunkt oder, falls vorhanden, hinter einem etwaigen Extremum der Abszissenwerte, spätestens jedoch beim 10. Meßpunkt der Zeitreihe. Der zweite (B) kennzeichnet die Reaktion in einem fortgeschritteneren Stadium und endet bei einem formalen, extinktionsbezogenen Umsatz von  $\leq 95\%$ . In beiden Fällen wird der jeweils erste Punkt subtrahiert und die Regressionsrechnung bezüglich Nullpunktgeraden ausgeführt.

Für das angeführte Beispiel (Versuch 505,  $\lambda_2$ :210nm,260nm) sind die Resultate dieser Berechnungen in Tab.5.3 aufgelistet. Ein Vergleich mit den dargestellten Extinktion-Extinktion-Diagrammen verdeutlicht den Einfluß des stochastischen Fehlers auf das Bestimmtheitsmaß im gewählten Teilbereich besonders bei niedrigen Extinktionsdifferenzen. Die Korrelation fällt aus diesem Grunde in der Regel für den Bereich A besser aus als für den Bereich B und zeigt für die Wellenlänge 250nm die besten Werte. Zwischen den Bereichen wird nur für wenige Paarungen ungefähre Übereinstimmung der Steigungswerte  $b$  gefunden (260nm/250nm; 210nm/200nm; 210nm/320 nm), sodaß eine einheitliche Reaktion ausgeschlossen werden kann.

Das Ergebnis der Berechnungen für die gesamte Versuchsreihe ist für die Wellenlängen 210nm und 260nm in Bezug auf die Extinktion bei 270nm in Abb. 5.13a-d dargestellt. Die hellen Markierungen kennzeichnen dabei die Versuche mit der besten Korrelation ( $R^2 > 0,99$ ). Diese verteilen sich im ersten Zeitbereich A, Abb. a und b, über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich und sind bei 260nm deutlich häufiger vertreten. Bei beiden Wellenlängen folgen insbesondere die mit guter Korrelation erhaltenen Steigungswerte einem Kurvenzug  $S_1$  bzw.  $S_2$ , der einem funktionalen Zusammenhang mit dem Quotienten der Eduktkonzentrationen

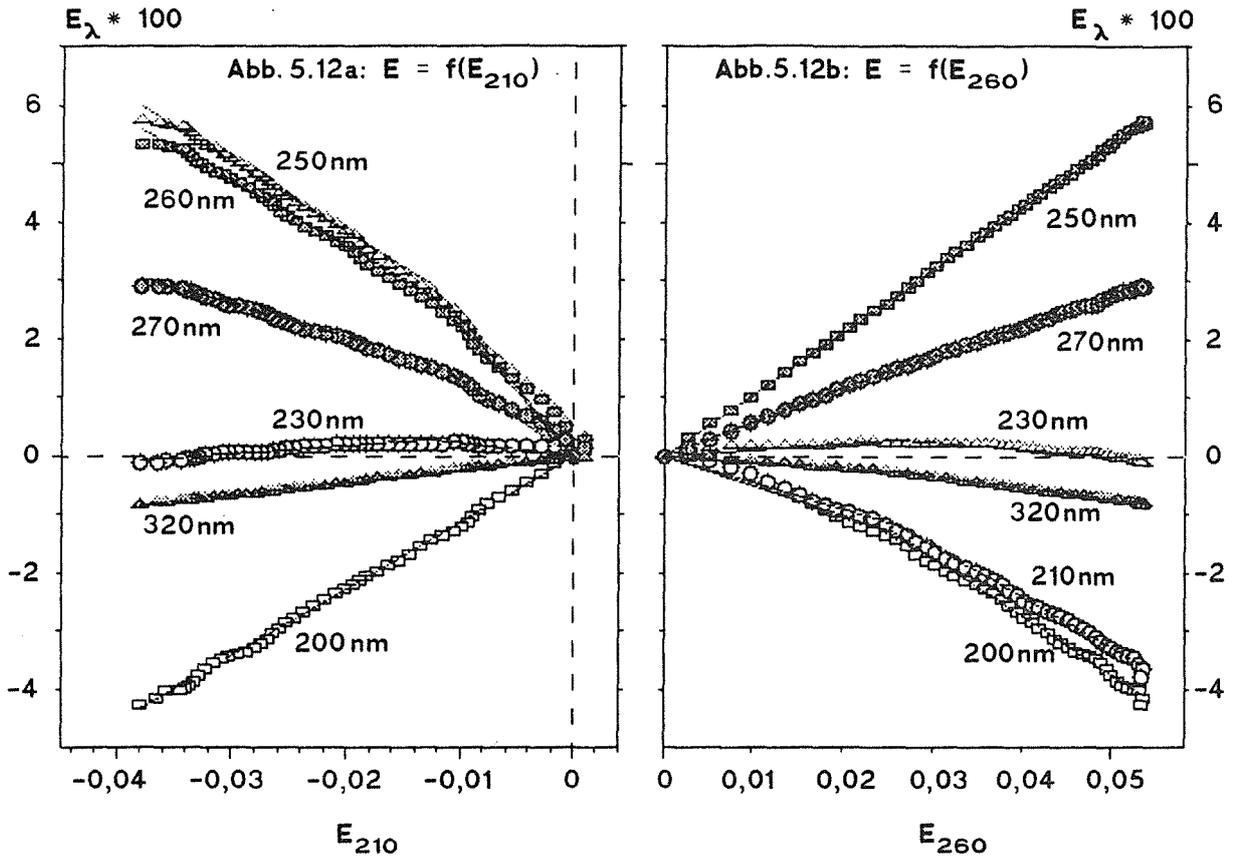


Abb. 5.12: Extinktion einer Zeitreihe bei verschiedenen Wellenlängen als Funktion der Extinktion bei 210nm und 260nm; Versuch 505.

Tabelle 5.3: Steigung b und Bestimmtheitsmaß $R^2$ für $\Delta E_{\lambda_1} = b * \Delta E_{\lambda_2}$ , berechnet über die Reaktionsabschnitte A und B für $\lambda_2 = 210\text{nm}, 260\text{nm}$						
		$\lambda_1$				
		200nm	230nm	250nm	270nm	320nm
$\lambda_2 = 210\text{nm}$						
b:	A	1,35	-0,049	-1,84	-1,07	0,222
	B	1,17	0,221	-1,18	-0,591	0,235
$R^2$ :	A	0,987	0,637	0,994	0,986	0,998
	B	0,947	0,884	0,992	0,988	0,985
$\lambda_2 = 260\text{nm}$						
b:	A	-0,66	0,022	1,044	0,605	-0,113
	B	-0,868	-0,071	1,071	0,483	-0,216
$R^2$ :	A	0,984	0,767	0,9997	0,9996	0,979
	B	0,952	0,637	0,9974	0,989	0,998

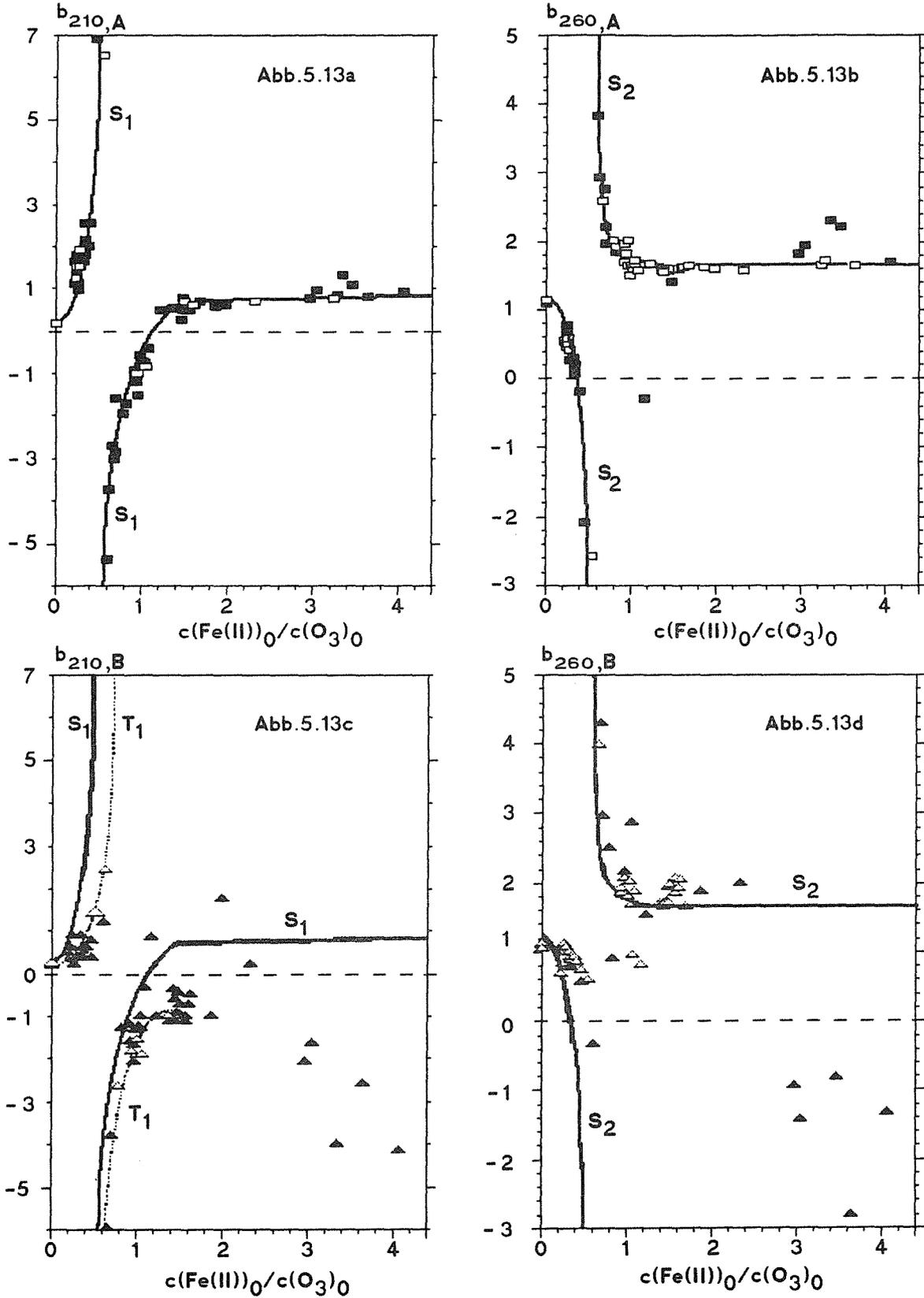


Abb.5.13: Steigung  $b$  der Regressionsgeraden  $E(\lambda_1)=f(E(\lambda_2))$  im Zeitintervall A (Abb. a,b) und B (Abb.c,d) in Abhängigkeit von  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ .

$\lambda_1$ : 210nm, 260nm       $\lambda_2$ : 270nm

■ ■, ▲ ▲  $R^2 > 0,1$       □ □, △ △  $R^2 > 0,99$

$S_1, S_2$  : Kurvenzüge durch  $b_A=f(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0)$

$T_1$  : Kurvenzug durch  $b_B=f(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0)$

$c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  entspricht. Ausgehend von der für reine Ozonlösungen erhaltenen Werte  $b(0)$  verlaufen  $S_1=b_{210,A}(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0)$  und  $S_2=b_{260,A}(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0)$  entgegengesetzt gerichtet und weisen bei  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \approx 0,5$  eine Polstelle mit Vorzeichenwechsel auf. Diese entspricht dem festgestellten Wechsel von abfallender zu steigender Extinktion bei 270nm (Abb.5.3c). Die Veränderung von  $b$  wird maßgeblich durch Ozon bestimmt, da dieses bei 270nm die stärkste Absorption aufweist.

Bei Fe(II)-Überschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 1,5$ ) wird für  $b_A$  ein nahezu konstanter Wert berechnet. Dies läßt darauf schließen, daß in diesem Bereich alle Umsetzungen mit gleichbleibender, vom ursprünglichen Eisen(II)/Ozon-Konzentrationsverhältnis unabhängiger Stöchiometrie verlaufen oder daß alle Reaktanden das gleiche Extinktionsverhältnis zwischen 260nm und 270nm aufweisen; im einfachsten Fall absorbiert nur eine Substanz. Tatsächlich entspricht der bei 260nm erhaltene Wert  $b_A \approx 1,65$  nahezu dem entsprechenden Verhältnis der Extinktionskoeffizienten des Reaktionsproduktes Fe(III),  $\epsilon_{260}/\epsilon_{270}=1,58$ . Bei 210nm dagegen ist mit  $b_A \approx 0,8$  und  $\epsilon_{210}/\epsilon_{270}=1,84$  kein derartiger Zusammenhang festzustellen. Daraus folgert, daß die beobachtete Reaktion von X zu Fe(III) im ersten Zeitabschnitt eine eng umrissene Stöchiometrie aufweist entsprechend z.B. der Umsetzung  $X+\text{Fe(II)} \longrightarrow 2 \text{Fe(III)}$ .

Der Vergleich mit den im zweiten Zeitabschnitt erhaltenen Steigungen weist Unterschiede auf, die für bestimmte Bereiche von  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  einen über den gesamten Meßzeitraum einheitlichen Reaktionsverlauf ausschließen. Weitgehende Übereinstimmung wird gefunden für  $0,5 < c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 1$ . In diesem Bereich dominiert der Zerfall erster Ordnung von X (Abschnitt 5.2.6.2) unter Bildung von Fe(III) (Abschnitt 5.2.2.3, Tab.5.2):  $X \longrightarrow \text{Fe(III)}$ ; dazu kommt die Reaktion von geringeren Anteilen überschüssigen Ozons. Bei leichtem Eisenüberschuß häufen sich die Steigungswerte  $b$  für 210nm im negativen Bereich, im Gegensatz zum Zeitabschnitt A; dies wird hervorgerufen durch einen Wechsel der Stöchiometrie, indem anfangs mehr Fe(III) pro mol umgesetzten X gebildet wird als in der Endphase der Reaktion. Ein Vergleich der beiden Zeitabschnitte oberhalb von  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \approx 2$  ist nicht möglich, da im Abschnitt B die geringen Extinktionsänderungen zu schlechten Korrelationswerten und großen Streuungen von  $b$  führen.

Zusammenfassend ergibt die Auswertung der Extinktion-Extinktion-Diagramme, daß in der Regel keine streng einheitliche Reaktion beobachtet wird. Die Auswertung bei 260nm und 270nm zeigt, daß bei Eisenüberschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 1,5$ ) entweder nur Fe(III) beobachtet wird oder andere Reaktanden wie X das gleiche Verhältnis zwischen den Extinktionskoeffizienten der beiden Wellenlängen aufweisen.

### 5.3 Berechnungen zum Spektrum von X

Alle bisherigen Berechnungen lieferten keinen Widerspruch oder bestätigten die Annahme genau einer unbekanntem Komponente X, die neben Ozon und Fe(III) maßgeblich zur UV-Absorption beiträgt. Jeder Versuch einer Deduktion des Spektrums von X steht vor dem Problem, die Konzentrationen sämtlicher Komponenten zu bestimmen. Damit verbinden sich die Fragen:

- Bis zu welchem Eisen(II)-Ozon-Verhältnis kann Ozon noch beobachtet werden?
- Wird dabei das zweiwertige Eisen vollständig oxidiert?
- In welchem Maße wird Fe(III) bereits in der Vorreaktion gebildet?

Die nachfolgenden Berechnungen gehen von verschiedenen Antworten aus; gemeinsam ist ihnen jedoch die Voraussetzung, daß in einem gewissen Konzentrationsbereich Fe(II) schon zum ersten Zeitpunkt der Messung vollständig oxidiert ist.

#### 5.3.1 Berechnung des Spektrums von X durch vorhergehende Ermittlung der Konzentrationen von Fe(III) und Ozon

##### 5.3.1.1 Methoden

Die bisherigen Überlegungen ergaben verschiedene Fingerzeige, daß X bei 260 nm und bei 270 nm entweder überhaupt nicht absorbiert (Annahme I) oder das nahezu gleiche Verhältnis zwischen den Extinktionskoeffizienten aufweist wie Fe(III) (Annahme II):

- a) Die Betrachtung der paarweisen Korrelation von Extinktionswerten mit dem Fe(III)-Spektrum führte ab einem  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ -Verhältnis von ca. 1:1 im Gegensatz zu anderen Wellenlängenpaarungen zu sehr guter Übereinstimmung (Abschnitt 5.2.4.2).
- b) Die paarweise Korrelation von Extinktionsreihen führte für 260 nm und 270 nm ab einem  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ -Verhältnis von 1,2 zu konstanten Steigungswerten, die im experimentellem Rahmen mit dem entsprechenden Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von Fe(III) übereinstimmten (Abschnitt 5.2.5.3).
- c) Wie in Abschnitt 5.2.4.1.1 dargelegt, ergibt die anhand von Beispielen diskutierte Auftragung  $E(t_1)/c(\text{O}_3)_0 = f(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0)$  für 260 nm ein qualitativ gleiches Bild wie für 270 nm. Insbesondere lassen sich die Werte bei geringem Eisen(II)-Überschuß in gleicher Weise einer Geraden durch den Ursprung  $b^*$  zuordnen, deren Steigung einem mittleren Extinktionskoeffizienten des oxidierten Eisens entspricht. Das Verhältnis der Steigungen der Geraden  $b^*$  bei 260nm und 270nm entspricht dabei mit  $b^*(260)/b^*(270)=1,77/1,09=1,62$  dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von Fe(III), 1,58 und läßt darauf schließen, daß die Extinktionskoeffizienten von X den oben genannten Bedingungen I oder II genügen.

Die Berechnung des X-Spektrums geht von den Erstextinktionswerten aus. Bei beiden Annahmen I und II werden zunächst aus den Extinktionswerten bei 260nm und 270nm Konzentrationswerte für Ozon und Fe(III) berechnet. Anschließend werden im ersten Falle (Methode A) die entsprechenden spektralen Anteile subtrahiert und die Restextinktion durch die optische Schichtdicke (1 cm) und durch die der vollständigen Oxidation von Fe(II) entsprechenden Konzentration von X  $c(X) = c(\text{Fe(II)})_0 - \text{Fe(III)}$  dividiert.

Annahme II läßt das Konzentrationsverhältnis  $c(\text{Fe(III)}):c(X)$  offen. Das zweite Verfahren zur Ermittlung des Spektrums von X, Methode B, setzt den Extremfall voraus, daß nicht Fe(III), sondern nur Ozon und X (mit der Konzentration  $c(\text{Fe(II)})_0$ ) vorliegen. Diese Methode beinhaltet damit die Subtraktion nur der für Ozon berechneten Extinktion mit nachfolgender Division durch die Konzentration von X.

Umgekehrt weisen die bisherigen Beobachtungen (Abschnitte 5.2.2.3, 5.2.4.2, 5.2.5.1, 5.2.5.2) darauf hin, daß zumindest bei Ozonunterschuß (bezüglich Fe(II)) kein Ozon mehr beobachtet wird. In diesem Fall ermöglicht die Gültigkeit von Annahme I die Bestimmung der Fe(III)-Konzentration aus der Extinktion bei einer einzigen Wellenlänge (Methode C). Der anschließende Rechengang wird analog zu Methode A ausgeführt. Als Bezugswellenlänge wurde  $\lambda = 270\text{nm}$  gewählt.

### 5.3.1.2 Ergebnisse

Keine der Auswertungsmethoden erbrachte von den Ausgangskonzentrationen unabhängige Werte für  $\varepsilon(X)$ , was darauf schließen läßt, daß jeweils mindestens eine der Voraussetzungen nicht erfüllt wird. Aus den eingangs genannten Gründen ist dies am wenigsten für die Art der Berechnung der Ozonextinktion anzunehmen. Wahrscheinlicher ist dagegen, daß Eisen zum Bezugszeitpunkt  $t_1$  nicht vollständig oxidiert vorliegt oder daß sowohl X wie auch Fe(III) bei 260nm und 270nm zur gemessenen Extinktion beitragen. In beiden Fällen ist eine andere Bezugskonzentration zur Berechnung der Extinktionskoeffizienten einzusetzen, im zweiten Falle wird darüberhinaus die Form des Spektrums beeinflusst.

Ist im ersten Falle der Anteil an oxidiertem Eisen bzw. im zweiten Falle das Konzentrationsverhältnis  $c(X)/c(\text{Fe(III)})$  eine Funktion des Konzentrationsverhältnisses  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ , sollten auch die berechneten Extinktionskoeffizienten eindeutig durch  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  bestimmt sein. Dies wird in Abb. 5.14 beispielhaft bei der Wellenlänge 220nm für alle Methoden überprüfbar anhand des Vergleichs der berechneten Einzelwerte mit den eingezeichneten Ausgleichskurven. Demnach beträgt bei Ozonüberschuß die Abweichung bei den Kurven A und B bis auf wenige Ausnahmen weniger als 5%.

Die Darstellung führt ferner zu folgenden Aussagen:

- Bei Abwesenheit von Ozon sollten die Methoden A und C ähnliche Werte aufweisen. Dies wird erst bei Eisenüberschuß festgestellt ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 1$ ). Umgekehrt bewirkt die Vernachlässigung der Ozonextinktion bei Methode C eine Sprungstelle bei mäßigem Ozonüberschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \approx 0,6$ ).

- Die durch A und B gekennzeichneten Extremfälle führen bei Ozonüberschuß zu ähnlichen Werten ( $\Delta\epsilon < 0,5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), sodaß bei der betrachteten Wellenlänge 220nm Fe(III) und X ähnliche Extinktionskoeffizienten aufweisen sollten.

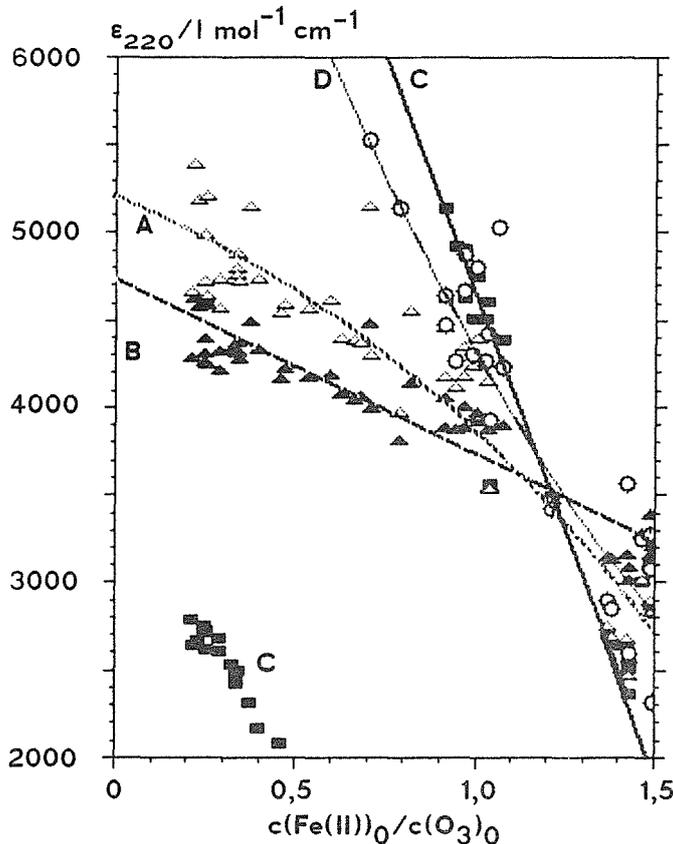


Abb. 5.14:

Extinktionskoeffizienten von X bei 220nm für verschiedene Berechnungsmethoden in Abhängigkeit vom Verhältnis der Eduktkonzentrationen

Methode	
△ △ △ , ..... △ △ △	A
▲ ▲ ▲ , --- ▲ ▲ ▲	B
■ ■ ■ , ——— ■ ■ ■	C
○ ○ ○ , ——— ○ ○ ○	D

Bei Gültigkeit von Annahme I, daß X bei 260nm und 270nm nicht absorbiert, kann die beträchtliche Abnahme der mit Methode A berechneten Werte nur in einer ebensolchen Änderung des Anteils an oxidiertem Eisen begründet liegen. Nach den bisherigen Darlegungen (Abschnitt 5.2.2.3, 5.2.4.1.1) wird jedoch generell bei Ozonüberschuß bereits zum Zeitpunkt  $t_1$  die nahezu vollständige Oxidation von Fe(II) beobachtet. Dieser Widerspruch führt indirekt zu dem Schluß, daß entsprechend Annahme II sowohl X wie auch Fe(III) bei 260nm und 270nm absorbieren und die Extinktionskoeffizienten für beide Spezies das gleiche Verhältnis  $\epsilon_{260}/\epsilon_{270}$  aufweisen.

### 5.3.2 Iterative Berechnung des Spektrums von X bei Abwesenheit von Ozon

Setzt man wie bei Methode C voraus, daß die Extinktion nur durch Fe(III) und X hervorgerufen wird, und weiterhin, daß die Summe der (positiven) Konzentrationswerte von X und Fe(III) im Verlauf einer Messung konstant bleiben, kann das Spektrum von X iterativ berechnet werden. Dafür wurden als Startwerte  $\epsilon_\lambda(X)$  im Bereich von 260–270 nm die bereits im Abschnitt 5.2.2.3 verwendeten Werte (Spektrum S) gewählt, damit der konzentrationsbezogene formale Umsatz  $U_k$  bezüglich X berechnet und die Iteration im Bereich  $U_k \leq 75\%$  entsprechend 27–45 Punkten (für  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \leq 1,5$ ) durchgeführt. Gemäß den Überlegungen zum geeigneten Spektralbereich für Konzentrationsberechnungen (Abschnitt 5.2.2.1.2) wurde das Verfahren auf den Spektralbereich 220nm–270nm begrenzt.

Bei i.a. schneller Konvergenz (4 Iterationen) wurden folgende Resultate erhalten:

Die berechnete Gesamteisenkonzentration  $cF^* = c(X) + cFe(III)$  bewegt sich im Intervall  $c(Fe(II))_0 \pm 8\%$  für  $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 < 1,7$  und fällt danach ab ( $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 = 1,87$ :  $cF^*/c(Fe(II))_0 = 0,91$ ;  $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 = 1,98$ :  $cF^*/c(Fe(II))_0 = 0,85$ ). Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  übersteigt den Wert 0,99 im Bereich  $0,65 < c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 < 1,1$  und den Wert 0,999 im engen, sieben Versuche umfassenden Bereich  $0,91 < c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 < 1,0$ . Nur in diesem Bereich ist demnach die Gültigkeit der Voraussetzungen wahrscheinlich. Die für 220nm in Abb.5.14 dargestellten Werte ergeben für dieses Intervall einen Mittelwert von  $4576 \pm 237 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die relativ hohe Streuung der Werte läßt jedoch vermuten, daß auch hier ein Restgehalt an Ozon vernachlässigt wurde.

Abb. 5.14 enthält eine weitere Information über den Oxidationsgrad von Eisen. Die schon bei geringem Eisen(II)-Überschuß deutliche Abnahme der berechneten Werte kann nur auf die Veränderung der Eisenbilanz zurückgeführt werden: Offensichtlich wird hier bereits das zweiwertige Eisen in der schnellen Vorreaktion nicht mehr vollständig oxidiert. Dies entspricht der Verschlechterung der Korrelationskoeffizienten. Die oben genannten berechneten Gesamtkonzentrationen an oxidiertem Eisen  $cF^*$  stellen Mittelwerte über den gesamten betrachteten Zeitbereich dar, für den ersten Zeitpunkt müssen niedrigere Werte angenommen werden.

### 5.3.3 Berechnung des Spektrums von X durch Vorgabe eines Einzelspektrums

#### 5.3.3.1 Berechnung von einzelnen Extinktionskoeffizienten

Es wurden bereits bei den ersten Überlegungen zu Existenz und Spektrum eines unbekanntes Spezies (Abschnitt 5.2.2.3) Hinweise erhalten, daß unter den besprochenen Versuchen die Extinktion zum ersten Zeitpunkt bei nahezu äquimolarem Verhältnis  $Fe(II)/O_3$  dem Spektrum von X am nächsten kommen sollte; die Definition eines Spektrums "S" führte zu verbesserten Korrelationswerten der Konzentrationsberechnungen, ließ bei starker Konzentrationsänderung der so definierten Komponente  $X^*$  während einer Zeitreihe konstant niedrige Ozonwerte zu und ergab teilweise negative  $Fe(III)$ -Konzentrationen (Tab.5.2). In Anwendung der in Abschnitt 5.2.5.2 angegebenen Gleichungen folgert daraus, daß S das Spektrum von Ozon nur in sehr geringem Maße enthalten kann und neben X einen positiven Beitrag von  $Fe(III)$  beinhaltet.

Dieses Spektrum S wurde für Konzentrationsberechnungen bezüglich  $Fe(III)$ ,  $O_3$  und X auf die mit Ozonüberschuß und leichten Eisen(II)-Überschuß durchgeführten Versuche angewandt. Dabei ergaben sämtliche Versuche, die mit einem höheren Ozonüberschuß als bei Referenzversuch 505 durchgeführt wurden ( $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 > 1,034$ ), negative Werte für die  $Fe(III)$ -Konzentration. Die darauf aufbauende Berechnung des Spektrums X (Methode E) ermittelt für jeden dieser Versuche das Spektrum  $S^+$ , bei dem die niedrigste Konzentration von  $Fe(III)$  den Wert 0 besitzt; die zugrunde gelegten Beziehungen entsprechen den Gleichungen 5.9-5.12, abgesehen davon, daß nicht mehr Elemente einer bestimmten Zeitreihe betrachtet werden.

Die zum Spektrum S zugehörigen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon^*$  mögen eine Linearkombination der wahren Extinktionskoeffizienten von X,  $\epsilon$ , und der Extinktionskoeffizienten von Fe(III),  $\epsilon_{Fe}$ , darstellen:

$$\epsilon^* = a * (\epsilon + b * \epsilon_{Fe}) \quad 5.16$$

Damit ergeben sich als scheinbare Konzentrationen von X und Fe(III):

$$c(X)^* = c(X) / a \quad 5.17$$

$$c(Fe(III))^* = c(Fe(III)) - c(X)^* * b \quad 5.18$$

Ein negativer Wert von  $c(Fe(III))^*$  entspricht damit bei einem positiven Wert von b einer niedrigen Fe(III)-Konzentration und/oder einer hohen Konzentration von X. Wird für den negativsten gefundenen Wert von  $c(Fe(III))^*$  angenommen, daß die wahre Konzentration  $c(Fe(III))$  gerade 0 beträgt, können die Extinktionskoeffizienten von X bis auf einen konstanten Faktor berechnet werden:

$$c(Fe(III)) = 0 \Rightarrow b = -c(Fe(III))^*/c(X) \Rightarrow \epsilon^+ = a * \epsilon = \epsilon^* - b * \epsilon_{Fe} \quad 5.19$$

Um zunächst nur die Änderung der charakteristischen Form des Spektrums ohne Berücksichtigung von wellenlängenunabhängigen Faktoren zu untersuchen, werden die erhaltenene Extinktionskoeffizienten durch ihre Werte bei 230nm dividiert, wo X eine starke Absorption aufweisen sollte. Eine Auftragung der berechneten Koeffizienten über den untersuchten Konzentrationsbereich  $0,2 < c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 < 0,9$  zeigt für alle Wellenlängen einen linearen Verlauf mit geringer Steigung (Abb. 5.15). Die monotone Änderung läßt auf eine monotone Abnahme des Konzentrationsverhältnisses  $(c(Fe(III))/c(X))_{c(Fe(III))=min}$  mit wachsendem Ozonüberschuß schließen.

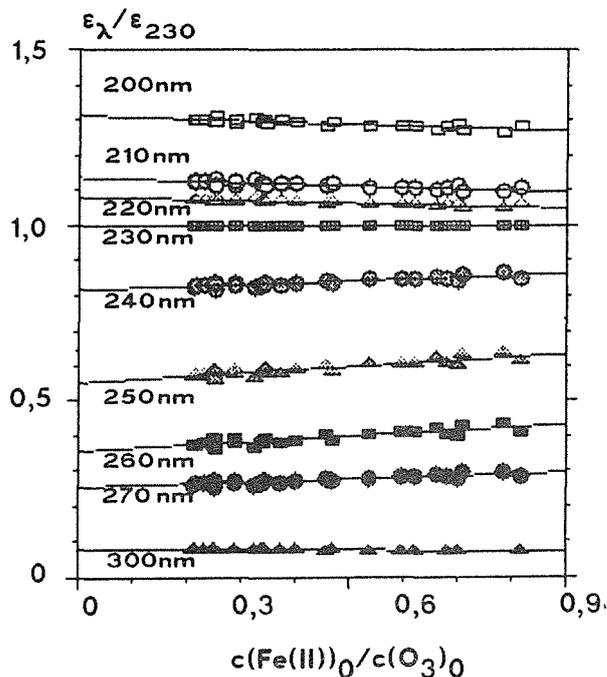


Abb. 5.15:

Bezüglich  $\epsilon_{230}$  normierte Extinktionskoeffizienten von X in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ausgangskonzentrationen von Fe(II) und Ozon

Geht man von der Hypothese aus, daß bei hinreichenden Ozonüberschuß zwar X, aber kein Fe(III) vorliegt, und ferner, daß angesichts des großen überstrichenen Intervalls eine lineare Extrapolation der Verhältniswerte auf den Grenzwert für  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \rightarrow 0$  zulässig ist, ergibt sich das bezüglich  $\epsilon_{230}$  normierte Spektrum von X aus den Achsenabschnitten der einzelnen Regressionsgeraden. Die Ergebnisse der entsprechenden Berechnungen sind in Tab.5.4 zusammengefaßt:

Tabelle 5.4: Lineare Regression der normierten Extinktionskoeffizienten von X als Funktion des Verhältnisses der Ausgangskonzentrationen von Fe(II) und Ozon: $y = \epsilon_\lambda / \epsilon_{230} = a + b * c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0$							
	Wellenlänge $\lambda$ / nm						
	200	210	220	240	250	260	270
a	1,315	1,137	1,082	0,8166	0,5529	0,3583	0,2553
b * 100	-4,92	-4,46	-3,56	+5,10	+8,90	+8,25	+4,47
$\sigma_a * 1000$	2,63	2,39	1,91	2,73	4,76	4,41	2,39

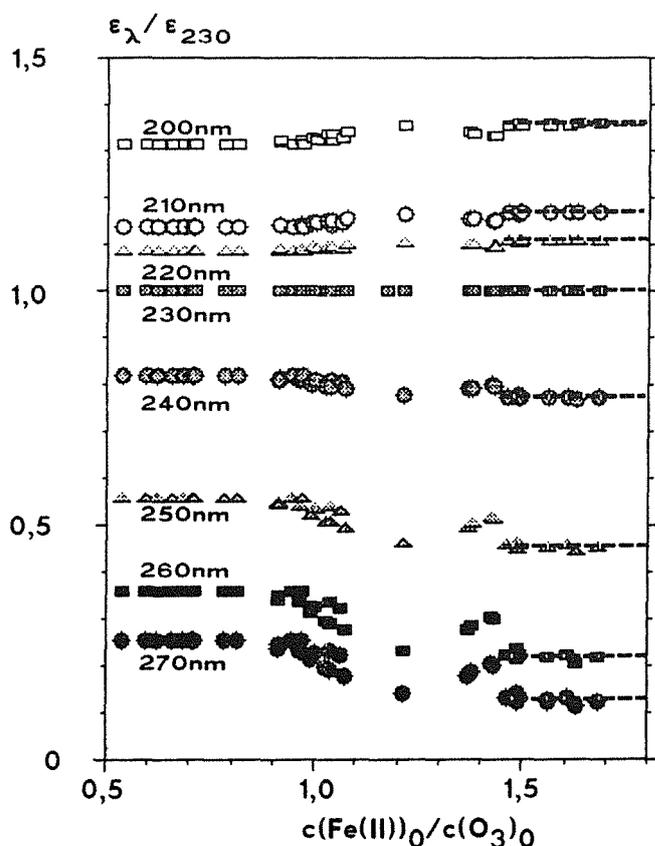


Abb. 5.16:

$\epsilon_\lambda / \epsilon_{230}$  für X, korrigiert bezüglich der Ozonkomponente

----- Auswertungsbereich

Zur Ermittlung eines etwaigen Ozonanteils im bisherigen Spektrum von X wurde analog verfahren durch Ausweitung der Berechnungen auf die mit Eisen(II)-Überschuß durchgeführten Versuche. Abb.5.16 zeigt die so ermittelten Verhältnismerte  $\epsilon_\lambda/\epsilon_{230}$ , die bei Anwesenheit von Ozon (Versuche mit Ozonüberschuß) den obigen Ausgangswerten (Tab. 5.4) entsprechen, um anschließend nach einer Übergangsphase wieder konstante Werte anzunehmen, wie es bei Abwesenheit von Ozon zu erwarten ist. Bei höherem Eisenüberschuß und damit im Vergleich zu Fe(III) sinkendem Anteil von X sind die Berechnungen stärker abhängig von Fehlern in der gemessenen Extinktion und den zugrunde gelegten Extinktionskoeffizienten, sodaß die Ermittlung der korrigierten Extinktionskoeffizienten auf den in Abb. 5.16 markierten Bereich  $1,45 < c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 < 1,70$  beschränkt wurde. Die Resultate der Mittelung, zusammengefaßt in Tab. 5.5, beinhalten im Bereich des Ozonmaximums eine Korrektur um einen Faktor von ca. 2.

Tabelle 5.5: Mittelung der normierten Extinktionskoeffizienten von X, $\epsilon_\lambda/\epsilon_{230}$ , zur Korrektur des Ozonanteils n = 9							
	Wellenlänge $\lambda$ / nm						
	200	210	220	240	250	260	270
$\epsilon_\lambda/\epsilon_{230}$	1,356	1,167	1,103	0,772	0,451	0,221	0,127
$\sigma \cdot 1000$	2,38	1,73	1,22	2,55	5,86	7,92	7,39
$\sigma_{\text{rel}} (\%)$	0,18	0,15	0,11	0,33	1,3	3,59	5,84

Die so ermittelten Verhältnismerte  $\epsilon_\lambda/\epsilon_{230}$  sollten bei Gültigkeit der Voraussetzungen den "wahren" Extinktionskoeffizienten von X entsprechen bis auf einen konstanten Faktor, dessen Berechnung die Einführung einer weiteren Annahme erfordert: Es ist wahrscheinlich, daß ab einem gewissen Ozonüberschuß das gesamte eingesetzte zweiwertige Eisen oxidiert und damit, der ersten Voraussetzung folgend, in der Form X vorliegt. Stellt man die Bilanz auf, daß bereits zum ersten Meßzeitpunkt die Gesamteisenkonzentration der Summe von  $c(X)$  und  $c(\text{Fe(III)})$  entspricht, sollten sich damit aus den ermittelten Extinktionsbeiträgen von X,  $E(X)$ , konstante Werte  $\epsilon(X)$  ergeben:

$$\epsilon(X) = E(X) / (c(\text{Fe(II)})_0 - c(\text{Fe(III)})) \quad 5.20$$

Insbesondere sollten die Extinktionswerte auch unabhängig von der Wahl des Bezugszeitpunktes sein, vorausgesetzt, die Konzentration von X ist hoch genug, um gut erfaßt zu werden. Deswegen wurde nicht nur entsprechend dem bisherigen Vorgehen die Extinktion zum ersten, sondern auch zum letzten Meßzeitpunkt  $t_n$  und nach der halben Meßzeit  $t_{n/2}$  ausgewertet. Es zeigte sich, daß die Werte zum ersten und letzten Meßzeitpunkt im Intervall  $0 < c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 < 1$  zwar ähnliche Mittelwerte aufweisen, für 230nm beispielsweise  $\epsilon_{t_1} = 3820 \pm 160 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $\epsilon_{t_n} = 3850 \pm 990$ , daß aber im zweiten

Fälle wesentlich größere Abweichungen vom Mittelwert vermerkt werden. Ein Vergleich mit den Werten zur halben Meßzeit  $t_{n/2}$  ergab, daß diese Abweichungen einem systematischen Trend in den jeweiligen Zeitreihen folgen. Dies läßt sich in erster Linie auf eine Differenz zwischen der zugrunde gelegten ( $c(\text{Fe(II)})_0$ ) und der fehlerfreien wahren ( $c(\text{Fe(II)})_0^*$ ) Gesamteisenkonzentration zurückführen:

Sei  $d = c(\text{Fe(II)})_0^* - c(\text{Fe(II)})_0$  und bezeichne  $\epsilon^+(X)$  die Extinktionskoeffizienten, wie sie durch Ersetzen von  $c(\text{Fe(II)})_0$  durch  $c(\text{Fe(II)})_0^*$  in Glg. 5.20 erhalten werden, dann läßt sich eine lineare Beziehung ableiten, bei der die Unbekannten  $d$  und  $\epsilon^+(X)$  aus den Geradenparametern folgen.

$$\begin{aligned} \epsilon(X)^{-1} &= (c(\text{Fe(II)})_0^* - d - c(\text{Fe(III)}) + E(X))^{-1} \\ &= \epsilon^+(X)^{-1} - d + E(X)^{-1} \end{aligned} \quad 5.21$$

Diese Beziehung wurde einer Auswertung der Zeitreihen mittels linearer Regression zugrunde gelegt, wobei der Auswertungsbereich auf einen formalen Umsatz von 70%, bezogen auf die Konzentration von X, beschränkt wurde, um den Einfluß der Meßungenauigkeit auf  $E(X)$  und  $\epsilon(X)$  gering zu halten. Die derart aus den Achsenabschnitten berechneten Extinktionskoeffizienten sind in Abb. 5.17 wiedergegeben. Sie sind konstant bei Ozonüberschuß und nehmen bei Eisenüberschuß ab, wie es zu erwarten ist, wenn nur noch ein Teil des Eisens oxidiert vorliegt.

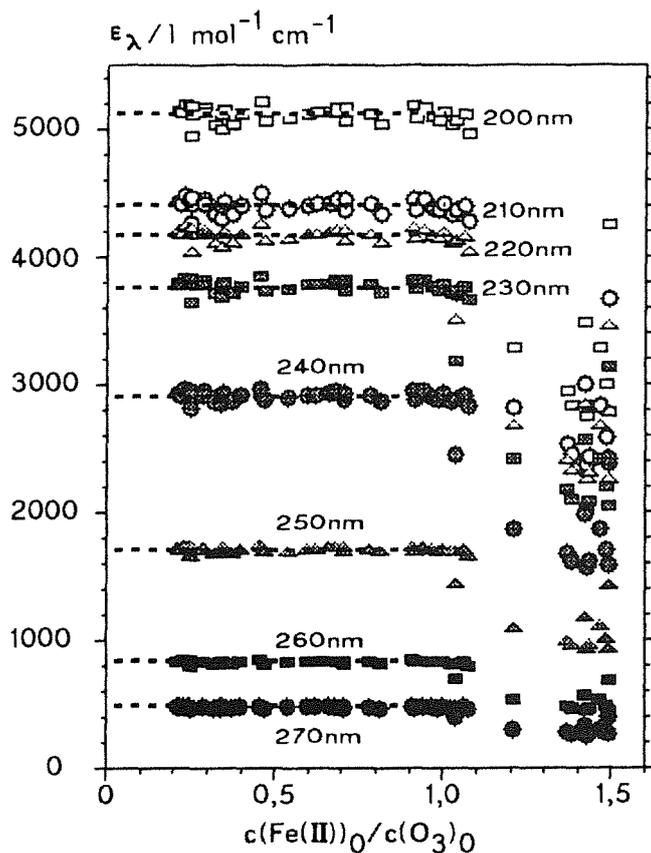


Abb. 5.17:

Extinktionskoeffizienten von X, ermittelt durch lineare Regression

----- Auswertungsbereich für abschließende Mittelung

Die Mittelwerte, berechnet über den Bereich  $0 < c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 < 1$ , sind in Tab. 5.6 zusammengestellt. Da die Berechnung für die einzelnen Wellenlängen aufgrund der eingesetzten Spektren nicht unabhängig voneinander ist, weisen alle Mittelungen die gleiche relative Standardabweichung auf: 1,15%.

Tabelle 5.6: Durch Mittelung erhaltene Extinktionskoeffizienten von X; n=35.								
	Wellenlänge $\lambda$ / nm							
	200	210	220	230	240	250	260	270
$\epsilon_\lambda / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	5117	4404	4162	3774	2914	1702	833	478

### 5.3.3.2 Ermittlung des UV-Spektrums von X

#### 5.3.3.2.1 Durchführung

Die ermittelten Extinktionskoeffizienten liefern die Basis für die Bestimmung des Spektrums von X über den gesamten meßtechnisch zugänglichen Spektralbereich. Hierfür wurden stopped-flow-Experimente bei 10°C in 0,1 M HClO<sub>4</sub> in der beschriebenen Weise ausgeführt, jedoch statt Zeitreihen bei wenigen Wellenlängen eine Folge von drei Spektren (Scanzeit 2 s) im ersten Zeitabschnitt der Reaktion ( $t < 10\text{s}$ ) aufgenommen. Es wurden 10 Versuche durchgeführt mit drei verschiedenen Fe(II)-Konzentrationen (52  $\mu\text{mol/l}$ , 102  $\mu\text{mol/l}$  und 123  $\mu\text{mol/l}$ ) und etwa gleichbleibender Ozonkonzentration (120–135  $\mu\text{mol/l}$ ), sodaß sowohl Messungen mit Ozon- als auch mit Eisen(II)-Überschuß enthalten waren.

#### 5.3.3.2.2 Auswertung und Ergebnisse

Nach Subtraktion des Untergrundes in der beschriebenen Weise wurde aus den Extinktionswerten bei 220nm, 230nm,...,270nm die Konzentration von X, Fe(II) und Ozon berechnet. Das Bestimmtheitsmaß lag in allen Fällen über dem Wert 0,9998. Der so ermittelte spektrale Anteil von X wurde durch die berechnete Konzentration dividiert und so die molaren Extinktionskoeffizienten für den gesamten Spektralbereich 200nm bis 350nm erhalten. Das Ergebnis der Mittelung aus den 39 ausgewerteten Spektren ist für einige ausgewählte, über den untersuchten Spektralbereich verteilte Wellenlängen in Tabelle 5.7 aufgeführt:

Tabelle 5.7: Durch Mittelung erhaltene Extinktionskoeffizienten von X; n=39.									
	Wellenlänge $\lambda$ / nm								
	200	220	230	240	260	270	300	320	330
$\epsilon_{\lambda} / \text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	5284	4175	3747	2928	816	489	476	414	361
$\sigma_r = \sigma / \epsilon_{\lambda}$ (%)	0,82	0,13	0,19	0,39	0,82	1,15	3,04	7,36	11,2

Bemerkenswert sind die niedrigen Standardabweichungen (<1%) auch bei Wellenlängen unter 220nm; bei höheren Wellenlängen ist angesichts der niedrigeren Extinktionskoeffizienten und der über den ersten Teilbereich starken Überlagerung durch Fe(III) und Ozon die Erhöhung der relativen Standardabweichung nicht überraschend. Desweiteren ist festzustellen, daß das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei 260nm und 270nm mit dem Wert 1,67 tatsächlich demjenigen von  $\text{Fe}^{3+}$ , 1,58, ähnlich ist, wobei letzteres eine um den Faktor 3,7 höhere molare Extinktion aufweist.

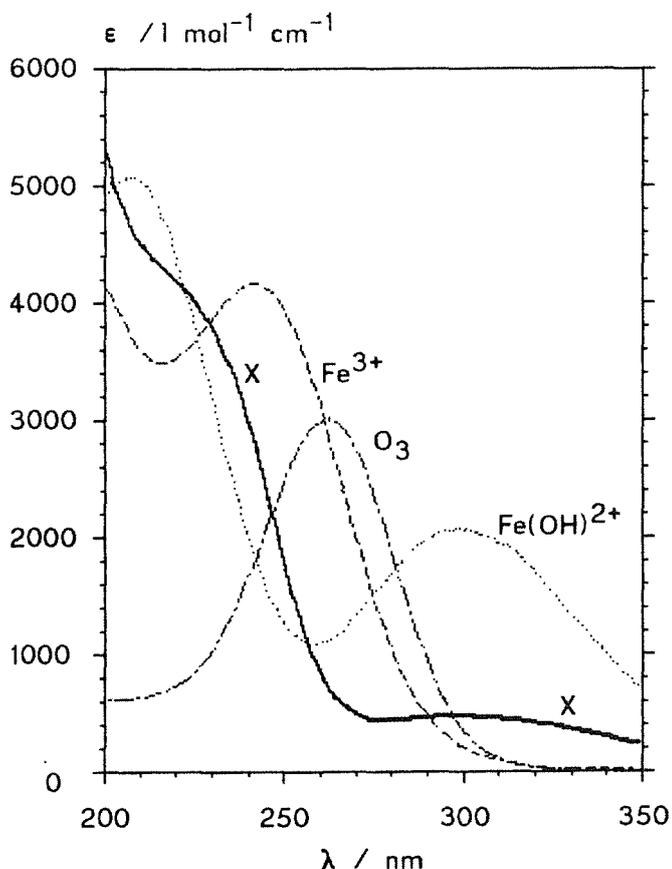


Abb. 5.18:  
Spektren von  
X,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$   
und Ozon

- X
- - -  $\text{Fe}^{3+}$
- .....  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$
- · - ·  $\text{O}_3$

Abb.5.18 vergleicht das erhaltene Spektrum von X mit dem Spektrum von Ozon und denen der Eisen(III)-Spezies. Obwohl von der Form her charakteristisch verschieden, tritt im letzteren Falle eine starke Überlagerung im Bereich maximaler Absorption auf.

Im längerwelligen UV-Bereich weist X eine deutlich höhere Extinktion als Ozon oder  $\text{Fe}^{3+}$  auf. Angesichts der höheren Standardabweichungen im längerwelligen Bereich erscheint jedoch nicht gesichert, ob es sich dabei um die Fortsetzung einer Flanke handelt oder, wie berechnet, eine zusätzliche Bande mit einem Maximum bei  $\lambda \approx 300\text{nm}$ .

Die ergänzenden Aufnahmen von Spektren über den gesamten VIS-Bereich bis 820nm ergaben keinen Hinweis auf eine Absorption vergleichbarer Größenordnung von X im sichtbaren Bereich.

### 5.3.3.2.3 Fehlerabschätzung

Die Voraussetzungen für die Ableitung des Ozonspektrums, daß Eisen bei Ozonüberschuß vollständig oxidiert wird und ab einem gewissen Eisen(II)-Überschuß kein Ozon gemessen wird, wurden durch sämtliche Versuchsreihen auch bei anderen Säurekonzentrationen bestätigt. Die Vorgabe, daß bei hohem Ozonüberschuß kein  $\text{Fe(III)}$  vorliegt, entzieht sich dagegen der Überprüfung. Es soll deswegen an dieser Stelle angegeben werden, wie das Spektrum  $X_f$  von X bei maximal möglicher  $\text{Fe(III)}$ -Konzentration aussähe. Diese wurde berechnet, indem das maximale Verhältnis von  $\text{Fe(III)}$ - zu X-Absorption bestimmt wurde (4,20 bei 266nm) und bei dieser Wellenlänge für X der Extinktionskoeffizient  $\epsilon=0$  veranschlagt wurde. Die Extinktionskoeffizienten des Spektrums  $X_f$  werden aus dem vorhergehenden Spektrum  $X_b$  durch Subtraktion des entsprechenden Extinktionsanteils von  $\text{Fe(III)}$  und anschließender Berücksichtigung der veränderten Bezugskonzentration erhalten:

$$\epsilon(X_f) = ( \epsilon(X_b) - \epsilon(\text{Fe(III)})/4,20 ) / ( 1 - 1/4,20 ) \quad 5.22$$

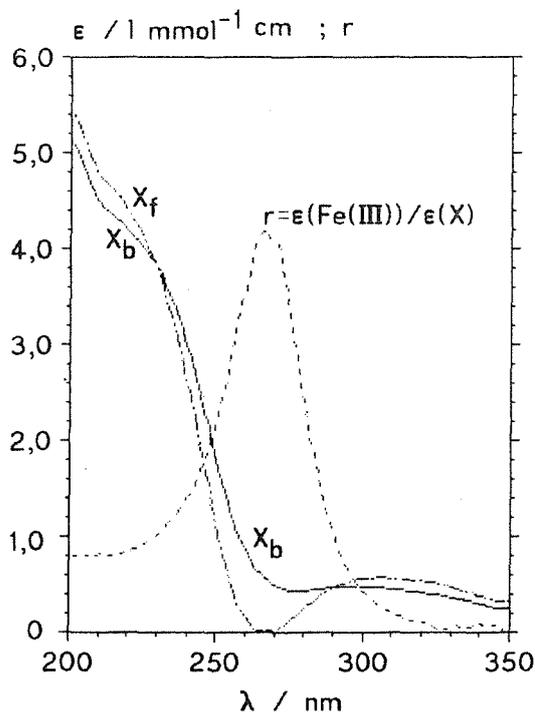


Abb. 5.19:  
Fehlerabschätzung für das  
Spektrum von X

$X_b$ : Ermitteltes  
Spektrum von X  
 $X_f$ : Spektrum bei Annahme  
der maximalen  $\text{Fe(III)}$ -  
Konzentration

Das Resultat ist Abb. 5.19 zu entnehmen. Der Verlauf des Quotienten der Extinktionskoeffizienten von Fe(III) und X bezeichnet eine besondere Schwierigkeit, die sich in der vorliegenden Arbeit stellt: Die relativen Unterschiede zwischen X und Fe(III) sind im Bereich ihrer höchsten Absorption eher gering und fallen dort am größten aus, wo die dritte Komponente, Ozon, ihre maximale Extinktion aufweist.

Der Vergleich zwischen dem ermittelten Spektrum  $X_b$  und seiner größtmöglichen Abweichung  $X_f$  zeigt eher geringe Veränderungen bis auf den Bereich 250-280nm und die deutliche Absetzung der beiden Banden, die durch das Subtraktionsverfahren bewirkt wird. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß ein Spektrum in der mit  $X_f$  gezeigten Form zwischen zwei benachbarten Banden auf den Wert Null abfällt. Mit größerer Wahrscheinlichkeit liegt das wahre Spektrum  $X_w$  zwischen den mit  $X_b$  und  $X_f$  bezeichneten Extremen und genügt analog Glg.5.22 der Beziehung

$$\epsilon(X_w) = (\epsilon(X_b) - f * \epsilon(\text{Fe(III)})) / (1 - f) \quad 5.23$$

mit  $0 \leq f \leq 0,24 = 1/4,2$ .

In die Berechnung von  $X_f$  fließt ausgehend von  $X_b$  nur die Extinktion von Fe(III) ein. Solange sich diese nicht ändert, d.h. bei allen Versuchen in 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei 10°C, sollte die Unsicherheit bezüglich des Spektrums von X keine Auswirkung haben auf die Berechnung der Ozonkonzentration. Da die Ableitung von  $X_f$  sich auf eine konstante Gesamteisenkonzentration bezog, sollte auch die Berechnung der Gesamtkonzentration an oxidiertem Eisen  $c(X) + c(\text{Fe(III)})$  nicht betroffen werden. Schließlich sollte sich der ermittelte Wert für die Konzentration von X, wie schon bei den bisherigen kinetischen Auswertungen dargelegt, von dem wahren nur um einen konstanten Faktor unterscheiden, sodaß auch Auswertungen für Reaktionen erster Ordnung bzgl. X nicht tangiert werden. Der maximale theoretische Fehler für die ermittelte Fe(III)-Konzentration liegt dagegen bei  $\approx -20\%$  der ermittelten Konzentration von X (entsprechend  $-c(X)/4,2$ ), was besonders bei hohem Überschuß von X ins Gewicht fallen kann.

#### 5.4 Auswertung auf der Basis des ermittelten Spektrums von X

Die Ermittlung der Konzentrationen von  $O_3$ , X und Fe(III) wurde wie in 5.2.2.1 beschrieben ausgeführt. Die Konzentration von Fe(II) wurde aus der Differenz zwischen eingesetzter Eisenkonzentration  $c(Fe(II))_0$  und der ermittelten Summe der oxidierten Eisenkomponenten X und Fe(III) erhalten. Die gute Korrelation der Berechnungen ( $R^2 \geq 0,9998$ ) spricht dafür, daß in jedem Falle die spektroskopischen Hauptkomponenten vollständig erfaßt wurden.

##### 5.4.1 Konzentrationswerte zum ersten und letzten Meßzeitpunkt

Die Betrachtung der ermittelten Konzentrationswerte beantwortet die Fragen nach dem Ozonverbrauch, dem Anteil oxidierten Eisens an der Gesamteisenkonzentration und der Verteilung der Eisenspezies.

Wie in Abb. 5.2 dargestellt, nimmt die zum ersten Zeitpunkt  $t_1$  gemessene Ozonkonzentration im Verhältnis zur Ausgangskonzentration  $c(O_3)_0$  bei Ozonüberschuß linear ab mit steigendem Eisen(II)-Anteil  $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0$ , bis bei geringem Eisen(II)-Überschuß kein Ozon mehr festgestellt wird. Das Verhalten entspricht damit zunächst in guter Näherung einer stöchiometrischen Umsetzung von Fe(II) und Ozon im Verhältnis 1:1, wie sie durch die Gerade A markiert wird.

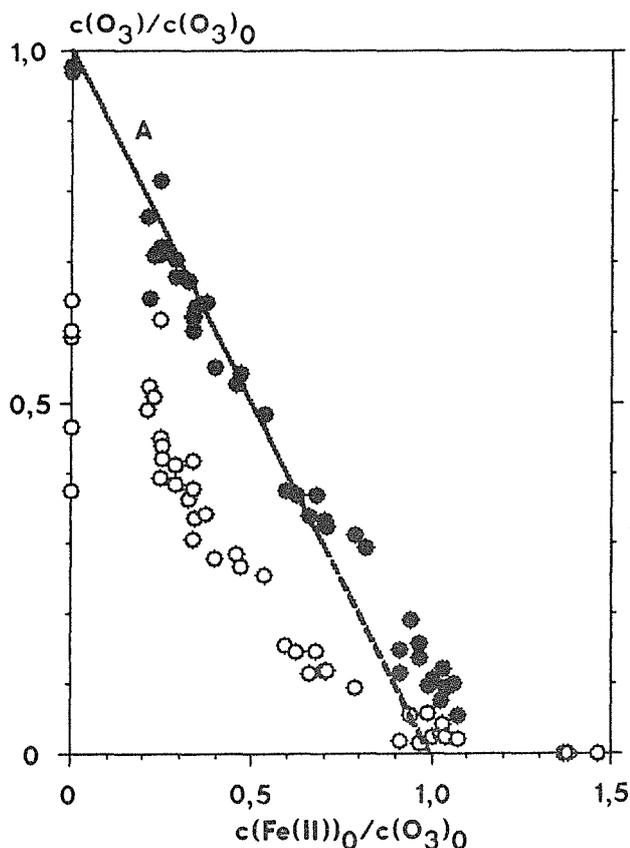


Abb. 5.20:

Verhältnis der Konzentration von Ozon zu den Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_n$  zur Ausgangskonzentration in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis der Edukte

● ● ●  $c(O_3)_{t_1} / c(O_3)_0$

○ ○ ○  $c(O_3)_{t_n} / c(O_3)_0$

A:  $c(O_3)_0 - c(O_3) = c(Fe(II))_0$

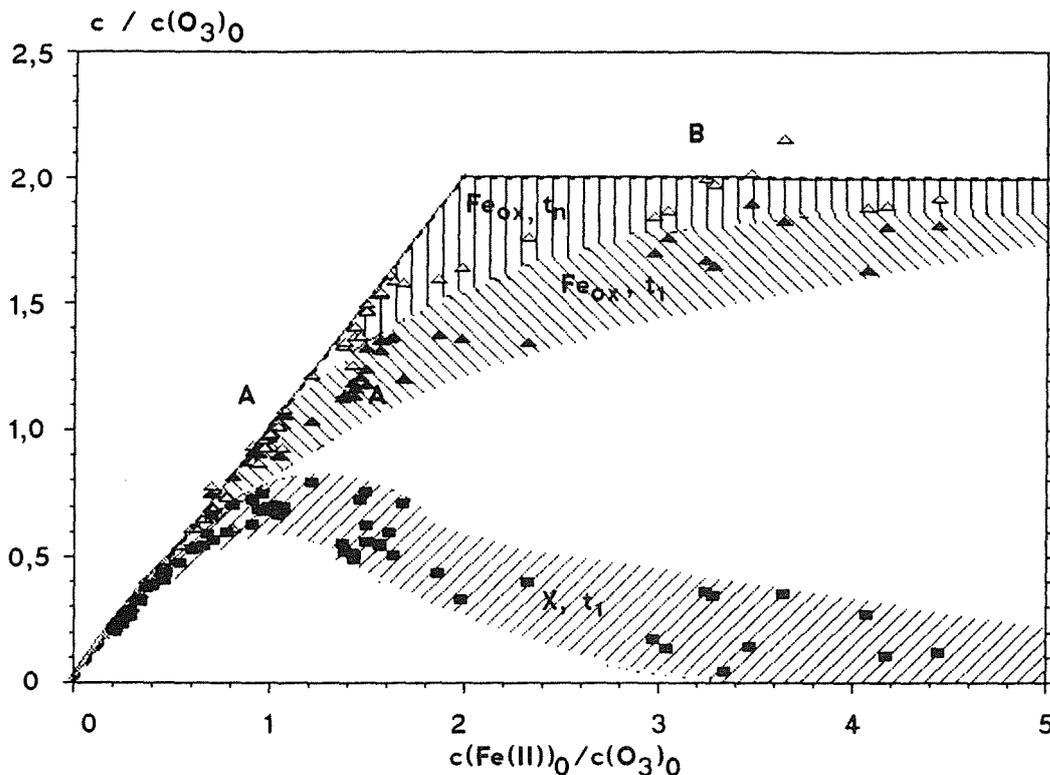


Abb. 5.21: Veränderung der auf Ozon bezogenen Eisenkonzentrationen in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis  $c(Fe(II))_0 / c(O_3)_0$

$\blacksquare / \square$   $c(X)_{t_1} / c(O_3)_0$    
  $\blacktriangle / \triangle$   $[c(X) + c(Fe(III))]_{t_1} / c(O_3)_0$    
  $\blacksquare / \square$   $[c(X) + c(Fe(III))]_{t_n} / c(O_3)_0$

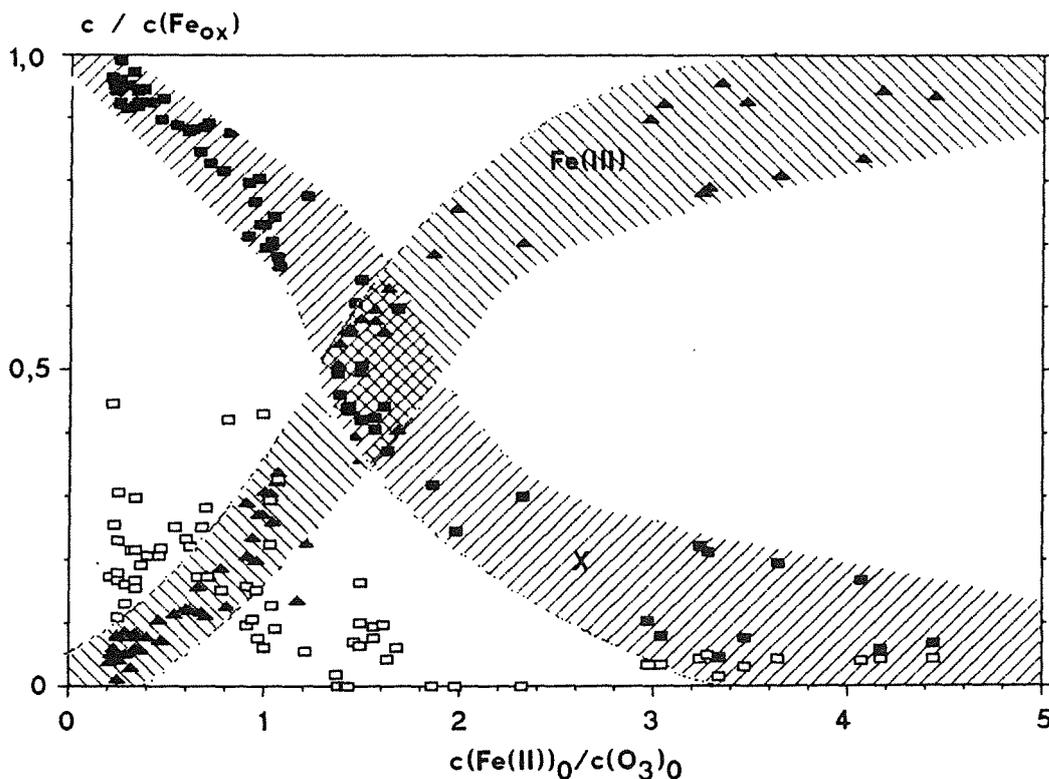


Abb. 5.22: Veränderung der auf die Gesamtkonzentration an oxidiertem Eisen  $c(FeO_x)$  bezogenen Eisenkonzentrationen in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis

$\blacksquare / \square$   $[c(X) / c(FeO_x)]_{t_1}$    
  $\square / \square$   $[c(X) / c(FeO_x)]_{t_n}$    
  $\blacktriangle / \triangle$   $[c(Fe(III)) / c(FeO_x)]_{t_1}$

Entsprechend ergibt die Bilanzierung der Eisenkonzentrationen bei Ozonüberschuß eine vollständige Umsetzung des zweiwertigen Eisens bereits zum ersten Meßzeitpunkt, 0,1 s, wie die Übereinstimmung der Geraden A mit der Gesamtkonzentration an oxidiertem Eisen  $c(\text{Fe}_{\text{O}_X}) = c(X) + c(\text{Fe(III)})$  in Abb. 5.21 belegt. Mit einsetzendem Eisen(II)-Überschuß wird das zweiwertige Eisen zwar nur noch zum Teil oxidiert, das Konzentrationsverhältnis  $\mu$  von umgesetzten Fe(II) zum ein- und umgesetzten Ozon steigt jedoch mit wachsendem Verhältnis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  über  $\mu=1,2-1,3$  bei  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 = 1,5$  zu  $\mu=1,7$  bei  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 = 3$ . Gleichzeitig verändert sich der Anteil von Fe(III) am oxidierten Eisen: Während bei Ozonüberschuß nur ein allmählicher, in etwa linearer Anstieg mit dem Verhältnis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  zu verzeichnen ist bis zum Anteil von 20% am äquimolaren Punkt, nimmt er danach beschleunigt zu, um bei doppelter Eisen(II)konzentration ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 = 2$ ) bereits 70-80% zu betragen (Abb. 5.22). Die Konzentration von X durchläuft, bezogen auf die eingesetzte Ozonkonzentration, bei geringem Eisen(II)-Überschuß ein Maximum mit  $c(X)/c(\text{O}_3)_0 \approx 0,8$ , weist aber auch bei dreifachem Ozonüberschuß noch Werte bis zu  $c(X)/c(\text{O}_3)_0 = 0,4$  auf (Abb. 5.21). Es ist bemerkenswert, daß das Verhältnis von erzeugtem X zu verbrauchtem Ozon nie den Wert 1:1 übersteigt; dies stützt die Hypothese, daß X tatsächlich das Produkt einer bimolekularen Primärreaktion zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und Ozon ist.

Der Vergleich mit den am letzten Zeitpunkt  $t_n$  ermittelten Konzentrationswerten, wie in Abb. 5.21 und 5.22 enthalten, zeigt, daß ab einem  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ -Verhältnis von 1,8 die Umsetzung bzgl. X praktisch abgeschlossen ist, während umgekehrt bei Ozonüberschuß erhebliche Restkonzentrationen ermittelt werden, die bei einem Zerfall erster Ordnung einer Reaktionsdauer von 2-3 Halbwertszeiten entsprechen. Gleichzeitig ist bis zu einem Verhältnis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \approx 1,5$  die Oxidation von Fe(II) offensichtlich abgeschlossen, zu entnehmen aus der Übereinstimmung der Strecke A in Abb. 5.21 mit den Werten  $(c(X) + c(\text{Fe(III)}))/c(\text{O}_3)_0$ . Das stöchiometrische Verhältnis  $c(\text{Fe}_{\text{O}_X})/c(\text{O}_3)_0 = 2$ , markiert durch die Strecke B, wird dagegen erst bei  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \approx 3,2$  erreicht und auch bei acht- und neunfachem Fe(II)-Überschuß festgestellt.

#### 5.4.2 Berechnungen zur Bildungsreaktion von X

Die zum ersten Zeitpunkt  $t_1$  ermittelten Konzentrationswerte zeigten mit wachsendem Verhältnis der Fe(II)- und Ozonausgangskonzentration  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$  eine Abnahme von X in Relation zu Fe(III) und bei Fe(II)-Überschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 > 1$ ) ein zunächst weiterhin ansteigendes Verhältnis von oxidiertem Eisen bzw. umgesetztem Fe(II) zu eingesetztem Ozon:  $\Delta c(\text{Fe(II)})/\Delta c(\text{O}_3) > 1$ .

Die Abhängigkeit der gemessenen Anfangskonzentrationen von den Eduktkonzentrationen erlaubt weitere Schlußfolgerungen für die vorgelagerte Reaktionen, die konkurrierend zur Bildung von X und Fe(III) führen. Dafür werden Reaktionssysteme betrachtet, die neben der Bildungsreaktion von X genau eine weitere Parallel- oder Folgereaktion zur Bildung von Fe(III) enthalten. Daß X selbst bei Ozonüberschuß gemäß

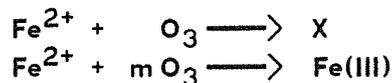


mit der Stöchiometrie 1:1 aus Fe(II) und Ozon gebildet wird, ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Ozonbilanz und dem verschwindenden Fe(III)-Anteil bei steigendem Ozonüberschuß.

Im folgenden wird der Bildungsreaktion von X die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_a$  und der Bildungsreaktion von Fe(III) die Konstante  $k_b$  zugeordnet. Die zugrunde gelegten Zeitgesetze entsprechen den stöchiometrischen Beziehungen.

Modell I:

Seien zunächst die Parallelreaktionen mit unterschiedlicher Ozonstöchiometrie betrachtet:

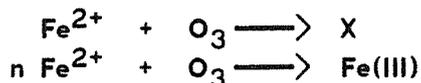


Hierfür kommen nur Werte  $m < 1$  in Frage: Für  $m > 1$  müßte der Fe(III)-Anteil mit der Ozonkonzentration ansteigen, bei  $m = 1$  sollte das Verhältnis  $c(\text{Fe(III)})/c(\text{X})$  konstant und unabhängig von den Eduktkonzentrationen sein. Der Wert von  $m$  kann aus den gemessenen Anfangskonzentrationen berechnet werden als Verhältnis des Ozonverbrauchs, der Fe(III) zuzuordnen ist, und der Fe(III)-Konzentration:

$$m = (c(\text{O}_3)_0 - c(\text{O}_3) - c(\text{X})) / c(\text{Fe(III)}) \quad 5.24$$

Die derart berechneten Werte nehmen mit steigendem  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0$ -Verhältnis ab, liegen für  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 < 0,7$  überwiegend im Bereich  $1 < m < 10$  und nehmen bei Eisen(II)-Überschuß Werte zwischen 0,4 und 0,8 an. Das diskutierte Reaktionssystem scheidet damit als Erklärung für den experimentellen Befund aus.

Modell II:



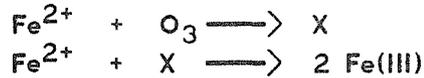
Im Anschließung zum vorhergehenden System müßte in diesem Falle  $n$  Werte  $> 1$  annehmen.  $n$  ergibt sich bei gleichartiger Herleitung als Kehrwert des dort berechneten Wertes  $m$ , steigt also mit wachsendem  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0$ -Verhältnis von  $n < 0,2$  bis zu  $1,25 < n < 2,5$ . Auch dieses Reaktionssystem ist damit auszuschließen.

Modell III:



Dieses Modell geht von der Vorstellung aus, daß neben X ein nicht absorbierendes Oxidationsmittel gebildet wird. Damit verbindet sich jedoch, daß die gemessene Anfangskonzentration von X dem umgesetzten Ozon zu entsprechen hat und die Bildung von Fe(III) dem über die Stöchiometrie 1:1 hinaus umgesetztem Fe(II) gleichzusetzen ist – eine Bedingung die nicht erfüllt wird.

Modell IV:



Die Annahme, daß die Eisenspezie X selbst als Oxidationsmittel fungiert, steht in Übereinklang mit der Abnahme von X bei Fe(II)-Überschuß. Da X und Fe(III) erst durch die Reaktion gebildet werden, gilt als Bilanz die Beziehung:

$$-\Delta c(\text{O}_3) = c(\text{O}_3)_0 - c(\text{O}_3) = \Delta c(\text{X}) + 0,5 * \Delta c(\text{Fe(III)}) = c(\text{X}) + 0,5 * c(\text{Fe(III)})$$

Nach Division durch  $c(\text{O}_3)_0$  wird daraus erhalten:

$$y = [c(\text{X}) + 0,5 * c(\text{Fe(III)})] / c(\text{O}_3)_0 = 1 - c(\text{O}_3) / c(\text{O}_3)_0 = 1 - x \quad 5.25$$

Die entsprechende Auftragung der Daten ist in Abb.5.23 wiedergegeben. Sie zeigt, daß die Beziehung sehr gut erfüllt wird, solange noch Restkonzentrationen von Ozon festgestellt werden. Bei höherem Eisen(II)-Überschuß dagegen ( $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 > 1,5$ ) tritt eine deutliche Streuung der y-Werte auf und begrenzt damit den in Frage kommenden Anwendungsbereich.

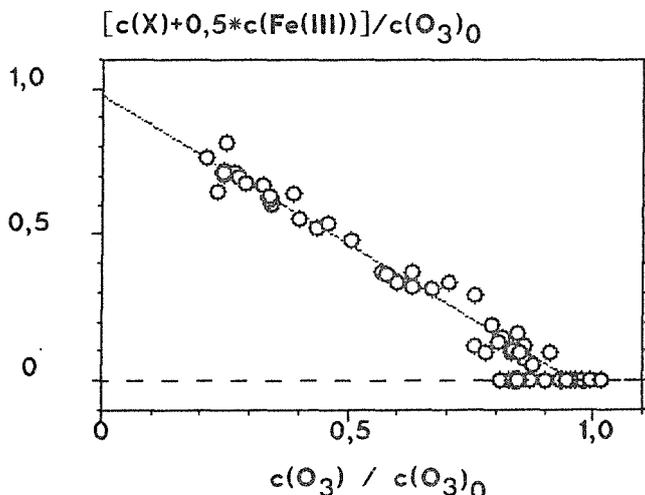


Abb.5.22:

Konzentrationsfunktion von oxidiertem Eisen zum Zeitpunkt  $t_1$  als Funktion der normierten Ozonkonzentration

$$\begin{array}{l} y = 0,98 - 1,02 * x \\ R^2 = 0,97 \end{array}$$

Die entsprechende Auftragung der Daten ist in Abb.5.23 wiedergegeben. Sie zeigt, daß die Beziehung sehr gut erfüllt wird, solange noch Restkonzentrationen von Ozon festgestellt werden. Bei höherem Eisen(II)-Überschuß dagegen ( $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 > 1,5$ ) tritt eine deutliche Streuung der y-Werte auf und begrenzt damit den in Frage kommenden Anwendungsbereich.

Das Konzentrationsverhältnis von X und Fe(III) ist abhängig vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten,  $k=k_a/k_b$ . Die Ableitung der impliziten Funktion  $c(\text{Fe(III)})/c(\text{O}_3)_0=f(c(\text{O}_3)_0,c(\text{Fe(III)}),c(X),k)$  aus den kinetischen Differentialgleichungen ist im mathematischen Anhang aufgezeigt. Die aus Gründen der Darstellung bevorzugte Lösung besitzt die Form:

$$y = 0,5 * c(\text{Fe(III)}) / c(\text{O}_3)_0$$

$$= 1 - [x^{-1/K} * (x+K)^{1+1/K}] / (1+K)^{1+1/K} \quad 5.26$$

mit  $x = 1 - c(X)/(c(\text{O}_3)_0 - 0,5 * c(\text{Fe(III)})_0)$ ,  $x(0)=1$ ,  $y(0)=0$  und  $K=1-k$ .

Der nichtlineare Anstieg der Funktion  $y=f(x)$  ergab für Ozonüberschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 1$ ) den Wert  $k=8,106$  ( $R^2=0,88$ ). Zieht man die logarithmisierte Form der Gleichung heran, um die Punkte bei niedrigen y-Werten, d.h. höherem Ozonüberschuß, stärker zu wichten, wird mit  $k=8,00$  ein sehr ähnliches Resultat erhalten. Wie in Abb. 5.24 dargestellt, folgen die Punkte auch bei Eisen(II)-Überschuß zunächst der Näherungsfunktion, um danach mit wieder ansteigenden x-Werten einen anderen Verlauf zu nehmen, in Übereinstimmung mit der Vorhersage aus der Bilanzbetrachtung (Abb.5.23).

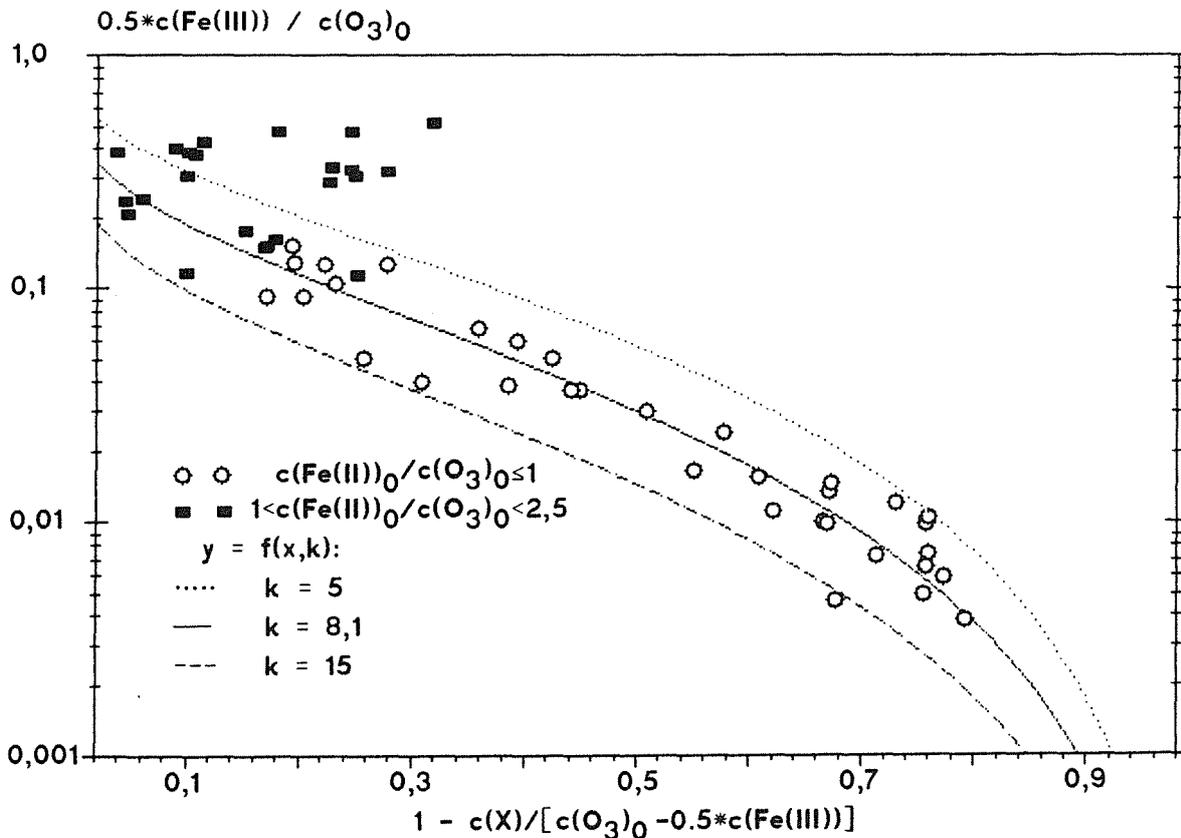


Abb. 5.24: Angleich der Konzentrationswerte zum Zeitpunkt  $t_1$  an die integrierte Konzentrationsbeziehung  $y=f(x,k)$  (Glg. 5.26)

Bei hinreichendem Fe(II)-Überschuß und praktischem Abschluß der Reaktionen sollte X zum Zeitpunkt  $t_1$  nicht mehr vorliegen und die Konzentration von Fe(III) das doppelte der anfänglichen Ozonkonzentration betragen. Dies wird erst bei mehrfachem Fe(II)-Überschuß festgestellt. Tatsächlich zeigt sich (Abschnitt 5.4.7), daß die Folgereaktion von X mit  $\text{Fe}^{2+}$  zu Beginn des Meßzeitraums beobachtet werden kann und die Geschwindigkeitskonstante  $k_b = 2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  besitzt. Für die Bildungsreaktion von X folgt damit als Geschwindigkeitskonstante  $k_a = k \cdot k_b = 2,1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Bei äquimolarem Verhältnis von Ozon und Fe(II) entspricht dies einer Halbwertszeit von 0,048 s für  $c(\text{O}_3)_0 = c(\text{Fe(II)})_0 = 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

#### 5.4.3 Formaler Umsatz der einzelnen Komponenten

Die Betrachtung des zeitlichen Verhaltens der einzelnen Komponenten zeigt i.a. eine über den gesamten Meßzeitraum monotone Veränderung der Konzentration. Nur Fe(III) durchläuft bei Ozonüberschuß oder geringem Eisen(II)-Überschuß gegen Ende der Messung häufig ein flaches Maximum, wobei der abschließende Konzentrationswert im Bereich von 95-99% des Maximalwertes liegt.

Um einen Eindruck von der Geschwindigkeit der relativen Konzentrationsänderung zu vermitteln, wurden die Zeitpunkte  $t_{95}$  berechnet, bei denen der formale, konzentrationsbezogene Umsatz der einzelnen Komponenten (Abschnitt 5.2.5.1) jeweils 95% beträgt. Abb. 5.25 ermöglicht den Vergleich von  $t_{95}$  für X und  $\text{Fe}^{2+}$  und gesamter Meßdauer  $t_n$ .

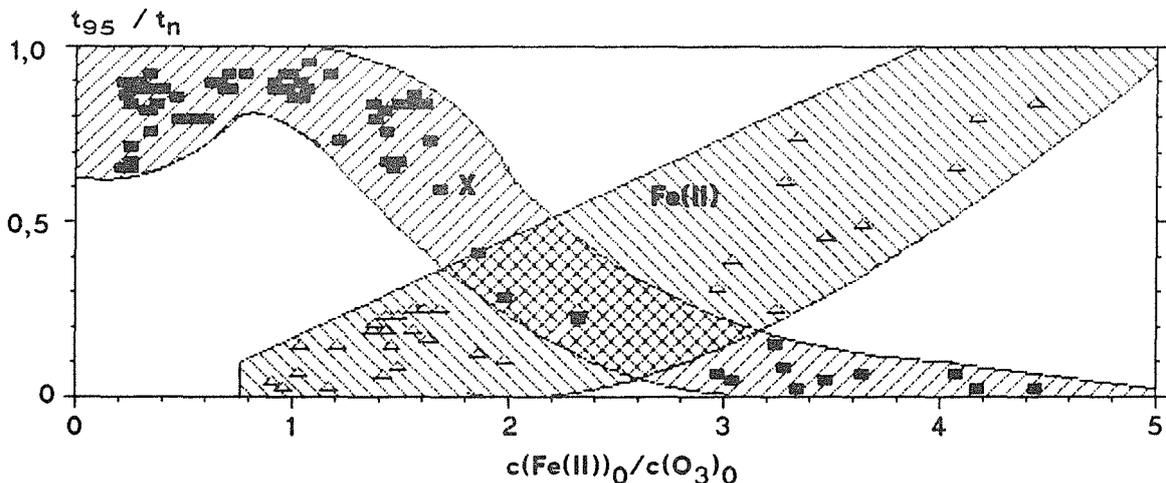


Abb. 5.25: Verhältnis von spezifischer Zeitspanne  $t_{95}$  zum Erreichen eines formalen Umsatzes von 95% und Meßdauer  $t_n$   
 ■ ■ ■  $t_{95}(\text{X}) / t_n$       △ △ △  $t_{95}(\text{Fe}^{2+}) / t_n$

Danach zerfällt X bei Ozonüberschuß langsam mit  $38\text{s} < t_{95} < 46\text{s}$  für  $t_n = 49\text{s}$ . Bei Eisen(II)-Überschuß beschleunigt sich der Zerfall, auch bei gleichbleibender Meßdauer werden wesentlich niedrigere Zeiten  $t_{95}$  ermittelt, bis bei  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 \geq 3$  schon nach 4s praktisch keine zeitliche Änderung mehr festgestellt wird. Da alle Meßreihen 50 Punkte umfassen, läßt sich zugleich aus dem Verhältnis von  $t_{95}$  und  $t_n$  die Anzahl von Punkten abschätzen, die kinetischen Auswertungen zugrunde gelegt werden können.

Für Fe(II) wird scheinbar das umgekehrte Verhalten festgestellt: Bis zu einem Eisen(II)-Überschuß  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \leq 3,2$  betragen die Zerfallszeiten  $t_{95}$  unter 10s, darüber erstreckt sich die monotone Änderung der Eisen(II)-Konzentration (und damit auch die der Fe(III)-Konzentration) über einen zunehmend größeren Anteil der Meßdauer. Die prozentuale Veränderung der Konzentration ist dabei allerdings so gering, daß sie kinetisch nicht interpretierbar ist. Bemerkenswert ist die Diskrepanz der  $t_{95}$ -Werte von X und  $\text{Fe}^{2+}$  bei geringerem Eisen(II)-Überschuß: Offensichtlich kann die Beobachtungsdauer in zwei Phasen unterteilt werden, deren erstere maßgeblich durch die Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  beeinflusst wird, während die anschließende durch den Zerfall von X bestimmt wird.

In Abb. 5.25 nicht enthalten sind die Werte von Fe(III), die mit den Werten für X und Fe(II) abgeschätzt werden können, und diejenigen von Ozon. Dieses weist einen langsamen Zerfall auf und erreicht, mit Ausnahme der bei Eisen(II)-Überschuß durchgeführten Versuche mit sehr geringer Ozonkonzentrationen, den formalen Umsatz von 95% erst nach mehr als 80% der Meßdauer, d.h. nach  $\geq 40$ s.

#### 5.4.4 Zeitliche Konzentrationsänderung der einzelnen Komponenten

Nachdem die Betrachtung des formalen Umsatzes in Abhängigkeit von den Eduktkonzentrationen Unterschiede bei den einzelnen Komponenten aufzeigte, soll die exemplarische Betrachtung der in Abb. 5.26a-d wiedergegebenen Zeitreihen ein genaueres Bild des kinetischen Verhaltens der einzelnen Komponenten vermitteln, die Auswertungsbedingungen präzisieren und anhand der logarithmischen Auftragung aufzeigen, inwieweit Zerfallsreaktionen erster Ordnung involviert sind. Zum Vergleich stehen das Verhalten bei ausgeprägtem und schwachem Ozonüberschuß, bei geringem und bei vielfachem Eisen(II)-Überschuß.

Im ersten Fall wird sowohl für Ozon als auch für X, wie die eingezeichneten Hilfslinien verdeutlichen, in der einfach-logarithmischen Auftragung ein linearer Zusammenhang mit der Reaktionszeit erhalten entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Im zweiten Falle ist das Ozon bereits zu Beginn der Messung vollständig zerstört; auch Fe(II) ist nach Bilanz nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Der Zerfall von X folgt über zwei Halbwertszeiten einer Reaktion erster Ordnung und beschleunigt sich anschließend.

Bei leichtem Eisen(II)-Überschuß ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 = 1,38$ ) ist der Zerfall von X bei gleicher Ausgangskonzentration von Fe(II) wie im vorigen Beispiel statt nach abgeschätzt ca. 60 s bereits nach 25 s weitgehend abgeschlossen. Auch hier wird über einen weiten Bereich ein Zeitgesetz erster Ordnung befolgt. Lediglich in der Anfangsphase ( $t \leq 3$ s) und am Ende ist eine Beschleunigung der Reaktion festzustellen. Zugleich tritt Fe(II) anfangs in merklichen Konzentrationen ( $\approx 10 \mu\text{mol/l}$ ) auf und zerfällt innerhalb von 10s.

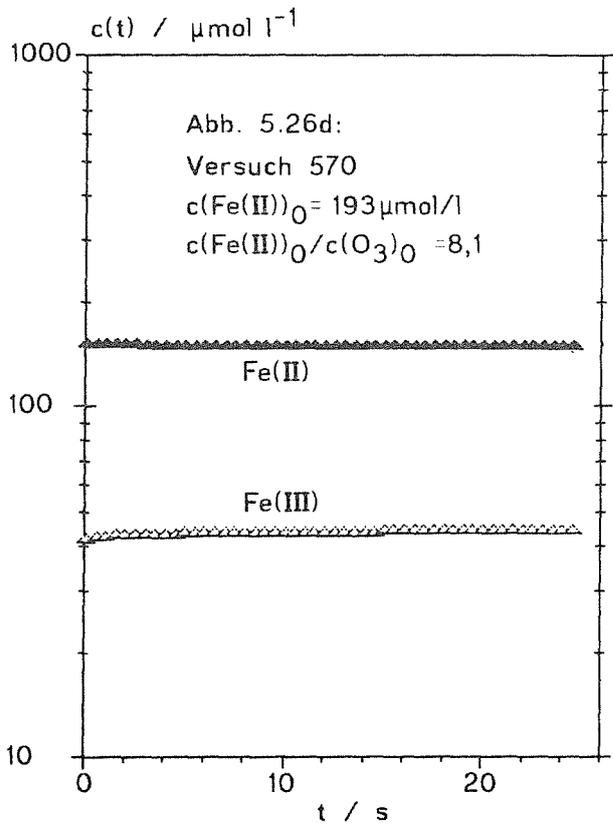
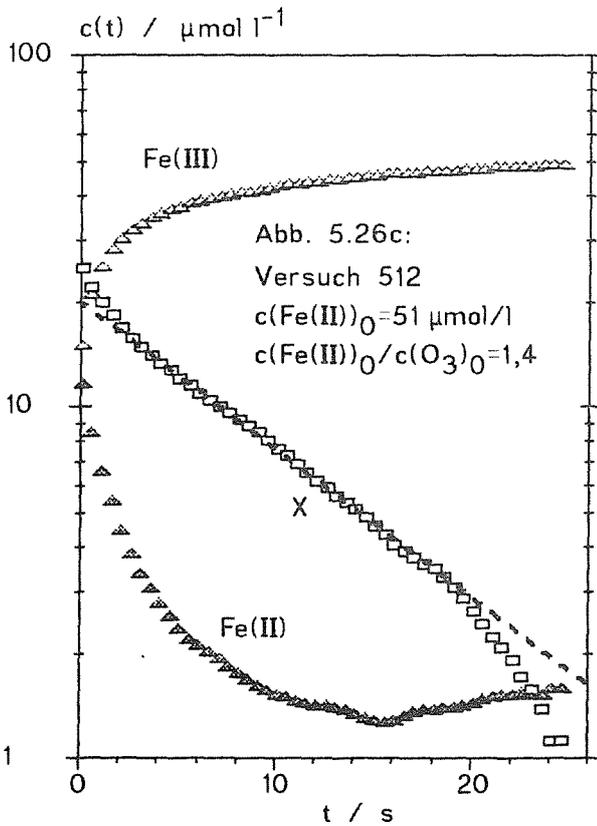
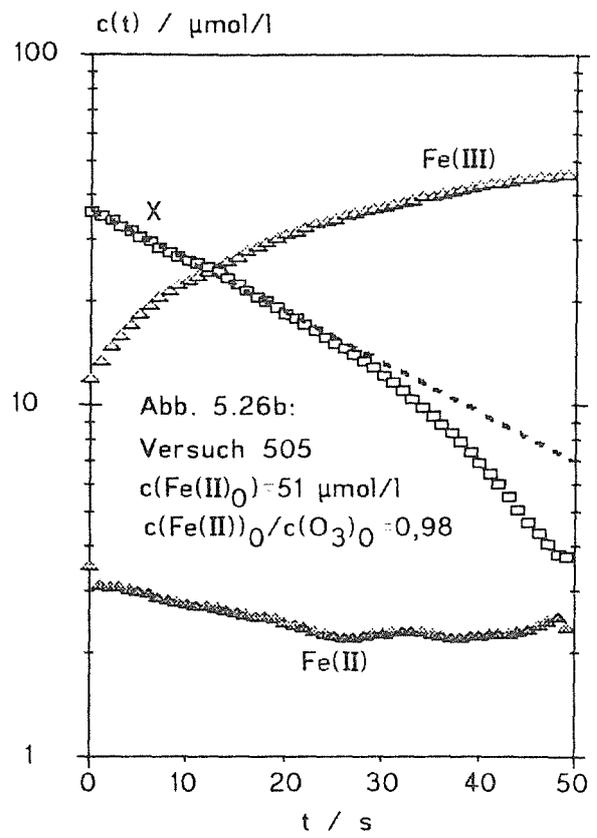
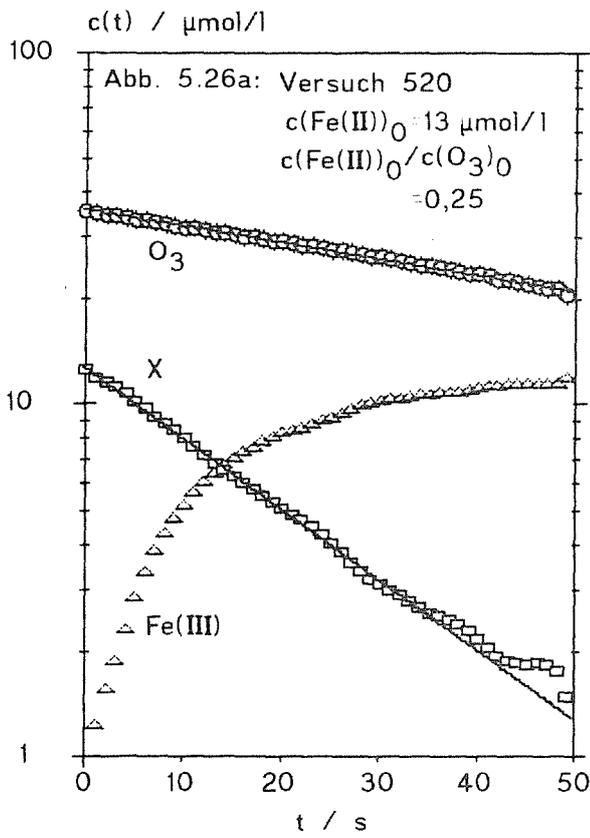


Abb. 5.26a-d: Konzentrationen von X, Fe(II), Fe(III) und O<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Zeit für Versuche mit verschiedenem Eisen(II)-Überschuß; nicht dargestellte Komponenten unterschreiten die Konzentration 2 μmol/l.

Bei achtfachem Fe(II)-Überschuß schließlich ist der Zerfall von X bereits bei Start der Messung praktisch abgeschlossen, es werden konstant niedrige Konzentrationen berechnet. Interessanterweise wird trotzdem eine leichte Zunahme von Fe(III) im Verlaufe der Messung registriert, auf die an späterer Stelle zurückgekommen werden soll (Kap. 6.4).

Für die Beurteilung der ermittelten Konzentrationen im niedrigen Bereich sollten die folgenden Überlegungen berücksichtigt werden:

Im Wellenlängenbereich, der für die Konzentrationsberechnungen herangezogen wurde, weisen die spektroskopischen Hauptkomponenten Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung  $1 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  auf. Zieht man die zahlreichen, teilweise zeitabhängigen Faktoren in Betracht, die zur UV-Absorption beitragen können (Kap. 4.6, 5.2.2.1), sind für zu niedrige Extinktionswerte und -unterschiede zunehmend fehlerhafte Resultate bei der Konzentrationsberechnung zu erwarten. In diesem Sinne hat unter den Versuchsbedingungen der Extinktionswert 0,01 bereits als sehr niedrig zu gelten; er entspricht Konzentrationen der reinen Komponenten zwischen  $2,5 \mu\text{mol/l}$  und  $10 \mu\text{mol/l}$ .

Die Umsetzung von absorbierenden Edukten zu einem absorbierendem Produkt bringt es mit sich, daß die Gesamtextinktion tatsächlich in allen Fällen wesentlich höher liegt. Fehlerhafte Berechnungen sind für diese Multikomponentensysteme vor allem zu erwarten für Komponenten mit niedrigem Absorptionsbeitrag, weil diese im angewandten Matrizenverfahren (welches den Konzentrationswert 0 nicht zuläßt) als Differenz großer Zahlen berechnet werden. Die Schlußfolgerung ist in jedem Falle, daß die berechneten Konzentrationswerte in der Größenordnung weniger  $\mu\text{mol/l}$  stark fehlerbehaftet sein können und nicht zu weitergehenden Auswertungen herangezogen werden sollten.

Für die angegebene Konzentration von Fe(II) ist darüberhinaus zu bedenken, daß sie das Resultat einer Bilanzierung darstellt, in die außer den UV-spektroskopisch ermittelten Konzentrationen von X und Fe(III) die photometrisch oder titrimetrisch bestimmte Ausgangskonzentration von Fe(II) eingeht, sodaß die Fehler aller drei Bestimmungen akkumulieren. Die für die übrigen Komponenten getroffene Einschränkung gilt demnach für Fe(II) in besonderem Maße.

#### 5.4.5 Geschwindigkeit der Reaktion erster Ordnung von Ozon und X

Die angeführten Beispiele von Konzentrations-Zeit-Reihen lassen für einen gewissen Konzentrationsbereich eine Reaktion erster Ordnung für X und Ozon annehmen. Dies wurde für die gesamte Meßserie überprüft durch lineare Regression bezüglich des integrierten Zeitgesetzes:

$$y(x) = \ln(c(t)/KE) = \ln(c(t_1)/KE) - k_1 \cdot (t - t_1) = a + b \cdot x \quad 5.27$$

KE: Konzentrationseinheit

Als Definitionsbereich wurde das Zeitintervall bis zum Erreichen eines 95%igen formalen Umsatzes gewählt. Um zeitliche Änderungen des kinetischen Verhaltens zu registrieren und gegebenenfalls für die Ermittlung der Konstanten die stärker fehlerbehafteten, weil kleineren Konzentrationswerte gegen Ende der Meßzeit auszuschließen, wurde die Punktemenge geteilt und die Auswertung getrennt für die erste (A) und zweite Hälfte (B) ausgeführt.

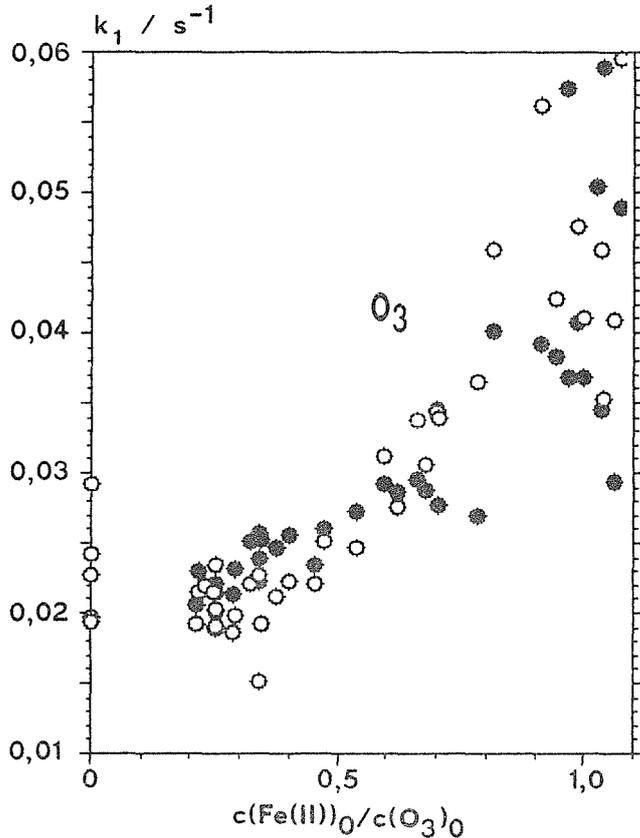


Abb.5.27:

Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für den Zerfall von  $O_3$ .  $R^2 \geq 0,99$ .

Auswertung über

- ● ● Bereich A
- ○ ○ Bereich B

Die derart für Ozon erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 5.27 wiedergegeben. Die vollständigkeitshalber angegebenen Punkte in der Nähe des äquimolaren Eduktverhältnisses ( $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 > 0,8$ ) besitzen dabei aufgrund der niedrigen Ozonkonzentrationen nur geringe Aussagekraft. Im übrigen Bereich werden bei sehr guten Korrelationswerten ( $R^2 > 0,999$ ) nur geringe Abweichungen zwischen den über A und B ermittelten Konstanten gefunden.

Wie die Werte für  $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0 = 0$  zeigen, wird auch in eisenfreien Lösungen ein Ozonerfall annähernd erster Ordnung gefunden. Die in Kap.6 vorgestellten Experimente werden ergeben, daß diese Reaktion nicht durch Verunreinigungen oder oberflächenkatalytische Effekte bedingt ist, sondern durch die zersetzende Wirkung der angewandten UV-Strahlung.

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind nicht unabhängig von den Ausgangskonzentrationen, sondern wachsen mit zunehmendem  $c(Fe(II))_0/c(O_3)_0$ -Verhältnis an mit einer durchschnittlichen Steigung von ca.  $0,025 \text{ s}^{-1}$ . Dafür kommen zwei Erklärungen in Frage:

- a) Die Änderung der Geschwindigkeit ist primär eine Folge der veränderten Ozonkonzentration, sodaß der Zerfall eher einem Geschwindigkeitsgesetz gebrochener Ordnung (nahe 1) genügt. Hierfür ist zu bedenken, daß die

Reaktion bei Werten von  $k_1$  zwischen  $0,01 \text{ s}^{-1}$  und  $0,02 \text{ s}^{-1}$  entsprechend Halbwertszeiten von 35 s-69 s nur über maximal 1,4 Halbwertszeiten beobachtet wurde – zu kurz, um die genaue Reaktionsordnung zu ermitteln.

- b) Die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten ist auf eine Wechselwirkung der Reaktionen und damit auf das Verhältnis der Konzentrationen von X und  $\text{O}_3$  zurückzuführen. Eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion des Verhältnisses der Anfangskonzentrationen von X und  $\text{O}_3$  ergibt in guter Näherung eine lineare Beziehung mit  $y=k_1=(0,0079\pm 0,0026)\text{s}^{-1} + (0,0075\pm 0,0019)\text{s}^{-1} * c(\text{X})/c(\text{O}_3)_0$ .

Daß die Zerfallsreaktionen nicht unabhängig voneinander verlaufen, zeigt sich durch die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit von X.

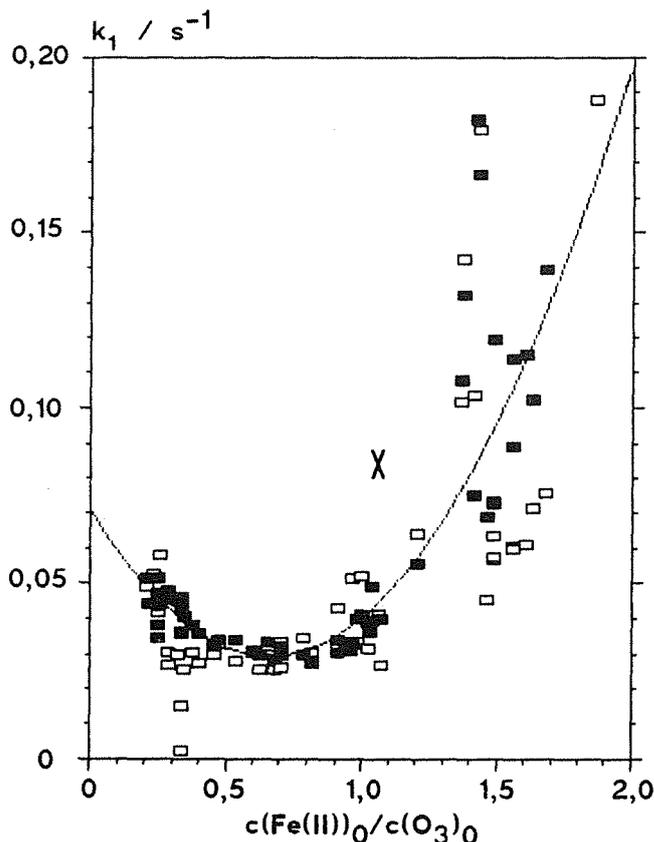


Abb. 5.28:

Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für den Zerfall von X.  $R^2 \geq 0,99$ .

Auswertung über

- ■ ■ Bereich A
- □ □ Bereich B

Ausgleichsparabel:

$$y(x) = 0,09494 * x^2 - 0,1259 * x + 0,07116$$

mit

$$y = k_1 / \text{s}^{-1}$$

$$x = c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0$$

Die für den Zerfall von X berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 5.28 dargestellt. Die zugehörigen Werte für das Bestimmtheitsmaß entsprechen über einem weiten Bereich ( $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 1,2$ ) einer sehr guten Korrelation mit  $R^2 > 0,999$  und verschlechtern sich anschließend um eine Größenordnung auf  $0,98 < R^2 < 0,999$ . Zieht man darüberhinaus die Übereinstimmung der für die beiden Teilbereiche A und B berechneten Resultate als Kriterium hinzu, folgert nur für den Bereich  $0,5 < c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 1$  eine Reaktion durchgehend erster Ordnung. Hier durchlaufen die für  $k_1$  berechneten Werte zugleich ein flaches Minimum. Demnach beschleunigen sowohl Ozon als auch – in wesentlich stärkerem Maße –  $\text{Fe}^{2+}$  den Zerfall von X.

Der flache Verlauf des Minimums der  $k_1$ -Werte läßt annehmen, daß in diesem Bereich eine von Ozon und  $\text{Fe}^{2+}$  wenig beeinflusste Reaktion beobachtet wird. Die Ermittlung der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,X}$  führte bei verschiedenen methodischen Ansätzen zu Resultaten, die sich nicht signifikant unterscheiden:

- Die Mittelung der im Zeitbereich A erhaltenen dreizehn Werte  $k_1$  im Intervall  $0,58 < c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 < 0,97$  entsprechend  $0,0275 \leq k_1 / \text{s}^{-1} < 0,034$  resultiert in der Konstanten  $k_{1,X} = 0,03098 \pm 0,0020 \text{s}^{-1}$ .
- Der Angleich der über A erhaltenen abgebildeten Werte für  $c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 < 2$  durch ein Polynom zweiten Grades führt zu der in Abb.5.25 wiedergegebenen Parabel, die ihr Minimum am Punkt (0,663;0,0294) besitzt.
- Die Berechnung von  $k_1$  über den gesamten, A und B umfassenden Zeitbereich schließlich ergibt im gleichen Intervall  $0,58 < c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 < 0,97$  den Mittelwert  $k_{1,X} = 0,03006 \pm 0,0024 \text{s}^{-1}$ .

Ein Vergleich mit den in Abschnitt 5.2.5.2 erhaltenen Ergebnissen zeigt die bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem Verlauf und Minimum von  $k_1 = f(c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0)$ , wie sie bereits ohne Kenntnis des Spektrums von X ermittelt wurden.

Dabei kann zunächst nicht ausgeschlossen werden, daß der gefundene Minimalwert von  $k_1$  in gewissem Maße noch durch den beschleunigenden Einfluß von Ozon bestimmt wird. Die Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten der linken Parabelhälfte als Funktion des Verhältnisses der Anfangskonzentrationen von Ozon und X sollte im günstigen Fall durch Extrapolation des Verlaufes auf die Y-Achse ( $c(\text{O}_3) = 0 \text{ mol/l}$ ) einen Wert für den unbeeinflussten Zerfall von X liefern. Die entsprechende Auftragung zeigte sowohl für die im ersten Intervall wie auch über den gesamten Zeitbereich ermittelten Geschwindigkeitskonstanten einen linearen Anstieg mit beträchtlicher ungerichteter Streuung der Werte. Die lineare Regression ergibt die Geradenbeziehungen  $y = k_1 = (0,030 \pm 0,008) \text{s}^{-1} + (0,0052 \pm 0,0029) \text{s}^{-1} * x$  und  $y = (0,024 \pm 0,008) \text{s}^{-1} + (0,0026 \pm 0,0010) \text{s}^{-1} * x$ ; die Achsenabschnitte sind nicht signifikant verschieden von den oben ermittelten Werten für  $k_1$ , die damit als gute Näherung für die unbeeinflusste Zerfallsreaktion angesehen werden müssen. Dies wird gestützt durch den Vergleich der in den beiden Reaktionsabschnitten erhaltenen Werte  $k_1$  in Abb.5.27, die nur im Bereich des Minimums gute Übereinstimmung zeigen.

Für künftige Berechnungen und Vergleiche kann damit für  $k_{1,X}$  der Wert  $0,030 \text{s}^{-1}$  angenommen werden, entsprechend einer Halbwertszeit von 23s.

Interessanterweise steigen bei zunehmendem Ozonüberschuß zunächst nur die über A ermittelten Werte von  $k_1$  an, während für den Zeitabschnitt B gleichbleibend niedrige Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß die Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit von X weniger durch das Konzentrationsverhältnis von X und  $\text{O}_3$ , die absolute Ozonkonzentration oder die relative Abnahme derselben bestimmt wird als durch die absolute Änderung der Ozonkonzentration, die im zweiten Zeitbereich wesentlich geringer ausfällt. Ein akkumulierendes Produkt des Ozonzerfalls scheidet damit aus als für den Beschleunigungsprozeß maßgeblicher Reaktand, nicht dagegen eine Zwischenstufe. Eine andere Erklärung fußt auf der Annahme einer Parallelreaktion höherer Ordnung bezüglich X, die bei niedriger Konzentration von X in ihrer Wirkung gegenüber der Zerfallsreaktion erster Ordnung von Ozon zurücktritt.

### 5.4.6 Berechnung zeitkonstanter stöchiometrischer Beziehungen

Die im folgenden vorgestellten Berechnungen beantworten die Frage, inwieweit zwischen den einzelnen Reaktanden zeitlich konstante stöchiometrische Beziehungen bestehen, oder, methodisch gesehen, inwieweit die Geradengleichung

$$y = c(A) = (c(A)_0 - b \cdot c(B)_0) + b \cdot c(B) = a + b \cdot x \quad 5.28$$

befolgt wird; dabei ist die Steigung  $b$  gleichbedeutend mit dem stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanden A und B:  $\mu = b = d(c(A)) / d(c(B))$ . Die Auswertung wurde auf den Bereich mit einem formalen Umsatz von Fe(III)  $U_c \leq 95\%$  beschränkt. Die lineare Regression wurde jeweils über die erste (I) und zweite (II) Hälfte der Paarmenge  $(c(B), c(A))$  durchgeführt. Dabei diente die Konzentration von X als Bezugsgröße mit den Paarungen  $(O_3, X)$ ,  $(Fe^{2+}, X)$  und  $(X, Fe(III))$ .

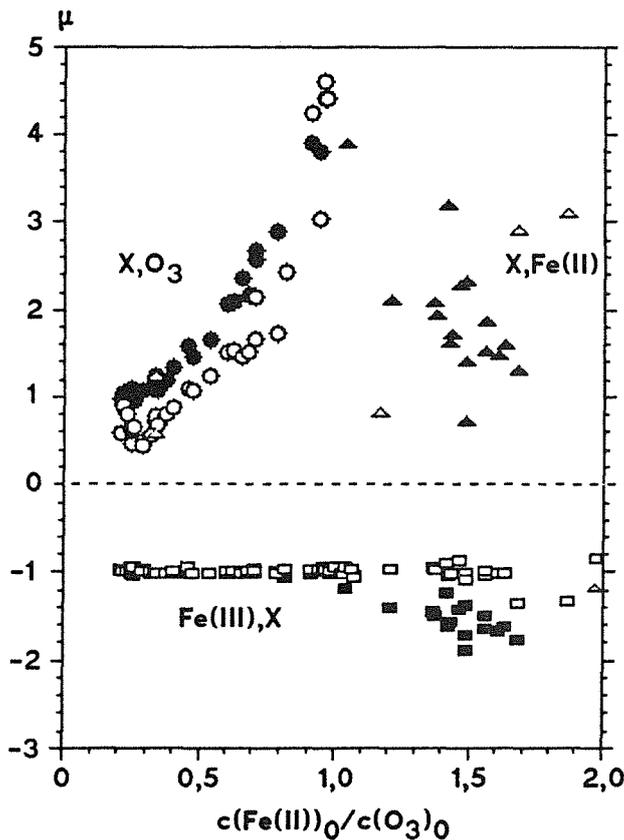


Abb. 5.29:

Mittleres stöchiometrisches Verhältnis von  $O_3, Fe(II)$  und  $Fe(III)$  bzgl. X.  
 $\mu = d(c(A)) / d(c(B))$

Auswertung über		A, B
I	II	
● ●	○ ○	X, $O_3$
▲ ▲	△ △	X, Fe(II)
■ ■	□ □	Fe(III), X

Die berechneten stöchiometrischen Koeffizienten sind in Abb.5.29 wiedergegeben. Sie zeigen für die Paarungen  $(Fe^{2+}, X)$  und  $(O_3, X)$  eine starke Abhängigkeit von den Ausgangskonzentrationsverhältnissen. Die Korrelationskoeffizienten nehmen dabei beim Ozon mit sinkendem Ozonüberschuß ab von  $R^2 \approx 0,999$  bis  $R^2 < 0,9$ , für Fe(II) liegen sie allgemein im Bereich  $R^2 \approx 0,99$ . Berücksichtigt man weiterhin die mangelnde Übereinstimmung zwischen den im ersten und zweiten Zeitbereich gewonnenen Resultaten, können konstante, paarweise stöchiometrische Beziehungen ausgeschlossen werden. Die Konzentrationsabhängigkeit spricht zudem dafür, daß die gute Korrelation für  $(O_3, X)$  bei höherem Ozonüberschuß ein eher zufälliges, durch die Ausgangskonzentrationen bedingtes Produkt von in der Hauptsache unabhängigen Zerfallsreaktionen darstellt.

Anders präsentieren sich die Ergebnisse im Falle (X,Fe(III)). Hier werden bei Ozonüberschuß bei sehr guter Korrelation ( $0,9995 < R^2 < 0,99999$ ) und sehr guter Übereinstimmung konstante stöchiometrische Koeffizienten berechnet. Die Mittelwerte von 35 Werten,  $-\mu = 1,003 \pm 0,015$  und  $-\mu = 0,979 \pm 0,022$  für die Bereiche I und II, entsprechen der 1:1-Umsetzung, wie sie schon durch die Ableitung des Spektrums von X zu erwarten ist. Mit beginnendem Eisenüberschuß stimmen die Resultate für die beiden Auswertungsbereiche nicht länger überein. Während für die zweite Hälfte bei gleichbleibend guter Korrelation weiterhin bis  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \approx 1,5$  die gleiche Stöchiometrie berechnet wird, wird für die erste Hälfte mit um eine Größenordnung verschlechtertem Bestimmtheitsmaß ein höheres Verhältnis  $d(c(\text{Fe(III)}))/d(c(X))$  erhalten. Dies entspricht dem schon in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Sachverhalt, daß sich das überschüssige zweiwertige Eisen in dieser Phase schnell zu Fe(III) umsetzt und in der zweiten Hälfte wiederum nur die Reaktion von X zu Fe(III) beobachtet wird. Bemerkenswerterweise wird in diesem Konzentrationsbereich nie das stöchiometrische Verhältnis  $|\mu| = 2$  überschritten, sodaß die Vermutung einer Parallelreaktion  $\text{Fe}^{2+} + \text{X} \longrightarrow 2 \text{Fe(III)}$  naheliegt.

#### 5.4.7 Ermittlungen zur Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von X mit $\text{Fe}^{2+}$

Ein weitverbreitetes Verfahren zur Gewinnung von kinetischer Information ist die Messung der Anfangsgeschwindigkeit einer Reaktion unter Variation der Ausgangskonzentrationen. Bei genügend kleinem Umsatz, in der Größenordnung von  $\leq 1\%$ , kann die gemessene Konzentrationsänderung der Differentialform des Zeitgesetzes gleichgesetzt werden für einheitliche Reaktionen; zugleich kann so bei Folgereaktionen der erste Reaktionsschritt separat erfaßt werden.

Im vorliegenden Fall wird eine starke Beschleunigung des Zerfalls von X mit wachsendem  $\text{Fe}^{2+}$ -Überschuß festgestellt. Hiermit verbunden ist ein erheblicher Umsatz schon innerhalb des ersten Meßintervalls, sodaß die Anfangsgeschwindigkeit im Gegensatz zum skizzierten Verfahren nicht direkt gemessen wird und nur die Möglichkeit der rechnerischen Ermittlung bleibt. Dazu wurde im Umsatzbereich  $\leq 50\%$  die logarithmisierten Konzentrationswerte von X als Polynom der Zeit  $t-t_1$  angeglichen mit sehr guter Korrelation ( $R^2 > 0,999$  für  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 2,5$ ) und die Anfangssteigung aus dem linearen Glied erhalten (mit KE als Konzentrationseinheit):

$$\ln(c(t)/c(t_1)) = a_1*(t-t_1) + a_2*(t-t_1)^2 + a_3*(t-t_1)^3 \quad 5.29$$

$$k_0 = d(\ln(c(t_1)/KE))/dt = -a_1 \quad 5.30$$

Dieser Ansatz dient zur Überprüfung der Hypothese, ob die Reaktion von X erster Ordnung bezüglich X und n-ter Ordnung bezüglich  $\text{Fe}^{2+}$  ist, ohne von Fe(III) beeinflusst zu werden:

$$\begin{aligned} -d(c(X))/dt &= k_a*c(X) + k_b*c(X)*c(\text{Fe}^{2+})^n \\ \Rightarrow -d(\ln(c(X)/KE))/dt &= k_a + k_b * c(\text{Fe}^{2+})^n \end{aligned} \quad 5.31$$

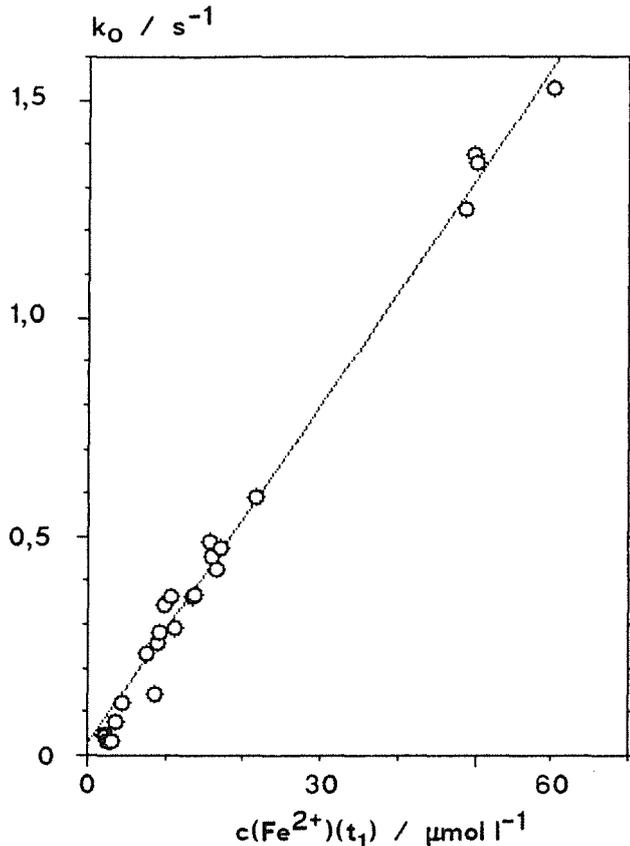


Abb. 5.30:

Anfänglicher Geschwindigkeitswert  $k_0$  der Zerfallsreaktion von X in Abhängigkeit von der Eisen(II)-Konzentration

Ausgleichsgerade:

$$y = 0,030 \text{ s}^{-1} + 0,026 \text{ s}^{-1} * c(\text{Fe}^{2+})(t_1) / (\mu\text{mol l}^{-1})$$

$$R^2 = 0,93$$

Die in Abb. 5.30 dargestellten Werte  $k_0$  für  $1,1 < c(\text{Fe(II)})_0 / c(\text{O}_3)_0 < 2,5$  zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen  $k_0$  und  $c(\text{Fe}^{2+})(t_1)$ . Setzt man für den Achsenabschnitt den Wert der Zerfallskonstanten voraus, wie er bei Ozonüberschuß ermittelt wurde, ergibt die lineare Regression die Geschwindigkeitskonstante  $k_b = 2,57 * 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ :

$$y = k_0 = k_a + k_b * c(\text{Fe}^{2+})(t_1) = 0,030 \text{ s}^{-1} + 2,57 * 10^4 \text{ s}^{-1} * c(\text{Fe}^{2+})(t_1) / \text{mol l}^{-1} \quad 5.32$$

Dieser Wert entspricht einer Halbwertszeit der zweiten Reaktion von  $t_{1/2} = 0,39 \text{ s}$  für  $c(\text{X}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-4} \text{ mol/l}$  und  $t_{1/2} = 3,9 \text{ s}$  für  $c(\text{X}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol/l}$ . Der abgebildete Maximalwert  $k_0 = 1,53 \text{ s}^{-1}$  entspräche bei Beibehaltung der Anfangsgeschwindigkeit einer Halbwertszeit von  $0,45 \text{ s}$ .

Die analoge Verfahrensweise für die Versuche bei Ozonüberschuß ergibt keine Übereinstimmung mit einem entsprechenden Zeitgesetz, daß den Zerfall von X in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration beschreiben könnte – ein Indiz mehr, daß nicht die direkte Reaktion von Ozon mit X die Reaktionsbeschleunigung bewirkt.

## 5.5 Einfluß von Säurekonzentration, Temperatur und Zusatz von tert.-Butanol

Im folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt, die bei anderen Säurekonzentrationen (Serien A und C:  $c(\text{HClO}_4)=1 \text{ mol/l}$  und  $0,01 \text{ mol/l}$ ) und bei Variation der Temperatur erhalten wurden. Die Versuche in  $0,01 \text{ M HClO}_4$  wurden zum Teil mit der Ionenstärke  $0,11 \text{ mol/l}$  durchgeführt (Serie C10I), eingestellt durch den Zusatz von Natriumperchlorat. Bei der gleichen Säurekonzentration wurde untersucht, ob im Überschuß zugesetztes tert.-Butanol als Scavenger von OH-Radikalen die Reaktion beeinflusst. Die Versuchsbedingungen sind im Anhang in Tabelle 5.12 aufgelistet.

Bei allen Versuchen korrelierten die Extinktionswerte sehr gut mit der Superposition von Ozon, X und dem jeweiligen Spektrum von Fe(III). Dies steht in Übereinstimmung mit den Annahmen, daß sich die Reaktionsmischung in allen Fällen aus den gleichen absorbierenden Konstituenten zusammensetzt und daß die Änderung der physikalischen Parameter die Form des Spektrums von X nicht beeinflusst. Zudem wird eine ähnliche Unterteilung des gesamten Reaktionsablaufes beobachtet, an der sich der nachfolgende Vergleich orientiert.

### 5.5.1 Methodische Bemerkungen

Zuvor sei jedoch auf einige neu auftretende Problemstellungen hingewiesen:

Die Versuche in  $1 \text{ M HClO}_4$  weisen einen wesentlich erhöhten, meßtechnisch zu eliminierenden Untergrund auf (vgl. Abb.4.11).

In  $0,01 \text{ M HClO}_4$  liegt Fe(III) bereits in beträchtlichem Maße als Monohydroxokomplex vor (siehe Kap.4.3). Im Bereich der starken Absorption ist damit eine Annäherung der Spektren von X und Fe(III) verbunden, die die Fehlertoleranz der Konzentrationsberechnungen herabsetzt. So ergibt die Darstellung von X als Superposition von  $\text{O}_3$  und Fe(III) über die Wellenlängen  $220 \text{ nm}, 230 \text{ nm}, \dots, 270 \text{ nm}$  das Bestimmtheitsmaß  $R^2=0,70$ , wenn Fe(III) ausschließlich als  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt, dagegen  $R^2=0,80$ , wenn  $10\% \text{ Fe(OH)}^{2+}$  enthalten sind.

t-BuOH weist eine vergleichsweise schwache Absorption als Flanke bei  $200 \text{ nm}$  auf, die problemlos als spektrale Komponente der Reagenzlösungen eliminierbar ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich seine Konzentration nicht wesentlich ändert. Schwerwiegender ist die Einschränkung, daß t-BuOH auch nicht zur Bildung womöglich absorbierender Verbindungen führt. Diese sind nicht auszuschließen und wären angesichts der deckenden spektralen Überlagerung der Reaktanden nicht zu identifizieren

### 5.5.2 Konzentrationen in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis

Alle Meßserien stimmten qualitativ in folgenden Zügen überein:

- Ozon wird nahezu stöchiometrisch mit Fe(II) in schneller Reaktion umgesetzt und ist bereits bei leichtem Fe(II)-Überschuß schon zum ersten Meßzeitpunkt kaum noch vorhanden.
- Zum ersten Meßzeitpunkt überwiegt bei Ozonüberschuß die Konzentration von X im Verhältnis zu Fe(III). Der Anteil von Fe(III) nimmt mit steigendem Fe(II)-Überschuß zu. Dabei weisen die Versuche in 0,01 M HClO<sub>4</sub> und in 1 M HClO<sub>4</sub> bei Ozonüberschuß deutlich höhere Fe(III)-Konzentrationen auf. Das Verhältnis von X zur eingesetzten Ozonkonzentration durchläuft bei etwa äquimolarem Fe(II)/O<sub>3</sub>-Verhältnis ein Maximum und nimmt danach deutlich ab, wenn auch nicht immer so stark wie bei der Serie B10. Nur die Serie C10I weist zunächst kaum einen Rückgang des Verhältniswertes auf.
- Die Summe  $c(X)+0,5*c(Fe(III))+c(O_3)$ , gemessen zum Zeitpunkt  $t_1$ , entspricht zu 90-100% der eingesetzten Ozonkonzentration und läßt vermuten, daß die für die Bildung von X in 0,1 M HClO<sub>4</sub> anzunehmende Parallelreaktion auch für diese Messungen Gültigkeit hat. Nur die Serie C10I weist höhere Abweichungen auf bis hinunter zu 80%. Allerdings ist der Beitrag von Fe(III) zur Summe vergleichsweise gering, sodaß auch andere Vorfaktoren für Fe(III) in Frage kommen.
- Die Konzentrationswerte gegen Ende der Messung entsprechen bei höherem Fe(II)-Überschuß einer Bildung von 1,8-2 mol Fe(III) pro mol Ozon.

### 5.5.3 Zerfallsreaktion erster Ordnung von X

Bei allen Säurekonzentrationen wird für X bei Ozonüberschuß – wiederum mit sehr guter Korrelation ( $R^2 > 0,999$ ) – eine Zerfallsreaktion erster Ordnung beobachtet. Darüberhinaus zeigt sich qualitativ die zuvor gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Eduktverhältnis. Abb. 5.31a-c gibt die über einen formalen Umsatz von 95% berechneten Werte wieder. Dabei wird deutlich, daß sowohl die Erhöhung wie auch die Erniedrigung der Säurekonzentration zu einer Reaktionsbeschleunigung führt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen besonders bei den in 0,01M HClO<sub>4</sub> unternommenen Versuchen eine erhebliche Streuung der Werte, was bedeutet, daß nicht allein der Konzentrationsquotient der Edukte bestimmend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit.

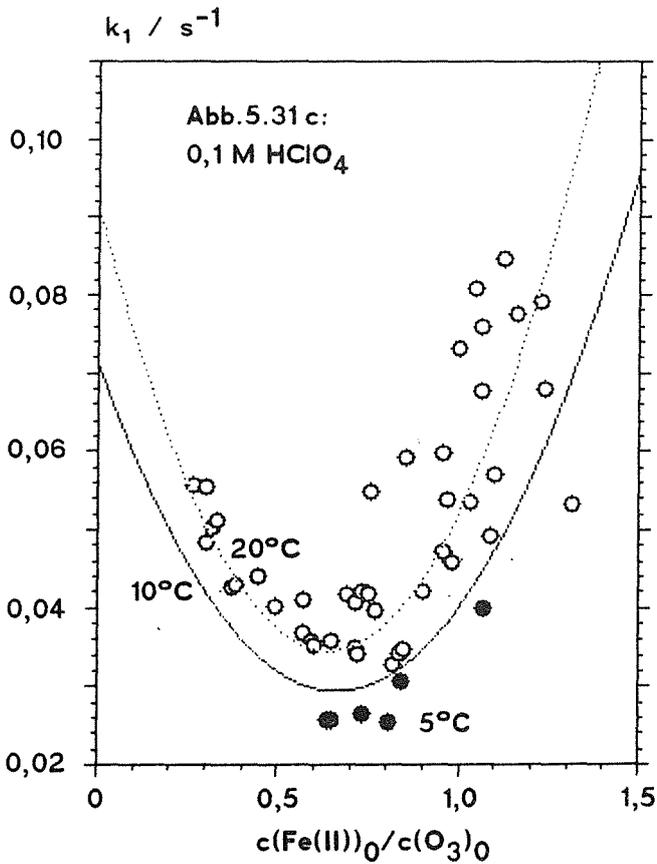
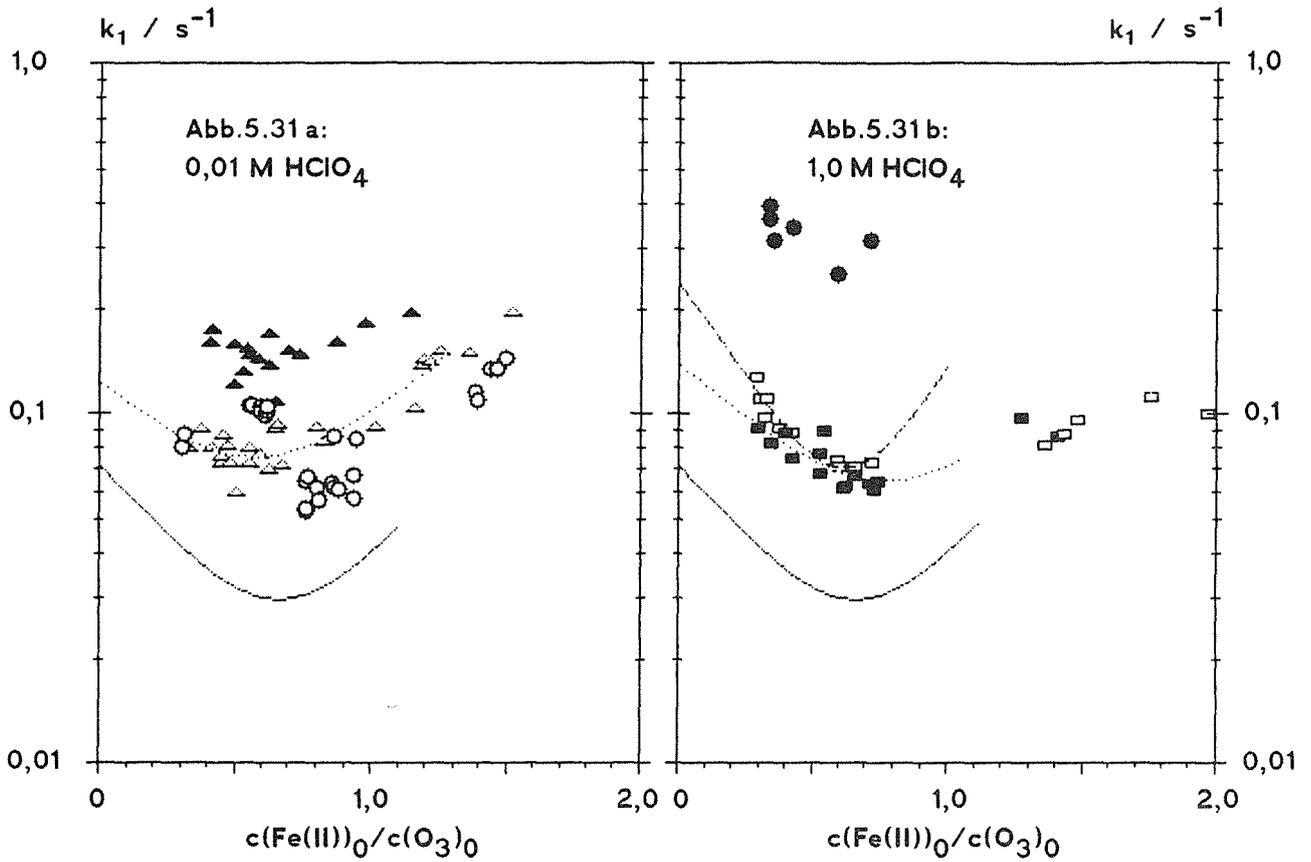


Abb. 5.31 a-c:  
Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$   
in Abhängigkeit vom  
Konzentrationsverhältnis der Edukte  
für verschiedene Meßserien.

Strichmuster: Ausgleichsfunktion  
über betreffenden Wertebereich

— Serie B10: Ausgleichsparabel  
(Werte siehe Abb. 5.28)

- | Serie       |               |
|-------------|---------------|
| △ △ △ ···   | C10           |
| ▲ ▲ ▲       | C10BU         |
| ○ ○ ○ ···   | C10I, ... B20 |
| □ □ □ - - - | A25           |
| ■ ■ ■ ···   | A10           |
| ● ● ●       | B5, A25BU     |

Die Bestimmungsmethode für die Zerfallskonstante der nicht beschleunigten Reaktion richtet sich nach der Verteilung der Wertepaare  $(c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0, k)$  und besteht aus Mittelung der kleinsten Werte oder Angabe des Minimalwertes und, soweit möglich, dem Vergleich mit einem Ausgleichspolynom zweiten Grades. Die Ergebnisse sind in Tab.5.8 zusammengefaßt.

Tabelle 5.8 : Berechnete Zerfallskonstanten für X							
		A: Mittelung der niedrigsten ähnlichen Werte					
		B: Mittelung über alle Werte eines $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ -Bereiches					
Serie	$c(\text{HClO}_4)$ / mol l <sup>-1</sup>	$\vartheta$ / °C	Minimalwerte:		Polynomgleich:		
			$c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$	n	$k_{1,\text{min}}$ / s <sup>-1</sup>	$c(\text{Fe(II)})_0$ / $c(\text{O}_3)_0$	$k_{1,\text{P}}$ / s <sup>-1</sup>
Mittelung A:							
A10	1,0	10	0,62-0,66	2	0,0617	0,772	0,0645
A25	1,0	25	0,60-0,66	2	0,0707	0,616	0,0701
B5	0,1	5	0,63-0,80	4	0,0259	-	-
B10	0,1	10	0,62-0,70	3	0,0264	0,663	0,0294
B20	0,1	20	0,82-0,85	4	0,0335	0,642	0,0347
C10	0,01	10	0,78-0,94	4	0,055	-	-
C10BU	0,01	10	0,65	1	0,106	-	-
C10I	0,01	10	0,50-0,65	5	0,123		
			0,51	1	0,059	0,574	0,0752
			0,47-0,67	4	0,071		
Mittelung B:							
B5	0,1	5	0,63-0,80	4	0,0259		
B10	0,1	10	0,59-0,97	13	0,0310		
B20	0,1	20	0,37-0,90	10	0,0389		

Sie zeigen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenem und durch Polynomgleich ermitteltem Minimum für die Serien A und B. Die Bestimmung des Minimums sieht sich vor das Problem gestellt, daß die statistische Absicherung eine möglichst große Datenmenge verlangt und andererseits der Übergang zwischen statistischer Streuung und funktionaler Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten fließend ist. Dies wird in der obigen Tabelle verdeutlicht durch den Vergleich der Werte, die für die Serien B10 und B20 bei Mittelung über den breiten Bereich erhalten werden, in dem keine systematische Entwicklung erkennbar ist, mit dem Mittelwert, den die herausgegriffenen kleinsten, nahezu übereinstimmenden Werte ergeben. Im weiteren Text wird für den Zerfall von X von den jeweils über die größere Datenbasis gemittelten Geschwindigkeitskonstanten ausgegangen.

Damit ist die Voraussetzung geschaffen für Aussagen über den Einfluß der untersuchten Parameter. So wurde t-BuOH vor allem hinsichtlich seiner Eigenschaften als OH-Scavenger eingesetzt. Es zeigt sich, daß der Zusatz von t-BuOH bei beiden Säurekonzentrationen  $c(\text{HClO}_4)=1 \text{ mol/l}$  und  $c(\text{HClO}_4)=0,01 \text{ mol/l}$  zu einer Vervielfachung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Würde die Reaktion von X in einer Kettenreaktion über OH-Radikale ablaufen, sollte der Zusatz von t-BuOH eher zu einer Verlangsamung der Reaktion führen. Die festgestellte Reaktionsbeschleunigung läßt annehmen, daß OH-Radikale am beobachteten Zerfallsprozeß nicht oder nur geringfügig beteiligt sind. Dagegen weisen die Ergebnisse auf eine direkte Wechselwirkung von X mit t-BuOH, wobei offen bleibt, ob sich t-BuOH umsetzt oder katalysierend wirkt.

Drastisch ist auch der Effekt der Säurekonzentration: Sowohl in 1M  $\text{HClO}_4$  als auch in 0,01 M  $\text{HClO}_4$  werden wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen als in 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Dies deutet darauf hin, daß mehrere Protolysegleichgewichte Einfluß auf die Reaktion nehmen. Als Eisenspezies kommen dafür in Anbetracht der Hydrolysekonstanten nicht Fe(II), aber X und Fe(III) in Frage, als Reaktanden des Ozonsystems nicht OH und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (außer bei Bildung von  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ , wie sie bei der Oxidation von  $\text{Br}^-$  angenommen wird /68/), aber alle Verbindungen  $\text{HO}_x$  mit  $x \geq 2$ .

Zu einem kleinen Teil könnte die Beschleunigung in 1M  $\text{HClO}_4$  auch auf die Erhöhung der Ionenstärke zurückzuführen sein: Der Vergleich der Serie C10 und C10I in 0,01 M  $\text{HClO}_4$  läßt annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zugabe des Neutralsalzes  $\text{NaClO}_4$  eine schwache Zunahme erfährt. Für eine Reaktion, deren Geschwindigkeit durch einen unimolekularen Schritt oder durch eine bimolekulare Reaktion mit einem ungeladenen Reaktanden bestimmt wird, ist kein kinetischer primärer Salzeffekt zu erwarten. Die Berechnung für bimolekulare Reaktionen stößt auf das Problem, daß bei den angewandten hohen Ionenstärken ein die spezifische Wechselwirkung der Ionen bezeichnender Parameter eingeführt werden muß, der auf Anheb nicht beziffert werden kann. Die Berechnung auf der Grundlage des Grenzesetzes von Debye-Hückel ergibt das Ladungsprodukt 0,428 für X und einen unbekanntem Reaktionspartner und läßt darauf schließen, daß bei Vorliegen einer bimolekularen Reaktion die Reaktionspartner niedrige Ladungen gleichen Vorzeichens aufweisen.

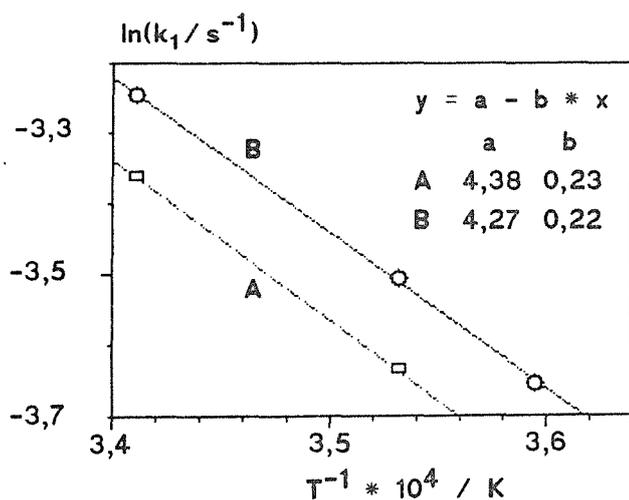


Abb. 5.32:

Temperatur-  
abhängigkeit von  $k_1$   
für die Serien  
B5, B10 und B20.

$$\text{A } y = 4,377 - 0,227 * x$$

$$\text{B } y = 4,273 - 0,220 * x,$$

$$R^2 = 0,9997$$

Die Betrachtung der Ergebnisse bei verschiedenen Reaktionstemperaturen macht deutlich, daß die Geschwindigkeit zwar ansteigt bei Temperaturerhöhung, die Änderung aber relativ niedrig ist. Abb.5.32 zeigt für die Serie B die Arrheniusauftragung für die Mittelwerte der kleinsten Werte (Gerade A) und der über einen breiteren Bereich gemittelten Konstanten (Gerade B), die in ihrer Steigung keinen signifikanten Unterschied ergeben. Die daraus berechnete Aktivierungsenergie ist mit 18 kJ/mol außerordentlich niedrig. Noch niedriger fällt die Aktivierungsenergie mit 6,4 kJ/mol für die Reaktion in 1 M HClO<sub>4</sub> aus. Dies bedeutet, daß entweder der Zerfall von X eine zusammengesetzte Reaktion darstellt und die berechnete Aktivierungsenergie durch die gegenläufige Temperaturabhängigkeit involvierter reversibler und irreversibler Reaktionsschritte bedingt wird, oder daß bei Vorliegen eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes das Edukt und der Übergangszustand eine sehr große energetische Ähnlichkeit aufweisen.

#### 5.5.4 Untersuchung der Anfangsgeschwindigkeit von Fe(II) und X

Für die Messungen in 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei 10°C hatte die Auswertung der Anfangsgeschwindigkeiten von X ergeben, daß X bei Fe(II)-Überschuß in guter Näherung nach einem Zeitgesetz  $d(c(X))/dt = -k_a \cdot c(X) - k_b \cdot c(X) \cdot c(Fe^{2+})$  zerfällt. Für die hier diskutierten Messungen wurden in gleicher Weise die Reaktionsgeschwindigkeiten von X und von Fe<sup>2+</sup> zum Zeitpunkt t<sub>1</sub> ermittelt und die Regressionsrechnung durchgeführt bezüglich der Differentialgleichungen  $-d(\ln(c(X)))/dt = k_a + k_b \cdot c(Fe^{2+})$  und  $-d(\ln(c(Fe^{2+}))/dt = k_b \cdot c(X)$ . Nur bei Übereinstimmung der ermittelten Konstanten kann davon ausgegangen werden, daß die Gleichungen den Zerfall von X und Fe<sup>2+</sup> vollständig beschreiben.

Tabelle 5.9: Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Fe <sup>2+</sup> und X zum Zeitpunkt t <sub>1</sub>						
Regressionsgeraden:						
$v_x = d(\ln(c(X)/KE)/dt = -k_a - k_b \cdot c(Fe^{2+})$						
$v_f = d(\ln(c(Fe^{2+}))/KE)/dt = -k_b \cdot c(X)$						
KE: Konzentrationseinheit mmol/l						
Serie	Anzahl der Werte	k <sub>a</sub> /s <sup>-1</sup> KE <sup>-1</sup>	k <sub>b</sub> = - d(v <sub>x</sub> )/d(c(Fe <sup>2+</sup> ))		k <sub>b</sub> = - d(v <sub>f</sub> )/d(c(X))	
			k <sub>b</sub> /s <sup>-1</sup> KE <sup>-1</sup>	σ(k <sub>b</sub> )/k <sub>b</sub> / %	k <sub>b</sub> /s <sup>-1</sup> KE <sup>-1</sup>	σ(k <sub>b</sub> )/k <sub>b</sub> / %
A25	5	-1,28	108	37	13	90
B10	27	0,05	25,7	1,4	31,8	3,6
B20	15	0,13	37,3	5,2	38,3	1,7
C10	8	0,06	16,4	12,6	15,9	4,2
C10+C10Fe	16	0,06	15,1	10,0	16,9	2,7
C10I	22	-0,37	40,3	8,5	23,6	4,1

Tab. 5.9 faßt die Ergebnisse für die Serien zusammen, die Daten im geeigneten Konzentrationsbereich bereitstellen. Danach vermag das zugrunde gelegte Reaktionsschema die Konzentrationswerte in 1 M HClO<sub>4</sub> nicht zu erklären, für die der Angleich nicht gelingt. Dagegen wird für die Serien in 0,1M HClO<sub>4</sub> und in 0,01 M HClO<sub>4</sub> das kinetische Modell bestätigt, auch bei Zusatz von tert.-Butanol. Weiterhin führt die Einbeziehung von Messungen mit zugesetztem Fe(III) zu keiner merklichen Veränderung, wie es angesichts der vorgelagerten Bildung von Fe(III) zu erwarten war. Die Auswertung für die Messungen in 0,01M HClO<sub>4</sub> bei erhöhter Ionenstärke allerdings bestätigen nur noch eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich Fe<sup>2+</sup>; für X wird dagegen ein erheblicher negativer Wert für a berechnet und damit angezeigt, daß X an weiteren Reaktionen beteiligt ist. Das Vorzeichen läßt vermuten, daß diese Umsetzungen mit dem Bildungsprozeß von X zusammenhängen.

Während die mit den beiden angewandten Methoden berechneten Werte  $k_b$  für die Serien C10 und B20 sehr gut übereinstimmen, werden bei der Serie B10 bei gutem Angleich mit  $k_b=2,6 \cdot 10^4$  und  $3,2 \cdot 10^4$  signifikant verschiedene Werte erhalten. Dies kann durch eine Fehlerabschätzung erklärt werden: Die Konzentration von Fe(II) wird als Differenz von Gesamteisenkonzentration und den Konzentrationen von X und Fe(III) berechnet. Niedrige Fe(II)-Konzentrationen werden damit durch Subtraktion ähnlicher Zahlen erhalten und sind mit einem erhöhten Fehler behaftet. Bei der diskutierten Auswertung werden die ermittelten Steigungswerte vorwiegend durch die Punkte mit hohen absoluten Abszissen- und Ordinatenwerten bestimmt. Bei der ersten Methode sind dies die Paare mit hoher Fe(II)-Konzentration, bei der zweiten diejenigen mit hoher Konzentration von X und damit niedriger Konzentration von Fe(II). Ein geringer Fehler in der Bestimmung der Gesamteisenkonzentration wirkt sich nach diesen Überlegungen wesentlich stärker auf das Ergebnis der zweiten Methode als auf das der ersten aus, sodaß für die Serie B10  $k_b$  der verlässlichere Wert  $k_b=2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  zugeordnet wird.

Der Vergleich der Serien B10 und C10I zeigt keinen signifikanten Unterschied zwischen den ermittelten Konstanten  $k_b$ . Im Gegensatz zur oben ermittelten Zerfallskonstanten erster Ordnung weist der Vergleich der Serien B10 und C10I eine geringe Beschleunigung der Reaktion auf bei Erhöhung der Säurekonzentration von 0,01 mol/l auf 0,1 mol/l. Der Unterschied zwischen den beiden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $26 \text{ s}^{-1} \text{ l mmol}^{-1}$  und  $24 \text{ s}^{-1} \text{ l mmol}^{-1}$  ist jedoch angesichts der obigen Fehlerbetrachtung bezüglich der eingesetzten Fe(II)-Konzentrationen nicht signifikant.

Einen stärkeren Einfluß üben die Wahl der Temperatur und der Ionenstärke aus:

Die Berechnung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius aus den für die Serien B10 und B20 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $2,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  und  $3,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  ergibt für die Gesamtreaktion den Wert 26 kJ/mol. Diese niedrige Aktivierungsenergie kann entweder als Hinweis auf einen mehrstufigen Reaktionsablauf gewertet werden, der reversible Reaktionen umfaßt, oder als Ausdruck der Reaktivität der oxidierenden Spezies X gegenüber Fe(II).

Der Vergleich der Messungen bei verschiedenen Ionenstärken (Serien C10 und C10I) ermöglicht eine Abschätzung des kinetischen primären Salzeffektes. Bei Annahme einer bimolekularen Reaktion zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und X führt die Berechnung des Ladungsproduktes der Reaktanden auf der Basis des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes zu dem Wert  $z(\text{Fe}^{2+}) \cdot z(\text{X}) = 2 \cdot z(\text{X}) = 1,55$ . Mit Ionenstärken zwischen 0,01 und 0,11 mol/l ist der Gültigkeitsbereich der Beziehung deutlich überschritten. Die Einführung von Korrekturgrößen wie z.B. die ion-size-Parameter der involvierten Ionen  $\text{Fe}^{2+}$ , X und des Übergangszustandes führen zu einer Erhöhung des berechneten Ladungsproduktes und deuten darauf hin, daß X die Ladung +1 besitzt.

### 5.5.5 Berechnungen zur Bildungsreaktion von X

Im Abschnitt 5.4.2 wurde für die Serie B10 eine Parallelreaktion angenommen, die den mit wachsendem Einsatz von Fe(II) zunehmenden Anteil von Fe(III) bei den zum ersten Meßzeitpunkt registrierten Konzentrationen erklärte. Es stellt sich die Frage, ob auch unter den untersuchten anderen Verhältnissen das gleiche Reaktionsschema zugrunde gelegt werden kann.

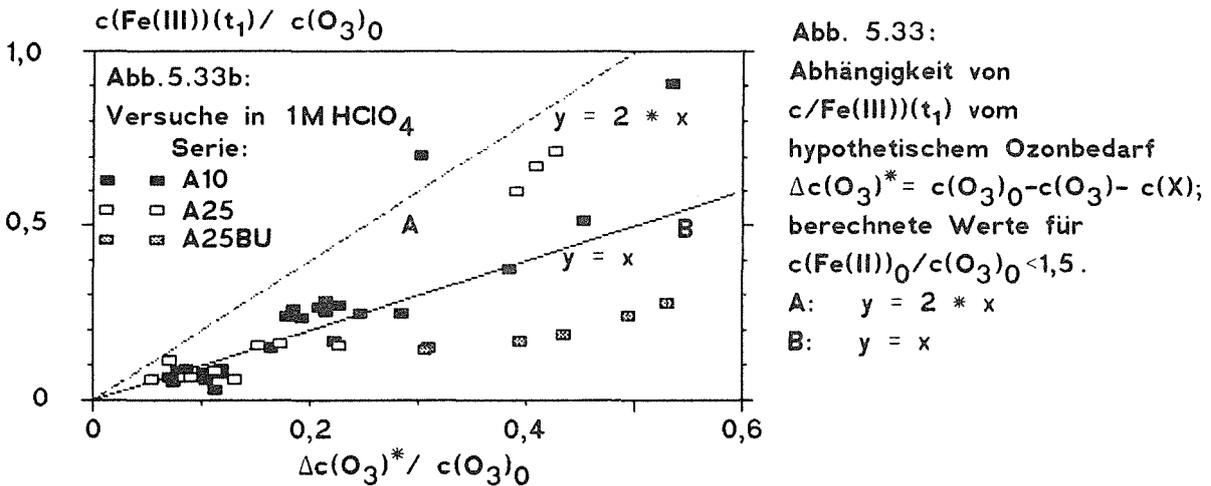
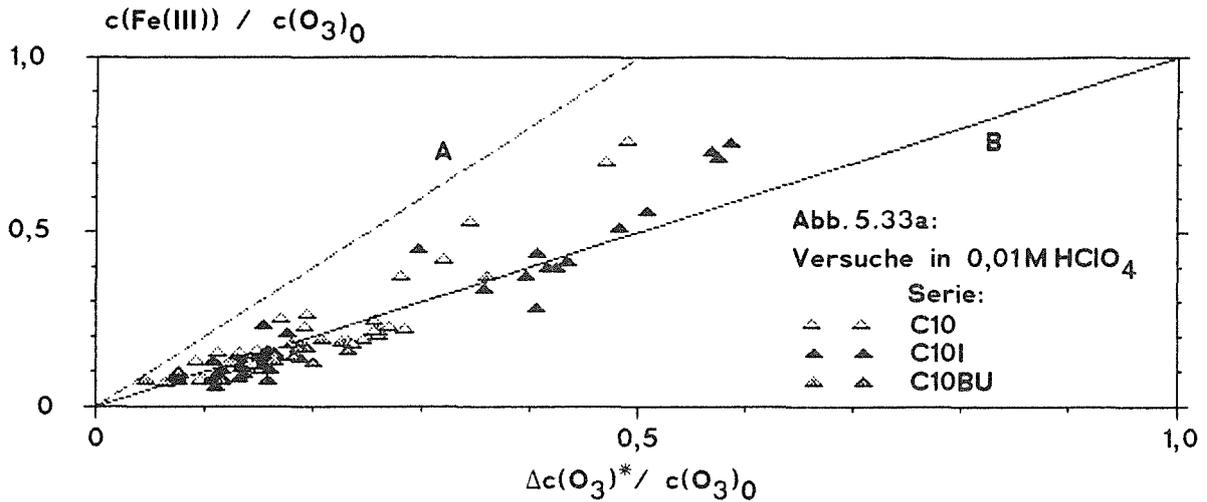
Tabelle 5.10: Berechnung des Verhältnisses $k = k_a/k_b$ aus Glg. 5.26, direkt ( $k_{\text{lin}}$ ) und nach Logarithmisierung ( $k_{\text{log}}$ ).								
Serie:		A10	A25	B10	B25	C10	C10I	C10Bu
Anzahl n		21	10	34	25	28	21	16
$k_{\text{lin}}$		3,2	3,9	8,1	5,7	5,4	4,6	5,1
$k_{\text{log}}$		3,0	3,3	8,0	6,3	4,2	4,3	4,3

Die analoge Auswertung, deren Resultate in Tab. 5.10 zusammengestellt sind, ergibt für die Versuche in 1M und 0,01M  $\text{HClO}_4$  einen schlechteren Fit, erkennbar an der Diskrepanz zwischen linearem und logarithmischem Angleich, und vor allem wesentlich niedrigere Werte für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k. In Verbindung mit der niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit in 0,01 M  $\text{HClO}_4$ , wie sie für die Umsetzung von Fe(II) mit X ermittelt wurde, verbindet sich damit, daß auch die Bildungsreaktion von X so langsam vonstatten gehen sollte, daß sie innerhalb der Meßphase beobachtet werden kann. Dies trifft nicht zu, das zugrunde gelegte Reaktionsschema genügt den gemessenen Gegebenheiten nicht.

Dies wird bestätigt durch eine genauere Betrachtung der Ozon-Fe(III)-Stöchiometrie. Bei Gültigkeit der diskutierten Parallelreaktion sollten pro mol Fe(III) 0,5 mol Ozon verbraucht werden:

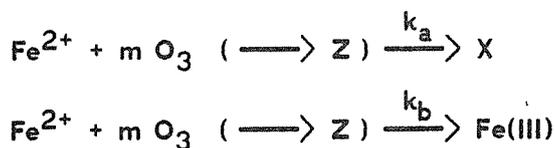
$$-\Delta c(\text{Fe(III)}) / \Delta c(\text{O}_3)^* = 2 : 1$$

mit  $\Delta c(\text{O}_3)^* = c(\text{O}_3)_0 - c(\text{O}_3) - c(\text{X})$ .



Die entsprechende Auftragung in Abb.5.33 weist für nahezu alle Versuche niedrigere Werte aus. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß schon geringe experimentelle Fehler in der Auftragung zu großen Streuungen führen können, da die Abszisse eine Differenz ähnlich großer experimenteller Größen darstellt, sodaß besonders für die Messungen in 0,01 M HClO<sub>4</sub> nicht ausgeschlossen ist, daß über weite Bereiche eine exakte 1:1-Umsetzung vorliegt. Dies bedeutet, daß entweder Ozon auf weiteren Reaktionspfaden verbraucht wird, die auch mit der Bildung von X in Zusammenhang stehen können, oder daß die Bildung von Fe(III) zum größten Teil direkt aus Fe(II) ohne Umsetzung von X oder aus X ohne Fe(II) erfolgt. Die letztgenannte Möglichkeit, die direkte Bildung von Fe(III) aus X, kann für den schnellen Reaktionsprozeß ausgeschlossen werden: Sie entspricht der langsamen, gemessenen Folgereaktion.

Eine parallele Bildung von X und Fe(III) weist im einfachsten Falle die gleiche Abhängigkeit von den Eduktkonzentrationen auf und wird nur durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_a$  und  $k_b$  bestimmt:



$$\Delta c(\text{Fe(III)}) / \Delta c(\text{X}) = k_b / k_a = k = \text{const.}$$

Abb.5.33 und Abb.5.34 zeigen für die Versuche in 0,01M HClO<sub>4</sub> und in 1 M HClO<sub>4</sub> die Veränderung der Fe(III)-Konzentration in Abhängigkeit von der Konzentration von X. Die Normierung bezüglich der eingesetzten Ozonkonzentration ermöglicht eine Darstellung des charakteristischen Verlaufes, wie er durch die schraffierten Bereiche verdeutlicht wird. Danach wird in allen Fällen zunächst gemäß Glg.5.33 ein linearer Anstieg gefunden, der gemäß den bei Ozonüberschuß auseinanderstrebenden Konzentrationen von Fe(III) und X bzw. dem Maximum, das  $c(X)_{t_1}/c(O_3)_0 = f(c(Fe(III))_0/c(O_3)_0)$  durchläuft, in einen konvex gekrümmten Verlauf übergeht. Dieser überproportionale Anstieg von  $c(Fe(III)) = f(c(X))$  ist auf einen beschleunigenden Einfluß von Fe(II) auf die Fe(III)-Bildung zurückzuführen; für den im folgenden angegebenen linearen Angleich wurden im Zweifelsfalle (Serie C10) die niedrigeren Werte der Fe(III)-Konzentration herangezogen.

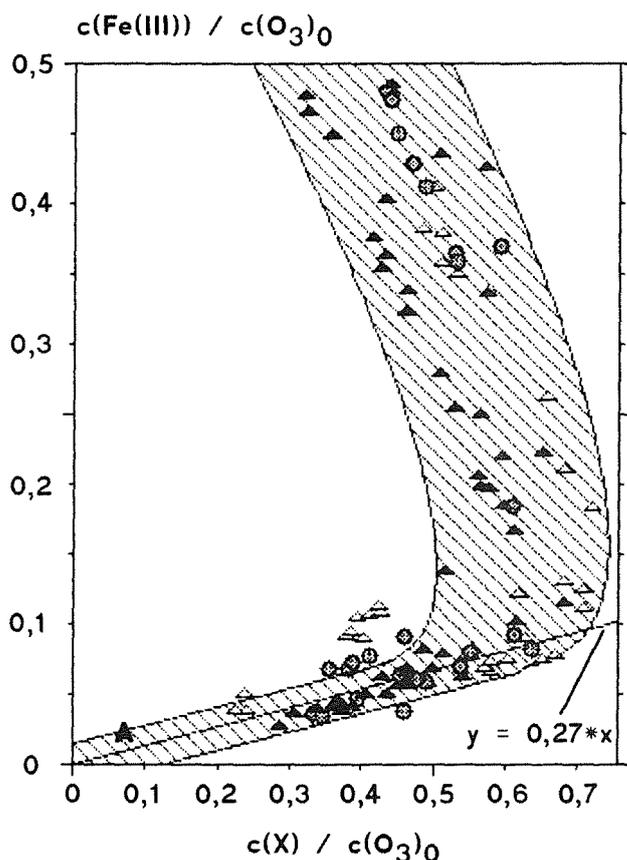


Abb. 5.34:

Beziehung zwischen den Anfangskonzentrationen von X und Fe(III), normiert durch  $c(O_3)_0$ , für 0,01 M HClO<sub>4</sub>

Serie	
△ △	C10
▲ ▲	C10I
⊙ ⊙	C10BU

A:  $y = 0,27 \cdot x$

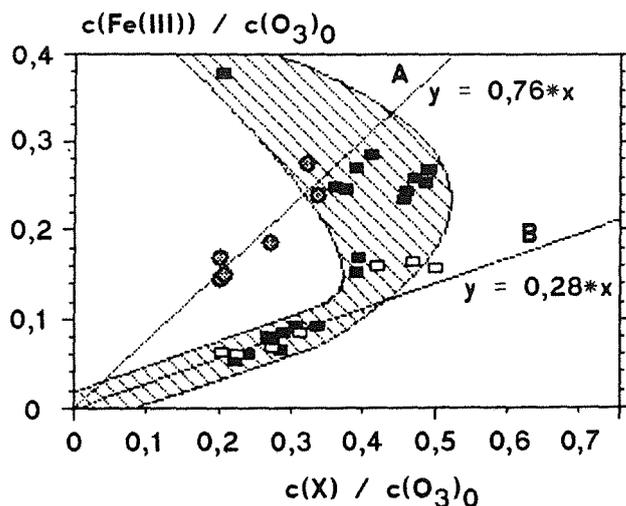


Abb. 5.35:

Beziehung zwischen den Anfangskonzentrationen von X und Fe(III), normiert durch  $c(O_3)_0$ , für 1 M HClO<sub>4</sub>.  
A:  $y = 0,76 \cdot x$ ; B:  $y = 0,28 \cdot x$

Serie	
▨ ▨ ▨ ▨ ▨ ▨	A10
□ □	A25
⊙ ⊙	A25BU

Die Proportionalitätsfaktoren  $k=k_b/k_a$  (Glg. 5.33) wurden durch lineare Regression bzgl.  $c(\text{Fe(III)})=f(c(X))$  berechnet. Dabei wurden alle Versuche herangezogen, die einen Ozonverbrauch von  $\leq 1,5$  mol pro mol Fe(III) aufweisen und damit unter Berücksichtigung der zu tolerierenden Streuung des ermittelten Ozonverbrauchs die Voraussetzung dafür bieten, daß das diskutierte Reaktionsschema in Betracht gezogen werden kann. Die ermittelten Steigungswerte  $b$  bzw. Proportionalitätsfaktoren  $k$  sind in Tab.5.11 zusammengestellt. Die zugehörigen relativen Standardabweichungen liegen zwischen 3% und 8%; diese Streuung liegt im Erwartungsbereich und widerspricht nicht der zugrunde gelegten linearen Beziehung.

Tabelle 5.11: Proportionalität der Konzentrationen von X und Fe(III): Angleich an $y=c(\text{Fe(III)})=b*c(X)$ für $0 < c(X)/c(\text{O}_3)_0 < [c(X)/c(\text{O}_3)_0]_{\max}$		Serie:						
	A10	A25	A25BU	B25	C10	C10I	C10BU	
Anzahl n	8	7	7	8	12	18	15	
$[c(X)/c(\text{O}_3)_0]_{\max}$	0,35		0,36	0,52	0,68	0,55	0,63	
b	0,28	0,32	0,76	0,10	0,25	0,27	0,29	
$10^2 * \sigma_b / b$	3,6	5,2	4,1	7,7	4,0	4,2	4,8	

Die ermittelten Werte für  $k$  bzw.  $b$  beinhalten, abgesehen von den Versuchen in 0,1 M  $\text{HClO}_4$ , eine beträchtliche parallele Bildung von Fe(III). Dabei zeigt sich nur eine geringe Verschiebung zur Fe(III)-Bildung durch Erhöhung der Temperatur. Für 0,01 M  $\text{HClO}_4$  weisen alle Serien einen ähnlichen Anstieg auf, ein Einfluß der Ionenstärke ist nicht erkennbar. Dies ist für eine Parallelreaktion im allgemeinen zu erwarten.  $t\text{-BuOH}$  bewirkt in 0,01 M  $\text{HClO}_4$  keine Veränderung von  $b$ , wohl aber in 1 M  $\text{HClO}_4$ , wobei die Bildung von Fe(III) sogar schneller abläuft als die von X. Zieht man dazu die gleichfalls beschleunigte Zersetzung von X (Abschnitt 5.5.3) und den erhöhten Ozonverbrauch (Abb.5.31b) in Betracht, erscheint es wahrscheinlich, daß  $t\text{-BuOH}$  gegenüber allen reaktiveren Oxidationsmitteln als  $\text{Fe}^{3+}$  als Reduktionsmittel wirkt und nicht als Katalysator einzustufen ist.

## 6. Untersuchung der Geschwindigkeit photolytischer Reaktionen

### 6.1 Photolyse von Ozon

#### 6.1.1 Stand des Wissens

Bei den bisher vorgestellten stopped-flow-Messungen wird bei Ozonüberschuß beobachtet, daß sich Ozon im Verlaufe der UV-Messung zersetzt mit einer Geschwindigkeit, die diejenige des spontanen Zerfalls in saurer Lösung (Kap. 1.3) um mehrere Größenordnungen übersteigt. Mögliche und eventuell gekoppelte Ursachen könnten im chemischen System und in der angewandten Meßmethode zu finden sein; es gilt zu unterscheiden zwischen dem Angriff auf Ozon durch Reaktionszwischenstufen und -produkte der Eisenreaktion und durch die UV-Strahlung der Deuteriumlampe des Spektralphotometers. Die separate Untersuchung des zweiten Effektes, der Photolyse von Ozon, bildet den Gegenstand dieses Kapitels. Daß dabei Reaktionspfade in Betracht zu ziehen sind, die sich wahrscheinlich wesentlich unterscheiden von denen der Eisen-Ozon-Reaktion, folgert aus den bislang veröffentlichten Forschungsergebnissen, die im folgenden zusammengefaßt werden.

Danach reagiert Ozon in wäßriger Lösung bei Bestrahlung mit UV-Licht zu  $O_2$  und  $H_2O_2$ . Analog zu den Umsetzungen von gasförmigem Ozon /76/ führt dabei die Energieaufnahme zunächst zur Abspaltung von Sauerstoffatomen; die Dissoziationsprodukte können dabei je nach Anregungsfrequenz verschiedene Quantenzustände einnehmen /75/:

Tab. 6.1 : Grenzwellenlängen (/nm) für die Entstehung von $O_2+O$ aus Ozon nach Taube /57/			
	$O_2(^3\Sigma)$	$O_2(^1\Delta)$	$O_2(^1\Sigma)$
$O(^3P)$	1140	590	460
$O(^1D)$	410	310	260

Im Gegensatz zu der Bestrahlung im VIS-Bereich ist demnach im UV-Bereich eine zunehmende Produktion von atomarem Sauerstoff im Singulettzustand zu erwarten. Hiermit ist ein Wechsel in der Art der Folgereaktionen verbunden. Während  $O(^3P)$  bei der Reaktion mit Wasserstoffverbindungen in der Regel die Abstraktion des H-Atoms und Bildung von Radikalen bewirkt, neigt  $O(^1D)$  zu Insertionsreaktionen, die beim Angriff auf das Lösungsmittel  $H_2O$  zur Bildung von  $H_2O_2$  führen (/70,57,71/ ). Das Verhältnis zwischen gebildetem  $H_2O_2$  und umgesetztem Ozon bewegt sich in saurer Lösung zwischen 80% (/71/) und 100% (/70/), wenn Scavenger die vergleichsweise langsame Kettenreaktion zwischen Ozon und  $H_2O_2$  (Tab.1.1) unterbinden.

$O(^1D)$  kann auch mit zugesetzten Verbindungen reagieren. So werden Carbonsäuren oxidiert zu Percarbonsäuren. Umgekehrt wird in konzentrierteren Perchlorsäurelösungen eine teilweise Reduktion des Perchlorats zum reaktiveren Chlorat gefunden /57/.

Die angeführten veröffentlichten Untersuchungen zur Ozonphotolyse wurden mit monochromatischem Licht bei 253,7nm oder höheren Wellenlängen durchgeführt, um eine Berechnung der Quantenausbeute und ihrer Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz zu ermöglichen. Bei den eigenen Kinetikexperimenten dagegen wurde stets mit dem gesamten Spektrum der Deuteriumlampe gearbeitet. Dies bedeutet zum einen, daß es nicht möglich ist, die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls aus Literaturdaten auf die eigenen Versuche zu übertragen, und zum zweiten, daß die folgenden vorgestellten Untersuchungen in Hinsicht auf die Kinetik nur eine empirische Abschätzung von Einflußfaktoren liefern können.

### 6.1.2 Photolyse von Ozon ohne Zusatz von $H_2O_2$

Die Bedingungen der Experimente zur Ozonphotolyse sind in Kap. 9.4 enthalten und in Tab.6.2 im Anhang aufgeführt. Sie umfassen Versuchsreihen bei 10°C und 25°C in 0,01M  $HClO_4$  und 0,1 M  $HClO_4$ .

#### 6.1.2.1 Zeitliche Veränderung der Extinktion

Bei allen Experimenten mit ozonhaltigen Lösungen nahm die Absorption im Bereich der Ozonbande um 260 nm deutlich ab. Als Beispiel zeigt Abb.6.1 in logarithmischer Auftragung die Abnahme der Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen für den Versuch PA150 in 0,01 M  $HClO_4$  bei 10°C, zum einen ohne rechnerische Untergrundkorrektur, zum zweiten für den kurzwelligen Bereich nach Berechnung und Abzug des Untergrundes, wie er entsprechend der bisherigen Verfahrensweise (Abschnitt 5.2.2.1.1) auch bei den Photolyseexperimenten durchgeführt wird. Der Vergleich verdeutlicht den starken Einfluß der nicht durch Ozon, sondern beispielsweise durch  $O_2$  bedingten Absorption im kurzwelligen Bereich. Die gleichförmige Abnahme der Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen läßt darauf schließen, daß in dem Bereich  $\lambda > 220nm$  neben Ozon keine absorbierenden Spezies zu berücksichtigen sind. Der auch mit der Untergrundkorrektur abweichende Verlauf bei 200nm bedeutet dagegen, daß hier eine Extinktionsänderung während der Reaktion durch von Ozon verschiedene Spezies hervorgerufen wird.

Aus der weitgehend linearen Abnahme der logarithmisierten Extinktionswerte folgt, daß der photolytische Zerfall von Ozon in guter Näherung durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann.

#### 6.1.2.2 Ermittlungen zur Reaktionsstöchiometrie anhand eines Beispiels

Die Auftragung der zeitlichen Extinktionsänderung bei verschiedenen Wellenlängen (Abb.6.2) als Funktion der Extinktionsänderung bei 260nm ergibt über den gesamten Meßzeitraum mit  $R^2 > 0,9999$  eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit Regressionsgeraden, deren Steigungswerte zudem weniger als 1,5% von den entsprechenden Verhältnisswerten der Extinktion von Ozon abweichen und damit ebenfalls ausschließlich Ozon als absorbierende Spezies annehmen lassen. Nur bei 200nm und 210nm werden wesentlich niedrigere Steigungswerte berechnet mit  $b=0,166$  und  $b=0,192$  im Vergleich zu den Quotienten der Extinktionskoeffizienten von Ozon 0,203 und 0,212. Dies weist auf ein absorbierendes Produkt hin, das auch die im vorhergehenden Abschnitt beobachtete Abweichung von  $E(t)$  im kurzwelligen Bereich erklärt.

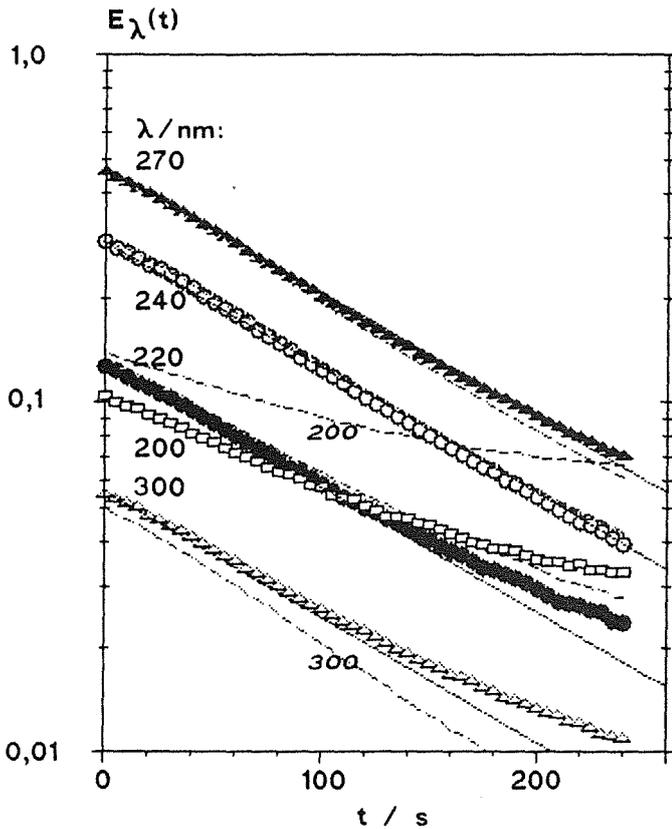


Abb. 6.1:

Photolyse von Ozon:  
Extinktion in Abhängigkeit von  
der Zeit für Versuch PA150.  
Optische Weglänge 10 mm.

----- Extinktion ohne  
Untergrundabgleich

----- Parallelen  
 $y = \lg(E_\lambda)$   
 $= a_\lambda - 3,8 \cdot 10^{-3} \cdot t/s$

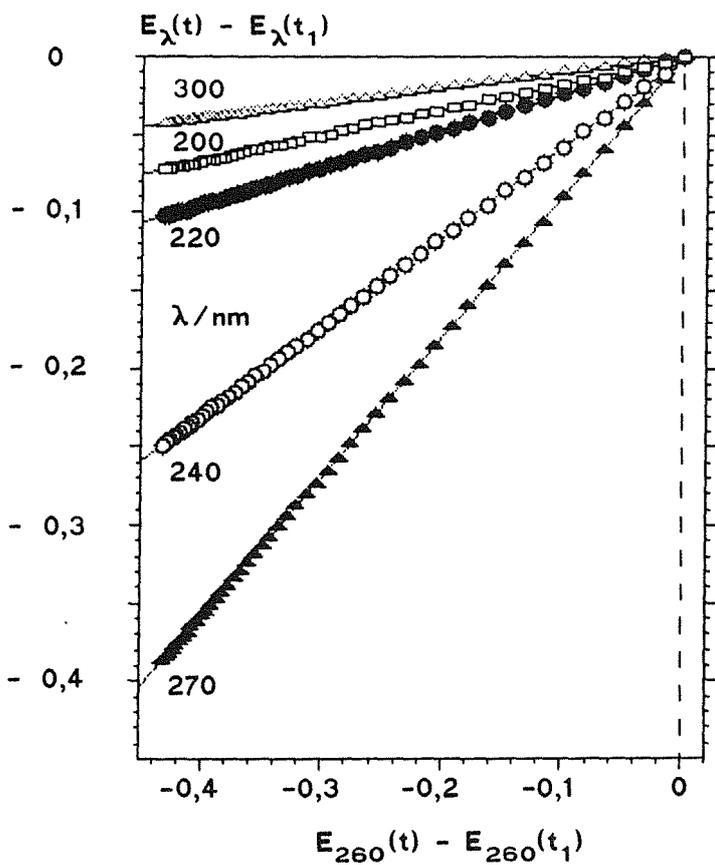


Abb. 6.2

Photolyse von Ozon:  
Änderung der Extinktion bei  
verschiedenen Wellenlängen  
in Bezug auf  $\lambda=260$  nm.  
Versuch PA150.

----- Ausgleichsgeraden  
 $y = a + b \cdot x$

$\lambda/nm$	$a \cdot 10^4$	$b$	$\epsilon_\lambda/\epsilon_{260}$
200	-10,6	0,166	0,203
220	0,6	0,237	0,249
240	-1,2	0,576	0,570
270	1,5	0,896	0,906
300	0,8	0,101	0,109

Gleichzeitig wird mit  $R^2 > 0,999$  weiterhin eine sehr gute Korrelation für die lineare Regression gefunden. Daraus folgert, daß die Bildung des absorbierenden Produktes in einer einheitlichen Reaktion erfolgt, d.h. in einer Reaktion mit konstanten stöchiometrischen Beziehungen.

Führt die Photolyse von Ozon zu nur einem Produkt P, so läßt sich das stöchiometrische Verhältnis  $\mu = -\Delta c(P) : \Delta c(O_3)$  aus der Steigung  $b(\lambda)$  berechnen. Dabei sei vorausgesetzt, daß P bei einer Bezugswellenlänge  $\lambda_2$  nicht absorbiere:

$$\mu(O_3, P) = - (b_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_1} / \epsilon_{\lambda_2}) * \epsilon_{\lambda_2} / \epsilon_{\lambda_1, P} \quad \text{mit } \epsilon := \epsilon_{O_3} \quad 6.1$$

Setzt man  $\lambda_2 = 260 \text{ nm}$  und betrachtet  $O_2$  als potentielles Produkt, so wird für die Wellenlänge  $\lambda_1 = 200 \text{ nm}$  mit  $\epsilon(O_3) = 610 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\epsilon(O_2) = 54 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (Kap. 4.1) und dem oben gegebenen Wert  $b = 0,17$  der Wert  $\mu = 2,1$  berechnet, für  $\lambda_1 = 210 \text{ nm}$  mit  $\epsilon(O_3) = 635 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\epsilon(O_2) = 22 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $b = 0,19$  der Wert  $\mu = 2,7$ . Da von der Stoffbilanz her ausgeschlossen ist, daß mehr als 1,5 mol  $O_2$  pro mol Ozon entstehen, muß ein weiteres absorbierendes Produkt angenommen werden.

Es ist naheliegend, hierfür  $H_2O_2$  in Betracht zu ziehen. Dies entspricht qualitativ dem Ergebnis der oben zitierten, mit monochromatischer Anregung durchgeführten Untersuchungen. Allerdings eröffnet sich die Frage, ob unter den vorliegenden Bedingungen  $H_2O_2$  in ähnlich hoher Ausbeute entsteht wie in den angeführten Veröffentlichungen. Dies wird durch die folgenden Überlegungen beantwortet.

Sowohl bei der photolytischen Reaktion  $O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O$  als auch bei thermischen Zerfallsreaktionen wie  $O_3 + OH \longrightarrow O_2 + HO_2$  wird pro mol  $O_3$  ein mol  $O_2$  gebildet. Es ist anzunehmen, daß photolytisch erzeugtes, angeregtes  $O_2$  in der Regel durch Stoßdesaktivierung in den Grundzustand überführt wird und keine Folgereaktionen eingeht, sodaß von einer 1:1-Stöchiometrie bezüglich  $O_3$  und  $O_2$  auszugehen ist. Damit läßt sich mit Hilfe von Gleichung 6.1 das stöchiometrische Verhältnis  $\mu(O_3, H_2O_2)$  ermitteln, indem statt  $\epsilon(O_3)$  die Differenz  $\epsilon(O_3) - \epsilon(O_2)$  eingesetzt wird. Für die Wellenlängen  $\lambda_1 = 200 \text{ nm}$  mit  $\epsilon(H_2O_2) = 171 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $\lambda_1 = 210 \text{ nm}$  mit  $\epsilon(H_2O_2) = 138 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  /66/ resultieren die Werte  $\mu = 0,34$  und  $0,27$ .

Da im kurzwelligen Bereich alle Extinktionskoeffizienten – insbesondere von Ozon – die größte Fehlerbreite aufweisen, spricht die Tatsache, daß die ermittelten Werte von  $\mu$  nur auf eine Stelle genau übereinstimmen, nicht gegen die Annahme, daß neben  $O_2$  nur  $H_2O_2$  als Produkt beobachtet wird. Die experimentellen Bedingungen bieten keinen Anlaß, einen anderen Bildungsprozeß und eine andere Stöchiometrie für die Bildung von  $H_2O_2$  aus Ozon als in den zitierten Veröffentlichungen zu erwarten. Damit läßt das ermittelte, wesentlich niedrigere stöchiometrische Verhältnis  $\mu = 0,3$  vermuten, daß sich  $H_2O_2$  selbst photolytisch zersetzt.

### 6.1.2.3 Ermittlungen zur Reaktionskinetik

#### 6.1.2.3.1 Durchführung

Die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit geht von einem Zeitgesetz erster Ordnung aus, wie es durch die Übereinstimmung der Zeitkurven in Abb. 6.1 mit den eingezeichneten Parallelen angezeigt wird. So wurden zunächst für alle in Frage kommenden Versuche die Ozonkonzentrationen aus den Absorptionswerten des Wellenlängenbereiches 230 nm - 300 nm berechnet und aus diesen durch lineare Regression die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ , wie sie in den Tabellen 6.4 und 6.5 im Anhang für die gesamte Messdauer und für die erste Zeitspanne (Umsatz < 60 %) aufgeführt sind. Beide Berechnungen ergeben gute Korrelationswerte ( $R^2 > 0,997$ ) und i.a. weniger als 10 % Unterschied zwischen den jeweiligen Werten von  $k_1$ .

Der Gesamtumsatz der Messungen variierte je nach Wahl der Versuchsbedingungen. Um den Bezugsrahmen möglichst einheitlich zu halten, werden deshalb im folgenden für die vergleichende Analyse und graphische Darstellung die über die erste Halbwertsperiode ermittelten Werte für  $k_1$  herangezogen.

#### 6.1.2.3.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Einsatz von UV-Filtern

Ein modifiziertes Vorgehen wurde bevorzugt für Versuche mit UV-Filtern (Serie PE): Wegen des hohen Untergrundes (Kap. 9.4.1) im kurzwelligen Bereich wurden die Geschwindigkeitskonstanten nicht aus berechneten Konzentrationen, sondern direkt aus dem Absorptionsverlauf ermittelt. Der meßtechnische Abgleich der Filterabsorption gelingt bei Filter 1, das im Gegensatz zu Filter 2 den höherfrequenten Teil des untersuchten Wellenlängenbereiches praktisch vollständig abschirmt, erst bei Wellenlängen  $\geq 260$  nm; als Kriterium dient dabei das Verhältnis der Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen, das dem des Ozonspektrums gleichen sollte. Aufgrund des relativ günstigen Verhältnisses von Ozon- und Filterabsorption wurde als Bezugswellenlänge für die Kinetikauswertung  $\lambda = 270$  nm gewählt.

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 6.6 im Anhang aufgeführt. Sie zeigen, daß die Absorptionsänderung deutlich langsamer verläuft bei höherer Filterkantenwellenlänge, d.h. bei verringerter integraler Lichtintensität, und geben damit den ersten Hinweis, daß tatsächlich die UV-Strahlung der Deuteriumlampe und nicht beispielsweise eine oberflächenkatalytische Wirkung der Küvettenwandung die beobachtete Zerfallsbeschleunigung bewirkt.

#### 6.1.2.3.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Belichtungszeit

Ein weiteres Argument für die Annahme einer photolytischen Reaktion erbringt die Betrachtung der in Tab. 6.4 im Anhang aufgeführten, uneinheitlichen Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  als Funktion der mittleren zeitlichen Strahlungsintensität. Letztere ist abhängig von der Meßdauer  $\Delta t_1$  und dem  $\Delta t_1$  einschließenden Zeitintervall  $\Delta t_2$  zwischen den Meßpunkten: Im Normalfall schirmt ein Shutter die Probe zwischen den Messungen von dem Licht der Deuteriumlampe ab, nur bei Meßzeiten  $\Delta t_1$  unter einer Sekunde bleibt der Lichtweg geöffnet. Daraus leitet sich als Versuchsparameter die mittlere relative Belichtungszeit  $t_r$  ab mit  $t_r = \Delta t_1 : \Delta t_2$  für  $\Delta t_1 \geq 1$  s,  $t_r = 1$  für  $\Delta t_1 < 1$  s und damit  $0 \leq t_r \leq 1$ .

Bei Dunkelreaktionen hat die Belichtungszeit keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der beobachteten Umsetzung dagegen steigt, wie aus dem Vergleich der verschiedenen Versuchsreihen in Abb.6.3 hervorgeht,  $k_1$  bei gleicher Ozonanzfangskonzentration mit  $t_r$  an, wie es nur für photolytische Reaktionen zu erwarten ist.

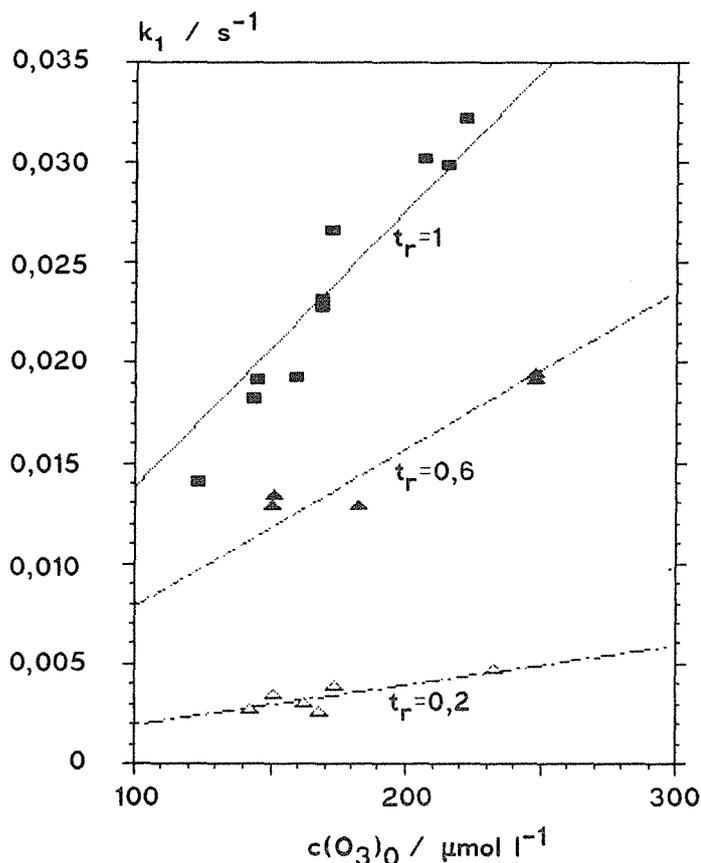


Abb. 6.3:

Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Photolyse von Ozon in 0,01 M HClO<sub>4</sub> bei 10°C in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration von Ozon.

Umsatz  $U \leq 60\%$ .

Auftragung für verschiedene relative Belichtungszeiten  $t_r$ :

$t_r$
■ ■ ■
▲ ▲ ▲
△ △ △

Ausgleichsgeraden:

—	$y = 13,8 \cdot 10^{-5} * x$
- - -	$y = 7,9 \cdot 10^{-5} * x$
- · - ·	$y = 2,0 \cdot 10^{-5} * x$

#### 6.1.2.3.4 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ozonkonzentration

Reaktionen erster Ordnung im strengen Sinne zeigen keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Ausgangskonzentrationen. Daß im behandelten Falle die Verhältnisse komplizierter sind, ergibt sich aus der Auftragung  $k_1=f(c(O_3)_0)$  für die Serie PA in Abb.6.3. Sie zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  nicht unabhängig ist von der Anfangskonzentration von Ozon, sondern proportional zu ihr ansteigt entsprechend den eingetragenen Ausgleichsgeraden durch den Ursprung. Dies wurde in einem weiteren Rechengang quantifiziert, indem aus allen Versuchen getrennt nach Versuchsreihe und  $t_r$ -Wert die Mittelwerte der Proportionalitätskonstanten  $k_r=k_1/c(O_3)_0$  ermittelt wurden. Die erhaltenen Standardabweichungen bewegen sich zwischen  $0,001$  und  $0,005 \text{ s}^{-1} \mu\text{mol}^{-1}$  und entsprechen damit 3-5% des Mittelwertes. Nur die Serie PB (0,01 M HClO<sub>4</sub>, 25°C) weist höhere Standardabweichungen bis zu  $0,0086 \text{ s}^{-1} \mu\text{mol}^{-1}$  auf. Die niedrigen Standardabweichungen belegen, daß sich die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bei allen Versuchsreihen annähernd proportional zu den Ausgangskonzentrationen von Ozon verändern.

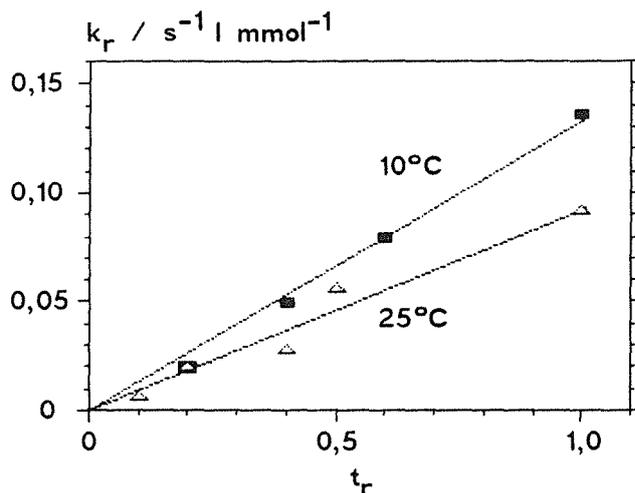


Abb. 6.4:

Mittelwerte der relativen Reaktionsgeschwindigkeit  $k_r = k_1 / c(\text{O}_3)_0$  in Abhängigkeit von der relativen Belichtungszeit  $t_r$ .  $c(\text{HClO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$

■ ■ ■ Serie PA, 10°C  
□ □ □ Serie PB, 25°C

Trägt man, wie in Abb.6.4 gezeigt, für die Versuchsreihen, die unter Variation des  $t_r$ -Wertes ausgeführt wurden,  $k_r$  als Funktion von  $t_r$  auf, zeigt sich, daß  $k_r$  annähernd proportional mit  $t_r$  ansteigt mit  $k_r/t_r = 0,133 \text{ s}^{-1} \text{ l mmol}^{-1}$  für die Reihe PA und  $k_r/t_r = 0,092 \text{ s}^{-1} \text{ l mmol}^{-1}$  für PB. Dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn die induzierten Dunkelreaktionen (mit Ozon) sehr schnell zum Abschluß kommen nach Wegschalten der Lichtquelle. Unter dieser Bedingung sind die Beeinflussung der Reaktion durch Änderung der mittleren Bestrahlungsdauer oder durch Änderung der Strahlungsleistung der Quelle einander äquivalent, sodaß das Ergebnis auf eine Proportionalität von Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung und Strahlungsintensität schließen läßt, wie sie auch von Ikemizu et al. mit monochromatischer Anregung gefunden wurden /72/.

Daß die beobachtete Reaktion komplexer Natur ist, ergibt sich schließlich auch aus dem Temperaturverhalten: Es wird insgesamt eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur festgestellt. Daraus läßt sich jedoch, solange die starke Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nicht gedeutet wird, nur die Schlußfolgerung ziehen, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion gering ist. Dies wird auch von Ikemizu et al. gefunden /72/, die einen Wert von 16 kJ/mol angeben, der nach Arrhenius einer Zunahme von  $k_1$  um den Faktor 1,4 bei Erhöhung der Temperatur von 10°C auf 25°C entspricht.

### 6.1.3 Photolyse von Ozon bei Zusatz von $\text{H}_2\text{O}_2$

Die bisher diskutierten Versuche führten in Übereinstimmung mit veröffentlichten Untersuchungen zu der Annahme, daß bei der Photolyse von Ozon  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht. Gleichzeitig wurde aus den Messungen geschlossen, daß die Umsetzung insgesamt nicht im Verhältnis 1:1 verläuft, sondern daß ein Teil des  $\text{H}_2\text{O}_2$  während des Meßprozesses zerfällt. Dies führt zu der Frage, ob die beobachtete Beschleunigung der Reaktion mit steigender Anfangskonzentration von Ozon durch die Zerfallsreaktion des Produktes  $\text{H}_2\text{O}_2$  bewirkt wird. Darauf geht die im folgenden vorgestellte Untersuchung der Ozonphotolyse bei Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein.

### 6.1.3.1 Auswertung gemäß einem Zeitgesetz erster Ordnung

Die Photolyse von  $O_3$  unter Zusatz von  $H_2O_2$  wurde in 0,01M  $HClO_4$  bei  $10^\circ C$  und  $25^\circ C$  untersucht. Die Versuchsbedingungen sind in Kapitel 9.4.2 und in Tab.6.2 im Anhang enthalten. Die Anfangskonzentrationen von Ozon bewegten sich zwischen  $40 \mu mol/l$  und  $100 \mu mol/l$ , die von  $H_2O_2$  zwischen  $50 \mu mol/l$  und  $1500 \mu mol/l$ . Um die Genauigkeit der Meßwerte zu erhöhen bei Beschleunigung der Reaktion und deswegen verkürzten Integrationszeiten, beschränkte sich der größte Teil der Versuche auf die Extinktionsmessung bei einer Wellenlänge, 260nm.

Der Untergrundabgleich wurde bei den Versuchen, bei denen die Reaktion innerhalb der Meßzeit abgeschlossen war, ergänzt, indem der zuletzt gemessene niedrige Extinktionswert von allen übrigen Extinktionswerten abgezogen wurde.

Die Auswertung bestand zunächst analog zu den Ozonversuchen ohne  $H_2O_2$ -Zusatz (Abschnitt 6.1.2.3) aus einer Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  erster Ordnung bezüglich Ozon über einen Umsatz  $\leq 60\%$ . Der Aufstellung in Tabelle 6.7 im Anhang sind folgende Informationen zu entnehmen:

- Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  verändern sich für  $c(H_2O_2)=145 \mu mol/l$  (Versuche PG422-PG463) nicht signifikant in Abhängigkeit von der Ozonanfangskonzentration, für  $c(H_2O_2)=500 \mu mol/l$  (Versuche PH470-PH485) nehmen sie ab.
- Mittelt man die bei der relativen Belichtungszeit  $t_r=1$  für verschiedene  $H_2O_2$ -Konzentrationen gefundenen Konstanten  $k_1$ , werden die in der Legende zu Abb.6.5 nebst Temperatur, Anzahl der Versuche  $n$  und Standardabweichung  $\sigma$  aufgeführten Mittelwerte  $\bar{k}_1$  erhalten. Aus der Aufstellung und der graphischen Darstellung geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der  $H_2O_2$ -Konzentration ansteigt. Angesichts der großen Konzentrationsabhängigkeit wirkt sich die Wahl der Temperatur ( $10^\circ C$ ,  $25^\circ C$ ) nicht oder nur geringfügig aus.

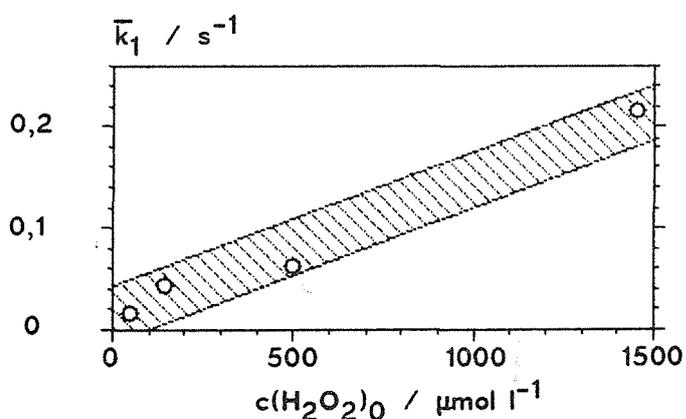


Abb. 6.5:  
Geschwindigkeitskonstanten  $\bar{k}_1$  in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration von  $H_2O_2$ .  $t_r = 1$ .

$c(H_2O_2)_0$ $/ \mu mol l^{-1}$	$\theta$ $/ ^\circ C$	$n$	$\bar{k}_1 * 10^3$ $/ s^{-1}$	$\sigma(\bar{k}_1) * 10^3$ $/ s^{-1}$
50	25	5	17	0,7
145	10	7	44	4,7
500	25	7	64	7,3
1450	10	1	215	-

- Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit relativer Belichtungszeit  $t_r$  (Abb.6.6) und weist damit die beobachtete Ozonzersetzung als photolytische Reaktion aus.

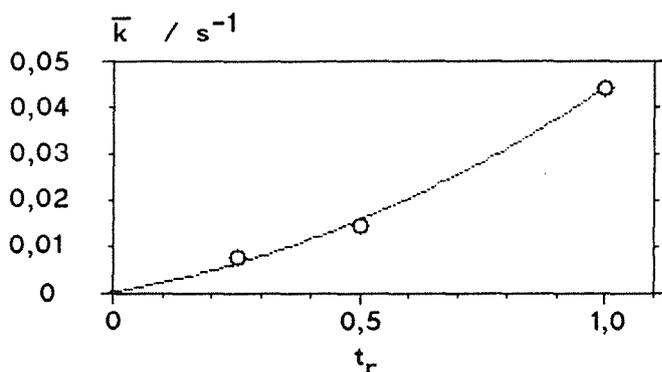


Abb. 6.6:  
Geschwindigkeitskonstanten  $\bar{k}_1$  in Abhängigkeit von der relativen Belichtungszeit  $t_r$ .  $c(\text{H}_2\text{O}_2)=145\mu\text{mol/l}$ .  $\vartheta=10^\circ\text{C}$ .

$t_r$	n	$\bar{k}_1 \cdot 10^3$ / $\text{s}^{-1}$	$\sigma(\bar{k}_1) \cdot 10^3$ / $\text{s}^{-1}$
0,25	2	7,8	1,9
0,5	4	15	1,7
1,0	13	44	4,7

### 6.1.3.2 Auswertung der Anfangsgeschwindigkeiten

Ein Vergleich der für die Reaktionsordnungen 0, 1, 3/2 und 2 berechneten Korrelationswerte und Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß tatsächlich nur bei geringem Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Unterschuß zu Ozon (Versuche PH485-490) das Zeitgesetz erster Ordnung in guter Näherung gilt ( $R^2 > 0,999$ ). In der Regel wird dagegen für die erste Halbzeit mit  $R^2 \geq 0,999$  eine gute Übereinstimmung mit einem Gesetz nullter Ordnung gefunden.

Bei dieser Auswertung bleibt die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unberücksichtigt, obwohl aus der beobachteten Reaktionsbeschleunigung folgert, daß die Beschreibung des Ozonzerfalls die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration einschließen muß. Es ist bekannt, daß die Dunkelreaktion von Ozon mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die bei vergleichbaren Konzentrationen um mehrere Größenordnungen langsamer verläuft, eine Kettenreaktion auslöst, die zu einer komplizierten Gesamtstöchiometrie führt /19/. Dies läßt es als unwahrscheinlich erscheinen, daß die beobachtete photolytische Reaktion einem einfachen Zeitgesetz folgt. Dabei ist nicht ausgeschlossen, daß die Anfangsphase der Reaktion durch eine einfache Beziehung beschrieben werden kann.

Da die Ozonkonzentration zunächst linear mit der Zeit abnimmt, kann aus der Steigung die Anfangsgeschwindigkeit des Ozonzerfalls  $d c(\text{O}_3)/d t = - k_0$  für die einzelnen Versuche bestimmt werden. Die Werte von  $k_0$  sind in Tabelle 6.7 aufgelistet. Sie nehmen im Durchschnitt bei hinreichender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration mit der Anfangskonzentration von Ozon zu, wie in Abb.6.7 dargestellt.

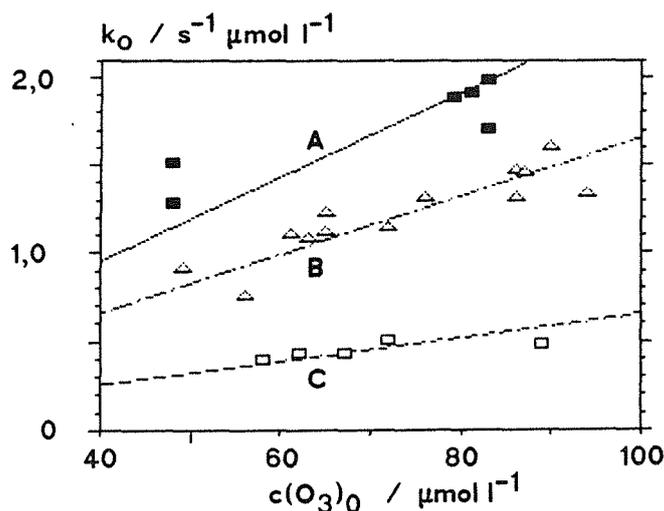


Abb. 6.7:  
Anfangsgeschwindigkeit der Ozonphotolyse in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration für verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -konzentrationen.  $t_r=1$ .

	$c(\text{H}_2\text{O}_2) / \mu\text{mol l}^{-1}$
■ ■	500
△ △	145
□ □	50

A  $y = 0,048 * x$   
 B  $y = 0,033 * x$   
 C  $y = 0,013 * x$

Zu Beginn der Messung sind die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen bekannt, sodaß ihr Einfluß auf die Anfangsgeschwindigkeit quantifiziert werden kann. Um die Abhängigkeit von der Ozonkonzentration weitgehend zu eliminieren, werden die Werte  $k_0$  durch die jeweiligen Ozonkonzentrationen dividiert und so Konstanten formal erster Ordnung  $k_1$  erhalten. Die daraus für die verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen gebildeten Mittelwerte  $\bar{k}_1$ , wie sie in der Legende zu Abb. 6.8 aufgelistet sind, weisen Standardabweichungen unter 10% auf.

Die Abhängigkeit von  $\bar{k}_1$  von der Wasserstoffperoxidkonzentration ist in Abb. 6.8 dargestellt. Danach steigt  $\bar{k}_1$  im Durchschnitt proportional zu  $c(\text{H}_2\text{O}_2)_0$  an mit  $\bar{k}_1/c(\text{H}_2\text{O}_2)_0 = 130 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ .

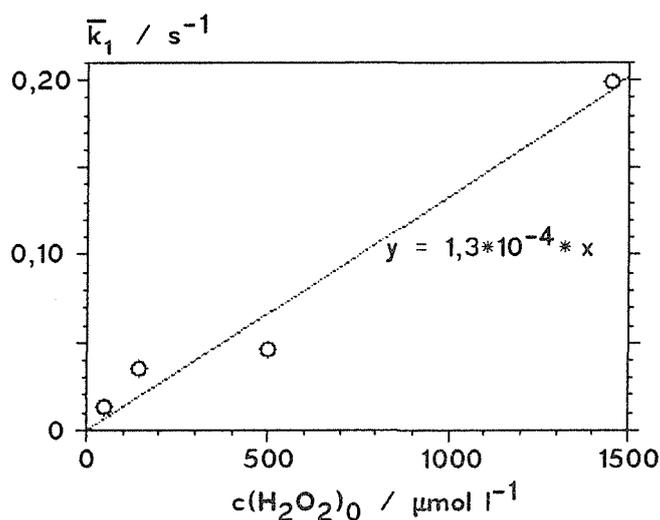


Abb. 6.8:  
Photolyse von Ozon/ $\text{H}_2\text{O}_2$ :  
Abhängigkeit von  $\bar{k}_1(t_1)$  von  
der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration.

Mittelwerte:

n	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ / $\mu\text{mol l}^{-1}$	$\bar{k}_1(t_1)$ / $\text{s}^{-1}$	$\sigma_{n-1}$ / $\text{s}^{-1}$
5	50	0,013	0,0005
12	145	0,036	0,0033
7	500	0,046	0,0044
1	1450	0,20	-

Formuliert als Zeitgesetz für den Ozonzerfall heißt dies, daß für die Versuche in 0,01 M  $\text{HClO}_4$  bei  $10^\circ\text{C}$  und  $t_r=1$  bei  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zusatz über die erste Halbwertszeit eine zeitlich lineare Abnahme der Ozonkonzentration gefunden wird mit

$$-d(c(\text{O}_3))/dt = k_{\text{exp}} = 130 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1} * c(\text{O}_3)_0 * c(\text{H}_2\text{O}_2)_0. \quad 6.3$$

Die Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten nullter Ordnung  $k_{\text{exp}}$  und der Ausgangskonzentrationen von Ozon und  $\text{H}_2\text{O}_2$  beschreibt die experimentellen Ergebnisse in erster Näherung, läßt sich jedoch nicht verallgemeinern aufgrund der geringen Variation insbesondere der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration.

### 6.1.3.3 Schlußfolgerungen

Betrachtet man die bei hinreichendem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Überschuß ermittelte Beziehung 6.3 und die ohne Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhaltene Konzentrationsabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon als Extremfälle, aus denen sich das Zeitgesetz für die erste Halbwertszeit des Ozonzerfalls additiv zusammensetzt, ergibt sich für 0,01M  $\text{HClO}_4$  und  $10^\circ\text{C}$

$$-d(c(\text{O}_3))/dt = k * c(\text{O}_3)_0 * ( c(\text{O}_3) + c(\text{H}_2\text{O}_2)_0 ) \quad 6.4$$

mit  $k = 1,3 * 10^2 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ .

Dies impliziert, daß die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls stärker von der Ozon- als von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration abhängt. Daraus folgt, daß es unwahrscheinlich ist, daß die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Ozonphotolyse ohne Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  allein auf eine Wirkung des Reaktionsproduktes  $\text{H}_2\text{O}_2$  zurückzuführen ist. Ein gewisser Beitrag dagegen muß diesem Weg zugemessen werden angesichts der festgestellten Reaktionsbeschleunigung bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

In diesem Zusammenhang zeigen die in Tab. 1.1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten, daß die direkte Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Ozon zu langsam verläuft, um den beobachteten Effekt zu erklären. Dagegen kann davon ausgegangen werden, daß eine photolytische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  stattfindet, da das Anregungsspektrum auch die kurzwellige Absorptionsflanke von  $\text{H}_2\text{O}_2$  umfaßt. Die induzierte Primärreaktion ist hauptsächlich die Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Bildung von zwei OH-Radikalen (/73/ S. 282), die in der angegebenen Weise (Tab. 1.1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  und bevorzugt Ozon unter Bildung von  $\text{HO}_2$ -Radikalen angreifen können.  $\text{HO}_2$  wiederum sollte gemäß den in Tab.1.1 aufgeführten Reaktionen teilweise disproportionieren unter Rückbildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gemäß  $2 \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ .

Zusammenfassend folgt aus den eigenen Untersuchungen in Verbindung mit den angegebenen Veröffentlichungen, daß die beobachtete Photolyse von Ozon zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt, dieses unter den gegebenen Meßbedingungen teilweise photolytisch zersetzt wird und so zu einer Beschleunigung des Ozonzerfalls führt unter Bildung von  $\text{HO}_2$ - und OH-Radikalen. In Anwendung auf die UV-spektroskopischen Untersuchung der Eisen-Ozon-Reaktion heißt dies, daß bei Ozonüberschuß die beobachtete Photolyse von Ozon zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und reaktiven Radikalen führen sollte. Angesichts der vergleichsweise langsamen Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon ist anzunehmen, daß diese Reaktionsprodukte nur bei hohem Überschuß von Ozon im Vergleich zu X einen merklichen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit von X ausüben können. Hierdurch ist möglicherweise die beobachtete Reaktionsbeschleunigung von X bei wachsendem Ozonüberschuß begründet.

## 6.2 Versuche zur Wirkung von UV-Strahlung auf Eisenionen

Nach der Untersuchung des Ozonzerfalls, die eine merkliche und auch für die untersuchte Reaktion von Ozon mit zweiwertigem Eisen relevante Beschleunigung durch Photolyse aufzeigte, stellt sich die Frage nach dem Effekt von UV-Strahlung auf die metallische Komponente, Fe(II)/Fe(III). Entsprechende Versuche mit perchlorsauren Eisen(III)-Lösungen verschiedener Konzentration ( Serie PFA ) bei  $25^\circ\text{C}$  zeigen auch in diesem Falle eine Extinktions- und damit Konzentrationsabnahme bei längeren Messungen. Diese verläuft jedoch so langsam, daß nur die Anfangsphase der Reaktion aufgezeichnet wurde. Der lineare Angleich (Tab.6.8) weist darauf hin, daß erhöhte Anfangskonzentrationen ( entsprechend erhöhten Werten von  $a$  ) zu einer Beschleunigung führen, ebenso die Erhöhung der relativen Bestrahlungszeit  $t_r$ . Da die daraus abschätzbare Reaktionsgeschwindigkeit mindestens eine Größenordnung niedriger ausfällt als bei den bislang betrachteten Reaktionen, wurde die Untersuchung nicht weiter ausgeweitet.

Tabelle 6.8 : Photolyse von Fe(II)/Fe(III) in 0,01M HClO<sub>4</sub> bei 10°C:  
Absorption bei 260 nm als Funktion der Zeit  
 $E_{260} = a + b \cdot t$ ; optische Schichtdicke 1cm.

Serie	Nr.	c(Fe(II)) <sub>0</sub> μmol/l	t <sub>t</sub> /s	t <sub>r</sub>	R <sup>2</sup>	a	b*10 <sup>3</sup> / s <sup>-1</sup>
PFA	210	0	250	1,0	0,987	0,17	-0,15
	211	0	250	1,0	0,986	0,07	-0,07
	212	0	250	0,2	1,000	0,15	-0,04
	213	0	250	1,0	0,992	0,14	-0,10
	214	0	250	0,6	0,999	0,31	-0,11
PFB	225	450	250	0,6	1,000	0,21	+0,04
	226	450	250	1,0	0,998	0,20	+0,05
	227	450	250	1,0	1,000	0,20	+0,07
	228	450	250	0,6	1,000	0,21	+0,04
PFC	229	900	250	1,0	0,999	0,04	+0,12
	230	900	250	0,6	0,999	0,04	+0,07
	231	900	250	0,2	1,000	0,04	+0,02
	232	900	250	1,0	0,999	0,04	+0,11
PFC	233	450	250	1,0	1,000	0,02	+0,10
	234	450	250	0,6	0,999	0,02	+0,05
	235	450	250	0,2	0,993	0,02	+0,02
	236	450	250	1,0	1,000	0,02	+0,11

Gleichartige Versuche mit Fe(II)-Lösungen zeigen interessanterweise ein Ansteigen der Extinktion und damit die Oxidation zu dreiwertigem Eisen (Tab.6.8, Serie PFC). Auch hier erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender relativer Belichtungszeit  $t_r$ , bleibt dagegen konstant bei Verdoppelung der Fe(II)-Konzentration. Eine einfache Erklärung dieses Verhaltens läge in der Annahme, daß die eigentliche photolytische Anregung auf einen anderen Inhaltsstoff zurückzuführen ist wie z.B. O<sub>2</sub>, das in wäßriger Lösung im NUV-Bereich wesentlich leichter angeregt wird als in der Gasphase (s. Kap.4.1). Aber auch eine photolytische Reaktion von Fe(II) selbst ist nicht ausgeschlossen angesichts der möglichen gegenläufigen Effekte eines induzierten Kettenprozesses und der Eigenabsorption der angeregten Spezies.

Wie zu erwarten, führt die Photolyse von Fe(II) in Gegenwart von geringeren Konzentrationen an zugesetztem Fe(III) (Serie PFB) zu einer Verlangsamung der Extinktionsveränderung. Für lange Bestrahlungszeiten läßt sich das Erreichen eines stationären Zustandes voraussagen.

Sowohl die Photolyse von  $\text{Fe}^{2+}$  als auch von  $\text{Fe}^{3+}$  laufen über hochreaktive potentielle Kettenträger ab /74,75,76/; im ersten Fall wird atomarer Wasserstoff /74/, im zweiten das Hydroxylradikal gebildet /75/. In Hinblick auf die Messungen der Fe(II)/Ozon-Reaktion ist allerdings angesichts der sehr langsamen Geschwindigkeit der Photolyse der Eisenionen davon auszugehen, daß dies keine merkliche Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der übrigen Reaktanden (X und Ozon) hat. Darüberhinaus ist wahrscheinlich, daß die für Fe(III) ermittelten Zerfallsgeschwindigkeiten mit  $c_0^{-1} * dc/dt \approx b/a = 0,7-1 * 10^{-3} \text{s}^{-1}$  eine untere Grenze für die Photolysegeschwindigkeit der Eisenspezies X bedeuten, die sich aufgrund ihrer größeren Instabilität vermutlich schneller umsetzt. Schließlich erklären die photolytischen Umsetzungen von Fe(II) und Fe(III) die geringen Extinktions- und Konzentrationsänderungen, die bei höherem Fe(II)-Überschuß beobachtet wurden (vgl. z.B. Abb.5.26d).

### 6.3 Modellrechnungen zum Verhalten photolytischer Reaktionen

#### 6.3.1 Berechnungen unter Voraussetzung vollständiger Durchmischung

##### 6.3.1.1 Photolyse mit konstanter Quantenausbeute

Die bisherige Auswertung zur Photolyse von Ozon charakterisierte die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten durch einfache Zeitgesetze. Die Abhängigkeit von den Ausgangskonzentrationen führte zu empirischen Beziehungen, bei denen die Ausgangskonzentration selbst einen Bestandteil der beschreibenden Differentialgleichung bildet. Obwohl unter bestimmten Bedingungen für zusammengesetzte Reaktionen konstruierbar, wären solche Beziehungen für Dunkelreaktionen ungewöhnlich. Die hier durchscheinenden besonderen Eigenschaften photolytischer Reaktionen wurden bislang in wesentlichen Teilen nicht berücksichtigt. Hierzu gehören die Ortsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und die absorptionsbedingte Wirkung inerter Inhaltsstoffe.

Setzt man ideale Durchmischung in einem bestrahlten Reaktionsgefäß voraus, ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Schwächung der Strahlungsintensität bei Passieren der Lösung trotzdem ortsabhängig. Sei als einfachstes Modell die photolytische Umsetzung einer Verbindung A betrachtet, deren Reaktionsgeschwindigkeit am Ort x zum Zeitpunkt t bei monochromatischer Strahlung sich proportional zur von ihr absorbierten Intensität  $I_{\text{abs}}$  verhalte:

$$I_{\text{abs}}(x,t) = - \ln(10) * \epsilon_A * c(x,t)_A * I(x,t) \quad 6.5$$

$$\delta I(x,t) / \delta x = - \ln(10) * I(x,t) * \sum_{k=1}^n \epsilon_k * c(x,t)_k \quad 6.6$$

$$\delta c(x,t) / \delta t = - \varphi * I_{\text{abs}}(x,t) \quad 6.7$$

Dabei bezeichne n die Gesamtheit der gelösten absorbierenden Verbindungen. Als Randbedingungen sei allgemein vorausgesetzt, daß die Bestrahlungsintensität zeitlich konstant und die Konzentrationsverteilung zum Zeitpunkt  $t = 0$  homogen sei. Mit  $J(x,t) = I(x,t) / I(0,0)$  und  $\Phi = \varphi * I(0,0)$  werden aus den obigen Gleichungen bezüglich der Strahlungsintensität dimensionslose Beziehungen erhalten.

Die Extinktion E ist bei der optischen Schichtdicke s zusammengesetzt aus den Produkten von mittleren Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten:

$$E = \int_0^s \sum_{k=1}^n \epsilon_k * c(x,t)_k * dx = s * \sum_{k=1}^n \epsilon_k * \overline{c(x,t)}_k \quad 6.8$$

Sie ist die Meßgröße im Experiment.

Ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen soll im Folgenden anhand einfacher Modellfälle diskutiert werden, deren Verhalten numerisch auf der Basis der entsprechenden Differenzgleichungen berechnet wurde. Der Einfachheit halber seien dabei dimensionslose Werte benutzt, die bei Einsetzen der Einheiten mmol/l, s und cm den Absorptionseigenschaften von Ozon und Fe<sup>3+</sup> bei 260 nm entsprechen. Die Weglänge betrage 1,  $\Phi$  habe den Wert 0,002.

Tabelle 6.9 : Berechnete Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Photolyse einer Substanz A. Umsatz 90%. $\epsilon_A = 3 \text{ cm}^{-1} \text{ KE}^{-1}$ , $\epsilon_B = \epsilon_A$ , opt. Schichtdicke 1cm; $\phi * I_0 = 0,002 \text{ s}^{-1}$ . KE: Konzentrationseinheit				
c(A) / KE	c(B) / KE	Ideale Durchmischung + / -	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> / s <sup>-1</sup>
0,02	0	+	0,99995	0,0135
0,06	0	+	0,99965	0,0124
0,10	0	+	0,99918	0,0115
0,14	0	+	0,9986	0,0105
0,02	0	-	0,99997	0,0132
0,06	0	-	0,99965	0,0123
0,10	0	-	0,99919	0,0113
0,14	0	-	0,9986	0,0104
0,06	0,0067	+	0,99986	0,0101
0,06	0,033	+	0,9969	0,0056
0,06	0,667	+	0,9951	0,0035
0,06	0,12	+	0,9948	0,0021

Sei als erster Fall eine ideal durchmischte Lösung betrachtet, in der nur die reagierende Komponente absorbiere (n = 1). Dann folgt aus den obigen Beziehungen, daß wohl die Konzentration, nicht aber ihre reaktionsbedingte Änderung ortsunabhängig ist:

$$dc(t)/dt = f(x) = -\ln(10) * \Phi * \epsilon * c(t) * \exp[-\ln(10) * \epsilon * c(t) * x]$$

Ohne den Exponentialterm, der die Reaktionsverlangsamung durch Eigenabsorption beschreibt, entspräche die Beziehung einem Zeitgesetz erster Ordnung. Dies zeigt sich auch in der niedrigen systematischen Abweichung, die bei einem entsprechenden Angleich bei geringeren Ausgangskonzentrationen berechnet wird. Bei wachsender Ausgangskonzentration ergeben die Resultate, die in Tab. 6.9 aufgelistet sind, eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten und eine Verschlechterung der Korrelation. Wie Abb. 6.9 demonstriert, besteht dabei ein sehr guter linearer Zusammenhang zwischen dem Wert der Geschwindigkeitskonstanten und der Ausgangskonzentration – bis auf das Vorzeichen analog zu den Beziehungen, in die die Beschreibung der Ozonphotolyse mündete.

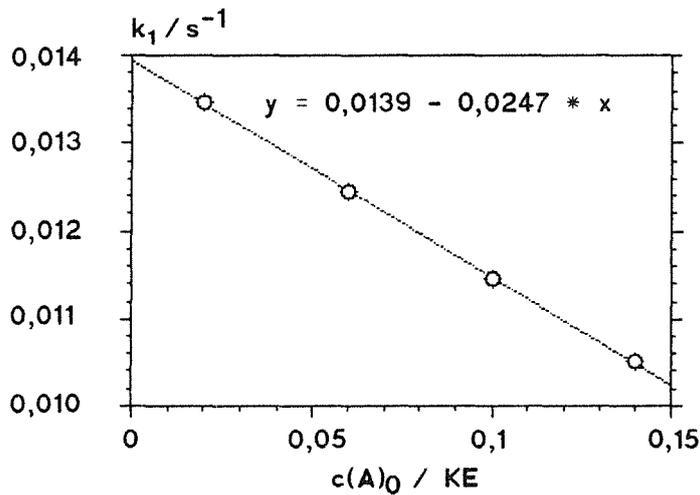


Abb.6.9:  
Modellrechnungen zur  
Photolyse I:  
Berechnete Konstanten  $k_1$   
in Abhängigkeit von der  
vorgegebenen Konzentration  
 $c(A)$ .  
KE: Konzentrationseinheit  
Regressionsgerade:  
 $y = 0,0139 - 0,0247 * x$   
 $R^2 = 0,9998$

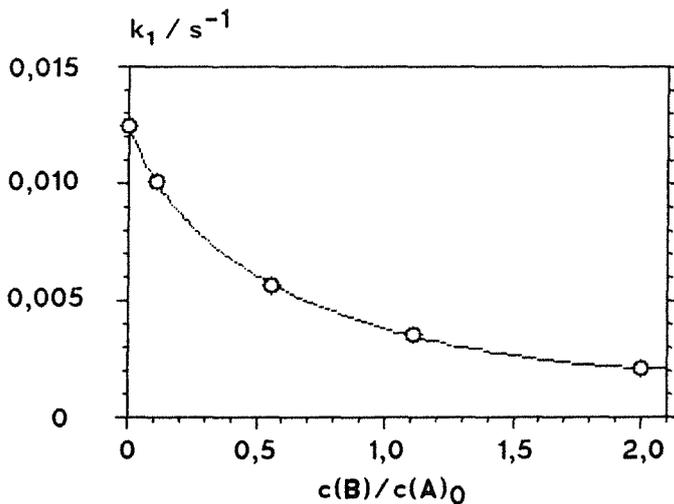


Abb.6.10:  
Modellrechnungen zur  
Photolyse II:  
Berechnete Konstanten  $k_1$   
für die Photolyse von A  
bei Zugabe von B.  
 $\epsilon_A = \epsilon_B$

Wird eine zweite, inerte Substanz mit gleichen Absorptionseigenschaften hinzugegeben (Fall II) und die kinetische Auswertung wiederum bezüglich des Extinktionsbeitrages der reagierenden Substanz ausgeführt (Tab.6.9), zeigt sich eine deutliche Verschlechterung des Bestimmtheitsmaßes der Regressionsrechnung und eine drastische Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten, wiedergegeben in Abb.6.10.

### 6.3.1.2 Photolyse mit konzentrationsabhängiger Quantenausbeute

Während die Absorption durch inerte Fremdstoffen allgemein zu einer Verlangsamung von Photolysereaktionen führen sollte, ist der Einfluß der Eigenabsorption der reagierenden Verbindung nicht unbedingt bestimmend für die Konzentrationsabhängigkeit der Photolysegeschwindigkeit. Bei dem bislang behandelten einfachen Reaktionsschema war die Quantenausbeute nicht konzentrationsabhängig. Bei komplexeren Reaktionsabläufen kann sich die Quantenausbeute der Gesamtreaktion gleichsinnig oder gegenläufig zur Ausgangskonzentration verändern.

Die Auswirkung einer konzentrationsabhängigen Quantenausbeute auf die Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten wird im folgenden anhand eines einfachen Beispiels dargestellt (Fall III). Dafür sei angenommen, daß sich in einer Zerfallsreaktion der Spezies A die Quantenausbeute proportional zur Konzentration von A verhalte:

$$\varphi = f * c(A)$$

Führt man mit dieser Beziehung auf der Basis der Gleichungen 6.5-6.7 und mit den gleichen Rahmenbedingungen und Ausgangskonzentrationen wie bei Fall I, aber mit dem Wert  $f \cdot I(0,0) = 0,05$ , wiederum eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung durch, ergeben sich stärkere systematische Abweichungen bei der Anpassung und größere Unterschiede zwischen den Ergebnissen über verschieden lange Zeitintervalle. Die Auswertung über einen Umsatz von 50% zeigt mit  $0,996 < R^2 < 0,998$  noch eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die für die Konzentrationswerte 0,02, 0,06, 0,01 und 0,014 (in Konzentrationseinheiten KE) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1/s^{-1}$  betragen 0,008, 0,016, 0,023 und 0,028. Im Gegensatz zum oben betrachteten Fall nehmen hier also die Geschwindigkeitskonstanten zu mit ansteigender Ausgangskonzentration.

Zusammengefaßt zeigen die vorgestellten Rechnungen, daß unter bestimmten Umständen eine photolytische Reaktion in guter Näherung durch ein Zeitgesetz erster Ordnung wiedergegeben werden kann, daß aber dabei eine Abhängigkeit der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten von der Ausgangskonzentration auftritt und zugleich chemisch überhaupt nicht involvierte Begleitstoffe starken Einfluß auf die Reaktion haben können. Hängt die Quantenausbeute nicht von der Konzentration ab, ist aufgrund der Eigenabsorption des Reaktanden A eine Abnahme der relativen Reaktionsgeschwindigkeit  $c(A)^{-1} dc(A)/dt$  zu erwarten. Steigt die Quantenausbeute mit der Konzentration, kann dies auch einen Anstieg der relativen Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben. In Hinblick auf die durchgeführten Versuche zur Ozonphotolyse kann damit aufgrund der beobachteten Proportionalität von Ozonanzfangskonzentration und ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gefolgert werden, daß im betrachteten Fall die Quantenausbeute für den photolytischen Zerfall von Ozon mit der Ozonkonzentration ansteigt. Dies bedeutet, daß der photolytischen Primärreaktion weitere Reaktionen folgen, die ebenfalls zur Zerstörung von Ozon führen.

### 6.3.2 Photolyse ohne Durchmischung

Bislang wurde eine ideale Durchmischung der Reaktionslösung vorausgesetzt. Dies entspricht keineswegs den experimentellen Gegebenheiten dieser Arbeit: Die in der stopped-flow-Küvette zum Stillstand gebrachten Lösungen erfuhren keine konvektive Durchmischung.

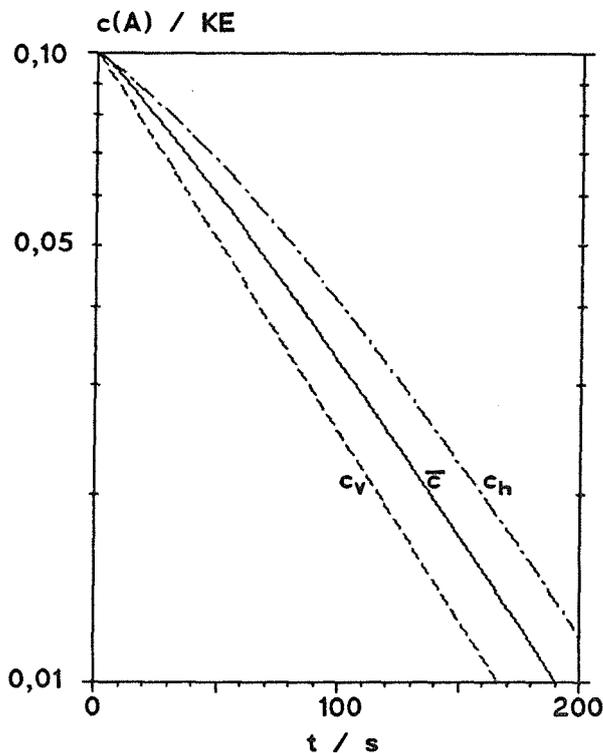


Abb. 6.11:

Berechneter zeitlicher Konzentrationsverlauf bei Photolyse der Verbindung A in einer Küvette.

KE: Konzentrationseinheit

$c_v, c_h$  Konzentrationsverlauf am Ort des Strahlungseintrittes und -austrittes

$\bar{c}$  Über die optische Weglänge gemittelte Konzentration

Stattdessen ist zu erwarten, daß eine photolytische Reaktion einen Konzentrationsgradienten aufbaut in umgekehrter Richtung zum Gradienten der Strahlungsintensität: Am Ort der einfallenden Strahlung verläuft die Reaktion und damit die Abnahme der Eduktkonzentration am schnellsten. Dies ist in Abb.6.11 wiedergegeben für eine Zerfallsreaktion, die bis auf die fehlende Durchmischung dem ersten oben behandelten Modellfall entspricht. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die sich entwickelnden lokalen Unterschiede in der Konzentration beträchtliche Ausmaße annehmen. So wird am Ort des Strahlungseintrittes nach einer Halbwertszeit eine Konzentration von 0,0428 Konzentrationseinheiten (KE) berechnet und nach zwei Halbwertszeiten 0,0192 KE. Gleichzeitig betragen die Konzentrationen am Ort des Strahlungsaustrittes 0,0601 KE und 0,0324 KE und die über die optische Weglänge gemittelten Konzentrationen 0,0518 KE und 0,0255 KE. Daraus folgern, bezogen auf die mittleren Konzentrationen, Konzentrationsdifferenzen zwischen den beiden Seiten von 33% und 52% !

Dabei muß berücksichtigt werden, daß im betrachteten zeitlichen Rahmen Diffusionsprozesse praktisch keine ausgleichende Wirkung haben können.

Als weiteres legt die Rechnung dar, daß am Einfallsort die Konzentration tatsächlich exponentiell abfällt, unbeeinflusst von der Dämpfung durch Eigenabsorption; im Beispiel entspricht dies der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = \ln(10) \cdot \Phi \cdot \epsilon = 138 \text{ s}^{-1}$ .

Der abgebildete zeitliche Verlauf der mittleren Konzentration ist im betrachteten Beispiel nahezu identisch mit der Konzentrationsabnahme, wie sie im Fall idealer Durchmischung berechnet wird. Hier haben demnach lokale Konzentrationsunterschiede nur eine geringe Bedeutung für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit. Bei anderen Reaktionen, bei denen z.B. in Folge involvierter Kettenreaktionen die Quantenausbeute selbst konzentrationsabhängig ist, können die Konsequenzen komplizierter Natur sein.

Im Vergleich zu den Gegebenheiten der kinetischen Untersuchungen in dieser Arbeit stellen die Modellrechnungen Vereinfachungen dar unter mehreren Aspekten:

- Die Reaktionslösungen sind Gemische von mehreren Komponenten, von denen jede absorbiert und befähigt ist, photolytische Reaktionen einzugehen.
- Photolytische Reaktionen und Dunkelreaktionen laufen parallel ab.
- Die Strahlung ist nicht monochromatisch, sondern deckt den gesamten analytischen UV/VIS-Bereich ab. Photolytische Reaktionen sind durch die Absorptionseigenschaften der Reaktanden und durch die je nach absorbiertes Energie häufig unterschiedliche Quantenausbeute stark abhängig von der Frequenz der anregenden Strahlung. Wie für das Ozon dargelegt, können dabei sehr unterschiedliche Reaktionspfade eingeschlagen werden. Die Bestrahlung mit Licht eines ganzen Spektralbereiches führt zu Wechselwirkungen dieser Reaktionen und erschwert gleichzeitig die Einschätzung des Effektes (inert) absorbierender Bestandteile.

## 7. Mischexperimente mit Indikatorlösungen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen zur Umsetzung der Indikatoren Indigotrisulfonat und Bipyridyl mit Eisen(II)-Ozon-Mischungen haben die Bestimmung der Gesamtstöchiometrie der Eisen-Ozon-Reaktion und der Stöchiometrie kurz nach dem Mischzeitpunkt zum Ziel. Im ersten Fall wird der Indikator nach mehreren Minuten Standzeit zu einer Mischung von Fe(II) und Ozon in 0,01M HClO<sub>4</sub> gegeben, im zweiten Fall gelangen die Lösungen der Reaktanden unmittelbar nach Mischung in eine den Indikator enthaltende Vorlage.

Die Durchführung der Versuche ist in Kap.9.5 beschrieben, ebenso die für die Mischung der Fe(II)- und der Ozonlösung konstruierte Strömungsapparatur. Aus den dort angegebenen Abmessungen und einer Wegstrecke im Luftraum von ca. 50 mm ergibt sich bei einer Fließgeschwindigkeit von 1,3-1,7 ml/s, daß vom Zeitpunkt der Mischung bis zum Auftreffen auf die vorgelegte Lösung ca. 0,15-0,21 s vergehen; die Messungen der Quenchesperimente sind damit vergleichbar mit den zeitlichen Erstextinktionswerten der stopped-flow-Messungen.

### 7.1 Versuche mit Indigo

Indigotrisulfonat setzt sich in sehr schneller Reaktion ( $k_2 > 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) mit Ozon um. Wie in Abschnitt 9.2.1 ausgeführt, stören dabei vergleichsweise wenige Verbindungen. Die Umsetzung selbst ist nicht exakt äquimolar, vielmehr beinhalten die veröffentlichten Werten /77/ eine Stöchiometrie von  $\Delta c(\text{Indigo})/\Delta c(\text{O}_3) \approx 4:5$  mit einer Extinktionsänderung bei 600nm von  $\Delta \epsilon = 20000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , bezogen auf die Änderung der Ozonkonzentration. Für die bessere Vergleichbarkeit sind im folgenden und in den im Anhang aufgeführten Konzentrationstabellen die Indigokonzentrationen selbst als Ozonäquivalente angegeben, also ebenfalls mit  $\epsilon(600\text{nm}) = 20000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Die experimentellen Bedingungen der im folgenden diskutierten Versuche finden sich in Abschnitt 9.5.3 und in tabellarischen Zusammenfassungen der Ergebnisse im Anhang.

#### 7.1.1 Vorversuche mit Ozon

Die Zugabe von Ozonlösung zu vorgelegten Indigolösungen mittels der Mischapparatur (Versuche IN1-4) und die Dosierung von Indigo zu Ozonlösungen (Versuche IN5-8) ermöglichen eine Einschätzung der für die weiteren Mischversuche zu erwartenden Genauigkeit der Dosierung und der Konzentrationsbestimmungen. Die Versuchsbedingungen und gemessenen Konzentrationen sind Tabelle 7.1 zu entnehmen. Dabei entspricht die UV-spektroskopisch gemessene Ozonkonzentration  $c(\text{O}_3)_{\text{UV}}$  in der bisherigen Nomenklatur der Ausgangskonzentration  $c(\text{O}_3)_0$ .

Tabelle 7.1: Vergleich der UV-spektroskopisch und mit Indigo gemessenen Ozonkonzentration					
Versuch	$c(\text{Indigo})_{\text{Ref.}}$ / $\mu\text{eq}(\text{O}_3)\text{l}^{-1}$	$c(\text{O}_3)_{\text{UV}}$ / $\mu\text{mol l}^{-1}$	$c(\text{O}_3)_{\text{Ind}}$ / $\mu\text{mol l}^{-1}$	$\frac{c(\text{O}_3)_{\text{Ind}}}{c(\text{O}_3)_{\text{UV}}}$	Zeitpunkt der Indigozugabe / min
INO1	149	110		0,99	0
INO2	149	112		1,04	0
INO3	75	50,8		0,95	0
INO4	75	50,9		1,06	0
INO5	135	66,1		1,04	5
INO6	135	71,2		0,99	5
INO7	135	73,6		1,03	0,5
INO8	135	70,9		1,10	0,5

Damit liegt im ersteren Falle (Versuche IN1-4) das Verhältnis von der durch Umsetzung mit Indigo  $c(\text{O}_3)_{\text{Ind}}$  ermittelten und zuvor UV-spektroskopisch gemessenen Ozonkonzentration  $c(\text{O}_3)_0$  zwischen 0,95 und 1,06 und beträgt im Mittel 1,01. Als experimentelle Fehlerquellen sind dabei vor allem die Dosierung der Indigovorlage und die Dosierung der Ozonlösung zu nennen.

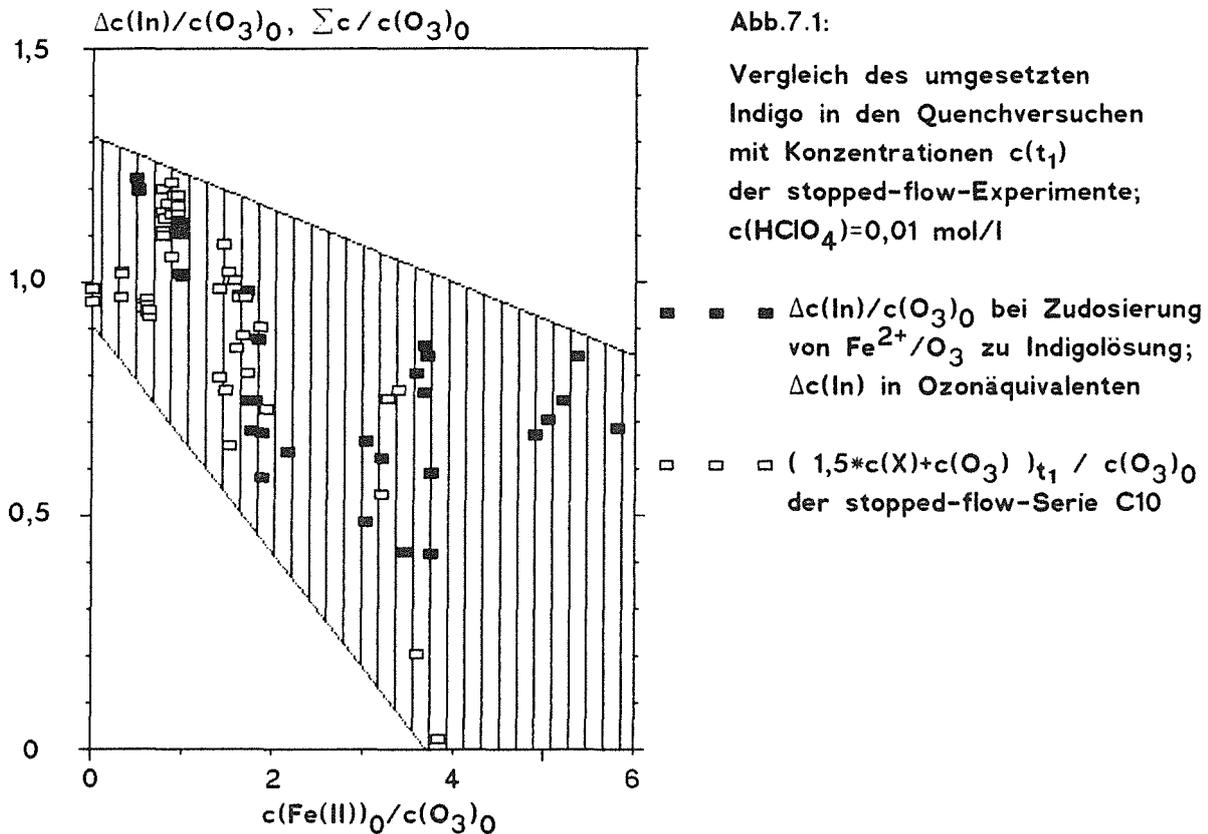
Bei nachträglicher Zugabe von Indigo (Versuche IN5-8) wird mit einer Spanne von 1,03 bis 1,10 und einem Mittelwert von 1,04 kein signifikanter Unterschied festgestellt; dies beinhaltet, daß Standzeiten von einigen Minuten in den Meßkolben keine Verminderung der Ozonkonzentration bewirken.

Die Versuche zeigen, daß für die Dosierung und Bestimmung der Ozonkonzentration mit einem Fehler von ca. 5% zu rechnen ist. Für die im folgenden vorgestellten Quenchexperimente mit Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischungen ist mit einem höheren Gesamtfehler zu rechnen vornehmlich aus dem Grunde, daß die Auswertung der Versuche die momentane vollständige Durchmischung von Indigo- und Reagenzlösung voraussetzt; tatsächlich wird die Durchmischung erst abgeschlossen durch das Schütteln der Lösung nach Reagenzzugabe, also nach 2-4s.

### 7.1.2 Zugabe von Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischungen zu Indigolösungen

Unter Variation der Ausgangskonzentrationen wurden in der beschriebenen Weise aliquote Mischungen von Ozon- und Eisen(II)-Perchloratlösungen zu einer Indigovorlage dosiert. Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind im Anhang der Tabelle 7.2 zu entnehmen. Die Experimente wurden teilweise mit Ozon- und in einem weiteren Konzentrationsbereich mit Fe(II)-Überschuß durchgeführt.

In allen Versuchen wird eine teilweise Entfärbung des Indigo gemessen. Diese nimmt, wie in Abb.7.1 dargestellt, bezogen auf die eingesetzte Ozonkonzentration erst bei Eisen(II)-Überschuß langsam ab und wird noch bei fünffachem Fe(II)-Überschuß festgestellt.



Würde Indigo dabei spezifisch mit Ozon reagieren, ließe dieser Befund zunächst auf eine nur geringe Umsetzung von Ozon mit  $\text{Fe}^{2+}$  schließen. Dagegen stehen die gesamten bisher diskutierten Ergebnisse der stopped-flow-Messungen, nach denen bei Eisenüberschuß kein Ozon mehr registriert werden dürfte. Da andererseits die stabilen zwei- und dreiwertigen Eisenspezies nach Literaturangaben und eigenen Ergebnissen (siehe unten, Abschnitt 7.1.3) keine Reaktion mit Indigo eingehen, bleibt als Reaktand von den UV-absorbierenden Spezies nur die unbekanntene Zwischenstufe X. Dafür spricht auch entsprechend der konstatierten Verminderung des Konzentrationsverhältnisses von X und Fe(III) bei der Bildungsreaktion von X die beobachtete Abnahme der Indigobleichung mit wachsendem Fe(II)-Überschuß (Annahme I).

Abb. 7.1 vergleicht die ermittelte Abnahme der Indigokonzentration (in Ozonäquivalenten), bezogen auf die eingesetzte Ozonkonzentration, mit den für den ersten Meßzeitpunkt ermittelten Konzentrationswerten der entsprechenden, in 0,01M  $\text{HClO}_4$  durchgeführten stopped-flow-Serie C10. Die Darstellung verdeutlicht, daß die beobachtete Bleichung von Indigo bei geringerem Eisen(II)-Überschuß durch eine Umsetzung von Indigo mit X interpretiert werden könnte, wobei pro Mol X ca. 1,5 molare Ozonäquivalente Indigo verbraucht werden würden. Allerdings kann bei der damit zu erwartenden komplexen Reaktion nicht von einem additiven Verhalten von X und Ozon ausgegangen werden, wie die Abweichung von ermittelter und berechneter Indigobleichung bei Ozonüberschuß anzeigt. Die nicht unbeträchtliche Entfärbung von

Indigo auch bei höherem Eisen(II)-Überschuß widerspricht zudem der Annahme, daß X allein mit Indigo reagiert.

Dabei kommen als Erklärung für die Konzentrationsabhängigkeit des Umsatzes von Indigo zunächst zwei weitere Annahmen in Frage:

- X ist das Produkt einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion mit Ozon, das weiterhin die reagierende Spezies gegenüber Indigo darstellt (Annahme II).
- Ein weiteres nicht absorbierendes Produkt der Umsetzung von  $\text{Fe}^{2+}$  mit Ozon reagiert mit Indigo (Annahme III).

Angesichts des Befundes, daß bei Ozonüberschuß eine stöchiometrisches Verhältnis  $\Delta c(\text{Indigo})/\Delta c(\text{O}_3)$  ermittelt wird, das den Wert 1:1 deutlich übersteigt, ist nicht anzunehmen, daß Annahme II Gültigkeit hat.

Dagegen ist nicht unwahrscheinlich, daß neben X weitere Reaktionsprodukte der Fe(II)-Ozon-Reaktion mit Indigo reagieren. Als schwach absorbierendes, intermediär auftretendes Oxidans käme eventuell  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Frage, dessen Nachweis mit Titansulfat in Schwefelsäure nach Eisenberg /78/ sich neben den gleichfalls absorbierenden Fe(III)-Komplexen schwierig gestaltet und im Rahmen dieser Untersuchung nicht unternommen wurde. Jedoch zeigten ergänzende einfache Mischungsversuche, daß im Gegensatz zu den Reagenzien allein die Kombination von perchlorsaurer Eisen(II)- und Wasserstoffperoxidlösung (Fentons Reagenz) in der Lage ist, Indigo vollständig zu entfärben.

### 7.1.3 Zugabe von Indigolösung zu Fe(II)/ $\text{O}_3$ -Mischungen

Daß es sich bei der in Annahme III postulierten Verbindung um eine Zwischenstufe handeln müßte, belegen Versuche, die aus einer nachträglichen Zugabe von Indigo zur Fe(II)/ $\text{O}_3$ -Mischung bestanden (Tabelle 7.3 im Anhang). Wie in Abb. 7.2 dargestellt, wird danach in allen Fällen, d.h. bei 1,5- bis 5,6-fachen Überschuß an Fe(II), nur noch eine geringe Bleichung des Indigo festgestellt, die in Anbetracht des hierbei großen experimentellen Fehlers (Differenzbildung zwischen nahezu gleichgroßen Zahlen) nicht signifikant ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit weisen demnach die Endprodukte der Oxidation von Fe(II) mit Ozon keine indigobleichenden Eigenschaften auf.

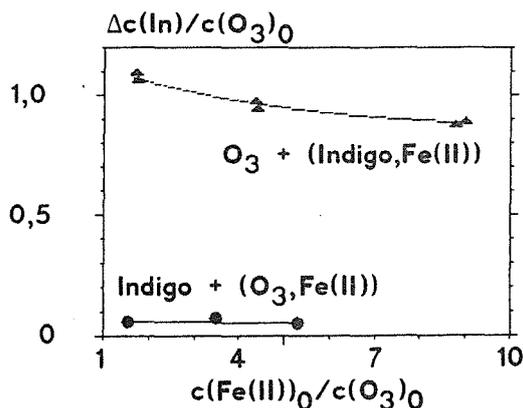


Abb. 7.2:

Mischexperimente mit Indigo:  
Indigobleichung in Ozonäquivalenten  
in Abhängigkeit vom  
Fe(II)/ $\text{O}_3$ -Verhältnis

#### 7.1.4 Zugabe von Ozon zu Fe(II)/Indigo-Mischungen

Bei den bisherigen Experimenten wurde Indigo zu Beginn und Ende der zuvor UV-spektroskopisch beobachteten Zerfallsreaktion eingeführt. Was geschieht, wenn Indigo direkt während der sehr schnellen vorgelagerten Bildungsreaktion von X mit Fe(II) um Ozon konkurriert? Zur Beantwortung dieser Frage dienten Versuche, bei denen Ozon zu einer sowohl Indigo wie auch Fe(II) enthaltenden Vorlage zugesetzt wurde und wiederum im Anschluß die Bleichung von Indigo gemessen wurde.

Die in Tabelle 7.4 im Anhang und in Abb. 7.2 enthaltenen Ergebnisse zeigen eine stete, aber im Vergleich zu den anderen Versuchen sehr geringe Abnahme der Indigoentfärbung mit wachsendem Eisen(II)-Überschuß. Hieraus leitet sich für die analytische Praxis die im allgemeinen wenig relevante Forderung ab, daß zum Ozonnachweis verwendete Indigolösungen nicht in höherem Maße durch zweiwertiges Eisen verunreinigt sein sollten. Hinsichtlich des untersuchten Reaktionsablaufes ist zunächst zu folgern, daß tatsächlich ein Teil des Ozons direkt mit Indigo reagiert - andernfalls wäre das gleiche Ergebnis wie in der ersten Versuchsserie zu erwarten. Die beobachtete Abnahme der Indigo-Bleichung resultiert also wenigstens teilweise aus der Konkurrenz von Indigo und  $\text{Fe}^{2+}$  um Ozon. Inwieweit Ozon tatsächlich schneller mit Indigo reagiert als mit Fe(II) - die in Kapitel 9.2.1.3 zitierte Literatur läßt für Reaktionen zweiter Ordnung auf einen Faktor  $>20$  schließen -, läßt sich aus den Daten nicht ermitteln. In Anbetracht des Befundes, daß auch die Reaktionsprodukte der Eisen-Ozon-Reaktion zur Bleichung von Indigo beitragen.

### 7.2 Versuche mit Bipyridyl

#### 7.2.1 Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit von Bipyridyl

Nachdem die Versuche mit dem zur Ozonbestimmung benutzten Reagenz Indigotrisulfonat zu dem Ergebnis geführt hatten, daß (Zwischen-)produkte der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ozon-Reaktion ebenfalls Indigo bleichen und darüberhinauseventuell ein reversibles Gleichgewicht der Zwischenstufe X mit dem Edukt Ozon vorliegen könnte, liegt es nahe, mit dem gleichen Versuchsaufbau das Verhalten des für das zweite Edukt  $\text{Fe}^{2+}$  eingesetzten photometrischen Reagenz 2,2'-Bipyridyl zu untersuchen. Dabei verlangt die Nachweisreaktion, die Bildung des roten  $\text{Fe}(\text{Bipy})_3^{2+}$ -Komplexes, die Erhöhung des pH-Wertes auf  $\text{pH} \approx 4$  und damit die Zugabe eines Puffers (Citrat- oder Acetatpuffer).

Nach Stand des Wissens reagiert  $\text{Fe}^{2+}$  mit 2,2'-Bipyridyl bei Überschuß des Komplexbildners praktisch vollständig zum oktaedrisch koordinierten low-spin-Chelatkomplex  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  (/79/) mit einer Bildungskonstante von  $\lg(\beta_3) = 17,39$  bei  $25^\circ\text{C}$  ( $\Delta G^0 = 99,3 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^0 = 128,7 \pm 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^0 = 98,7 \pm 5,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  /80/). Im Gegensatz zu Dissoziationsreaktionen oder über Ligandensubstitution verlaufende Oxidationsreaktionen ( $k_1$  ca.  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  /81/) weist die Bildungsreaktion des Komplexes bei noch ungeklärtem, mehrstufigen Ablauf eine Geschwindigkeit in der Größenordnung der Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit 2,2':6',2''-Terpyridyl auf ( $k = 2-8 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  /82/).

Nach diesen Angaben verläuft die Reaktion wesentlich langsamer als die Umsetzung von Indigo mit Ozon. Zwar können etwas höhere, durch die Löslichkeit begrenzte Konzentrationen des Indikators eingesetzt werden. Dennoch beträgt die für eine Bipyridylkonzentration von 0,75 mmol/l berechnete Halbwertszeit für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung 15 s - 60 s; dies bedeutet, daß das Quenchen der Eisen(II)-Ozon-Reaktion mit diesem Reagenz nicht bewerkstelligt werden kann.

### 7.2.2 Versuche mit Acetatpuffer

Analog zu den Indigoversuchen wurden Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischungen zu vorgelegten, acetatgepufferten Bipyridyllösungen gegeben und umgekehrt Indikatorlösung erst nachträglich zur Eisen-Ozon-Mischung hinzugefügt. Die experimentellen Bedingungen sind Abschnitt 9.5 zu entnehmen, die gemessenen Konzentrationen und Konzentrationsverhältnismerte sind für den ersten Fall in Tab. 7.5, für den zweiten in Tab. 7.6 im Anhang aufgeführt. Dabei wurde die gemessene Extinktionsdifferenz bei 522nm als Abnahme des Bipyridylkomplexes des zweiwertigen Eisens interpretiert und damit direkt auf den Anteil an oxidiertem Eisen geschlossen.

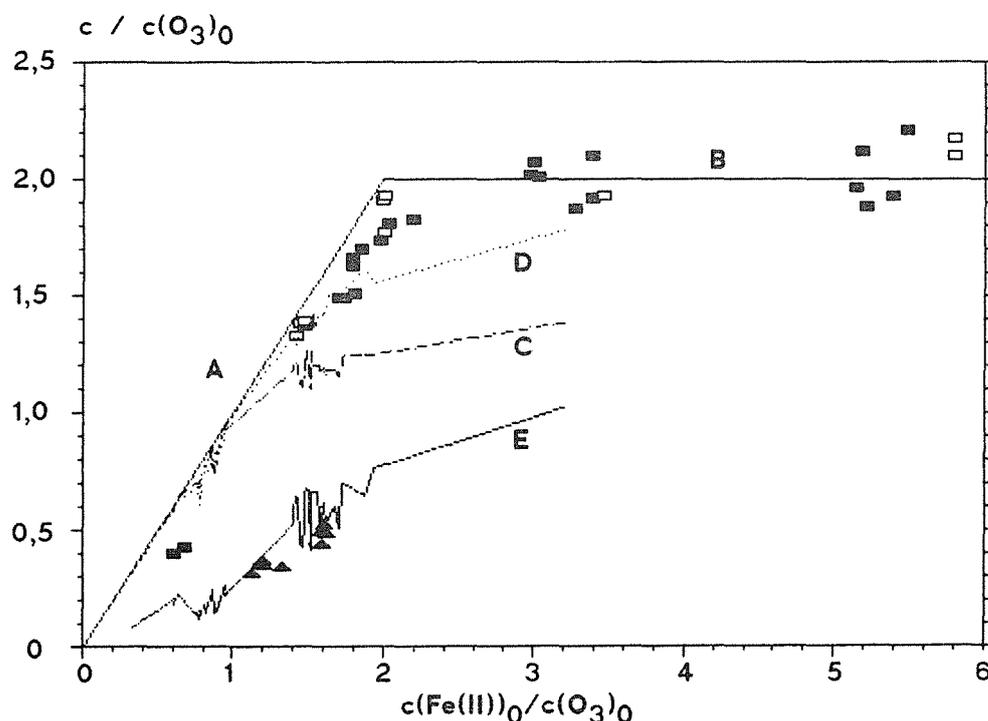


Abb. 7.3: Vergleich der Konzentration von oxidiertem Eisen, bezogen auf die Ausgangskonzentration von Ozon, von Bipyridyl- und stopped-flow-Experimenten

- |            |  |  |
|------------|--|--|
| ■ ■ ■      | $(c(\text{Fe(II)})_0 - c(\text{Fe(II)})) / c(\text{O}_3)_0$  | bei Zudosierung von Fe <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub> zu Bipyridyl/Acetat |
| □ □ □      | $(c(\text{Fe(II)})_0 - c(\text{Fe(II)})) / c(\text{O}_3)_0$  | bei Zudosierung von Bipyridyl/Acetat zu Fe <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub> |
| ▲ ▲ ▲      | $(c(\text{Fe(II)})_0 - c(\text{Fe(II)})) / c(\text{O}_3)_0$  | bei Zudosierung von Fe <sup>2+</sup> /O <sub>3</sub> zu Bipyridyl/Citrat |
| —, A, B    | Theoretischer Verlauf von $(c(\text{Fe(II)})_0 - c(\text{Fe(II)})) / c(\text{O}_3)_0$ bei vollständiger Umsetzung von Fe(II) (A) und bei Umsetzung von Fe(II) mit Ozon im Verhältnis 2:1 (B) |  |
| ....., C   | $(c(X) + c(\text{Fe(III)})_{t_1}) / c(\text{O}_3)_0$   | von Serie C10  |
| - - - -, D | $(c(X) + c(\text{Fe(III)})_{t_n}) / c(\text{O}_3)_0$   | von Serie C10  |
| —, E       | $(c(\text{Fe(III)})_{t_1}) / c(\text{O}_3)_0$  | von Serie C10  |

Wie aus dem Vergleich der Tabellen 7.5 und 7.6 zu entnehmen und in Abb.7.3 dargestellt, wird zwischen den Ergebnissen der beiden Meßreihen kein signifikanter Unterschied gefunden und die eingangs aufgestellte Abschätzung bestätigt, wonach die Reaktion mit Bipyridyl zu langsam abläuft, um die Oxidation von zweiwertigem Eisen zu unterbinden.

Das so ermittelte Verhältnis von oxidiertem Eisen und eingesetztem Ozon bewegt sich zunächst, wie in Abb.7.3 dargestellt, nur wenig unterhalb dem Verhältnis der Ausgangskonzentrationen  $c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0$ , wie es durch die Strecke A gegeben ist. Bei höherem Eisen(II)-Überschuß ( $2,8 < c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 5,9$ ) bleibt dagegen das stöchiometrische Verhältnis  $\Delta c(\text{Fe(II)})/\Delta c(\text{O}_3)$  konstant; der Mittelwert aus 14 Versuchen beträgt dabei  $2,02 \pm 0,11$ . Der durch Abb.7.3 ermöglichte Vergleich mit den Ergebnissen der bei  $10^\circ\text{C}$  durchgeführten stopped-flow-Experimente in  $0,01\text{M HClO}_4$  zeigt, daß die Oxidation bei den Indikatorexperimenten weiter vorangeschritten ist als bei den Messungen zum letzten und erst recht zum ersten Zeitpunkt der Kinetikmessungen. Übereinstimmend weisen sie darauf hin, daß im ungefähren Bereich  $1,5 < c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 < 2,5$  keine einfache Gesamtstöchiometrie der Reaktion angenommen werden kann. Bei niedrigerem Eisenüberschuß sprechen die Bipyridylexperimente für die vollständige Oxidation des zweiwertigen Eisens, bei höherem Eisen(II)-Überschuß für ein geradzahliges stöchiometrisches Verhältnis 2:1 von umgesetztem Fe(II) und Ozon.

### 7.2.3 Versuche mit Citratpuffer

Analog zu den mit Acetatpuffer durchgeführten Versuchen wurden Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischungen auch zu Vorlagen zugesetzt, die Citrat als Puffer enthielten. Versuchsbedingungen und Meßergebnisse sind Abschnitt 9.5 und Tabelle 7.7 im Anhang zu entnehmen.

Im experimentellen Teil dargestellte Versuche mit Acetat- und Citratpuffern zur Eignung von Bipyridyl für die quantitative Bestimmung von Fe(II) neben Fe(III) hatten für Citratpuffer eine langsame, aber im Gegensatz zu Acetat deutliche partielle Reduktion von dreiwertigem Eisen ergeben (Kap. 9.2.2.2). Die Zugabe einer Fe(III)/Fe(II)-Mischung im Verhältnis 2:1 hatte dabei die Reduktion von 16 - 18% des dreiwertigen Eisens zur Folge, gemessen nach 30 Minuten (Tabelle 9.1, Versuche C3, C3'). In Anwendung auf die vorliegenden Versuche wären damit im Vergleich zu den Acetatversuchen ähnliche Werte für das Konzentrationsverhältnis von oxidiertem Eisen zu eingesetztem Ozon zu erwarten mit Abweichungen unter 20%. Stattdessen werden die wesentlich niedrigeren Werte 0,3-0,6 für  $1,2 \leq c(\text{Fe(II)})_0/c(\text{O}_3)_0 \leq 1,6$  gefunden. Offensichtlich wird ein Teil des oxidierten Eisens sehr schnell wieder reduziert.

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit läßt darauf schließen, daß nicht Fe(III), sondern die reaktive Zwischenstufe X reduziert wird. Dies wird unterstützt durch den Vergleich mit der in den stopped-flow-Experimenten ermittelten Konzentrationsverteilung: Wie Abb.7.3 belegt, stimmen bezogen auf die eingesetzte Ozonkonzentration die dort erhaltenen Fe(III)-Konzentrationen mit den hier ermittelten Konzentrationen an oxidiertem Eisen überein. Einzelne Versuche der Acetatserie, bei denen der Puffer mit

hohen Konzentrationen an Chlorid versetzt worden war und die trotzdem nicht zu abweichenden Resultaten führten (Tab. 7.5), lassen es unwahrscheinlich erscheinen, daß das im Citratpuffer enthaltene Chlorid als reduzierendes Agens auftritt. Damit ist anzunehmen, daß die beobachtete Reduktion zu Fe(II) durch Reaktion mit Citronensäure bzw. seine konjugierten Basen erfolgt.

## 8. Zusammenfassende Diskussion

Die vorgelegte Arbeit stellt eine in der Hauptsache UV-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit Ozon in perchlorsaurem, wäßriger Lösung dar. Sie entstand aus dem einfachen Gedanken, daß eine Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit Ozon wahrscheinlich am langsamsten abläuft, wenn keiner der Reaktanden in großem Überschuß vorliegt, und damit möglicherweise auch mit einem relativ langsamen Spektralphotometer verfolgt werden kann. Die Ergebnisse bestätigen und relativieren diesen Ansatz gleichermaßen. Die Bestätigung liegt in der Beobachtung einer vergleichsweise langsamen Folgereaktion und der Unterscheidung zwischen den verschiedenen Reaktionsphasen. Als Einschränkung ist zu nennen, daß die zeitliche Auflösung nicht für die Beobachtung der schnellen Primärreaktion ausreichte, jedoch tragen die gemessenen Zwischenreaktionen und die Rückschlüsse auf die vorgelagerten schnellen Bildungsreaktionen zum Verständnis der Komplexität des Reaktionsgeschehens bei.

### 8.1 Nachweis einer Zwischenstufe X und Überlegungen zur Identität von X

Im Rahmen der Auswertung der stopped-flow-Experimente wurde gezeigt, daß die gemessenen Extinktionswerte zu Beginn der beobachteten Reaktion nicht durch eine Überlagerung der Spektren von Ozon und Fe(III) angeglichen werden können, sondern systematisch von den berechneten Extinktionswerten abweichen. Auch die zeitliche Änderung der Extinktion ist unvereinbar mit einer Reaktion, bei der nur Ozon und Fe(III) als stark absorbierende Reaktanden auftreten. Diese Diskrepanz wird überwunden durch die Annahme einer zusätzlichen absorbierenden Komponente, deren spektrale Eigenschaften skizziert werden konnten und deren Zerfallsgeschwindigkeit ermittelt wurde. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen bei Anwendung verschiedener Auswertungsmethoden stützt die Annahme genau einer spektralen Komponente X, die in einer schnellen, vorgelagerten Reaktion gebildet wird und im Beobachtungszeitraum  $0,1 \text{ s} < t < 50 \text{ s}$  zerfällt bzw. weiterreagiert.

Die UV-Absorption von X konnte weitgehend beschrieben werden. Da sich die Spektren der Reaktanden im relevanten Wellenlängenbereich vollständig überlagern, mußte sich die Herleitung des UV-Spektrums von X aus den Meßwerten in  $0,1 \text{ M HClO}_4$  bei  $10^\circ\text{C}$  auf mehrere Prämissen stützen. Es wurde vorausgesetzt, daß bei der schnellen Bildungsreaktion von X

- bei hinreichendem Eisen(II)-Überschuß Ozon vollständig zerstört wird
- bei Ozonüberschuß Fe(II) vollständig oxidiert wird und
- bei hinreichendem Ozonüberschuß zunächst nur X und kein Fe(III) gebildet wird.

Sowohl die Konzentrationsabhängigkeit wie auch der Vergleich mit den Extinktionskoeffizienten von Fe(III) sprechen dafür, daß die erste Voraussetzung erfüllt ist. Angesichts der klaren Trennung zwischen einem schnellen primären Oxidationsprozeß und der langsamen anschließenden Reaktion von X ist es sehr wahrscheinlich, daß die zweite Annahme ebenfalls zutrifft. Die dritte Voraussetzung ist die Extrapolation eines Trends. Sie ist vermutlich nur als Näherung gültig, da in den nachfolgenden Auswertungen bei veränderter Säurekonzentration zu Beginn der Messung stets eine endliche Konzentration von Fe(III) ermittelt wurde und bei mehr als doppeltem Ozonüberschuß ein konstantes Verhältnis der Anfangskonzentrationen von X und Fe(III). Die maximale Abweichung zwischen dem ermittelten und dem wahren Spektrum von X bei Ungültigkeit der dritten Annahme kann genau angegeben werden (Kap. 5.3.4). Für eine Fehlerabschätzung ist von Bedeutung, daß die diskutierte Unbestimmtheit des Spektrums keine Auswirkung hat auf die Berechnung der Gesamtstöchiometrie der Eisen-Ozon-Reaktion oder von Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen erster Ordnung bzgl. X.

Die Herleitung und Definition von molaren Extinktionskoeffizienten von X bezieht sich auf den Eisengehalt und macht keine Aussage über die im Komplex enthaltene Anzahl von Eisenatomen. Daß es sich überhaupt um eine Eisenverbindung handelt, ergibt sich zum einen aus der konstanten Stöchiometrie 1:1 für die Reaktion  $X \longrightarrow \text{Fe(III)}$  und der Einfügung in die Eisenbilanz auch bei Eisen(II)-Überschuß außerhalb des für die Definition von X herangezogenen Konzentrationsbereiches. Zum zweiten liegen die Extinktionskoeffizienten von X in der gleichen Größenordnung wie die der Aquokomplexe des dreiwertigen Eisens und haben mit  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$  und  $\text{Fe(OH)}_4^-$  /83/ den Anstieg der Extinktion gegen die kurzwellige Grenze des Meßbereiches gemeinsam. Zum dritten wird dies unterstützt durch eine Betrachtung potentieller Zerfallsprodukte des Ozons, für die ein derartiges Verhalten nicht wahrscheinlich ist. Zwar läßt sich das Absorptionsspektrum von X womöglich gut darstellen als Linearkombination der Spektren von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{HO}_2$ , der stabilsten der radikalischen Zwischenstufen der thermischen Ozonzersetzung, da letzteres im UV-Bereich ein Maximum bei 230nm aufweist mit  $\epsilon \approx 1400 \text{ cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  /84/. Dagegen steht jedoch die mit  $k \approx 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  /84/ sehr schnelle Zerfallsgeschwindigkeit von  $\text{HO}_2$  durch Disproportionierung zu  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die die Bildung merklicher Konzentrationen von  $\text{HO}_2$  verhindert.

Es erhebt sich die Frage nach der Natur des Eisenkomplexes X. Das ermittelte Spektrum schließt eine Reihe von hypothetischen Strukturen aus. So wäre das Auftreten von fünf- oder sechswertigem Eisen als  $\text{FeO}_4^{3-}$  bzw.  $\text{FeO}_4^{2-}$  mit einer intensiven Färbung im VIS-Bereich verbunden (/85/). Die geringe Absorption im Bereich 300-350nm verbieten ebenso die Annahme des  $\text{FeHO}_2^{2+}$ -Komplexes /86/ wie die des Dimers  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ . Gleichzeitig schließt sie charge-transfer-Übergänge aus, die energetisch denen des  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  oder  $\text{Fe(Hal)}^{2+}$  (Hal=Cl, Br) /65/ entsprechen. Dagegen besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Spektrum von  $\text{Fe(OH)}_4^-$  /83/, das bei nur wenig höheren Extinktionskoeffizienten ebenfalls eine Schulter im kurzwelligen Bereich aufweist, danach dagegen einen gleichmäßig abfallenden Verlauf bis ca. 300nm. Jedoch ist dieser Komplex aufgrund seines zu niedrigen Oxidationspotentials und aufgrund der hohen Zerfallsgeschwindigkeit von einkernigen Fe(III)-Hydroxokomplexen in saurer Lösung mit Sicherheit nicht mit der beobachteten Zwischenstufe identisch.

Da X selbst gegenüber  $\text{Fe}^{2+}$  als Oxidationsmittel auftritt, muß es entweder vier- oder höherwertiges Eisen enthalten oder Sauerstoff in entsprechend reaktiver, beispielsweise peroxidischer Bindung. Damit läßt sich zugleich der Halbreaktion von X zu  $\text{Fe}^{3+}$  ein Potential zuordnen, das das des  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Paares, 0,77 V bei 25°C, übersteigen muß.

Verbindungen von Eisen der Oxidationsstufe IV sind in den letzten Jahren vermehrt diskutiert wurden in Hinsicht auf ihre Funktion in Enzymsystemen, die über den Ladungstransfer bei Sauerstoffliganden eng mit den Redoxzyklen des  $\text{H}_2\text{O}_2$  verknüpft sind /87,88/. Koppenol /88/ vergleicht die Reaktivität von Ferrylionen und OH-Radikalen und schätzt ausgehend von Porphyrinsystemen das Potential für die Reduktion komplexierter Ferrylionen  $\text{FeO}^{2+}$ -Chelat +  $e^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ -Chelat +  $\text{H}_2\text{O}$  auf 0,9–2,0V, wobei die Obergrenze für kleine Liganden mit vergleichsweise geringer Ladungsdelokalisation gelten soll.

Vierwertiges Eisen liegt in Festkörpern vom  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typ  $\text{A}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  (A=Ca,Sr,Ba) in stabiler high-spin-Konfiguration vor, in Perovskiten  $\text{AFeO}_3$  tritt eine teilweise Disproportionierung zu Fe(III) und Fe(V) ein /89/. Kyselev et al gelang die Synthese von reinem Natriumferrat(IV) /90/. In aprotischen Lösungsmitteln entstehen vierwertige Zwischenstufen bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{Fe}^{2+}$  /91/. Die Auflösung von  $\text{Na}_2\text{FeO}_3$  in wäßriger NaOH ergibt nach Angaben von Kyselev farblose Lösungen, die bei nicht zu hoher Eisenkonzentration (<5mmol/l) über zwei Monate stabil bleiben /90/. Das UV-Spektrum soll zwei nicht quantifizierte Bande bei 235 nm und 263 nm aufweisen. Rush und Bielski /83/ nehmen für die von ihnen in Fe(III)-Lösungen pulsradiolytisch generierte Zwischenstufe eine Struktur  $\text{FeO}(\text{OH})_n^{2-n}$  analog zu entsprechenden Vanadiumkomplexen an. Das UV-Spektrum besteht aus zwei Maxima bei 240nm ( $\epsilon \approx 5500 \text{cm}^{-1} \text{l mol}^{-1}$ ) und 420nm ( $\epsilon = 520 \pm 20 \text{cm}^{-1} \text{l mol}^{-1}$ ). Der Zerfall ist erster Ordnung in 1M NaOH ( $k = 2 \pm 1 \text{s}^{-1}$  bei 25°C) und wurde auch bei pH=10,7 beobachtet.

Soweit bekannt, wurde Fe(IV) in saurer wäßriger Lösung bislang nicht nachgewiesen. Die aufgeführten, in alkalischer Lösung erhaltenen Spektren stimmen mit dem von X nicht überein. Dies ist noch kein Argument gegen die Zuordnung der Oxidationsstufe IV, da in saurer Lösung die geringere Hydrolyse eine erhebliche Veränderung des UV-Spektrums bedingen sollte. Die sehr unterschiedlichen Angaben zur Stabilität von Fe(IV)-Komplexen lassen keine Extrapolation auf die Verhältnisse in saurer Lösung zu.

Als peroxidische Komplexe wurden in schwefelsaurer Lösung durch pulsradiolytische Messungen  $\text{FeHO}_2^{2+}$  und  $\text{FeHO}_2^+$  nachgewiesen /92/; beide zerfallen innerhalb von Millisekunden und können deshalb nicht mit X identisch sein.

Letztendlich kann aus dem Literaturvergleich nicht geschlossen werden, ob X eine vierwertige oder gemischtvalente Eisenverbindung darstellt oder einen Peroxokomplex und ob es in monomerer oder dimerer Form vorliegt; eine stärkere Kondensation ist bei den vorliegenden niedrigen Eisenkonzentrationen und sauren Bedingungen unwahrscheinlich.

## 8.2 Kinetik und Stöchiometrie der Reaktion von zweiwertigem Eisen und Ozon

Die Herleitung der molaren Extinktionskoeffizienten von X ermöglichte die Ermittlung von Konzentrationen und damit von stöchiometrischen und kinetischen Beziehungen, wie im folgenden ausgeführt.

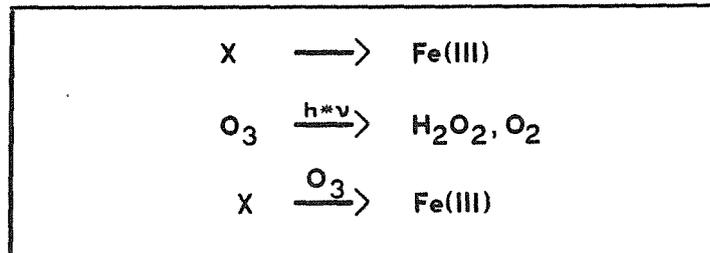
Die Auswertung der stopped-flow-Experimente führt zu einer Unterteilung des Reaktionsablaufes in Abschnitte, die überhaupt nicht, zum Teil oder vollständig zeitlich aufgelöst werden konnten:

Vorgelagerte Reaktionen:	Primärreaktion von Ozon mit $\text{Fe}^{2+}$ , Bildung von X, ggfs. Bildung von Fe(III) oder weitere Reaktionen von Ozon
Reaktion von $\text{Fe}^{2+}$ mit X	bei Überschuß von Fe(II)
Zerfall von X und Ozon:	Dunkelreaktionen oder Photolyse

Dem schnellen Bildungsprozeß von X, über den nur Aussagen durch die Produktverteilung möglich sind, folgt demnach in ebenfalls schneller Reaktion eine Umsetzung von Fe(II) mit X, die bei geringem Fe(II)-Überschuß in der Endphase gemessen werden konnte, und der bei Abwesenheit von Fe(II) langsame Zerfall von X und Ozon. Die folgende, zusammenfassende Interpretation dieser Reaktionschritte beginnt mit dem letzten als dem langsamsten, experimentell am besten zugänglichen.

### 8.2.1 Die langsamen Zerfallsreaktionen von Ozon und X bei Ozonüberschuß

Die gemessenen langsamen, sich zeitlich überlagernden Reaktionen unterscheiden sich in voneinander unbeeinflusste Zerfallsreaktionen von X und Ozon und eine beschleunigende Wechselwirkung:



Wie in Kapitel 5.4 ausgeführt, folgt der Zerfall von X bei Ozonüberschuß in guter Näherung einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeit steigt nur wenig mit der Temperatur und der Ionenstärke, zeigt dagegen eine starke Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration von Eisen(II) und Ozon, die beide beschleunigend wirken. Die der kleinsten gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bewegen sich zwischen  $0,026\text{s}^{-1}$  (in  $0,1\text{M HClO}_4$  bei  $5^\circ\text{C}$ ) und  $0,071\text{s}^{-1}$  (in  $1\text{MHClO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  und in  $0,01\text{M HClO}_4/0,1\text{M NaClO}_4$  bei  $10^\circ\text{C}$ ) und entsprechen Halbwertszeiten zwischen 9,8 s und 27 s.

Die Natur des Zerfallsprozesses von X kann nicht gedeutet werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Reduktion von X das Potential für die Halbreaktion  $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}^+ + 0,5\text{O}_2(\text{g})$ ,  $1,229 - 0,059 \cdot \text{pH}$ , übersteigt und die beobachtete Reaktion die Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  beinhaltet. Die niedrige Aktivierungsenergie und die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration weisen auf einen komplexen Mechanismus hin, der reversible, pH-abhängige Schritte enthält.

Neben X zerfällt, wenn auch langsamer, das überschüssige Ozon ( $k_{1,\text{min}} = 0,008\text{s}^{-1}$  in  $0,1\text{ M HClO}_4$  bei  $10^\circ\text{C}$  entsprechend  $t_{1/2} = 87\text{s}$ ). Auch hier kann die Reaktion beschrieben werden durch ein Zeitgesetz erster Ordnung. Die in Kapitel 6 abgehandelten Versuche in eisenfreien, perchlorsauren Ozonlösungen machten deutlich, daß es sich hierbei nicht um eine Dunkelreaktion, sondern eine photolytische Zersetzung handelt, ausgelöst durch die UV-Strahlung der zur Messung eingesetzten Deuteriumlampe. Die beobachtete zeitliche Konzentrationsänderung folgte weitgehend einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten steigen proportional zur Anfangskonzentration an.

Zur Interpretation dieses Sachverhaltes wurden spezifische kinetische Eigenschaften von photolytischen Reaktionen anhand von Modellrechnungen untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Beschreibung einer photolytischen Zersetzung als Reaktion erster Ordnung über weite Konzentrationsbereiche eine sehr gute Näherung darstellen kann und die erhaltene Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in funktionaler Beziehung zu der eingesetzten Konzentration des Eduktes steht. Allerdings sollten bei einfachen photolytischen Reaktionen aufgrund der Eigenabsorption des Reaktanden die Geschwindigkeitskonstanten bei steigender Anfangskonzentration abnehmen. Das gegenläufige Verhalten beim Ozon läßt darauf schließen, daß die Photolyse von Ozon ein mehrstufiger Prozeß ist, bei dem ähnlich wie in der entsprechenden Modellrechnung die Quantenausbeute nicht konstant ist, sondern mit der Ozonkonzentration ansteigt.

Für eine derartige Reaktionsbeschleunigung kommt  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Frage, das bei der Photolyse von Ozon entsteht, aber gleichfalls durch die UV-Strahlung zersetzt wird. Die Untersuchung der Ozonphotolyse in Gegenwart von zugesetztem  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt zu der Schlußfolgerung, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwar die Ozonphotolyse beschleunigt, daß der Effekt jedoch nicht ausreicht, um in reinen Ozonlösungen das Ansteigen der Geschwindigkeit der Ozonphotolyse mit der Anfangskonzentration vollständig zu erklären.

Der in Gegenwart von Fe(III) und X beobachtete Zerfall von Ozon kann anhand der vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeit auf die in Kapitel 6 untersuchte Photolyse zurückgeführt werden. Jedoch spricht darüberhinaus die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für eine Wechselwirkung von Ozon mit den Eisenspezies: Die Geschwindigkeitskonstante der Ozonzersetzung wächst mit steigendem Konzentrationsverhältnis von Fe(II) und Ozon, d.h. mit steigender Konzentration von X und Fe(III) und mit abnehmender Konzentration von Ozon. Die gesonderte Untersuchung der Ozonphotolyse erbrachte dagegen das Ergebnis, daß die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der Ozonphotolyse proportional zur Anfangskonzentration ansteigt; desweiteren zeigten die Modellrechnungen, daß die Schwächung der Lichtintensität durch absorbierende inerte Zusätze eine Abnahme der Zerfallsgeschwindigkeit bewirkt. In Anwendung auf die Fe(II)-Ozon-Messungen ließe dies die größte Photolysegeschwindigkeit bei hohem Ozonüberschuß erwarten. Der umgekehrte Befund zeigt, daß Fe(III) oder – wahrscheinlicher – die reaktivere Eisenspezies X durch einen chemischen Mechanismus den Zerfall von Ozon beschleunigt. Dieser besteht möglicherweise aus einem Angriff auf das Photolyseprodukt  $H_2O_2$  unter Bildung von Radikalen, die wiederum die Zersetzung von Ozon in einer Kettenreaktion auslösen können. Eine derartige Reaktion bietet gleichzeitig die Erklärung für die Beschleunigung des Zerfalls von X bei zunehmendem Ozonüberschuß.

Ob diese Reaktionsbeschleunigung auch ohne UV-Strahlung auftritt, kann aus den Versuchen nicht geschlossen werden. Damit verbunden ist die Frage, ob Ozon auch ohne photolysierende Bedingungen gleichzeitig mit X zerfallen würde. Hierfür sprechen die Ergebnisse von Tyupalo /9/, der bei Ozonüberschuß einen Anstieg des Ozonverbrauchs pro mol Fe(II) bis zu einem maximalen Verhältnis  $\Delta c(O_3)/\Delta c(Fe(II)) \approx 2:1$  findet gemäß

$$\Delta c(O_3)/\Delta c(Fe(II)) = 0,5 + (0,57 \pm 0,13) * c(O_3)/c(Fe(II)) \quad 8.1$$

Unter der Voraussetzung, daß dieses Ergebnis trotz der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (schwefelsaure Lösung, niedrigere Eduktkonzentrationen) übertragbar ist, führt dies zu folgenden Schlußfolgerungen:

- Die obige Beziehung stimmt bei äquimolarem Einsatz von Fe(II) und Ozon mit dem gefundenen stöchiometrischen Verhältnis überein und beschreibt gleicherweise den stetigen Übergang von einer Gesamtstöchiometrie  $\Delta c(Fe(II))/\Delta c(O_3)$  von 1:1 auf 2:1, wie er bei Fe(II)-Überschuß festgestellt wurde.
- Die Dunkelreaktion nach Glg. 8.1 führt bei nicht zu hohem Ozonüberschuß ( $1 < c(O_3)_0/c(Fe(II))_0 < 3$ ) zur weitgehenden Zerstörung von Ozon. Gleichzeitig impliziert die zitierte Umsetzung eine Wechselwirkung von gelöstem Eisen und Ozon. Damit ist anzunehmen, daß sie die beobachtete Zerfallsbeschleunigung von Ozon im angegebenen Konzentrationsbereich bewirkt.
- Die vorgelagerten Bildungsreaktionen weisen einen Ozonverbrauch pro mol umgesetzttem Fe(II) von nahezu 1:1 auf. Daraus folgt mit Glg.8.1, daß der anschließende Ozonverbrauch durch Dunkelreaktionen auf maximal ein Mol pro Mol umgesetzttes X ansteigen kann.

### 8.2.2 Schnelle Reaktion von X mit Fe<sup>2+</sup>

Die Reaktion von X mit Fe<sup>2+</sup> folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung bezüglich beider Reaktanden. Für 10°C wurde in 0,1M HClO<sub>4</sub> die Geschwindigkeitskonstante  $k_2 = (2,57 \pm 0,04) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  ermittelt. Sie ist maßgeblich für die Steigerung der Stöchiometrie der Eisen-Ozon-Reaktion auf maximal  $\mu = \Delta c(\text{Fe(II)}) / \Delta c(\text{O}_3) \approx 2$ , wie sie sich in den stopped-flow-Experimenten abzeichnete ( $\mu = 1,8 - 2,0$ ) und durch die Fe(II)-Bilanzierung durch Komplexierung mit Bipyridyl (Kapitel 7) bestätigt wurde ( $\mu = 2,02 \pm 0,11$ ).

Die aus den Versuchen in 0,1 M HClO<sub>4</sub> ermittelte Aktivierungsenergie 26kJ/mol ist niedrig. Eine wahrscheinlich exotherm und irreversibel verlaufenden Redoxreaktion läßt keine hohe Aktivierungsenergie erwarten. Gleichzeitig kann jedoch angenommen werden, daß eine Reaktion, die Änderungen in der Koordinationssphäre der Reaktanden, eine Wechselwirkung mit Ladungstransfer und die Trennung in die einkernigen Aquokomplexe des dreiwertigen Eisens einschließt, in mehreren Schritten verläuft. Damit kann die niedrige Aktivierungsenergie sowohl durch die Reaktivität von X als auch durch exotherme reversible Teilreaktionen bedingt sein.

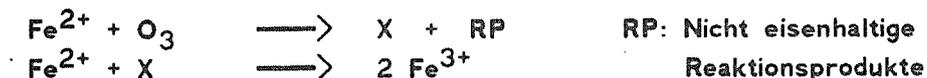
Der Vergleich der Ergebnisse in 0,1 M HClO<sub>4</sub> und 0,01 M HClO<sub>4</sub> zeigt keine signifikante Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies spricht Hydrolysereaktionen im betrachteten pH-Bereich einen allenfalls geringen Einfluß zu.

Der Vergleich von Messungen verschiedener Ionenstärke führt bei Annahme einer bimolekularen Reaktion von X und Fe<sup>2+</sup> als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu der Hypothese, daß X die Ladung +1 besitzt.

### 8.2.3 Vorgelagerte Reaktionen

Die zu Beginn der Zeitreihen ermittelten Konzentrationen ermöglichen Rückschlüsse auf die schnellen, vorgelagerten Reaktionen. Für alle untersuchten Säurekonzentrationen wurde festgestellt, daß das Verhältnis von oxidiertem Eisen zum Ozonverbrauch von 1:1 bei hinreichendem Ozonüberschuß auf nahezu 2:1 bei höherem Fe(II)-Überschuß ansteigt. Dieses Verhalten konnte interpretiert werden als Folge schneller, konkurrierender Reaktionen.

In 0,1M HClO<sub>4</sub> dominiert die Reaktionsfolge



Die Geschwindigkeitskonstante der ersten Reaktion übersteigt bei 10°C die der zweiten um den Faktor 8. Mit der unabhängig bestimmten Geschwindigkeit der zweiten Reaktion (s.o.) kann auf die der Bildungsreaktion geschlossen werden:  $k_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ . Dieser Wert zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem von Conocchioli et al für 1M HClO<sub>4</sub> angegebenen Wert  $(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  /7/, zumal für die Umsetzung von Ozon nur ein sehr geringer Einfluß der

Ionenstärke und der Temperatur zu erwarten ist. Der Austausch von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Hydrathülle von  $\text{Fe}^{2+}$  weist eine ähnliche Geschwindigkeit auf mit  $k=3,5 \cdot 10^5 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} / 93/$ . Da zudem nicht anzunehmen ist, daß Ozon mit der Hydrathülle von  $\text{Fe}^{2+}$  reagiert, stellt vermutlich die Verdrängung eines koordinativ gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls bzw. der direkte Angriff von Ozon auf das hydratisierte  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion für die Bildung von X einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

Zugleich wurde bei  $10^\circ\text{C}$  und  $20^\circ\text{C}$  kein signifikanter Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten festgestellt. Daraus folgt, daß die Bildung von X selbst einen mehrstufigen Prozeß darstellt, der mindestens einen exothermen reversiblen Reaktionsschritt umfaßt.

Bei anderen Säurekonzentrationen (1 mol/l, 0,01 mol/l) wird bei Eisen(II)-Überschuß der gleiche Anstieg für  $\Delta c(\text{Fe(III)})/\Delta c(\text{O}_3)$  von 1:1 auf ca. 2:1 beobachtet. In 0,01 M  $\text{HClO}_4$  konnte darüberhinaus die Endphase der Umsetzung von X mit  $\text{Fe}^{2+}$  verfolgt werden. Beides spricht dafür, daß hier die gleiche simultane Umsetzung stattfindet.

Bei Ozonüberschuß dagegen wird ein konstantes Verhältnis der Konzentrationswerte von Fe(III) und X zum ersten Meßzeitpunkt ermittelt. Dies ist mit dem obigen Reaktionsschema nicht verträglich, hingegen mit einer simultanen Umsetzung von Ozon zu X und Fe(III):



Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten  $k=k_2/k_1$  stimmt für beide Säurekonzentrationen überein mit  $k \approx 0,3$  (0,25-0,32), wird nicht beeinflusst durch die Ionenstärke und nur sehr wenig durch eine Änderung der Temperatur.

### 8.3 Vergleich der Ergebnisse mit Veröffentlichungen zur Fe(II)-Ozon-Reaktion

#### 8.3.1 Untersuchungen bei Fe(II)-Überschuß

Sowohl die Mischexperimente mit Bipyridyl (Kapitel 7) als auch die stopped-flow-Experimente bestätigen das Ergebnis der in der Einführung zitierten Arbeiten in schwefelsaurer Lösung, daß bei mehrfachem Fe(II)-Überschuß insgesamt zwei Mol Eisen oxidiert werden pro Mol Ozon (/8,9,11/). Ebenso stimmt die bei geringem Fe(II)-Überschuß gefundene, nahezu vollständige Oxidation von Eisen mit den Aussagen von Tyupalo überein /9/. Conocchioli et al /7/ geben für ihre mit besserer zeitlicher Auflösung als hier durchgeführten stopped-flow-Versuche in perchlorsaurer Lösung ( $c(\text{HClO}_4) \geq 0,1 \text{ mol/l}$ ) die Beobachtung des Dimers  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  mit einem Extinktionskoeffizienten von  $3000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bei 335nm an und begründen dies durch die Übereinstimmung der beobachteten Zerfallsgeschwindigkeit erster Ordnung mit der separat bestimmten des Dimers,  $k/\text{s}^{-1} = 0,35 + 3,5 * c(\text{H}^+)/(\text{mol}^{-1})$ . Bei  $p_c\text{H} = 2$  entspricht dies einer Halbwertszeit von 1,8s, die Verbindung hätte demnach in den eigenen Experimenten beobachtet werden müssen. Die gemessenen bedeutend niedrigeren Extinktionswerte bei 330nm entsprechen dahingegen den jeweiligen Mischungen von X, Fe(III) und Ozon; das Dimer kann hier nicht in wesentlichem Maße vorliegen. Die

fragmentarischen Informationen der Veröffentlichung geben dagegen Anlaß zu der Spekulation, daß dort nicht das Dimer, sondern eine andere Zwischenstufe beobachtet wurde: Immerhin kann die angegebene Reaktion erster Ordnung auch pseudo-erster Ordnung als Folge des angewandten hohen Eisen(II)-Überschusses sein, und eine Beschleunigung mit steigender Säurekonzentration wurde auch für die Reaktion von X mit  $\text{Fe}^{2+}$  ermittelt.

### 8.3.2 Untersuchungen bei Ozonüberschuß

Für Ozonüberschuß gibt Tyupalo ein Ansteigen der Ozon-Eisen-Stöchiometrie bis zum Verhältnis 2:1 an /9/. Die Implikationen dieses Befundes (Glg. 8.1) für die eigene Arbeit wurden bereits oben diskutiert. Tyupalo schließt aus dieser Beziehung auf eine Kettenreaktion über OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikale, die auch von Yang und Neely /12/ angenommen wird.

Dies ließe erwarten, daß auch der beschleunigte Zerfall von X bei steigendem Ozonüberschuß teilweise auf eine Reaktion mit OH-Radikalen zurückzuführen ist. Der Zusatz von einem OH-Scavenger wie tert.-Butanol sollte demnach den Zerfall von X verlangsamen. Stattdessen wird eine deutliche Beschleunigung des Zerfalls von X festgestellt, was dafür spricht, daß OH-Radikale an dieser Reaktion nicht beteiligt sind.

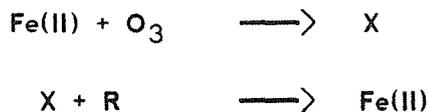
Die Entstehung und Beteiligung von OH-Radikalen am schnellen Bildungsprozeß von X ließe auch hier einen überstöchiometrischen Ozonverbrauch erwarten. Dem steht die beobachtete Ozon-Fe(II)-Stöchiometrie 1:1 entgegen. Diese wird in 0,01M  $\text{HClO}_4$  durch tert.-Butanol nicht verändert, in 1M  $\text{HClO}_4$  wird durch den Zusatz eine Erhöhung des Ozonverbrauchs beobachtet. Würde tert.-Butanol als OH-Scavenger in den Prozeß eingreifen, sollte stattdessen weniger Ozon umgesetzt werden. Die Messungen sprechen demnach gegen die Entstehung von OH-Radikalen bei der Bildung von X.

Hoigné und Nowell /11/ finden bei höherem Ozonüberschuß bei Zusatz von Promotoren eine Kettenreaktion, die durch OH-Scavenger kaum beeinflusst wird. Die Wirkung der eingesetzten Promotorsubstanzen – Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure und Glukose – beruht im Zerfallszyklus des Ozons auf der H-Abstraktion durch OH, anschließender radikalischer Umsetzung mit  $\text{O}_2$  zum Peroxid und Ablösung eines  $\text{O}_2^-$ -Radikals, das schnell und vergleichsweise selektiv mit Ozon reagiert – wiederum unter Bildung von OH-Radikalen. Da in der zitierten Arbeit der Nachweis auf OH-Radikale mit t-BuCl negativ ausfiel und der Zusatz von OH-Scavengern wie t-BuOH nur sehr geringe Wirkung zeigte, muß in diesem Fall die Umsetzung der Promotoren und der Angriff auf Ozon anderer Art sein.

In der vorliegenden Arbeit wurde gefunden, daß die Reaktion von Fe(II) mit Ozon über eine Zwischenstufe X verläuft, die beschleunigt zerfällt bei Anwesenheit von t-BuOH. Dies führt zu der Annahme, daß die in der Veröffentlichung angegebene Kettenreaktion initiiert wird durch Reaktion von reaktiven Eisenspezies wie X mit den zugesetzten organischen Verbindungen (Promotoren oder Scavengern), zumal ohne Zusätze keine vergleichbare Ozonabnahme festgestellt wird.

Diese Hypothese wird unterstützt durch die inhibierende Wirkung /11/, die in abnehmender Reihenfolge für  $F^-$ ,  $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} \gg NO_3^-$ ,  $Cl^-$  und  $ClO_4^-$  gefunden wurde und der Stabilität der koordinativen Bindung in Fe(III)-Komplexen entspricht; daß die gleiche Abstufung der Bindungsstärken auch für die potentiell höherwertige Eisenspezies X gilt, ist wahrscheinlich. Die inhibierende Wirkung beruht demnach auf einer Verminderung der Reaktivität von X gegenüber dem organischen Substrat.

Dabei reicht es nicht aus, X nur die Initiierung eines Kettenprozesses zuzuschreiben, der in der Folge ohne die Beteiligung von Eisen über organische Promotoren verläuft, da dies nach Stand des Wissens wieder zur Bildung von OH-Radikalen führen sollte. In diesem Zusammenhang sind die durchgeführten Experimente von Bedeutung, die zeigten, daß X durch Citronensäure zu zweiwertigem Eisen reduziert wird (Kap.7). In Anwendung auf die zitierte Kettenreaktion führt dies zu der Vorstellung, daß das Ozon durch Fe(II) angegriffen wird und den im Überschuß zugesetzten organischen Inhaltsstoffen (R) nur die Funktion zukommt, Eisen wiederum zu reduzieren:



#### 8.4 Überlegungen zur Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität von X

Wie die vorgestellten Versuche zeigen, wird  $Fe^{2+}$  durch X oxidiert, woraus folgert, daß X entweder Eisen der Oxidationsstufe  $>III$  enthält oder Sauerstoff in peroxidischer Bindung. Die Untersuchungen zur Bildungsreaktion von X zeigten, daß dieses durch die schnelle Umsetzung von Ozon und  $Fe^{2+}$  entsteht, wobei wahrscheinlich die Entfernung eines koordinativ gebundenen  $H_2O$ -Moleküls den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Es wurde aus den Versuchsergebnissen gefolgert, daß eine Entstehung von OH-Radikalen während der Bildungsreaktion von X nicht wahrscheinlich ist. Da jeder Angriff auf Ozon, der wie bei  $O_2$  und  $HO_2$  aus der Übertragung eines Elektrons oder H-Atoms besteht, die Entstehung von OH-Radikalen zur Folge hat, müssen für die Bildung von X andere Mechanismen zum Tragen kommen. Die naheliegendste Alternative liegt in der Abspaltung oder Übertragung eines Sauerstoffatoms, wie sie beispielsweise von der Oxidation des Bromids bekannt ist ( $Br^- + O_3 \longrightarrow BrO^- + O_2$ ;  $BrO^- + O_3 \longrightarrow Br^- + 2O_2$  /94/). Diese Vorstellungen favorisieren die Bildung eines Ferrylkations in der Primärreaktion:



Diese Reaktion wird gegenüber der Bildung von peroxidischen Komplexen energetisch bevorzugt durch die Bildung von molekularem Sauerstoff und der Stabilisierung der hohen Oxidationsstufe durch die starke Rückbindung des Sauerstoffliganden.

Die Überlegungen zur Bildungsreaktion weisen X als potentiellen Sauerstoffdonator aus. Die festgestellte Bleichung von Indigo zeigt, daß X als Elektrophil in ähnlicher Weise reagieren kann wie Ozon. In Analogie zur Umkehrung der Bildungsreaktion von X sollte die Oxidation von organischen Substanzen unter Übertragung von Sauerstoff zur Reduktion von X zu zweiwertigem Eisen führen. Dies wurde durch die Versuche mit Citronensäure bestätigt.

Daß die Reaktion von vierwertigen Eisenspezies nicht zu radikalischen Umsetzungen im Sinne einer Fenton-Reaktion führt, wird durch die Versuche von Sugimoto und Sawyer bestätigt, die die Oxidation von organischen Verbindungen durch  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  in aprotischem Medium ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) untersuchten /91/. Danach verliefen die Umsetzungen spezifisch unter Transfer von Sauerstoff. Aus den Ergebnissen wird auf die Bildung einer vierwertigen eisenhaltigen Zwischenstufe geschlossen, die nachfolgend als Oxidationsmittel gegenüber den organischen Verbindungen auftritt und selbst wiederum zu Fe(II) reduziert wird. Dies entspricht der Reaktionsweise, wie sie für die hier gefundene Zwischenstufe X skizziert wurde.

Gleichzeitig zeigen die Versuche mit tert.-Butanol, daß X auch mit Verbindungen Reaktionen eingeht, die sich gegenüber Ozon weitgehend inert verhalten. Zwar erlauben die experimentellen Bedingungen keine Aussage darüber, ob tert.-Butanol nur katalysierend wirkt oder selbst umgesetzt wird; das hohe Oxidationspotential von X läßt es jedoch als wahrscheinlicher erscheinen, daß die beobachtete chemische Wechselwirkung zur Oxidation von tert.-Butanol führt. Diese Reaktivität von X gegenüber tert.-Butanol und ggfs. gegenüber den von Nowell und Hoigné eingesetzten Promotoren (s.o.) kann darin bestehen, daß diese zunächst über ihre alkoholischen Gruppen nach Ligandensubstitution am Zentralatom koordinativ gebunden werden und über Ringbildung mit den aktiven Sauerstoffliganden reagieren.

### 8.5 Überlegungen zur technischen Oxidation von Fe(II) mit Ozon

Welche Konsequenzen kann die Existenz der beschriebenen Zwischenstufe für die Anwendungsbereiche haben? Ozon hat weite Verbreitung gefunden in der Wasseraufbereitung. Nach Kurzmann /95/ wurden 1983 in der Bundesrepublik stündlich  $354.000\text{m}^3$  Schwimmbeckenwasser,  $232.000\text{m}^3$  Trinkwasser und  $14.000\text{m}^3$  Abwasser mit Ozon behandelt. Die Trinkwasserversorgung mit Grundwasser steht dabei sehr häufig vor dem Problem, gelöstes zweiwertiges Eisen entfernen zu müssen. Dies kann in der Regel durch Oxidation mit Sauerstoff erreicht werden. Die kostenintensivere Ozonbehandlung wird zur Teiloxidation der organischen Inhaltsstoffe, Desaktivierung von Viren und Verbesserung von Adsorptions- oder Flockungsverfahren durch Mikroflokkulation eingesetzt, die Oxidation von Fe(II) ist zumeist nur ein willkommener Nebeneffekt. Bereitet die Enteisung mit molekularem Sauerstoff aufgrund hoher Gehalte an komplexierenden Wasserinhaltsstoffen, in der Regel Huminstoffen, Probleme, kann Ozon aufgrund seiner hohen Reaktivität die Lösung bieten, wie z.B. in Düsseldorf bei der Aufbereitung von Uferfiltrat /5/.

Die Ozondosierung entspricht dabei in etwa dem zu entfernenden Eisen und damit in dieser Hinsicht den Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit. Nimmt man an, daß auch unter den anderen Umständen der Wasseraufbereitung z.B. hinsichtlich des pH-Wertes die schnelle Reaktion von Ozon mit ggfs. komplex gebundenem Fe(II) zu zur Bildung von X führt, zeitigt dies Folgen sowohl für die Ausfällung des Eisens als auch für die Oxidation der organischen Materie.

Bei der Weiterreaktion von X konkurrieren  $\text{Fe}^{2+}$  und organische Verbindungen als Reduktionsmittel. Die schnelle Reaktion von  $\text{Fe}^{2+}$  mit X läßt annehmen, daß zu Beginn der Oxidationsphase bei hinreichender Konzentration von Fe(II) die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) die vorherrschende Bruttoreaktion darstellt; dies gilt nicht bei Anwesenheit von Verbindungen, die wie die untersuchte Indigotrisulfonsäure schneller mit Ozon und mit X reagieren als Fe(II).

Bei fortschreitender Oxidation und damit verringerter Fe(II)-Konzentration sollten die Umsetzungen von X mit organischen Verbindungen an Bedeutung gewinnen. Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, daß sich X wahrscheinlich innerhalb von einigen Sekunden mit tert.-Butanol umsetzt, einer Verbindung, die mit Ozon nur äußerst träge reagiert. Auch ergaben die Versuche mit Citronensäure bei pH 4 einen schnellen Zerfall von X. Die oxidierenden Eigenschaften von X lassen die Übertragung von Sauerstoff als Reaktionsweg vermuten und damit andere Reaktionsprodukte, wie sie durch das reaktivste bei Ozonungen auftretende Radikal, OH, erzeugt werden würden. Dabei ist anzunehmen, daß im Falle einer organischen Komplexierung Ozon zunächst besonders bei gesättigten Liganden das Zentralion  $\text{Fe}^{2+}$  angreift und die entstehende Zwischenstufe die Oxidation des Liganden bewirkt. Es ist auch von der Enteisung mit Sauerstoff bekannt, daß das zum Fe(III) oxidierte Eisen sich mit organischen Liganden umsetzen kann /96/; die damit verbundene Reduktion zum Fe(II) bis zur hinreichenden Zerstörung der Komplexbildner kann den Erfolg des Verfahrens in Frage stellen.

Die eigenen Versuche mit Citronensäure als potentielltem Komplexbildner zeigen, daß auch X zu zweiwertigem Eisen reduziert wird. Aufgrund der höheren Reaktivität von X im Vergleich zu Fe(III) sind in Gegenwart organischer Verbindungen folgende Auswirkungen vorstellbar:

- Zur endgültigen Oxidation von gelöstem Eisen ist bei Anwendung von Ozon eine weitergehende Oxidation von organischen Inhaltsstoffen notwendig als bei Anwendung von  $\text{O}_2$  bzw. Luft.
- Mit dieser Oxidation kann eine Zerstörung von Chelatsystemen verbunden sein, die zu einer besseren Ausflockung von Fe(III) führen sollte.
- Die Oxidation der organischen Verbindungen durch Ozon in Gegenwart von Fe(II) sollte vermehrt über Sauerstoffübertragungen durch Eisenkomplexe verlaufen und weniger über radikalische Reaktionen von organischen Promotoren; dies impliziert, daß der mit dem Ozon eingetragene Sauerstoff nicht in gleichem Maße als Oxidationsmittel nutzbar ist.

Diese für den hypothetischen Fall, daß X unter den Bedingungen der Wasseraufbereitung als Zwischenstufe der Fe(II)-Oxidation auftritt, denkbaren Auswirkungen hängen von den folgenden Faktoren ab:

- Die Reaktivität der organischen Materie gegenüber Ozon im Vergleich zu Fe(II) entscheidet darüber, ob das gelöste Eisen überhaupt reagiert bzw. welcher Teil der organischen Fracht ohne Beteiligung von Eisen oxidiert wird.
- Die Reaktivität der organischen Materie gegenüber X im Vergleich zu Fe(II) entscheidet, inwieweit die Oxidation von Eisen mit einer Oxidation von organischen Verbindungen durch X einhergeht. Im extremen Falle bedeutet dies, daß entweder keine Oxidation von organischen Verbindungen stattfindet oder daß gelöstes Eisen ohne jede Bildung von Fe(III) die Oxidation der organischen Inhaltsstoffe katalysiert.

Leider sind keine wissenschaftlichen Untersuchungen bekannt, die eine Überprüfung dieser Hypothesen erlauben. Farooq et al /97/ berichteten kürzlich, daß bei der Oxidation von verschiedenen komplexierenden organischen Verbindungen in Gegenwart von Fe(II) die Fe(II)-Konzentration anstieg, was mit den diskutierten Hypothesen insofern übereinstimmt, daß kein Fe(III) entstand. Jedoch geht aus den Angaben der Autoren hervor, daß die angegebenen Konzentrationen nicht mit dem wirklichen Fe(II)-Gehalt übereinstimmen, sondern methodisch bedingt nur dem schwächer komplexierten Anteil entsprechen. Die Veröffentlichung enthält keine Angaben zum Abbau der organischen Substanzen und bietet damit keine Möglichkeit zum Vergleich mit eisenfreien Lösungen.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.1 Reagenzien

#### 9.1.1 Verwendete Chemikalien

Wenn nicht anders vermerkt, handelt es sich bei allen in dieser Arbeit verwandten Reagenzien um p.a.-Produkte der Firmen Merck, Fluka und alpha products, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Perchlorsaure Lösungen wurden durch Verdünnung von 72 %  $\text{HClO}_4$  hergestellt, die gewünschte Ionenstärke durch Einwaage von  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eingestellt. Es kam ausschließlich ionengetauschtes, bidestilliertes Wasser zum Einsatz. Saure Eisenlösungen wurden mit  $\text{Fe(III)(ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe(II)(ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hergestellt.

#### 9.1.2 Herstellung von Ozonlösungen

Ozon wurde durch stille elektrische Entladung aus Sauerstoff  $\text{O}_2$  (Reinheit >99,995%) mit einem Ozongenerator der Firma Fischer (Modell 501) produziert. Die Anlage wurde in der Regel betrieben mit einer Gasströmungsgeschwindigkeit von 20 l/h und einer Regelspannung von 200 V. Das erzeugte  $\text{O}_2/\text{O}_3$ -Gemisch wurde über eine Gasfritte in ein im Kältebad vorgekühltes Glasgefäß geleitet, das 1-2 l der im allgemeinen perchlorsauren, wäßrigen Lösung als Vorlage enthielt. Überschüssiges Ozon wurde über ein Katalysatorbett geführt und so zerstört. Die Einleitung wurde nach einer bis eineinhalb Stunden beendet, da durch längeren Einleitungszeiten keine weitere Steigerung der Ozonkonzentration erzielt wurde.

Sämtliche Gefäße bestanden aus Glas, das Schlauchmaterial aus Silikon. Die anfängliche Anordnung, bei der das Gas durch einen Hahn unterhalb eines eingelassenen Frittenbodens in die Vorlage strömte, wurde später ersetzt durch eine Zuführung über Kopf (analog zu Gaswaschflaschen), um einer Verunreinigung durch eindringendes Kühlbadwasser vorzubeugen.

### 9.2 Auswahl und Durchführung der analytischen Bestimmungen

Im folgenden werden die Methoden wiedergegeben, die das analytische Rüstzeug für diese Arbeit darstellen. Eine kurze Darstellung der Alternativen und Literaturangaben zur methodischen Genauigkeit ermöglicht eine Einschätzung der mit den Konzentrationsbestimmungen verbundenen Fehlerbreiten. Für die Anwendung UV-spektroskopischer Messungen wurde hier das Diodenarray-Spektralphotometer HP8451A von Hewlett-Packard eingesetzt, für Bestimmungen mit Farbindikatoren das Gitterphotometer PU8800 von Philips.

## 9.2.1 Bestimmung von Ozon in wäßriger Lösung

### 9.2.1.2 Überblick über analytische Verfahren

Weit mehr als bei der Detektion und analytischen Bestimmung von Ozon in der Gasphase offenbart ein Streifzug durch die Literatur über die Analytik wäßriger Ozonlösungen methodische Widersprüche und Unsicherheiten in den quantitativen Angaben. Sie spiegeln das sich erst in den letzten Jahren erschließende Verständnis involvierter Kettenreaktionen und geben ein Abbild der praktischen Schwierigkeiten, mit denen die Handhabung wäßriger Ozonlösungen konfrontiert ist.

Diese entstehen zum einen durch die Flüchtigkeit von Ozon: Da die Dosierung, Überführung und chemische Analyse praktisch nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase durchgeführt werden können, müssen bei diesen Verfahrensschritten besonders bei kleinen Volumina Konzentrationsverluste in Kauf genommen werden.

Der zweite bestimmende Faktor ist die Instabilität der Ozonlösungen: Die mit steigendem pH-Wert erhöhte Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon erschwert Arbeiten im wasserchemisch gesehen anwendungsnahen Neutralbereich und schließt prinzipiell das Arbeiten mit Standardlösungen, also Lösungen hoher Standzeit, aus. Gravierendere Auswirkungen zieht der Umstand nach sich, daß der Ozonzerfall über Kettenreaktionen verläuft, die auch durch Verunreinigungen und Oberflächen initiiert oder, bei Durchlaufen entsprechender Redoxzyklen, sogar katalysiert werden können. Daraus folgert für die praktische Arbeit neben der Wahl inerter Wandmaterialien und entsprechenden Reinheitsanforderungen an Lösungsmittel und etwaige Reagenzien, beispielsweise Puffersubstanzen, daß englumige Überführungsschritte insbesondere durch Spritzen und Kapillaren vermieden werden sollten. Dagegen können Ozonlösungen stabilisiert werden durch Ansäuern und den Zusatz von OH-Radikal-Scavengern. (Beide Funktionen vereint beispielsweise Essigsäure).

Viele der in der Literatur genannten analytischen Verfahren schieden für diese Arbeit aus praktischen oder grundsätzlichen Erwägungen aus. Die hauptsächlichsten Einschränkungen ergeben sich aus den Erfordernissen, daß die Methode der Wahl im sauren Bereich funktionieren und möglichst spezifisch für Ozon sein sollte, insbesondere nicht auf andere Oxidationsmittel wie  $H_2O_2$  und Peroxide ansprechen sollte. Die zweite Anforderung stellt einen der maßgeblichen Gründe, warum bis zum heutigen Tage keine Einigung auf eine international anerkannte Standardmethode zur quantitativen Bestimmung von Ozon in Wasser erreicht werden konnte. Sie schließt die Bestimmung mit Jodid /98/, Arsen(III) /99/, Fe(II) /8/ und DPD /100/ aus. Die Verwendung von Fe(II) würde zudem die unterschiedlichen Angaben zur Stöchiometrie, wie sie in der Einleitung genannt wurden, ignorieren und damit einem möglichen Ergebnis dieser Untersuchung vorweggreifen.

Den Empfehlungen von Gordon und Pacey folgend /107/, verbleiben die Messung mit Membranelektroden, die Messung der UV-Absorption und die Bis(terpyridyl)Fe(II)-/101/, ACVK-/102/ und Indigomethode /77/.

Die Messung mit Bis(terpyridyl)Fe(II) ist bislang wenig erprobt, un bequem durch die zeitliche Instabilität der Extinktion und kann beeinflusst werden durch Chlorid /11/, das in Perchloratlösungen als Verunreinigung zu vergegenwärtigen ist. Von den beiden verbleibenden photometrischen Methoden weist die Bleichung von Indigo den Vorteil auf, daß sie auch in anderen Arbeiten zur Fe(II)-Ozon-Reaktion /12,77/ eingesetzt wurde und somit der Vergleichbarkeit der Resultate zugute kommt.

Der Einsatz von Indikatoren bedingt bei kontinuierlichen Messungen Probenahmen mit entsprechendem Zeitbedarf und experimenteller Unsicherheit. Dagegen stehen die zerstörungssarmen physikalischen Methoden.

Die amperometrische Detektion in der selektiven Ausführung als Membranelektrode weist zwar ausreichende Empfindlichkeit auf ( $60 \mu\text{g O}_3 / \text{l}$ ), aber auch die Nachteile einer relativ langsamen response (20s für 95 % des Anzeigewertes) und einer starken Abhängigkeit des Meßwertes von Rührgeschwindigkeit und Temperatur ( $6\%/K$ ) /103/ ; diese kann durch Wechsel auf pulsvoltammetrische Meßtechnik beseitigt werden. Für die vorgesehenen kinetischen Messungen ist sie zu langsam. Die Messung der UV-Absorption bei 258-260 nm, wo das Ozonspektrum ein breites Maximum besitzt, stellt für viele Anwendungen die einfachste Methode dar. Zwar ist sie ungeeignet bei Lösungen mit weiteren Inhaltsstoffen, die in diesem Bereich stark absorbieren oder streuen, erlaubt ansonsten aber die Konzentrationsbestimmung in Sekundenschnelle mit üblicher Laborausstattung. Leider zeigen die zahlreichen, aus diesen Beweggründen unternommenen Versuche, die molare Absorption von Ozon in wäßriger Lösung zu bestimmen, nur unbefriedigende Übereinstimmung der Resultate. Die von Hart et al. zitierten Arbeiten überstreichen für  $\epsilon_{\text{max}}$  einen Bereich von  $2600-3600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , wobei die zugehörige Wellenlänge des Maximums zwischen 258 und 260 nm variiert /8/; sie selbst geben  $\epsilon_{260} = 3292 \pm 70 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  an. Nowell und Hoigne /11/ kommen bei Nachvollzug des Experimentes mit  $\epsilon_{\text{max}} = 3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  nicht zum gleichen Ergebnis und vermuten den Grund der Diskrepanz bei Hart in einer mangelhaften Temperaturkontrolle bei der analytischen Ozonbestimmung durch Oxidation von Fe(II) in  $0,8 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

### 9.2.1.2 Messung der UV-Absorption

Für die vorliegende Arbeit wurde die UV-spektroskopische Konzentrationsbestimmung auf zweierlei Art genutzt:

Zum einen stellte sie die einzige verfügbare Methode dar, die Abnahme von Ozon in stopped-flow-Experimenten in Sekundenintervallen zu verfolgen, wobei die gleichzeitige Registrierung der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen der Konzentrationsbestimmung auch der übrigen Reaktionspartner diene. Zum zweiten war sie Methode der Wahl für die Ozonbestimmung bei Lösungen ausreichend hoher Extinktion (Konzentrationsbereich ca.  $3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ); diese Messungen wurden in bedeckten Quarzküvetten mit 10 mm Weglänge durchgeführt, die übliche

Meßzeit betrug zwei Sekunden. Allen Konzentrationsermittlungen wurde unabhängig von der Temperatur (10°C , 25°C) der Wert  $3000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für die molare Absorption bei 260 nm zugrunde gelegt. Diese Wahl wurde auch in Hinsicht auf die Ozonbestimmung mit Indigo getroffen (s. u.): Diese Methode wurde von Hoigne et al. gegen die UV-Absorption von Ozon kalibriert, sodaß es wenig sinnvoll scheint, nicht kongruente Literaturwerte verschiedener Arbeitsgruppen für die beiden Verfahren heranzuziehen.

### 9.2.1.3 Bestimmung der Ozonkonzentration mit Indigotrisulfonat

#### 9.2.1.3.1 Stand des Wissens

Sofern UV-spektroskopische Methoden aus Gründen der Empfindlichkeit oder des spektralen Untergrundes ausschieden, wurde zur Konzentrationsbestimmung von Ozon die photometrische Messung der Bleichung von angesäuertes, blaufarbener Indigotrisulfonatlösung herangezogen. Der Angriff an der zentralen Doppelbindung von Indigo (respektive seiner besser wasserlöslichen sulfonierten Derivate) durch Ozon und die anschließende Umsetzung zum farblosen Isatin ( oder den entsprechenden Sulfonsäuren) wurde bereits in den frühen Tagen der Ozonforschung zum qualitativen Nachweis (durch Schönbein /104/) und zur quantitativen Bestimmung /105/ verwandt. Die Umsetzung liegt etablierten gasanalytischen Verfahren zugrunde /106 , der Zugang zur wasserchemischen Anwendung wurde ihr jedoch erst in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Hoigne und Bader bereitet /77/.

Sie geben für Indigotrisulfonat in saurer Lösung (  $\text{pH} < 4$  ) eine stöchiometrische, wenn auch nicht exakt äquimolare Umsetzung an mit einer Absorptionsabnahme im Maximum von  $\Delta E_{600} = 20000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$  pro Mol umgesetzten Ozons, kalibriert gegen eine Ozon-UV-Absorption von  $\epsilon_{258} = 2950 \text{ cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$ . Die damit gegebene große Empfindlichkeit wird für die Methode ins Feld geführt ebenso wie die gute Reproduzierbarkeit ( mit Abweichungen  $< 1,5\%$  bei mindestens 50%iger Bleichung ) und der durch eigene Erfahrung bestätigte große lineare Bereich (Abb. 9.1).

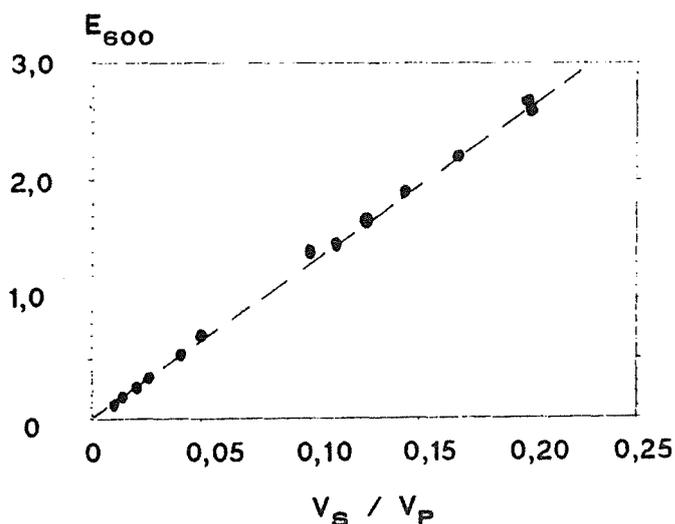


Abb. 9.1:

Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion von Indigotrisulfonat in phosphorsaurer Lösung; Verdünnungsreihe

$V_S / V_P$ : Volumenanteil  $V_S$  der Stammlösung ( $c(\text{Indigo}) = 0,66 \text{ mmol/l}$ ) am Probenvolumen  $V_P$

In Hinblick auf die gegebenen experimentellen Bedingungen zeichnet sich die Indigomethode gegenüber anderen Verfahren durch weitere Vorteile aus /77/ :

- Die Methode wird in saurer Lösung angewandt mit einem empfohlenen pH-Wert von pH=2.
- Die Umsetzung von Ozon mit dem Reagenz verläuft sehr schnell ( $k > 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ).
- Interferenz durch Begleitsubstanzen tritt vergleichsweise selten auf.

Das dritte Argument gibt der Indigo-Methode gegenüber jodometrischen Verfahren bei natürlichen Wasserproben den Vorzug /100/ und wird durch folgende Befunde gestützt /77,107/ :

- Trotz einer Vielzahl von Untersuchungen wurde bislang keine Vortäuschung eines Ozonverbrauches durch organische Verbindungen gefunden .
- Chlorat, Perchlorat, Fe(III) und bemerkenswerterweise auch Wasserstoffperoxid und organische Peroxide bleichen Indigo nicht.
- Chlorit zeigt eine langsame Entfärbung. Jodid und Brom stören, ebenso Chlor, wenn es nicht durch Malonsäure maskiert wird. HOBr und  $\text{ClO}_2$  reagieren schnell mit Indigo im stöchiometrischen Verhältnis 2-3 : 1. Bei der schnellen Reaktion von Permanganat oder Chlor mit Ozon verläuft die Umsetzung im molaren Verhältnis von ca. 2:1.  $\text{Mn}^{2+}$  bildet mit Ozon intermediäre Oxidationsprodukte, die in äquimolare Stöchiometrie mit Indigo reagieren.

#### 9.2.1.3.2 Durchführung

Die Konzentrationsbestimmung von Ozon mit Indigotrisulfonat wurde je nach Anwendung auf zwei verschiedenen Wegen A und B durchgeführt. Das im wesentlichen der vorgeschlagenen Standardmethode folgende Verfahren arbeitet mit zwei Stammlösungen, angesäuerter Indigotrisulfonatlösung ( 620 mg Indigotrisulfonat in 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , versetzt mit 1 ml 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ) und Phosphatpuffer ( 28 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  + 35 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , aufgefüllt mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1000 ml, pH=2 ); diese Lösungen werden vor der Messung zu gleichen Teilen gemischt, für Parallelmessungen gleiche Volumina vorgelegt und mit Ozonlösung oder  $\text{H}_2\text{O}$  (als Referenz) auf 25 ml oder 50 ml aufgefüllt. Bei höherer Ozonkonzentration können auch kleinere Probezugaben gewählt werden mit Ausgleich durch  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Verdünnung wird so gewählt, daß die Extinktion der Referenz etwa 1,2-1,8 beträgt und die Bleichung der Probe deutlich, aber unvollständig ist ( $E_{600} = 0,1-0,5$ ). Die Ozonkonzentration wird aus der Differenz von Proben- und Referenzmessung ermittelt.

Die schnelle Reaktion von Indigo mit Ozon wurde in Variante B zur Quenchung von Oxidationsreaktionen in perchlorsaurer Lösung eingesetzt mit anschließender Bestimmung der Ozonkonzentration. Um hierbei unbeabsichtigten Wirkungen der Phosphorsäure vorzubeugen, wurde der pH-Wert ( pH=2 ) bei Probe- und Stammlösungen gleichermaßen durch Perchlorsäurezugaben eingestellt.

### 9.2.2 Bestimmung von Eisen

Die Methoden für die Konzentrationsbestimmung von gelöstem Eisen beinhalten die Messung des Gehalts an Fe(II), Fe(III) und ihrer Summe in Stammlösungen und Reagenzlösungen. Dabei wurde der Eisengehalt der Proben so angesetzt, daß bei Titration 5-15 ml Titrant bis zum Endpunkt zu dosieren waren und der Absorptionswert sich bei photometrischen Messungen zwischen 0,2 und 0,6 bewegte. Jeder Konzentrationsbestimmung lagen mindestens drei unabhängige Proben zugrunde. Eichreihen für die photometrischen Messungen wurden mit schwefelsauren Lösungen von  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  angesetzt.

#### 9.2.2.1 Bestimmung des dreiwertigen Eisens

Die Konzentrationsbestimmung von perchlorsauren Stammlösungen mit einem Eisengehalt von 5-10 mmol/l wurde durch Titration mit 0,01 M EDTA ( Titriplex III, Merck ) gegen 5-Sulfosalicylsäure als Indikator durchgeführt. Die Anleitung /108/ schreibt einen pH-Wert von etwa 2,5 vor, der bei saureren Lösungen nach Zugabe des Indikators durch vorsichtige Zudosierung von 0,1-1 M NaOH eingestellt wurde. Die Zerstörung des Sulfosalicylsäure-Eisen(III)-Komplexes zeigt sich in einem Farbumschlag von rot über orange nach gelb, die Farbe des Endpunktes ist Zitronengelb.

Die Konzentration verdünnter Proben (i.a. 50-500  $\mu\text{mol/l}$ ) wurde durch Messung der UV-Absorption und durch Bildung farbiger Komplexe bestimmt.

Die UV-Messung am isosbestischen Punkt (  $\lambda=274 \text{ nm}$  ) ergab mit  $\epsilon=1500 \text{ cm}^{-1} \text{ l mol}^{-1}$  direkt einen Wert für den Fe(III)-Gehalt der Lösung (s. Kap.4.3 ). Aus der Aufnahme von Spektren im Bereich 200 nm -350 nm konnten zudem die Aquokomplexe  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  unterschieden werden.

Für die photometrischen Messungen wurde zunächst die Reaktion mit Sulfosalicylsäure in acetatgepufferter Lösung mit Messung der Absorption bei 460nm in Erwägung gezogen. Die Eichreihen ergaben jedoch einen relativ hohen Blindwert, zudem erlaubt die Bestimmung aufgrund der schnelleren Oxidation von Fe(II) in schwach saurer Lösung ( / 109, 110/ ) keine Differenzierung zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen.

Deswegen wurde der Bestimmung anhand der Bildung des rot gefärbten Fe(II)-Komplexes mit 2,2'-Bipyridyl der Vorrang gegeben. Die Proben wurden mit Citratpuffer angesetzt unter Zugabe von 5 ml 10%  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  pro 100 ml Gesamtvolumen und für mindestens zwölf Stunden vor der Messung im Dunkeln aufbewahrt. Bis auf diese Details entspricht die Verfahrensweise der Bestimmung von Fe(II) und wird dort genauer angegeben.

### 9.2.2.2 Bestimmung des zweiwertigen Eisens

Bei Überschuß des Komplexbildners reagiert  $\text{Fe}^{2+}$  mit 2,2'-Bipyridyl in schneller Reaktion ( $k_2=2-8 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) praktisch vollständig zum oktaedrisch koordinierten low-spin-Chelatkomplex  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  (/79/) ( $\lg(\beta_3) = 17,39$ ). Mit sinkendem pH verringert sich die Konzentration an verfügbarem Komplexbildner durch Protonierung, sodaß für die Eisenbestimmung ein pH-Wert von ca. 4 eingehalten werden sollte. Dabei verhindert die Verschiebung des Redoxpotentials von  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  durch Komplexierung die Oxidation des zweiwertigen Eisens durch gelösten Sauerstoff.

#### 9.2.2.2.1 Verfahrensweise

Der Gehalt von sauren, i.a. ca. 0,01 M  $\text{Fe(II)}$ -Stammlösungen wurde durch Titration mit 0,1 N  $\text{KMnO}_4$  bestimmt unter Zusatz von Phosphorsäure zur besseren Endpunkterkennung. Die Titerstellung erfolgte mit getrocknetem Natriumoxalat /111/. Verdünnte  $\text{Fe(II)}$ -Lösungen ( $10^{-5}$ - $10^{-4}$  mol/l) wurden mit 2,2'-Bipyridyl in Citratpuffer (Citrat-HCl, jeweils 0,1 mol/l, pH 4) oder Acetatpuffer ( $\text{HOAc-NaOAc}$ , jeweils 0,1 mol/l, pH 4,66) bestimmt. Bei saureren Eisenlösungen wurden zur Einstellung des pH-Wertes die Pufferlösung mit NaOH (0,1 mol/l) versetzt. Um die Oxidation von  $\text{Fe(II)}$  durch Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde die Probe erst nach Zugabe des Komplexbildners und Durchmischung abgepuffert. Die Absorptionsmessung bei 522nm wurde spätestens zwei Stunden nach Ansetzen der Probe durchgeführt. Der aus Konzentrationsreihen ermittelte molare Absorptionskoeffizient ( $8390 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) liegt im Bereich veröffentlichter Werte ( $8377 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  /112/,  $8560 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  /81/).

#### 9.2.2.2.2 Versuche zum Einfluß von $\text{Fe(III)}$ auf die Bestimmung von $\text{Fe(II)}$ mit Bipyridyl

Die mit der Komplexbildung einhergehende Verschiebung des Redoxpotentials von  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  könnte umgekehrt zu einer Reduktion von  $\text{Fe(III)}$  führen. Die Methode von Moss und Mellon /113/ zum Nachweis dreiwertigen Eisens im Citratpuffer, die die Zugabe von Disulfit als Reduktionsmittel vorschreibt, legt die Vermutung nahe, daß der Puffer selbst zu keiner Reduktion führt. Diesem Fehlschluß treten Versuche zum Vergleich des Verhaltens von acetat- und citratgepufferten Proben entgegen, wie sie in Tabelle 9.1 dargestellt sind.

Die aufgeführten Versuche mit Acetatpuffern (A1-A3) weisen für die Zugabe eines zwei- oder fünffachen Überschusses an dreiwertigem Eisen bezogen auf den  $\text{Fe(II)}$ -Gehalt signifikante, aber geringe Erhöhungen der Extinktion des Bipyridyl-Komplexes auf, die unabhängig vom Zeitpunkt der Pufferzugabe sind (vgl. A1, A2) und sich bei längerem Stehen im Dunkeln nur wenig erhöhen (A3). Einschlägige Veröffentlichungen verneinen für ähnliche Versuchsbedingungen die Reduktion von  $\text{Fe(III)}$  /81, 112, 114/.

Tabelle 9.1: Extinktion von Fe(II)-Bipyridyl-Lösungen bei 522 nm in Abhängigkeit vom Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis; $\vartheta=25^{\circ}\text{C}$							
$E_0$		Extinktion ohne Fe(III)-Zusatz					
$Q_i$		Quotient $E/E_0$ für $c(\text{Fe(III)})/c(\text{Fe(II)})=i$					
Ac, Ci		Acetatpuffer, Citratpuffer					
Mix		Mischung von Bipyridyl-Lösung und Puffer vor Eisendosierung					
$t=x$ ;		Zeitpunkt der Messung nach Mischung ( / hr )					
		(*) $Q_1$					
Nr.	50ml-Kolben			100ml-Kolben			Methode
	$E_0$	$Q_2$	$Q_5$	$E_0$	$Q_2$	$Q_5$	
A1	0,326	1,01	1,05	0,166	1,02	1,05	Ac, t=0,5, Mix
A2	0,324	1,02	1,05	0,166	1,02	1,05	Ac, t=0,5
A2'	0,334	1,01	1,03	0,168	1,02	1,05	Ac, t=0,5
A3	0,329	1,03	1,07	0,165	1,07	1,08	Ac, t=23
A3'	0,336	1,03	1,06	0,166	1,07	1,11	Ac, t=23
C1	0,321	1,10	-	0,168	1,14	-	Ci, t=0,5
C2	0,331	1,39	-	0,166	1,50	-	Ci, t=23
C3	-	-	-	0,117	1,32	1,15(*)	Ci, t=0,5, Mix
C3'	-	-	-	0,117	1,35	1,15(*)	Ci, t=0,5, Mix
C4	-	-	-	0,117	1,17	1,10(*)	Ci, t=0,5
C4'	-	-	-	0,117	1,17	1,09(*)	Ci, t=0,5
		(*) $Q_1$					

Die Verwendung von Citratpuffern dagegen führt zu einer vermehrten partiellen Reduktion und Extinktionserhöhung. Der Effekt ist ausgeprägter bei erhöhten Standzeiten (C2) und gleichzeitiger Vorlage von Puffer und Komplexbildner (C3), Hinweis auf einen Reaktionsmechanismus, der über einen Eisen(III)-Citratkomplex verläuft und nicht über den entsprechenden Bipyridylkomplex.

Die Versuchsergebnisse belegen, daß die Verwendung von Citratpuffern zur Differenzierung zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen bei hohen Fe(III)-Anteilen ungeeignet ist. Bei kurzen Standzeiten und hohem Fe(II)-Überschuß entsprechend der in dieser Arbeit verwendeten Fe(II)-Lösungen mit einem molaren Fe(III)-Gehalt von <3% wird die Bestimmung von Fe(II) in ihrer Genauigkeit nicht beeinträchtigt, führt doch sogar ein ein- bis zweifacher Überschuß an Fe(III) nur zu einer Erhöhung von 10-17 %.

### 9.2.3 Bestimmung der Konzentration von $\text{HClO}_4$

Der Säuregehalt von wäßrigen Perchlorsäurelösungen wurde durch Titration mit 0,1 M NaOH (Merck) und pH-Messung mittels Glaselektrode bestimmt. Zur Eichung dienen die Standardpuffer bei pH 4,66 (HAc/NaAc; Merck) und pH 6,88 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; Merck). Angesichts der hohen Säurekonzentrationen konnte das übliche Verfahren modifiziert werden, um fehlerhaften Bestimmungen durch einen etwaigen Carbonatgehalt des Titranten vorzubeugen. Dabei wurde die Vorlage so bemessen und gegebenenfalls verdünnt, daß sie ein definiertes Volumen von 100ml besaß und mit einem  $p_c\text{H}$ -Wert zwischen 1,7 und 2 einem NaOH-Verbrauch zur Neutralisation von 10-20ml entsprach. Die langsame Zugabe vom Titranten wurde zunächst nur bis zu einem pH-Wert von ca. 4,3 durchgeführt und aus dem Verbrauch, dem Verdünnungsverhältnis der Vorlage und einem abgeschätzten Aktivitätskoeffizienten  $f(\text{H}^+)=0,9$  die Säurekonzentration berechnet. Die Fortsetzung der Titration bis zum Neutralpunkt diente allein zur Beurteilung des Titranten. Hinsichtlich der in ungepufferten Medien trägen response von pH-Elektroden und der schleppenden Veränderung des Neutralpunktes durch die Gleichgewichtseinstellung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration mit der Gasphase hat diese Vorgehensweise außer dem Vorteil der größeren Genauigkeit den eines beträchtlichen Zeitgewinns.

### 9.3 Durchführung der Versuche zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten

Die Versuche zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten wurden wie die anschließenden Kinetikexperimente auch mit thermostatisierten Proben und unter Thermostatisierung des Küvettenhalters im Spektralphotometer HP8451A durchgeführt.

#### 9.3.1 $\text{O}_2$

Zur Beantwortung der Frage, ob gelöster Sauerstoff  $\text{O}_2$  die UV-Absorptionsmessungen im Spektralbereich  $> 190 \text{ nm}$  beeinflusst, wurde in mehreren Versuchen 0,01 M  $\text{HClO}_4$  unter Argonatmosphäre bis zum Sieden erhitzt und anschließend bei 20 °C unter Sauerstoff oder unter Luft durch heftiges, mindestens dreißigminütiges Rühren an Gas gesättigt. Die Überführung der optischen Referenzprobe wurde unter Argon, die der sauerstoffgesättigten Lösung unter  $\text{O}_2$  vorgenommen und die Aufnahme der UV-Spektren bei geschlossener Küvette durchgeführt.

### 9.3.2 Ozon

Die Bestimmung des Ozonspektrums im Bereich 200 nm-350 nm in perchlorsaurer Lösung stützte sich zunächst auf Zeitreihen, die durch den thermischen Zerfall von acht Ansätzen mit Ausgangskonzentrationen zwischen 0,26 mmol/l und 0,31 mmol/l den Konzentrationsbereich 0,01 mmol/l-0,31 mmol/l überstrichen. Die Durchführung der Messungen erfolgte bei 25°C in verschlossenen Suprasil-Quarzküvetten mit Untergrundabgleich gegen die betreffende Perchlorsäurekonzentration. Die Meßzeit betrug 2 s. Die Versuche wurden in 1 M HClO<sub>4</sub> (Serie A, 20 Aufnahmen) und in 0,01 M HClO<sub>4</sub> (Serie B, 21 Aufnahmen) durchgeführt.

Die anschließende Meßserie C bestand aus fünf sauerstoffgesättigten Ozonlösungen mit Konzentrationen zwischen 0,18 mmol/l und 0,29 mmol/l, die direkt nach Entnahme aus dem Ozongenerator gemessen wurden. Hierbei wurde zunächst 0,01M Perchlorsäure bei 20°C für mindestens 1/2 h unter Rühren mit Sauerstoff durchspült; während der anschließenden Begasung mit O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und sofort vermessen.

### 9.3.3 Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> und Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)<sup>2+</sup>

#### 9.3.3.1 Automatische Titrationsapparatur

Zur Automation von Titrationsen mit gleichzeitiger Messung der UV/VIS-Absorption im Durchlauf wurde die folgende apparative Anordnung entwickelt:

Der in einem thermostatisierten, mit Teflonstutzen bedecktem Glasgefäß vorgelegten gerührten Lösung wird durch einen Dosimaten (Metrohm Multi-Dosimat645) in bestimmten Zeitabständen Titrant zudosiert. Ein Teil der Probe (3-4 ml) wird ständig mittels einer Schlauchpumpe (HP89052A) durch einen Silikonschlauch (Innendurchmesser 1-2 mm, Gesamtlänge 2\*0,9 m) im Kreislauf geführt und durchläuft nach 20-30 s im Spektralphotometer eine thermostatisierte, mit Blasenfang versehene Durchflußküvette (Hellma 176-QS; Material Suprasil, opt. Weglänge 10 mm). Der Prozeß wird gesteuert durch den im Photometer HP8451A integrierten, dem Standard der 85er Serie entsprechenden Rechner; das Meßprogramm ermöglicht die Vorgabe von Zeitablauf der Zudosierung und Parametern der spektroskopischen Messung (Meßzeit, -intervall, Spektralbereich) und beinhaltet Datenausgabe - und speicherung. Die Ansprache der Peripherie über die Data Acquisition and Control Unit HP3421A als Data-Logger dient zur Steuerung des Dosimaten und würde im Bedarfsfall zusätzlich die simultane Registrierung von Potentialmessungen beispielsweise zur Messung von pH-Wert und Redoxpotential ermöglichen.

#### 9.3.3.2 Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der molaren Absorption von Fe<sup>3+</sup>  $\epsilon_{0,\lambda}$  wurden 50 bis 400 ml 1M HClO<sub>4</sub> vorgelegt und in 15 - 22 Schritten 0,00520 M oder 0,0300M Eisen(III) perchloratlösung in 1M HClO<sub>4</sub> zudosiert bis zu einer Gesamtkonzentration von 0,22 bis 2,70mmol/l. Es wurden neun Meßreihen bei 25 °C aufgenommen.

Zur Bestimmung der molaren Absorption von  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  bei 25 °C wurden vier Titrationsreihen durchgeführt. Dabei wurden für die Vorlage und zur Zudosierung Lösungen gleicher Ionenstärke (0,10 mol/l) und Eisenkonzentration (0,1-0,2 mmol/l), aber unterschiedlichen Säuregehaltes verwandt: Die Perchlorsäurekonzentration der Vorlage (Volumen 50-150 ml) betrug 0,499 mmol/l, die des Titranten 97,6 mmol/l. Die Zudosierung wurde mit jedem Titrationschritt exponentiell erhöht bis zum Gesamtzugabevolumen von 10 ml, um eine annähernd lineare Abnahme des  $p_{\text{cH}}$ -Wertes bis zu einem Endwert von  $p_{\text{cH}} \approx 2$  und damit eine möglichst gleichmäßige Änderung der  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Konzentration zu erzielen. Ausgehend von dem Wert  $p_{\text{cH}} = 3,3$  betrug der abschließende  $p_{\text{cH}}$ -Wert 1,78 bei 50 ml Vorlagevolumen (Versuch 1), 2,03 bei 100 ml (Versuche 2 und 3) und 2,18 bei 150 ml (Versuch 4).

Die Meßzeit betrug für jedes Spektrum 2 s, die Spektren wurden im Abstand von 3-5 min aufgenommen und überstreichen einen Wellenlängenbereich von 200-350 nm.

#### 9.3.4 Fe(II)

Für die Versuche wurde eine Stammlösung von Eisen(II)-Perchlorat in verdünnter Perchlorsäure in doppelten Ansätzen im Verhältnis 1:1 und 1:3 verdünnt auf hinsichtlich der Absorption günstige Konzentrationen ( $E_{\text{max}} < 0,9$ ) und auf 25 °C thermostatisiert; die UV-Spektren wurden im Bereich 200-350 nm in Suprasil-Quarzküvetten (Schichtdicke 10 mm) gegen die entsprechenden eisenfreien Referenzproben aufgenommen. Zum Vergleich wurden Lösungen der gleichen Perchlorsäurekonzentration mit Eisen(III)-Perchlorat derart angesetzt, daß die Extinktion bei 174 nm maximal um 8 % von der der Eisen(II)-Lösungen abwich. Um zu belegen, daß weder Hydrolyse noch Perchlorat im experimentellen Bereich die Extinktion von Fe(II) beeinflussen, wurden die Versuche bei verschiedenen Säurekonzentrationen durchgeführt: 0,01 mol/l und 1 mol/l; die Fe(II)-Konzentration der Stammlösungen betrug 14,5 mol/l und 14,4 mol/l.

#### 9.3.5 $\text{ClO}_4^-$

Zur Bestimmung der molaren Extinktion von  $\text{HClO}_4$  respektive  $\text{ClO}_4^-$  wurden durch Verdünnung von zwei Perchlorsäurelösungen der Konzentration 1 mol/l (Konzentration nach Einwaage) jeweils zwei Lösungen der Konzentration 0,1 mol/l und 0,2 mol/l hergestellt und die UV-Spektren im Bereich 200-400 nm bei 25 °C gemessen. Um Störungen durch Hydrogencarbonat vorzubeugen, wurde als Referenz nicht  $\text{H}_2\text{O}$ , sondern unter Luft equilibrierte 0,01 M  $\text{HClO}_4$  gewählt.

### 9.4 Durchführung der Photolyseexperimente

#### 9.4.1 Photolyse von Ozon und Eisen

Die Photolyseexperimente mit Ozon, Eisen(II)-Perchlorat und Eisen(III)-Perchlorat wurden in 0,1 M und 0,01 M  $\text{HClO}_4$  bei 10 °C und 25 °C durchgeführt mit der beschriebenen stopped-flow-Apparatur (Kap.5.1).

Die Verfahrensweise stimmt mit den stopped-flow-Messungen der Eisen-Ozon-Reaktion überein bis auf die im weiteren angegebenen Modifikationen. Gemessen wurde der simultan registrierte zeitliche Verlauf der Extinktion bei 200 nm, 210 nm, ..., 270 nm und 300 nm.

Da bei den Ozonexperimenten neben Ozon keine stark absorbierenden Reaktanden auftraten, konnte auf eine Vorabbestimmung der Ozonkonzentration verzichtet werden.

Neben Temperatur und Säurekonzentration wurden in einigen Zeitreihen variiert der Startpunkt der Messung nach Einspritzung  $t_0$ , die Aufnahmedauer pro Meßpunkt  $t_1$ , der zeitliche Abstand zwischen den Meßpunkten  $t_2$  und die Gesamtmeßdauer  $t_t$ . Diese wurde oftmals wesentlich größer gewählt als bei der Untersuchung der Reaktion von Fe(II) mit Ozon, um die Photolysereaktion über mehrere Halbwertszeiten zu verfolgen. Um dabei einheitliche Druckbedingungen aufrecht zu erhalten, wurden die Lösungen möglichst langsam in die Küvette gespritzt und während der Messung kein Druck auf die Schubleiste der Apparatur ausgeübt. Eine Zeitreihe umfaßte im allgemeinen 50 Meßpunkte. Die Benennung der Versuchsreihen und die experimentellen Parameter für die Ozonversuche sind den Tabellen 6.2-6.5 im Anhang zu entnehmen. Die Ozonkonzentration bewegt sich zwischen  $100\mu\text{mol/l}$  und  $300\mu\text{mol/l}$ . Die Konzentrationen der Eisen(II)-Lösungen sind in Tab.6.8 in Kapitel 6.2 aufgeführt.

Bei einzelnen Ozonversuchen (Serie PE) wurde das Spektrum der Meßstrahlung durch Filter verschiedener Kantenwellenlängen verändert, wie in Abb.9.2 gezeigt (Filterrad HP08451-60302).

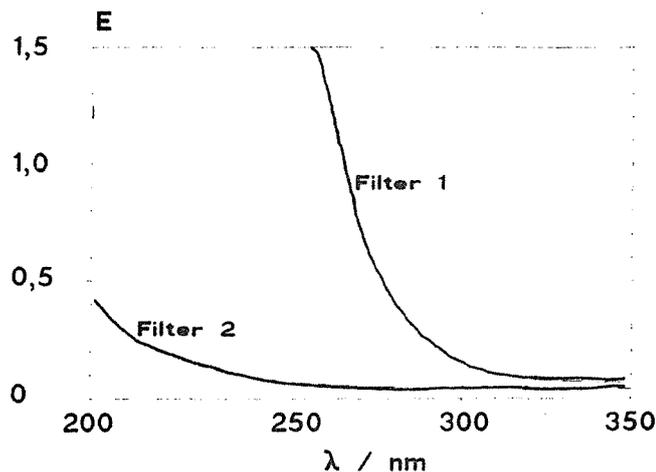


Abb. 9.2:  
Absorptionsprofile  
von UV-Filtern

#### 9.4.2 Photolyse von Ozon in Gegenwart von $\text{H}_2\text{O}_2$

Bei diesen Photolyseexperimenten wurde die stopped-flow-Apparatur zum Mischen der Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ozon in  $0,01\text{M HClO}_4$  eingesetzt. Die Versuche wurden bei  $10^\circ\text{C}$  (Serie PG) und  $25^\circ\text{C}$  (Serie PH) durchgeführt. Die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Reaktionsmischung bewegte sich zwischen  $50\mu\text{mol/l}$  und  $145\mu\text{mol/l}$ ; dazu kommen zwei Versuche mit  $c(\text{H}_2\text{O}_2)=1450\mu\text{mol/l}$ . Die Anfangskonzentration von Ozon wurde wie bei den Fe(II)-Ozon-Experimenten getrennt vor der Kinetikmessung bestimmt und lag im Bereich  $40\text{-}100\mu\text{mol/l}$ . Die Ozonkonzentrationen und relativen Belichtungszeiten für die einzelnen Versuche sind in Tab.6.7 im Anhang aufgelistet, die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen in Tab.6.2 im Anhang.

Da der Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bewirkte, daß die Ozonphotolyse stark beschleunigt wurde und unter Umständen nach wenigen Sekunden abgelaufen war, wurde im Interesse einer möglichst hohen Genauigkeit der Meßpunkte der größte Teil der Messungen auf eine Wellenlänge, 260nm, beschränkt, um die Integrationszeit pro Extinktionswert zu erhöhen.

## 9.5 Durchführung der Mischexperimente mit Indikatorlösung

### 9.5.1 Versuchsaufbau

Die für die Mischexperimente gefertigte Apparatur besteht aus Gaswaschflaschen als Vorratsbehältnisse, Silikonschlauchzuleitungen, zwei Dreiweghähnen, zwei 20ml-Treibr spritzen aus Glas und der gläsernen Mischeinheit, alles eingebettet in ein PVC-Gerüst. Die Zuleitungsschläuche zwischen Vorratsbehältern und Dreiwegehähnen sind jeweils 400 mm lang bei einem Innendurchmesser von 5 mm. Die Dreiwegehähne sind durch kurze Schlauchteile direkt verbunden mit den darübergelagerten Treibr spritzen und der darunter anschließenden Mischeinheit, die bei einem Innendurchmesser von 2,0 mm eine Wegstrecke von 50mm bis zum Mischpunkt und von dort vertikal 35 mm Wegstrecke aufweist. Am Vereinigungspunkt der Zuführungen ist das Glasrohr leicht geweitet in Form eines nach unten gerichteten Keils, um einem Rückstau vorzubeugen. Die Reagenzlösungen werden über die Dreiwegehähne in die Treibr spritzen gezogen und anschließend durch ein auf beiden Spritzenstempeln lastendes Gewicht in die Mischeinheit gepreßt. Ein kurzes, mittels Klemme eingeeignetes Schlauchstück dient abschließend dazu, die gemischten Lösungen zu einem Strahl zu bündeln, der auf die in 10ml- oder 25ml-Meßkolben vorgelegte Indikatorlösung oder Perchlorsäurelösung trifft. Die Vorratsbehälter befinden sich in einem Thermostaten mit einer Temperierung auf  $10 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

### 9.5.2 Reagenzien

Sämtliche Versuche wurden in  $0,01\text{M HClO}_4$  ausgeführt mit auf  $10^\circ\text{C}$  gekühlten Fe(II)- und Ozonlösungen. Die Indigolösungen stellten Verdünnungen von Indigotrisulfonat in  $0,01\text{M HClO}_4$  dar. Für die Experimente mit Bipyridyl wurde maximal eine Stunde vor Anwendung eine Indikatorlösung durch Mischung von wäßriger, 0,1%iger Bipyridyllösung und Pufferlösung im Verhältnis 3:7 hergestellt. Die Pufferlösungen bestanden aus Mischungen von Citratpuffer (Merck, pH4:  $0,1\text{M Natriumcitrat}$ ,  $0,1\text{M HCl}$ ) oder Acetatpuffer (Merck, pH4,66:  $0,1\text{M NaAc}$ ,  $0,1\text{M HAc}$ ) mit  $0,1\text{M NaOH}$  im Verhältnis 6:1. Die zugefügte Natronlauge diente der teilweisen Neutralisation der in den Reagenzlösungen enthaltenen Perchlorsäure.

Indigo- oder vorgelegte Fe(II)-Lösungen wurden mittels Dosimat (Metrohm 645) dosiert, Perchlorsäure- und Bipyridyllösungen mit Vollpipetten.

### 9.5.3 Versuchsdurchführung

#### 9.5.3.1 Allgemeine Verfahrensweise

Für jeden Mischversuch wurden zunächst mit mehreren Spritzenfüllungen Eisenlösung, anschließend Ozonlösung und schließlich mit beiden (1:1) gespült. Zur Bestimmung der Ozonkonzentration wurde mit der letzten Ozonspülung eine 1cm-Suprasilküvette gefüllt, verdeckelt und unmittelbar anschließend das UV-Spektrum aufgenommen.

Sowohl die Experimente mit Indigo als auch mit Bipyridyllösungen sollten zum einen den Zustand unmittelbar nach Mischung erfassen, indem in den Meßkolben Indikatorlösung vorgelegt wurde, als auch das Ende der Reaktion, indem nur Perchlorsäurelösung für eine günstige Verdünnung vorgelegt wurde und die Indikatorlösung später hinzugefügt wurde. Unmittelbar nach Vereinigen von Reagenz- und Indikatorlösung wurden die Kolben verschlossen und kräftig geschüttelt. Bei einer Anzahl der Versuche wurde zusätzlich direkt bei der Zugabe die Vermischung verbessert mittels Magnetrührer; der eingesetzte Rührfisch besaß ein Volumen von 0,50 ml.

Die photometrische Messung der Indikatorkonzentration erfolgte 15-30 min nach Mischung.

#### 9.5.3.2 Durchführung der Versuche mit Indigo

Alle Versuche wurden in Meßkolben mit dem Eichvolumen 10ml durchgeführt. Die Konzentration an umgesetzten Indigo wurde ermittelt durch Vergleich der gemessenen Extinktion mit einer Referenzprobe, die i.a. aus der gleichen Verdünnung der ursprünglichen Indigomenge in 0,01M HClO<sub>4</sub> bestand. Die Indigokonzentrationen und die Mischungsverhältnisse wurden in der Regel so gewählt, daß die gemessenen Extinktionswerte der Probe zwischen 0,2 und 1 lagen und die der Referenzprobe zwischen 1 und 2; bei höheren Indigokonzentrationen mußte damit für die Referenzprobe eine größere Verdünnung gewählt werden als für die Mischprobe und dies in der Berechnung der Indigokonzentration berücksichtigt werden.

Die Variation der Methoden führte zu drei verschiedenen Vorgehensweisen, für die die Versuchsbedingungen und -ergebnisse tabellarisch im Anhang aufgeführt werden:

- Die Zugabe von aliquoten Fe(II)-O<sub>3</sub>-Mischungen zu einer vorgelegten Indigolösung (Tabelle 7.2).
- Die Zugabe von Indigolösung nach mehreren Minuten zu der vorgelegten Mischung von Fe(II)- und O<sub>3</sub>-Lösung (Tabelle 7.3)
- Die Zugabe von Ozon zu Indigo und Fe(II) enthaltenden Vorlagen (Tabelle 7.4).

Zum Vergleich wurden in den ersten beiden Fällen auch pure Ozonlösungen ohne Rühren zur Vorlage dosiert; die dabei gemessenen Konzentrationen sind Tabelle 7.1 im Hauptteil (Kap. 7.1) zu entnehmen.

### 9.5.3.3 Durchführung der Versuche mit Bipyridyl

Die Versuche mit gepufferten Bipyridyllösungen wurden weitgehend analog zu den Indigoversuchen ausgeführt. Auch sie untergliedern sich in drei Versuchsreihen, deren Bedingungen den genannten Tabellen im Anhang zu entnehmen sind:

- Die Zugabe von aliquoten Fe(II)-O<sub>3</sub>-Mischungen zu einer vorgelegten Bipyridyl/Acetatpuffer-Lösung (Tabelle 7.5).
- Die Zugabe von acetatgepufferter Bipyridyllösung nach mehreren Minuten zu der vorgelegten Mischung von Fe(II)- und O<sub>3</sub>-Lösung (Tabelle 7.6)
- Die Zugabe von aliquoten Fe(II)-O<sub>3</sub>-Mischungen zu einer vorgelegten Bipyridyl/Citratpuffer-Lösung (Tabelle 7.7).

Um einen einheitlichen pH-Wert zu gewährleisten und die Genauigkeit der Dosierung zu verbessern, wurde dabei sowohl das Vorlagevolumen erhöht im Verhältnis zur zudosierten Reaktionsmischung (2:5 bis 3:5) als auch das Gesamtvolumen durch Wechsel auf 25ml-Kolben. Die Versuche mit vorgelegter Indikatorlösung wurden im allgemeinen unter Rühren durchgeführt.

Die entsprechenden Versuche mit nachträglicher Indikatordosierung bestanden aus der Abmessung und Überführung von 10ml Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischung in 25ml-Meßkolben und der nachträglichen, mindestens drei Minuten später erfolgenden Auffüllung und Mischung mit Bipyridyl/Acetatpuffer-Mischung.

## Anhang A: Berechnungsverfahren

### Lösung bestimmter und überbestimmter Gleichungssysteme; Definition von Korrelationskenngrößen

Ist eine abhängige Variable  $y$  als Funktion der unabhängigen Variablen  $x_i$  linear in den Koeffizienten  $b_i$ ,

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \dots + b_m \cdot x_m, \quad \text{A1}$$

dann sind Gleichungssysteme mit  $n$  unabhängigen Gleichungen  $y_j = f(b_i, x_{j,i})$ ,  $n \geq m$ , lösbar durch multiple lineare Regression. Bezeichnet  $\mathbf{y}$  den Vektor der abhängigen Variablen,  $\mathbf{b}$  den Vektor der Koeffizienten  $b_i$  und  $\mathbf{X}$  die Matrix der unabhängigen Variablen  $x_{ji}$ , kann  $\mathbf{b}$  durch Matrixoperationen berechnet werden ( wobei das Apostroph ' transponierte Matrizen kennzeichnen soll ) :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{b} \quad \text{A2}$$

$$\mathbf{X}' \mathbf{y} = \mathbf{X}' \mathbf{b} \quad \text{A3}$$

$$\Rightarrow \mathbf{b} = (\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{y} \quad \text{A4}$$

Besitzen  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{y}$  die gleiche Dimension  $n=m$ , so sind die Gleichungen A2-A4 äquivalent, der berechnete Vektor  $\mathbf{b}$  ergibt bei Einsetzen in A2 wieder die vorgegebenen (experimentellen) Werte  $\mathbf{y}$ . Bei überbestimmten Gleichungssystemen dagegen wird i. a. ein von  $\mathbf{y}$  verschiedener berechneter Vektor  $\mathbf{y}_b$  erhalten:

$$\mathbf{y}_b = \mathbf{X} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{X} \cdot (\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{y} \quad \text{A5}$$

Auf den ersten Blick verblüffend ist die Beobachtung, daß die Anwendung dieses Formalismus gleichbedeutend ist mit der statistischer Ausgleichsmethoden:

A3 stellt dabei in Matrixschreibweise die sogenannten Normalgleichungen des Gleichungssystems dar, die erhalten werden, wenn die partiellen Ableitungen der Fehlerquadratsumme  $\sum_{j=1, \dots, n} (y_b - y)^2$ , bezüglich der Koeffizienten  $b_i$  dem Wert 0 gleichgesetzt werden, gleichbedeutend mit der Minimierung der Fehlerquadratsumme.

$$S_t = \sum_{j=1}^n (y_j - \langle y \rangle) \quad \text{A6}$$

Zur statistischen Interpretation werden die totale, regressionsbedingte und fehlerbedingte Quadratsummen  $S_t$ ,  $S_r$  und  $S_f$  eingeführt, wobei die Klammer  $\langle \rangle$  das arithmetische Mittel der Elemente  $j=1,2,\dots,n$  bezeichnen soll:

$$S_t = \sum_{j=1}^n (y_j - \langle y \rangle)^2 \quad \text{A7}$$

$$S_r = \sum_{j=1}^n (y_b - \langle y \rangle)^2 \quad \text{A8}$$

$$S_f = \sum_{j=1}^n (y_b - y)^2 \quad \text{A9}$$

wobei gilt:  $S_t = S_r + S_f$  . A10

Eine gebräuchliche Größe zur Charakterisierung der Güte eines solchen GLS - Fits (general least square) ist das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ , definiert als Quotient von  $S_r$  durch  $S_t$ ; es nimmt Werte zwischen 0 (keine Korrelation) und 1 (vollkommene Übereinstimmung zwischen berechneten und vorgegebenen  $y$ -Werten) an. Entsprechend kann der Korrelationskoeffizient  $R$  die Spanne  $-1 \leq R \leq 1$  überstreichen, wobei das Vorzeichen die Richtung (entgegengesetzt oder gleichgerichtet) und der Betrag die Güte der Korrelation von unabhängigen und abhängigen Variablen kennzeichnet.

Einen Spezialfall stellt die lineare Regression dar, der Angleich an eine Gerade  $y = a + b \cdot x$ . Der Vektor  $\mathbf{b}$  besitzt hier die Dimension 2 (die Werte  $a$  und  $b$ ), die Matrix  $\mathbf{X}$  enthält in der ersten Spalte nur Einsen und in der zweiten die Werte der unabhängigen Variablen  $x_j$ . Hier lassen sich die oben angeführten Größen direkt angeben:

$$a = b(1) = \langle y \rangle - b \cdot \langle x \rangle \quad \text{A11}$$

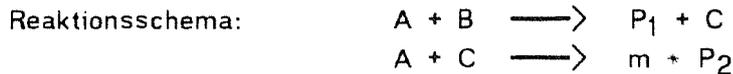
$$b = b(2) = ( \langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle ) / ( \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 ) \quad \text{A12}$$

$$R^2 = [ \langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle ]^2 / [ ( \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 ) ( \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 ) ] \quad \text{A13}$$

Werden die Punkte  $(x_i, y_i)$  durch Faktoren  $w_i$  unterschiedlich gewichtet, beispielsweise durch den reziproken Wert der durch das Meßverfahren gegebenen Standardabweichungen  $\sigma_i$ , sind im oben angegebenen Matrizenverfahren die Matrix  $\mathbf{X}$  und der Spaltenvektor  $\mathbf{y}$  mit dem Zeilenvektor  $\mathbf{w}$  der Werte  $w_i$  zu multiplizieren.

In der vorliegenden Arbeit wird das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  nicht nur angewandt, wenn eine oder mehrere als fehlerfrei betrachtete unabhängige Variable und eine abhängige Größe mit einer gewissen stochastischen Streuung verglichen werden, sondern auch für Größen, die alle ähnlich fehlerbehaftet sind. Dem Bestimmtheitsmaß kommt dabei die Funktion einer normierten Fehlerquadratsumme zu, die nicht ohne weiteres statistisch interpretierbar ist, insbesondere, wenn kompliziertere funktionale Abhängigkeiten untersucht werden.

**Herleitung einer Konzentrationsbeziehung für eine ausgewählte Simultanreaktion**



Differentialgleichungen:

Umsatzvariable  $X_1 = c(B)_0 - c(B) = c(P_1) - c(P_1)_0 = c(C) - c(C)_0 + X_2$

Umsatzvariable  $X_2 = m^{-1} * [c(P_2) - c(P_2)_0]$

$dX_1 / dt = k_a * c(A) * c(B)$

$dX_2 / dt = k_b * c(A) * c(C)$

Ableitung der Umsatzbeziehung:

$dX_1 / dX_2 = k * c(B) / c(C)$   
 $= k + (c(B)_0 - X_1) / (X_1 - X_2 + c(C)_0)$

mit  $k = k_a / k_b$

1. Substitution:

$Z_1 = X_1 - c(B)_0 = -c(B) = c(P_1) - c(P_1)_0 - c(B)_0$

$Z_2 = X_2 - c(B)_0 - c(C)_0 = m^{-1} * [c(P_2) - c(P_2)_0] - c(B)_0 - c(C)_0$

$\Rightarrow dZ_1 / dZ_2 = k + Z_1 / (Z_2 - Z_1)$

2. Substitution:

$Y = Z_1 / Z_2; Z = Z_2$

$\Rightarrow dY / dZ = Z^{-1} + [k + Y / (1 - Y) - Y]$

$= Z^{-1} + [Y^2 + (1 - k) * Y] / (Y - 1)$

$\Rightarrow Z^{-1} dZ = [ (Y - 1) / (Y^2 + (1 - k) * Y) ] dY$

Lösung der unbestimmten Integrale:

Linke Seite:

$\int Z^{-1} dZ = \ln(-Z) + A_z$

Rechte Seite: (Bronstein S.89 /115/)

$N = Y^2 + (1 - k) * Y; K = 1 - k$

$\int [ (Y - 1) / (Y^2 + K * Y) ] dY$

$= 0,5 * \ln(N) - (1 + 0,5 * K) * K^{-1} * (\ln(Y) - \ln(Y + K)) + A_y$

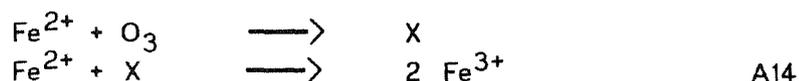
$= -K^{-1} * \ln(Y) + (1 + K^{-1}) * \ln(Y + K) + A_y$

Einsetzen der unteren Integrationsgrenze (t=0):

$A_z = -\ln(-Z(0))$

$A_y = K^{-1} * \ln(Y(0)) - (1 + K^{-1}) * \ln(K + Y(0))$

Anwendung auf das spezifische Reaktionssystem



$$\begin{aligned} Z &= 0,5 + (c(\text{Fe(III)}) - c(\text{Fe(III)}_0) - c(\text{O}_3)_0 - c(\text{X})_0) \\ Y &= -c(\text{O}_3) / Z \\ &= (c(\text{X}) - c(\text{X})_0 - c(\text{O}_3)_0 + 0,5 + (c(\text{Fe(III)}) - c(\text{Fe(III)}_0)) / Z \\ &= 1 + c(\text{X}) / Z \\ Z(0) &= -c(\text{O}_3)_0 - c(\text{X})_0 \\ \Rightarrow A_z &= -\ln(c(\text{O}_3)_0 + c(\text{X})_0) \\ Y(0) &= c(\text{O}_3)_0 / (c(\text{O}_3)_0 + c(\text{X})_0) \\ \Rightarrow A_y &= -K^{-1} + \ln(1 + c(\text{X})_0 / c(\text{O}_3)_0) \\ &\quad - (1 + K^{-1}) + \ln[K + (1 + c(\text{X})_0 / c(\text{O}_3)_0)^{-1}] \end{aligned}$$

Mit  $c(\text{X})_0 = c(\text{Fe(III)}_0)$  leitet sich daraus als Konzentrationsbeziehung ab:

$$\begin{aligned} y &= 1 - Z / Z(0) = 0,5 + c(\text{Fe(III)}) / c(\text{O}_3)_0 \\ &= 1 - \exp(-K^{-1} + \ln(Y) + (1 + K^{-1}) + \ln(Y + K) + A_y) \\ &= 1 - [x^{-1/K} + (x + K)^{1+1/K}] / (1 + K)^{1+1/K} \end{aligned} \quad \text{A15}$$

mit  $x = Y = 1 - c(\text{X}) / (c(\text{O}_3)_0 - 0,5 * c(\text{Fe(III)}_0))$ ,  $x(0) = 1$  A16

**Hilfsmittel der numerischen Auswertung**

Alle Auswertungen dieser Arbeit wurden auf Arbeitsplatzrechnern der 300er-Serie von Hewlett-Packard und auf einem Atari 1040ST durchgeführt. Bis auf die numerischen Angleichroutinen, die für die Ermittlung des Spektrums von  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  und für die Untersuchung der Bildungsreaktion von X Verwendung fanden, wurden sämtliche Auswertungsprogramme selbst entwickelt.

Anhang B: Tabellen

Tabelle 3.1 : Standardpotentiale von Reaktionen von Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen /116/	
Halbreaktion	$E_0 / V (25 \text{ }^\circ\text{C})$
$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,229
$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-$	0,401
$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2$	0,695
$O_2 + H_2O + 2 e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	-0,0649
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$	1,763
$HO_2^- + H_2O + 2 e^- \longrightarrow 3 OH^-$	0,867
$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	2,075
$O_3 + H_2O + 2 e^- \longrightarrow O_2 + 2 OH^-$	1,246
$O_3 + H_2O \longrightarrow 2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$	-0,383
$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$	-0,33
$HO_2 + e^- \longrightarrow HO_2^-$	-0,744
$OH + e^- \longrightarrow OH^-$	1,985
$OH + H^+ + e^- \longrightarrow H_2O$	2,38

Tabelle 4.7: Ermittelte Extinktionskoeffizienten von  
 $O_3$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)^{2+}$  und X  
 $\vartheta=25^\circ C$ ; X:  $\vartheta=10^\circ C$   $O_3$ :  $\vartheta=20^\circ C$

$\lambda$ /nm	$\epsilon(O_3)$ /l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon(Fe^{3+})$ /l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon(FeOH^{2+})$ /l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon(X)$ /l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
200	610	4134	4921	5204
202	610	4017	4990	5019
204	612	3886	5050	4839
206	619	3760	5077	4688
208	626	3657	5077	4568
210	635	3571	5040	4480
212	648	3518	4964	4396
214	669	3491	4849	4347
216	688	3487	4696	4287
218	714	3506	4521	4227
220	747	3542	4317	4175
222	787	3595	4098	4102
224	837	3658	3860	4029
226	900	3732	3612	3950
228	975	3814	3351	3859
230	1063	3895	3093	3747
232	1166	3971	2838	3618
234	1287	4043	2589	3477
236	1415	4098	2362	3320
238	1558	4140	2145	3138
240	1711	4160	1946	2928
242	1872	4159	1763	2704
244	2040	4132	1600	2457
246	2208	4083	1456	2210
248	2370	4006	1336	1956
250	2526	3904	1237	1713
252	2665	3777	1166	1487
254	2787	3627	1117	1274
256	2885	3454	1089	1097
258	2957	3264	1083	+942
260	3000	3059	1095	811
262	3009	2842	1123	713
264	2987	2616	1165	628
266	2930	2387	1219	569
268	2841	2158	1201	529

Fortsetzung von Tabelle 4.7				
$\lambda$ /nm	$\epsilon(\text{O}_3)$ /l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon(\text{Fe}^{3+})$ /l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon(\text{FeOH}^{2+})$ /l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon(\text{X})$ /l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
270	2717	1940	1353	489
272	2555	1719	1430	459
274	2379	1515	1507	443
276	2197	1325	1582	441
278	2006	1153	1661	444
280	1800	997	1731	442
282	1604	858	1800	446
284	1411	734	1862	452
286	1225	626	1916	461
288	1050	531	1966	466
290	888	450	2007	470
292	742	379	2037	475
294	612	320	2058	478
296	501	270	2069	479
298	406	227	2074	482
300	325	190	2068	476
302	259	160	2055	473
304	205	144	2033	470
306	162	120	2005	468
308	128	107	1970	461
310	102	93	1930	455
312	81	78	1916	448
314	65	62	1860	445
316	51	50	1799	433
318	42	44	1736	428
320	33	43	1670	414
322	27	38	1604	405
324	22	18	1536	401
326	18	16	1466	390
328	15	13	1394	378
330	11	24	1323	361
332	9	22	1252	346
334	8	20	1184	336
336	7	18	1116	323
338	6	27	1049	304
340	8	24	982	297

Tabelle 5.12: Versuchsbedingungen der stopped-flow-Experimente				
Serie	Nr.	$c(\text{HClO}_4)$ / mol l <sup>-1</sup>	$\vartheta$ /°C	Zusätze
A10	400-430, 450-470	1,0	10	-----
A25	315-345	1,0	25	-----
B5	605-610	0,1	5	-----
B10	500-590	0,1	10	-----
B20	615-645	0,1	20	-----
C10	100-150	0,01	10	-----
A25BU	370-390	1,0	25	$c(\text{t-BuOH})=4,49\text{mmol/l}$
C10BUI	210-221	0,01	10	$c(\text{t-BuOH})=4,75\text{mmol/l}; c(\text{NaClO}_4)=0,10$
	221-239	0,01	10	$c(\text{t-BuOH})=4,00\text{mmol/l}$ mol/l
C10I	240-295	0,01	10	$c(\text{NaClO}_4)=0,10$ mol/l
C10FE	155-190	0,01	10	$c(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3)=30-58 \mu\text{mol/l}$

Tabelle 6.2: Benennung der Photolyseversuche		
Serie	Versuche Nr.	Versuchsbedingungen
Photolyse von Ozon:		
PA	100-115, 140-155	0,01 M HClO <sub>4</sub> , 10°C
PB	160-166	0,01 M HClO <sub>4</sub> , 25°C
PC	200-210	0,1 M HClO <sub>4</sub> , 10°C
PD	230-235	0,1 M HClO <sub>4</sub> , 25°C
PE	120-125	0,01 M HClO <sub>4</sub> , 10 °C; UV-Filter 1
	130-135	" UV-Filter 2
Photolyse von Ozon/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in 0,01 M HClO <sub>4</sub> :		
PG	420,421	$c(\text{H}_2\text{O}_2)=1,45\text{mmol/l}; 10^\circ\text{C}$
	422-463	$c(\text{H}_2\text{O}_2)=0,145\text{mmol/l}; 10^\circ\text{C}$
PH	470-485	$c(\text{H}_2\text{O}_2)=0,5\text{mmol/l}; 25^\circ\text{C}$
	486-490	$c(\text{H}_2\text{O}_2)=0,05\text{mmol/l}; 25^\circ\text{C}$

Tabelle 6.3: Versuchsbedingungen der Serien PA-PE

$t_1, t_t$ : Erster und letzter Meßzeitpunkt

$$n_{1/2} = \ln(E_\lambda(t_1)/E_\lambda(t_t)) / \ln(2)$$

$\lambda=260\text{nm}$ ; Serie PE:  $\lambda=270\text{nm}$

Serie	Nr.	$c(\text{O}_3)_{t=0}$ / $\mu\text{mol/l}$	$\Delta t_1$ / $s$	$\Delta t_2$ / $s$	$t_t$ / $s$	$n_{1/2}$
PA	106	249	3,0	5,0	250	4,0
PA	107	249	3,0	5,0	250	4,5
PA	108	222	0,2	0,5	25	1,1
PA	109	173	0,2	1,0	50	1,9
PA	110	162	1,0	5,0	250	0,9
PA	111	233	1,0	5,0	250	1,3
PA	112	151	1,0	5,0	250	1,1
PA	113	207	0,2	1,0	50	1,8
PA	114	216	0,2	1,0	50	2,2
PA	115	167	2,0	5,0	250	3,0
PA	116	140	5,0	5,0	250	3,0
PA	140	160	0,2	1,0	50	1,4
PA	141	169	1,0	5,0	250	0,9
PA	142	197	2,0	5,0	250	3,3
PA	143	184	0,2	1,0	50	1,3
PA	144	183	3,0	5,0	250	5,6
PA	145	124	0,2	1,0	50	0,9
PA	146	143	1,0	5,0	250	0,9
PA	147	151	3,0	5,0	250	6,4
PA	148	170	0,2	1,0	50	1,7
PA	149	169	0,2	1,0	50	1,7
PA	150	167	2,0	5,0	250	3,2
PA	151	175	1,0	5,0	250	1,3
PA	152	152	3,0	5,0	250	5,1
PA	153	145	5,0	5,0	250	4,0
PA	154	144	0,2	1,0	50	1,3
PB	160	187	1,0	5,0	240	0,72
PB	161	91	1,0	2,0	100	0,69
PB	162	62	1,0	5,0	250	0,60
PB	163	136	0,2	0,5	25	0,41
PB	164	134	1,0	2,5	125	0,64
PB	165	149	0,2	0,5	25	0,41
PB	166	134	1,0	10,0	300	0,33

Fortsetzung von Tabelle 6.3

Serie	Nr.	$c(\text{O}_3)_{t=0}$ / $\mu\text{mol/l}$	$\Delta t_1$ /s	$\Delta t_2$ /s	$t_t$ /s	$n_{1/2}$
PC	201	302	0,2	1,0	51	1,1
PC	202	277	0,3	5,0	251	5,3
PC	203	301	0,3	5,0	251	5,0
PC	204	292	0,3	2,0	101	1,5
PC	205	315	0,3	5,0	251	4,9
PC	206	320	0,3	2,0	101	2,3
PC	207	296	0,3	5,0	251	5,2
PC	208	296	0,3	2,0	101	2,3
PC	209	290	0,3	5,0	251	5,9
PC	210	250	0,3	2,0	101	1,1
PD	230	201	0,3	2,0	101	3,2
PD	231	211	0,3	5,0	251	5,3
PD	232	215	0,3	2,0	101	2,4
PD	233	212	0,3	3,0	151	4,6
PD	234	220	0,3	3,0	151	5,7
PD	235	111	0,3	3,0	151	2,8
PE	120	116	0,2	1,0	50	0,2
PE	121	118	0,2	1,0	50	0,1
PE	122	97	5,0	5,0	250	0,5
PE	123	80	2,0	5,0	250	0,2
PE	124	98	1,0	5,0	250	0,1
PE	125	92	3,0	5,0	250	0,3
PE	130	133	0,2	1,0	50	1,3
PE	131	106	0,2	1,0	50	1,0
PE	132	173	1,0	5,0	250	0,9
PE	133	165	2,0	5,0	250	2,3
PE	134	163	0,2	0,5	25	0,7
PE	135	160	0,2	1,0	50	1,4

Tab. 6.4: Photolyse von Ozon

Auswertung erster Ordnung für  $c(t)/c(0) > 0,05$  und  $c(t)/c(0) > 0,4$

$t_r = \Delta t_1 / \Delta t_2$  für  $\Delta t_1 > 1s$ ;  $t_r = 1$  für  $\Delta t_1 \leq 1s$

Serie	Nr.	$c(O_3)_0$ mmol/l	$t_r$	$c(t)/c(0) > 0,05$			$c(t)/c(0) > 0,4$		
				$n_{1/2}$	$r^2$	$k_1 \cdot 10^4$ $s^{-1}$	$n_{1/2}$	$r^2$	$k_1 \cdot 10^4$ $s^{-1}$
PA	106	0,25	0,60	4,3	0,978	139,5	1,25	0,999	195,3
PA	107	0,25	0,60	4,3	0,972	133,5	1,23	0,999	192,5
PA	108	0,22	1,00	1,1	0,997	327,0	1,11	0,997	327,0
PA	109	0,17	1,00	1,9	0,998	287,1	1,29	0,997	275,1
PA	110	0,16	0,20	1,0	1,000	29,4	0,99	1,000	29,4
PA	111	0,23	0,20	1,3	0,991	45,5	1,30	0,999	47,0
PA	112	0,15	0,20	1,2	0,999	34,3	1,15	0,999	34,3
PA	113	0,21	1,00	2,1	0,999	310,4	1,32	0,997	314,2
PA	114	0,22	1,00	2,2	0,999	325,7	1,27	0,996	311,6
PA	115	0,17	0,40	2,8	0,992	85,0	1,29	0,999	96,0
PA	116	0,14	1,00	4,3	0,998	242,7	1,27	0,998	254,4
PA	140	0,16	1,00	1,4	0,996	200,6	1,32	0,996	205,6
PA	141	0,17	0,20	0,9	0,999	25,8	0,88	0,999	25,8
PA	142	0,20	0,40	2,9	0,999	85,4	1,29	0,998	86,8
PA	143	0,18	1,00	1,3	0,996	191,8	1,31	0,996	191,8
PA	144	0,18	0,60	4,3	0,999	146,0	1,23	0,998	132,9
PA	145	0,12	1,00	1,0	0,998	140,1	0,96	0,998	140,1
PA	146	0,14	0,20	0,9	0,999	26,9	0,92	0,999	26,9
PA	147	0,15	0,60	4,3	1,000	142,9	1,24	0,998	133,2
PA	148	0,17	1,00	1,7	0,997	247,6	1,29	0,997	238,3
PA	149	0,17	1,00	1,7	0,997	252,7	1,32	0,997	243,0
PA	150	0,17	0,40	2,9	0,999	86,5	1,30	0,999	87,4
PA	151	0,17	0,20	1,3	1,000	38,5	1,30	1,000	38,5
PA	152	0,15	0,60	4,2	0,999	150,6	1,20	0,998	138,3
PA	153	0,14	1,00	4,2	0,992	250,3	1,30	0,998	200,5
PA	154	0,14	1,00	1,3	0,996	194,1	1,31	0,996	193,2
PE	130	0,13	1,00	1,2	0,998	183,5	1,25	0,998	183,5
PE	131	0,11	1,00	1,1	0,998	159,0	1,09	0,998	159,0
PE	132	0,17	0,20	0,9	1,000	25,8	0,88	1,000	25,8
PE	133	0,16	0,40	2,1	0,995	84,5	1,31	0,999	71,7
PE	134	0,16	1,00	0,7	0,997	209,8	0,71	0,997	209,8
PE	135	0,16	1,00	1,5	0,997	216,9	1,30	0,997	214,4
PB	160	0,19	0,20	0,7	0,999	20,3	0,70	0,999	20,3
PB	161	0,09	0,50	0,7	1,000	49,6	0,67	1,000	49,6
PB	162	0,06	0,20	0,6	0,999	16,7	0,57	0,999	16,7
PB	163	0,13	1,00	0,4	0,999	130,2	0,41	0,999	130,2
PB	164	0,14	0,40	0,6	1,000	37,2	0,63	1,000	37,2
PB	165	0,15	1,00	0,4	0,999	120,9	0,41	0,999	120,9
PB	166	0,14	0,10	0,3	1,000	7,6	0,32	1,000	7,6

Tab. 6.5 : Photolyse von Ozon in 0,1 M HClO<sub>4</sub>  
 Auswertung erster Ordnung für  $c(t)/c(0) > 0,05$  und  $c(t)/c(0) > 0,5$   
 $t_r = \Delta t_1 / \Delta t_2$  für  $\Delta t_1 \geq 1s$ ;  $t_r = 1$  für  $\Delta t_1 < 1s$

Serie	Nr.	$c(O_3)_0$ mmol/l	$t_r$	$c(t)/c(0) > 0,05$			$c(t)/c(0) > 0,4$		
				$n_{1/2}$	$r^2$	$k_1 \cdot 10^4$ s <sup>-1</sup>	$n_{1/2}$	$r^2$	$k_1 \cdot 10^4$ s <sup>-1</sup>
PC	201	0,30	1,00	1,0	0,998	149,0	1,02	0,998	149,0
PC	202	0,28	1,00	4,3	0,999	165,1	1,21	0,997	154,1
PC	203	0,30	1,00	4,2	0,999	173,4	1,31	0,997	167,2
PC	204	0,29	1,00	1,4	0,993	105,1	1,30	0,994	102,6
PC	205	0,31	1,00	4,3	1,000	169,7	1,20	0,999	167,4
PC	206	0,32	1,00	2,2	0,999	164,6	1,28	0,998	155,4
PC	207	0,30	1,00	4,3	0,999	139,4	1,32	0,996	122,0
PC	208	0,29	1,00	2,2	0,998	164,1	1,31	0,997	153,5
PC	209	0,29	1,00	4,3	1,000	146,9	1,26	0,997	135,4
PC	210	0,25	1,00	1,1	0,997	80,9	1,12	0,997	80,9
PD	230	0,20	1,00	3,1	0,999	230,6	1,29	0,999	230,9
PD	231	0,21	1,00	4,3	0,997	180,6	1,18	0,998	183,6
PD	232	0,21	1,00	2,9	1,000	214,3	1,31	0,998	209,7
PD	233	0,21	1,00	4,1	0,997	200,7	1,27	0,998	211,2
PD	234	0,22	1,00	4,2	0,995	200,6	1,29	0,999	232,6
PD	235	0,11	1,00	2,7	1,000	131,6	1,31	0,999	126,9

Tab. 6.6: Photolyse von Ozon in 0,01 M HClO<sub>4</sub> bei Einsatz von Filtern  
 Auswertung erster Ordnung bzgl. E<sub>270</sub> für  
 E(t)/E(0) > 0,05 und E(t)/E(0) > 0,4;  
 Vergleich mit Messungen ohne Filter (Serie PA).

Serie	Nr.	E(0)	t <sub>r</sub>	E(t)/E(0) > 0,05			E(t)/E(0) > 0,5 *		
				n <sub>1/2</sub>	r <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>	n <sub>1/2</sub>	r <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>
PE	120	0,36	1,00	0,1	0,898	17,7	0,08	0,771	15,1
PE	121	0,33	1,00	0,1	0,897	16,1	0,03	0,701	13,1
PE	122	0,27	1,00	0,4	0,999	13,6	0,25	0,997	13,6
PE	123	0,24	0,40	0,2	0,977	4,8	0,09	0,945	5,0
PE	124	0,31	0,20	0,1	0,891	2,1	0,04	0,756	2,1
PE	125	0,27	0,60	0,2	0,993	7,3	0,13	0,981	7,6
PE	130	0,36	1,00	1,2	0,998	180,2	0,59	0,998	164,9
PE	131	0,29	1,00	1,0	0,998	156,8	0,54	0,998	145,4
PE	132	0,47	0,20	0,9	1,000	25,7	0,46	0,999	25,2
PE	133	0,45	0,40	2,2	0,995	66,0	0,88	0,999	73,0
PE	134	0,44	1,00	0,7	0,996	207,8	0,38	0,997	189,1
PE	135	0,43	1,00	1,4	0,997	212,4	0,68	0,996	191,4
PA	140	0,43	1,00	1,4	0,995	203,4	0,66	0,997	180,3
PA	141	0,46	0,20	0,8	0,999	25,3	0,45	0,999	24,1
PA	142	0,53	0,40	2,7	0,999	82,4	1,00	0,998	83,3
PA	143	0,50	1,00	1,3	0,996	186,6	0,62	0,998	166,7
PA	144	0,50	0,60	4,4	1,000	136,3	1,21	0,999	130,1
PA	145	0,33	1,00	0,9	0,998	139,4	0,48	0,999	128,5
PA	146	0,39	0,20	0,9	0,999	26,5	0,47	0,999	25,4
PA	147	0,41	0,60	4,3	1,000	132,6	1,21	0,998	130,5
PA	148	0,46	1,00	1,6	0,997	240,7	0,74	0,997	215,8
PA	149	0,46	1,00	1,6	0,998	245,6	0,76	0,997	221,7
PA	150	0,45	0,40	2,7	0,999	83,6	1,02	0,999	84,2
PA	151	0,47	0,20	1,3	1,000	37,9	0,61	0,999	37,3
PA	153	0,39	1,00	5,8	0,996	248,5	1,27	0,998	195,9
PA	154	0,39	1,00	1,3	0,997	190,3	0,61	0,998	169,9

\* Beträgt der Gesamtumsatz ≤ 60%, bezieht sich die Regressionsrechnung auf die erste Hälfte der Punkte

Tab. 6.7: Photolyse von Ozon in Gegenwart von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 0,01 M HClO<sub>4</sub>  
 Auswertung bezüglich der Reaktionsordnung 0, 1, 3/2 und 2  
 für  $c(t)/c(0) > 0,4$ ; RO: Reaktionsordnung; M: mol/l

Serie	Nr.	$c(O_3)_0$	$t_r$	$n_{1/2}$	RO=0		RO=1		RO=3/2		RO=2	
					R <sup>2</sup>	$k_0$ +10 <sup>8</sup> /s <sup>-1</sup> M	R <sup>2</sup>	$k_1$ +10 <sup>6</sup> /s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$k_{3/2}$ +10 <sup>4</sup> /s <sup>-1</sup> M <sup>-1/2</sup>	R <sup>2</sup>	$k_2$ +10 <sup>2</sup> /s <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup>
PG	420	99	1,0	0,9	0,994	1882	0,980	2146	0,967	3470	0,951	7534
PG	421	102	0,5	1,0	0,989	736	0,970	838	0,955	1358	0,936	2955
PG	422	94	1,0	0,9	0,997	267	0,984	371	0,972	661	0,957	1581
PG	423	88	0,3	1,0	0,999	41	0,996	64	0,988	122	0,976	309
PG	424	67	0,5	1,0	0,996	78	0,984	155	0,973	332	0,958	952
PG	425	65	1,0	1,0	0,999	223	0,989	464	0,977	1016	0,961	2984
PG	426	61	1,0	1,0	1,000	221	0,992	495	0,982	1123	0,968	3417
PG	427	57	0,3	0,9	1,000	39	0,995	91	0,986	212	0,974	660
PG	428	49	1,0	0,9	0,998	181	0,995	483	0,980	1192	0,978	3948
PG	429	56	1,0	0,9	0,999	151	0,987	349	0,976	803	0,961	2480
PG	430	49	0,5	1,0	1,000	47	0,991	132	0,981	334	0,966	1135
PG	431	89	0,5	0,9	0,999	86	0,988	130	0,977	243	0,962	606
PG	432	86	1,0	0,9	0,999	293	0,988	451	0,977	846	0,963	2129
PG	433	87	1,0	1,0	0,999	291	0,988	453	0,976	856	0,960	2172
PG	434	86	1,0	1,0	0,999	263	0,987	410	0,975	775	0,959	1967
PG	435	76	1,0	1,0	0,999	263	0,987	412	0,975	780	0,959	1982
PG	436	90	1,0	1,0	0,999	320	0,987	480	0,975	890	0,959	2214
PG	460	65	1,0	0,9	0,998	244	0,992	505	0,984	1098	0,972	3201
PG	461	72	1,0	0,9	0,999	228	0,987	428	0,975	889	0,959	2478
PG	462	68	0,5	1,0	1,000	83	0,989	164	0,978	349	0,962	1000
PG	463	63	1,0	0,7	0,998	216	0,995	434	0,990	928	0,982	2658
PH	470	83	1,0	0,9	1,000	397	0,991	610	0,981	1145	0,967	2883
PH	471	83	1,0	1,0	0,999	343	0,987	508	0,974	936	0,958	2316
PH	473	48	1,0	1,0	0,999	304	0,987	725	0,974	1694	0,958	5314
PH	481	48	1,0	1,0	0,998	257	0,984	715	0,970	1807	0,953	6132
PH	482	77	1,0	1,0	0,999	374	0,988	658	0,976	1322	0,960	3566
PH	484	81	1,0	0,8	0,999	302	0,991	613	0,982	1173	0,971	3000
PH	485	79	1,0	0,9	0,999	377	0,990	629	0,981	1229	0,969	3215
PH	486	67	1,0	0,5	0,999	88	0,999	150	0,998	317	0,995	853
PH	487	72	1,0	0,6	1,000	103	0,998	174	0,995	341	0,991	890
PH	488	69	1,0	0,6	1,000	98	0,999	173	0,996	344	0,992	918
PH	489	62	1,0	0,6	1,000	88	0,999	174	0,996	366	0,991	1034
PH	490	58	1,0	0,6	0,999	81	0,999	169	0,996	368	0,992	1069

Tabelle 7.2: Experimentelle Bedingungen,  
Konzentrationswerte und stöchiometrische Verhältnisse  
der Mischexperimente mit Indigo/Fe(II)/Ozon I:  
Dosierung einer Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischung zu einer Indigolösung  
Versuchsserie Indigo-Ozon-Fe I INOFI

c(In): Indigokonzentration in Ozonäquivalenten vor der Reaktion  
Δc(In): Abnahme der Indigokonzentration in Ozonäquivalenten  
 $\Delta c(\text{In})_r := \Delta c(\text{In}) / c(\text{O}_3)_0$

Ver- such Nr.	Rühr- fisch +/-	Vorlage- /Gesamt- volumen ml / ml	c(In) <sub>0</sub> /μmol/l	c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub> /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> /μmol/l	Δc(In) /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> / c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub>	Δc(In) /c(Fe(II)) <sub>0</sub>	Δc(In) <sub>r</sub>
1	+	2,0/9,5	147	112,0	55,9	133,7	0,50	2,39	1,19
2	+	2,0/9,5	147	113,0	55,9	135,4	0,49	2,42	1,20
3	+	2,0/9,5	147	114,0	55,9	139,2	0,49	2,49	1,22
4	-	1,0/10,0	149	88,9	85,2	100,1	0,96	1,17	1,13
5	-	1,0/10,0	149	88,6	85,2	97,8	0,96	1,15	1,10
6	-	1,0/10,0	149	87,6	85,2	88,6	0,97	1,04	1,01
7	-	1,0/10,0	149	88,8	85,2	90,5	0,96	1,06	1,02
8	-	1,0/10,0	145	147,0	254,3	109,3	1,73	0,43	0,74
9	-	1,0/10,0	145	141,0	254,3	105,2	1,80	0,41	0,75
10	-	1,0/10,0	145	145,0	254,3	99,0	1,75	0,39	0,68
11	-	0,5/10,0	75	49,4	90,0	43,4	1,82	0,48	0,88
12	-	0,5/10,0	75	52,8	90,0	51,8	1,70	0,58	0,98
13	-	1,0/10,0	145	135,0	254,3	91,6	1,88	0,36	0,68
14	+	1,0/9,5	138	135,0	252,2	78,5	1,87	0,31	0,58
15	-	1,0/10,0	145	117,0	254,0	74,4	2,17	0,29	0,64
16	-	1,0/10,0	152	125,0	379,0	82,4	3,83	0,22	0,66
17	+	1,0/9,5	152	125,0	379,0	60,6	3,83	0,16	0,48
18	+	1,0/9,5	152	119,0	379,0	74,0	3,18	0,20	0,62
19	-	1,0/10,0	75	49,6	177,0	39,9	3,57	0,23	0,80
20	-	0,5/10,0	75	48,2	177,0	41,6	3,67	0,24	0,86
21	-	0,5/10,0	75	48,1	177,0	36,7	3,68	0,21	0,76
22	-	0,5/10,0	75	48,0	177,0	40,4	3,89	0,23	0,84
23	+	1,0/9,5	152	110,0	379,0	46,3	3,45	0,12	0,42
24	+	1,0/9,5	152	101,0	379,0	42,4	3,75	0,11	0,42
25	+	1,0/9,5	152	101,0	379,0	59,5	3,75	0,16	0,59
26	-	0,5/10,0	149	45,3	222,0	30,4	4,90	0,14	0,67
27	-	0,5/10,0	149	44,0	222,0	30,9	5,05	0,14	0,70
28	-	0,5/10,0	149	42,6	222,0	31,8	5,21	0,14	0,75
29	-	0,5/10,0	149	41,5	222,0	34,9	5,35	0,16	0,84
30	-	0,5/10,0	149	38,3	222,0	26,3	5,80	0,12	0,69

Tabelle 7.3: Experimentelle Bedingungen,  
Konzentrationswerte und stöchiometrische Verhältnisse  
der Mischexperimente mit Indigo/Fe(II)/Ozon II:  
Dosierung von Indigolösung zu einer Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischung  
Versuchsserie Indigo-Ozon-Fe II INOFII

c(In): Indigokonzentration in Ozonäquivalenten vor der Reaktion  
Δc(In): Abnahme der Indigokonzentration in Ozonäquivalenten  
 $\Delta c(\text{In})_r := \Delta c(\text{In}) / c(\text{O}_3)_0$   
Alle Versuche ohne Rühren

Ver- such Nr.	Vorlage- /Gesamt- volumen ml / ml	c(In) <sub>0</sub> /μmol/l	c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub> /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> /μmol/l	Δc(In) /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> Δc(In) / c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub> / c(Fe(II)) <sub>0</sub>	Δc(In) <sub>r</sub>	
1	0,5/10	69,0	171	262,9	9,8	1,54	0,037	0,060
2	0,5/10	69,0	172	262,9	10,2	1,53	0,039	0,060
3	0,5/10	69,0	175	262,9	10,7	1,53	0,041	0,061
4	0,5/10	73,4	50,6	177,0	3,9	3,50	0,022	0,070
5	0,5/10	71,4	39,6	222,3	1,9	5,28	0,009	0,052

Tabelle 7.4: Experimentelle Bedingungen,  
Konzentrationswerte und stöchiometrische Verhältnisse  
der Mischexperimente mit Indigo/Fe(II)/Ozon III:  
Dosierung von Ozonlösung zu einer Fe(II)/Indigo-Mischung  
Versuchsserie Indigo-Ozon-Fe III INOFIII

c(In): Indigokonzentration in Ozonäquivalenten vor der Reaktion  
Δc(In): Abnahme der Indigokonzentration in Ozonäquivalenten  
 $\Delta c(\text{In})_r := \Delta c(\text{In}) / c(\text{O}_3)_0$   
Alle Versuche ohne Rühren

Ver- such Nr.	Vorlage- /Gesamt- volumen ml / ml	c(In) <sub>0</sub> /μmol/l	c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub> /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> /μmol/l	Δc(In) /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> Δc(In) / c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub> / c(Fe(II)) <sub>0</sub>	Δc(In) <sub>r</sub>	
1	1,2/10	149	110	189	120	1,72	0,64	1,09
2	1,2/10	149	109	189	115	1,74	0,61	1,06
3	1,5/10	149	100	474	102	4,37	0,22	0,94
4	1,5/10	149	109	474	106	4,35	0,22	0,97
5	2,0/10	149	100	947	94,1	0,78	0,11	0,87
6	2,0/10	149	105	947	93,7	9,01	0,10	0,89

Tabelle 7.5: Experimentelle Bedingungen,  
 Konzentrationswerte und stöchiometrische Verhältnisse  
 der Mischexperimente mit Bipyridyl und Fe(II)/Ozon I:  
 Dosierung einer Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischung zu einer Bipyridyllösung,  
 Pufferung mit Acetat  
 Versuchsserie Bipyridyl-Ozon-Fe I BOFI

c(Bi): Gesamtkonzentration an Bipyridyl

c(Fe(II))<sub>t<sub>1</sub></sub>: Konzentration des Fe(II)-Bipyridyl-Komplexes

$$\Delta c(\text{Fe(II)}) = c(\text{Fe(II)})_0 - c(\text{Fe(II)})_{t_1}$$

\* Zusatz von NaCl; c(Cl<sup>-</sup>)=20 mmol/l

Ver- such Nr.	Rühr- fisch +/-	Vorlage- /Gesamt- volumen ml / ml	c(Bi) /μmol/l	c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub> /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> /μmol/l	Δc(Fe(II)) /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> /c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub>	Δc(Fe(II)) /c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub>
1	-	10/25	789	76,0	51,1	32,8	0,67	0,43
2	-	10/25	789	83,3	51,1	33,1	0,61	0,40
3	+	10/24,5	785	111,0	163,4	152,1	1,47	1,37
4	+	10/24,5	785	109,5	163,4	151,1	1,49	1,38
5	+	10/24,5	785	88,2	163,4	149,9	1,85	1,70
6	+	10/24,5	785	91,1	163,4	148,5	1,79	1,63
7	+	10/24,5	785	91,1	163,4	151,2	1,79	1,66
8	+	10/24,5	785	33,0	56,1	49,2	1,70	1,49
9	+	10/24,5	785	32,5	56,1	48,4	1,73	1,49
10	+	10/24,5	785	31,1	56,1	47,0	1,80	1,51
11	+	10/24,5	785	76,3	166,8	139,6	2,19	1,83 *
12	+	10/24,5	785	82,2	166,8	148,0	2,03	1,81 *
13	+	10/24,5	785	84,6	166,8	147,2	1,97	1,74 *
14	+	10/24,5	785	33,6	110,0	62,8	3,27	1,87
15	+	10/24,5	785	32,5	110,0	62,4	3,38	1,92
16	+	10/24,5	785	74,2	250,6	155,8	3,38	2,10
17	+	10/24,5	785	82,6	250,6	166,0	3,03	2,01
18	+	10/24,5	785	83,7	250,6	173,3	2,99	2,07
19	+	10/24,5	785	84,7	250,6	171,1	2,96	2,02
20	+	10/24,5	785	26,5	138,2	49,8	5,22	1,88
21	+	10/24,5	785	26,9	138,2	52,7	5,14	1,96
22	+	10/24,5	785	26,7	138,2	56,6	5,18	2,12
23	+	10/24,5	785	25,7	138,2	49,6	5,38	1,93
24	+	10/24,5	785	25,2	138,2	55,7	5,48	2,21

Tabelle 7.6: Experimentelle Bedingungen,  
 Konzentrationswerte und stöchiometrische Verhältnisse  
 der Mischexperimente mit Bipyridyl und Fe(II)/Ozon II:  
 Dosierung einer Bipyridyllösung zu einer Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischung,  
 Pufferung mit Acetat.

Versuchsserie Bipyridyl-Ozon-Fe II BOFII

$c(\text{Fe(II)})_{t_{\infty}}$ : Konzentration des Fe(II)-Bipyridyl-Komplexes

$\Delta c(\text{Fe(II)}) = c(\text{Fe(II)})_0 - c(\text{Fe(II)})_{\infty}$ ;  $c(\text{O}_3)_0 = c(\text{O}_3)_{\text{UV}}$

Gesamtkonzentration an Bipyridyl: 769  $\mu\text{mol/l}$  (Nr. 4: 789  $\mu\text{mol/l}$ )

Alle Versuche ohne Rühren

Ver- such Nr.	Vorlage- /Gesamt- volumen ml / ml	$c(\text{O}_3)_0$ / $\mu\text{mol/l}$	$c(\text{Fe(II)})_0$ / $\mu\text{mol/l}$	$\Delta c(\text{Fe(II)})$ / $\mu\text{mol/l}$	$c(\text{Fe(II)})_0$ / $c(\text{O}_3)_0$	$\Delta c(\text{Fe(II)})$ / $c(\text{O}_3)_0$
1	10/25	21,5	74,4	41,5	3,46	1,93
2	10/25	16,1	93,4	34,9	5,80	2,17
3	10/25	16,1	93,4	33,8	5,80	2,10
4	10/25	75,3	110,4	104,7	1,47	1,39
5	10/25	78,0	110,4	103,7	1,42	1,33
6	10/25	76,6	110,4	105,7	1,44	1,38
7	10/25	56,3	112,8	99,7	2,00	1,77
8	10/25	56,7	112,8	100,3	1,99	1,91
9	10/25	56,2	112,8	100,5	2,01	1,93

Tabelle 7.7: Experimentelle Bedingungen,  
 Konzentrationswerte und stöchiometrische Verhältnisse  
 der Mischexperimente mit Bipyridyl und Fe(II)/Ozon III:  
 Dosierung einer Fe(II)/O<sub>3</sub>-Mischung zu einer Bipyridyllösung,  
 Pufferung mit Citrat  
 Versuchsserie Bipyridyl-Ozon-Fe III BOF III

c(Bi): Gesamtkonzentration an Bipyridyl

c(Fe(II))<sub>t<sub>1</sub></sub>: Konzentration des Fe(II)-Bipyridyl-Komplexes

$$\Delta c(\text{Fe(II)}) = c(\text{Fe(II)})_0 - c(\text{Fe(II)})_{t_1}; \quad c(\text{O}_3)_0 = c(\text{O}_3)_{uv}$$

Ver- such Nr.	Rühr- fisch +/-	Vorlage- /Gesamt- volumen ml / ml	c(Bi) /μmol/l	c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub> /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> /μmol/l	Δc(Fe(II)) /μmol/l	c(Fe(II)) <sub>0</sub> /c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub>	Δc(Fe(II)) /c(O <sub>3</sub> ) <sub>0</sub>
1	+	20/24,5	1590	14,4	16,3	5,0	1,20	0,35
2	+	20/24,5	1590	14,5	16,3	5,2	1,20	0,36
3	+	10/24,5	785	42,5	52,7	14,6	1,32	0,34
4	+	10/24,5	785	49,8	52,7	14,6	1,13	0,31
5	+	10/24,5	785	103,3	163,4	45,3	1,59	0,44
6	-	10/25,0	769	104,0	165,7	53,5	1,60	0,52
7	-	10/25,0	769	103,0	165,7	56,1	1,61	0,48
8	-	10/25,0	769	103,2	165,7	55,9	1,59	0,49

## Literaturverzeichnis

- /1/ Arbeitsausschuß Chemische Terminologie (AChT) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuß Lichttechnik (FNL) im DIN  
DIN 32635: " Spektralphotometrische Analyse von Lösungen " (1984)
- /2/ Maier D.  
" Wirkung von Ozon auf die gelösten organischen Substanzen im Bodenseewasser "  
Vom Wasser 43 (1974), 127
- /3/ Kurz R.  
" Untersuchungen zur Wirkung von Ozon auf Flockungsvorgänge "  
Dissertation. Universität Karlsruhe (TH) (1977)
- /4/ Sontheimer H., Heilker E., Jekel M.R., Nolte H., Vollmer F.H.  
" The Mülheim Process "  
J.Am.Water Works Ass. 70 (1978), 393-396
- /5/ Hopf W.  
" Zur Wasseraufbereitung mit Ozon und Aktivkohle (Düsseldorfer Verfahren) "  
gwf(Wasser-Abwasser) 111 (1970), 156-164
- /6/ Sigg L., Stumm W.  
" Aquatische Chemie "  
Verlag der Fachvereine Zürich (1989), S. 212
- /7/ Conocchioli T.J., Hamilton E.J. Jr., Sutin N.  
" The Formation of Iron(IV) in the Oxidation of Iron(II) "  
J. Am.Chem.Soc. 87 (1965), 926-927
- /8/ Hart E.J., Sehested K., Holcman J.  
" Molar Absorptivities of Ultraviolet and Visible Bands of Ozone  
in Aqueous Solutions "  
Anal. Chem. 55 ( 1983 ), 46-49
- /9/ Tyupalo N.F.  
" Investigation of the Oxidation of Fe(II) by Ozone "  
Doklady Chemistry 256(1981), 55-57
- /10/ Nowell L.H., Hoigné J.  
" Interaction of Iron(II) and other Transition Metals  
with Aqueous Ozone "  
Ozone World Congress 1986, E80-E95
- /11/ Yang T.C., Neely W.C.  
" Relative Stoichiometry of the Oxidation of Ferrous Ion by Ozone  
in Aqueous Solution "  
Anal.Chem. 58 (1986), 1551-1555

- /12/ Hoigné J., Bader H, Haag W.R., Staehelin J.  
" Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds  
in Water III: Inorganic Compounds and Radicals "  
Water Res. 19 (1985), 993-1004
- /13/ Minchew E.P., Gould J.P., Saunders F.M.  
" Multistage Decomposition Kinetics of Ozone in Dilute Aqueous Solutions "  
Ozone Sci.Eng. 9 ( 1987 ), 165-176
- /14/ Sotelo J.L., Benitez F.J., Beltran-Heredia J.  
" Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study "  
Ind.Eng.Chem.Res. 26 ( 1987 ), 39-43
- /15/ Ivanov Y.E., Nikitina G.P., Pushlenkov M.F., Shumkov V.G.  
" Ozone in Aqueous Solutions.  
I. Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Ozone in Water and  
in Nitric Acid Solutions "  
Russian Journal of Phys.Chem. [ Zh.Fiz.Khim. ] 46 ( 1972 ), 1240
- /16/ Nadezhdin A.D.  
" Mechanism of Ozone Decomposition in Water.  
The Role of Termination "  
Ind.Eng.Chem.Res. 27 ( 1988 ), 548-550
- /17/ Staehelin J., Hoigné J.  
" Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by  
Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide "  
Env.Sci.Technol. 16 (1982 ), 676-681
- /18/ Weiss J.  
" Investigations on the Radical HO<sub>2</sub> in Solution "  
Trans.Far.Soc. 31 (1935 ), 668-681
- /19 / Taube H.,Bray W.C.  
" Chain Reactions in Aqueous Solutions Containing Ozone,  
Hydrogen Peroxide and Acid "  
J.Am.Chem.Soc. 62, ( 1940 ), 3357-3373
- /20/ Hoigné J., Bader H.  
" The Role of the Hydroxyl Radical in the Ozonation of Aqueous Solutions "  
Chimica 29 ( 1975 ), 20
- /21 / Thomas J.K.  
" Rates of Reaction of the Hydroxyl Radical "  
Trans. Far. Soc. 61 ( 1965 ), 702-707
- /22/ Czapski G., Bielski N.H.J.  
" The Formation and Decay of H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HO<sub>2</sub> in Electron-Irradiated  
Aqueous Solutions "  
J. Phys. Chem. 67 ( 1963 ), 2180-2184

- /23/ Hochansal C.J.  
" Photolysis of Dilute Peroxide Solution in the Presence of Dissolved Hydrogen and Oxygen "  
Radiat. Res. 17 ( 1962 ), 286-301
- /24/ Bielski B.H.  
" Reevaluation of the Spectral and Kinetic Properties of HO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub><sup>-</sup> Free Radicals "  
Photochem. Photobiol. 28 (1978), 645-649
- /25/ Evans M.G., Uri N.  
" The Dissociation of Hydrogen Peroxide "  
Trans. Far. Soc. 44 (1948), 224
- /26/ Gorbenko-Germanov D.S., Kozlova I.V.  
" Intermediate Decomposition Products of Ozone in Alkaline Aqueous Media Investigated by Electron Spin Resonance "  
Russian Journal of Phys.Chem. [ Zhur.Fiz.Khim. ] 48 (1974), 166-168
- /27/ Bühler R.E., Staehelin J., Hoigné J.  
" Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis.  
1. HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> and HO<sub>3</sub>/O<sub>3</sub><sup>-</sup> as Intermediates "  
J.Phys.Chem. 88 ( 1984 ), 2560-2564
- /28/ Staehelin J., Bühler R.E., Hoigné J.  
" Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis.  
2. OH and HO<sub>4</sub> as Chain Intermediates "  
J.Phys.Chem. 88 (1984 ), 5999-6004
- /29/ Bahnemann D., Hart E.J.,  
J.Phys.Chem. 86 (1982), 252-256
- /30/ Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J.  
J. Phys. Chem. 88 (1984), 4144-4150
- /31/ Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J.  
" Use of Pulse Radiolysis for the Study of the Chemistry of Aqueous Ozone and Ozonide Solutions "  
J.Radioanal.Nuclear Chem., Articles, 101 ( 1986 ), 239-250
- /32/ Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J.  
" Ozone Decomposition in Aqueous Acetate Solutions "  
J. Phys. Chem. 91 ( 1987 ), 2359-2361
- /33/ Sehested K., Holcman J., Hart E.J.  
" Rate Constants and Products of the Reactions of e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> and H with Ozone in Aqueous Solutions "  
J.Phys.Chem. 87 (1983 ), 1951-1954

- /34/ Forni L., Bahnemann D., Hart E.J.  
" Mechanism of the Hydroxide Ion Initiated Decomposition of  
Ozone in Aqueous Solution "  
J.Phys.Chem. 86 ( 1982 ), 255-259
- /35/ Baxendale J.H., Khan A.A.  
" The Pulse Radiolysis of p-Nitrosodimethylaniline in Aqueous Solution "  
Intern.J.Rad.Phys.Chem. 1 (1969), 11-24
- /36/ Czapski G., Dorfman L.M.  
J.Phys.Chem. 68 (1964), 1169-1177
- /37/ Weeks J.L., Rabani J.  
J. Phys. Chem. 70 ( 1966 ), 2100-2106
- /38/ Black E.D., Hayon E.  
J. Phys. Chem. 74 (1970), 3199-203
- /39/ Wilson R.L., Greenstock C.L., Adams G.E., Wageman R., Dorfman L.M.  
Int. J. Radiat. Phys. Chem. 3 ( 1971 ), 259
- /40/ Pan G.Y., Chen C.-L., Chang H.-M., Gratz J.S.  
" Studies on Ozone Bleaching I:  
The Effect of pH, Temperature, Buffer Systems and Heavy Metal-Ions On  
Stability of Ozone in Aqueous Solution "  
J.Wood Chem.Technol. 4 ( 1984 ), 367-387
- /41/ Chen J.W., Hui C., Keller T., Smith G.  
" Catalytic Ozonation in Aqueous System "  
Water 1976: I. Physical, Chemical Wastewater Treatment  
AIChE Symp Series 73 (1977), 206-212
- /42/ Bray W.C.  
" The Interaction of Ozone and Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution "  
JACS 60 (1938), 82-87
- /43/ Rothschild W.G., Allen A.O.  
" Studies in the Radiolysis of Ferrous Sulfate Solutions.  
III. Air-Free Solutions at higher pH "  
Radiat. Res. 8 (1958), 101-110
- /44/ Sehested K., Bjergbakke E., Rasmussen O.L., Fricke H.  
" Reactions of  $H_2O_3$  in the Pulse-Irradiated Fe(II)- $O_2$ -System "  
J. Phys. Chem. 51 (1969), 3159-3166
- /45/ Jayson G.G., Keene I.P., Stirling D.A., Swallow A.J.  
" Pulse-Radiolysis Study of Some Unstable Complexes of Iron "  
Trans.Far.Soc. 65 (1969), 2453-2464
- /46/ Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R.  
" Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide "  
Trans.Far.Soc. 47 (1951) 462-500, 591-616

- /47/ Cahill A.E., Taube H.  
" The Use of Heavy Oxygen in the Study of Reactions of Hydrogen Peroxide "  
J.Am.Chem.Soc. 74 (1952), 2312-2318
- /48/ Kirk-Othmer  
" Encyclopedia of Chemical Technology "  
Vol. 14 (1967), 412
- /49/ Baes C.F., Mesmer R.E.  
" The Hydrolysis of Cations "  
Wiley-Interscience ( 1976 ), 226-237
- /50/ Hemmes P., Rich L.D., Cole D.L., Eyring E.M.  
" Kinetics of Hydrolysis of Ferric Ion in Dilute Aqueous Solution "  
J. Phys. Chem. 75 ( 1971 ), 929-932
- /51/ George P.  
" The Oxidation of Ferrous Perchlorate by Molecular Oxygen "  
J.Chem.Soc. 1954 ( 1954 ), 4349-4359
- /52/ Calvert J.G., Pitts J.N. Jr.  
" Photochemistry "  
John Wiley Inc., New York, 1966
- /53/ Sontheimer H., Spindler P., Rohmann U.  
" Wasserchemie für Ingenieure "  
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut  
der TH Karlsruhe  
ZfGW-Verlag Frankfurt/Main ( 1980 ), S. 59
- /54/ Perkampus H.-H.  
" UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen "  
Springer-Verlag, Berlin, 1986
- /55/ Doehl J.  
" Chromatographic and UV-Spectroscopic Properties of Solvated Oxygen in Mixtures of Acetonitrile and Water "  
J.Chrom. Sci. 26 ( 1988 ), 7-11
- /56/ Heit L.J., Johnson A.M.  
" Optical Study of the Hydrates of Molecular Oxygen in Water "  
J. Am. Chem. Soc. 79 ( 1957 ), 5587-5593
- /57/ Taube H.  
" Photochemical Reactions of Ozone in Solution "  
Trans.Far.Soc. 53 (1957), 656-665

- /58/ Knight R.J., Sylva R.N.  
" Spectrophotometric Investigation of Iron(III) Hydrolysis :  
in Light and Heavy Water at 25°C "  
J. Inorg. Nucl. Chem. 37 ( 1975 ), 779-783
- /59/ Turner R.C., Miles K.E.  
" Absorbance of Iron(III) in Acid Solution "  
Can. J. Chem. 35 ( 1957 ), 1002-1008
- /60/ Pitzer K.S.  
" Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations "  
J. Phys. Chem. 77 (1973), 268-277
- /61/ Byrne R.H., Kester D.R.  
" Ultraviolet Spectroscopic Study of Ferric Equilibria at  
High Chloride Concentrations "  
J. Sol. Chem. 10 ( 1981 ), 51-67
- /62/ Hunt J.P.  
" Metal Ions in Aqueous Solution "  
W.A.Benjamin Inc., New York ( 1963 ), S.67
- /63/ Byrne R.H., Kester D.R.  
" Ultraviolet Spectroscopic Study of Ferric Hydroxide Complexation "  
J.Sol.Chem. 7 ( 1980 ),373-383
- /64/ Jortner J., Stein G.  
" The Photochemical Evolution of Hydrogen from Aqueous Solutions of  
Ferrous Ions. Part II. Effect of Changing pH "  
J. Phys. Chem. 66 ( 1962 ), 1264-1271
- /65/ Rabinowitch E.  
" Electron Transfer Spectra and their Photochemical Effects "  
Reviews of Modern Physics 14 ( 1942 ), 112-131
- /66/ Uher G.  
Diplomarbeit  
Kernforschungszentrum Karlsruhe (1988) S. 19
- /67/ Pollard J.H.  
" A Handbook of Numerical and Statistical Techniques "  
Cambridge University Press ( 1977 )
- /68/ Atkins P.W.  
" Physical Chemistry "  
Oxford University Press (1982), 957

- /69/ Schumacher H.J.  
" The Mechanism of the Photochemical Decomposition of Ozone "  
J.Am.Chem.Soc. 52 (1930), 2377-2391
- /70/ Peyton G.R., Glaze W.H.  
" Mechanism of Photolytic Ozonation "  
ACS Symp.Series 327 (1987), 76-88  
Amer.Chem.Soc., Washington D.C.
- /71/ Hoigné J., Bader H.  
" Ozone/U.V.Process for Water-Treatment;  
Formation of Hydrogen Peroxyde (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Residual. "  
Wasser Berlin '89: 2nd Intern.Conf. on UV+Ozone in the  
Treatment of Water and other Liquids; Berlin, 10.4.89-12.4.89
- /72/ Ikemizu K., Morooka S., Kato Y.  
" Decomposition Rate of Ozone in Water with Ultraviolet Radiation "  
J.Chem.Eng.Japan 20 (1987),77-81
- /73/ Okabe H.  
" Photochemistry of Small Molecules "  
John Wiley Inc., New York (1978)
- /74/ Sloper R.W., Braterman P.S., Cairns-Smith A.G., Truscott T.G., Craw M.  
" Direct Observation of Hydrated Electrons in the U.V.Photooxidation  
of [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> "  
J.Chem.Soc., Chem.Comm. (1983), 488-489
- /75/ Adamson M.G., Baulch D.L., Dainton F.S.  
" Use of Iron-59 to Measure the Primary Quantum Yield of the  
Reaction  $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow[253,7]{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OH}^-$  "  
Trans.Far.Soc. 58 (1962), 1388-1393
- /76/ Buxton G.V., Wilford S.P., Williams R.J.  
" The Photooxidation of Water by Ferric Ion at 25°C "  
J.Chem.Soc. IV(1962), 4957-4962
- /77/ Hoigné J., Bader H.  
" Bestimmung von Ozon und Chlordioxid in Wasser mit der Indigo-Methode "  
Vom Wasser 55(1980), 261  
Hoigné J., Bader H.  
" Determination of Ozone in Water by the Indigo Method "  
Water Research 15 ( 1981 ), 449
- /78/ Eisenberg G. M.  
" Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide "  
Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 15 ( 1943 ), 327-328

- /79/ Nicholls D.  
" The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel "  
Pergamon Texts Inorg. Chem. 24 ( 1973 ), 979-1161
- /80/ Alexander R.D., Buisson D.H., Dudeney A.W.L., Irving R.J.  
" Spectrophotometric Investigations of Aqueous Solutions  
at Elevated Temperatures "  
J. Chem. Soc., Far. Trans. I 74 ( 1978 ), 1080-1088
- /81/ Chaffee E., Edwards J.O.  
" Replacement as a Prerequisite of Redox Processes "  
aus: " Progress in Inorganic Chemistry Vol. 13:  
Inorganic Reaction Mechanisms ", 205-242  
Hrsg.: J.O. Edwards
- /82/ Mohr R., van Eldik R.  
" Fast Complex Formation Reactions of Divalent First-Row Transition-Metal  
Ions in Aqueous Solution: Mechanistic Information from Volumes of Activation "  
Inorg.Chem. 24 ( 1985 ), 3396-3399
- /83/ Rush J.D., Bielski B.H.J.  
" Pulse Radiolysis Studies of Alkaline Fe(III) and Fe(VI) Solutions. Observation of  
Transient Iron Complexes with Intermediate Oxidation States "  
J.Am.Chem.Soc. 108 (1986), 523-525
- /84/ Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Ravindra L.A., Ross A.B.  
" Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radicals in Aqueous Solution "  
J.Phys.Chem.Ref.Data 14 (1985), 1041-1051
- /85/ Bielski B.H.J., Thomas M.J.  
" Studies of Hypervalent Iron in Aqueous Solutions. 1. Radiation-Induced  
Reduction of Iron(VI) to Iron(V) by CO<sub>2</sub><sup>-</sup> "  
J.Am.Chem.Soc. 109 (1987), 7761-7764
- /86/ Evans M.G., George P., Uri N.  
" The [Fe(OH)]<sup>+2</sup> and [Fe(O<sub>2</sub>H)]<sup>+2</sup> Complexes "  
Trans.Far.Soc. 45 ( 1949 ), 230-236
- /87/ Harel S., Kanner J.  
" The Generation of Ferryl or Hydroxyl Radicals during Interaction  
of Haemproteins with Hydrogen Peroxide "  
Free Rad.Res.Comms. 5 (1988), 21-33
- /88/ Koppenol W.H., Lieberman J.  
" The Oxidizing Nature of the Hydroxyl Radical. A Comparison with  
the Ferryl Ion (FeO<sup>2+</sup>) "  
J.Phys.Chem. 88 (1983), 99

- /89/ Demazeau G., Li-Ming Z., Fournes L., Pouchard M., Hagenmuller P.  
" Two New Iron(IV)Oxides with High-Spin Configuration "  
J. Solid State Chemistry 72 (1988), 31-37
- /90 Kiselev Yu.M., Kopelev N.S., Perfil'ev Yu.D.  
" Some Properties of Sodium Ferrate(IV) "  
Russ. J. Inorg. Chem. 32 (1987), 1729-1732
- /91/ Sugimoto H., Sawyer D.T.  
" Iron(II)-Induced Activation of Hydrogen Peroxide to Ferryl Ion ( $\text{FeO}^{2+}$ ) and Singlet Oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) in Acetonitrile: Monooxygenations, Dehydrogenations, and Dioxygenations of Organic Substrates "  
J.Am.Chem.Soc. 106 (1984), 4283-4285
- /92/ Rush J.D., Bielski B.H.J.  
" Pulse Radiolytic Studies of the Reactions of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  with Fe(II)/Fe(III) Ions "  
J.Phys.Chem 89 (1985), 5062-5066
- /93/ Sigg L., Stumm W.  
" Aquatische Chemie "  
Verlag der Fachvereine Zürich (1989)
- /94/ Haag R.H., Hoigné J.  
" Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate "  
Environ. Sci. Technol. 15 (1983), 261-267
- /95/ Kurzmann G. E.  
" Geschichte der Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung "  
VDI-Kongress Stuttgart (1983)
- /96/ Miles C.J., Brezonik P.L.  
" Oxygen Consumption in Humic-Colored Waters by a Photochemical Ferrous-Ferric Catalytic Cycle "  
Environ.Sci.Technol. 15 ( 1981 ), 1089-1095
- /97/ Farooq S., Abukhudair M.  
" Kinetics of Ozonation of Iron(III) in the Presence of Organic Compounds "  
J.Environ.Sci.Health A24 (1989), 409-427
- /98/ Flamm D.L.  
" Iodometric Determination of Ozone "  
Envir. Sci. and Tech. 11 ( 1977 ), 978-986
- /99/ Sullivan D.E., Hall L.C., D'Ambrosi M., Roth J.A.  
Ozone Sci. and Eng. 2 ( 1980 ), 183-190
- /100/ Gilbert E., Hoigné J.  
" Messung von Ozon in Wasserwerken: Vergleich der DPD- und Indigo-Methode "  
gwf-Wasser/Abwasser 124 (1983), 527-531

- /101/ Tomiyasu H., Gordon G.  
" Colorimetric Determination of Ozone in Water Based on Reaction with  
Bis(terpyridine)iron(II) "  
Anal.Chem. 56 ( 1984 ), 752-754
- /102/ Masschelein W.J., Fransolet G.  
" Spectrophotometric Determination of Residual Ozone in Water with ACVK "  
J.A.W.W.A 69(1977), 461-462
- /103/ Stanley J., Johnson J.D.  
" Amperometric Membrane Electrode for Measurement of Ozone in Water "  
Anal. Chem. 51 (1979), 2144-2147
- /104/ Fonrobert E.  
" Chemie in Einzeldarstellungen , Vol. IX: Das Ozon "  
(1916), 231
- /105/ Thenard A., Thenard P.  
" Memoire sur l'action de l'ozone sur le sulfate de l'indigo et l'acide arsenieux "  
Comptes rendus de l'academie des Sciences 75 (1872), 458-465
- /106/ VDI 2468, Verein Deutscher Ingenieure  
Messen gasförmiger Immissionen. Messen der Ozon-Konzentration.  
Manuelles photometrisches Verfahren. Indigosulfonsäure-Verfahren  
Düsseldorf (1977)
- /107/ Gordon G., Pacey G.E.  
" Analytical Measurements of Ozone in Aqueous Solution "  
Water Quality Technology Conference 13 ( 1985 ), 181-190
- /108/ " Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex "  
Fa. E.Merck / Darmstadt, S. 35-36
- /109/ Stumm W., Lee G.F.  
" Oxygenation of Ferrous Iron "  
Ind.Eng.Chem. 53 ( 1961 ), 143-146
- /110/ Fallab S.  
" .Reaktionen mit molekularem Sauerstoff "  
Angew.Chem. 79 ( 1967 ), 500-511
- /111/ Jander, Jahr  
" Maßanalyse "  
Walter de Gruyter, Berlin,New York  
14. Auflage ( 1986 ), S. 155