

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

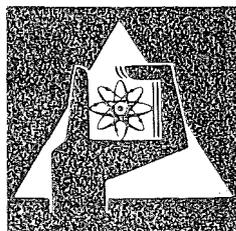
August 1976

KFK 2339

Institut für Radiochemie

**Über die Einwirkung von Ozon auf p-Toluolsulfonsäure  
und Nonylbenzolsulfonsäure in wässriger Lösung**

P. Joy



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK-2339

Institut für Radiochemie

Über die Einwirkung von Ozon auf p-Toluolsulfonsäure und  
Nonylbenzolsulfonsäure in wässriger Lösung <sup>+</sup>)

P. Joy

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe

<sup>+</sup>) von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe  
genehmigte Dissertation.



### Zusammenfassung

Es wurde die Einwirkung von Ozon auf als Modells substanz für die Alkylbenzolsulfonsäuren ausgewählte p-Toluolsulfonsäure in wässriger Lösung bei verschiedenen Ausgangs-pH untersucht. Als Oxidationsprodukte wurden identifiziert und quantitativ bestimmt: Methylglyoxal, Brenztraubensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Kohlendioxid, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Der Angriff an die Methylgruppe ist in der Anfangsphase der Ozonung vernachlässigbar klein. Versuche mit Methylglyoxal in Gegenwart und Abwesenheit von Wasserstoffperoxid zeigten, daß es diese mengenmäßige Verteilung der Ozonungsprodukte beeinflußt. Ferner wurde eine Waschmittelsulfonsäure der Ozonung unterworfen. Der Reaktionsverlauf ist dem der p-Toluolsulfonsäure analog.

On the reaction of Ozone with p-Toluene sulfonic acid and Nonylbenzene sulfonic acid in aqueous solution

### Abstract

The ozonolytic degradation of p-Toluene sulfonic acid, which was chosen as model substance for Alkyl benzene sulfonic acids, in aqueous solution by different initial pH is studied. As Oxidation products have been identified and quantitatively determined: Methyl glyoxal, Pyruvic acid, Acetic acid, Formic acid, Oxalic acid, Carbondioxide, Sulfuric acid and Hydrogen peroxide. The extent of attack on the Methyl group is negligibly small in the initial stages of the reaction. Experiments with Methyl glyoxal in presence of Hydrogen peroxide and also in its absence showed a considerable influence on the product distribution. In addition to this a detergent sulfonic acid, Nonyl benzene sulfonic acid, was also subjected to ozonation. The course of the reaction is analogous to that of p-Toluene sulfonic acid.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Problemstellung	1
1.2. Literaturübersicht	2
2. HERSTELLUNG DES OZONS UND DURCHFÜHRUNG DER OZONUNGSVERSUCHE	5
2.1. Ozonungsapparatur	5
2.2. Ozonbestimmung	5
2.3. Zeitliche Konstanz der Ozonbildung im Generator	6
2.4. Durchführung der Ozonungsversuche	6
3. ERGEBNISSE	8
3.1. Ozonung von p-Toluolsulfonsäure	8
3.1.1. Qualitativer Nachweis der Ozonungsprodukte	8
3.1.1.1. Identifizierung der Carbonylverbindungen	8
3.1.1.2. Identifizierung der organischen Säuren	10
3.1.1.3. Zusammenfassung der Produktidentifikation	14
3.1.2. Quantitative Untersuchung	15
3.1.2.1. Ozonung von PTS bei Ausgangs-pH 3	16
3.1.2.1.1. PTS-Abbau und Ozonverbrauch	16
3.1.2.1.2. Änderung des CSB und BSB <sub>5</sub> im Verlauf der Ozonung	18
3.1.2.1.3. TOC-Abnahme	20
3.1.2.1.4. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung	20
3.1.2.1.5. Konzentrationsverlauf der CH <sub>3</sub> -haltigen Oxidationsprodukte	21
3.1.2.1.6. Massenbilanz aller CH <sub>3</sub> -haltigen Verbindungen	22

	Seite
3.1.2.1.7. Ameisensäurebildung	23
3.1.2.1.8. Oxalsäurebildung	23
3.1.2.1.9. Sulfatbildung	23
3.1.2.1.10. Massenbilanz der Säureäquivalente	25
3.1.2.1.11. Massenbilanz des organischen Kohlen- stoffs und Vergleich mit den TOC-Werten	26
3.1.2.2. Ozonung von PTS bei Ausgangs-pH 6, 9 und 12	29
3.1.2.2.1. PTS-Abbau und Ozonver- brauch	29
3.1.2.2.2. TOC-Abnahme	30
3.1.2.2.3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung	31
3.1.2.2.4. Sulfatbildung und pH- Änderung	32
3.1.2.2.5. Konzentrationsverlauf der Oxidationsprodukte	33
3.2. Ozonung von Methylglyoxal	36
3.3. Ozonung von Brenztraubensäure	38
3.4. Ozonung von Nonylbenzolsulfonsäure	39
3.4.1. NBS-Abbau und Ozonverbrauch bei Ausgangs-pH 6	39
3.4.2. Veränderung des CSB, TOC und BSB <sub>5</sub> bei Aus- gangs-pH 6	40
3.4.3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung bei Ausgangs-pH 6	42
3.4.4. Sulfatbildung bei Ausgangs-pH 6	42
3.4.5. Ameisensäurebildung bei Ausgangs-pH 6	43
3.4.6. Bildung und Charakterisierung einer Alkyl- $\alpha$ - dicarbonylverbindung	43
3.4.7. Ozonung von NBS bei Ausgangs-pH 12	45
4. DISKUSSION	47
4.1. Mechanismus des Ozonangriffs auf das PTS-Molekül in wässrigem Medium	47
4.2. Vergleich der Ergebnisse bei verschiedenen Ausgangs-pH	52
4.3. Schlußfolgerungen für die Ozonbehandlung organisch belasteter Wässer	55

	Seite
5. ZUSAMMENFASSUNG	60
6. EXPERIMENTELLER TEIL	62
6.1. Bestimmung von PTS und NBS	62
6.2. pH-Messung	62
6.3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bestimmung	62
6.4. TOC-Messung	62
6.5. CSB-Bestimmung	63
6.6. BSB <sub>5</sub> -Bestimmung	63
6.7. Sulfatbestimmung	63
6.8. Methylglyoxalbestimmung	64
6.9. Oxalsäurebestimmung	65
6.10. Bestimmung der Säureäquivalente	65
6.11. Fällung der Phenylhydrazone und ihre dünnschicht- chromatographische Auftrennung	65
6.12. Gaschromatographie mit schwefelspezifischem Detektor	66
6.13. Isolierung der Alkyl- $\alpha$ -dicarbonylverbindung aus ozonter NBS-Lösung	66
6.14. Chemikalien	66
7. LITERATURVERZEICHNIS	67

Verwendete Abkürzungen:

PTS	p-Toluolsulfonsäure
NBS	Nonylbenzolsulfonsäure
ABS	Alkylbenzolsulfonsäure
LAS	Linearalkylbenzolsulfonsäure
TOA	Trioctylamin
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
TOC	Total Organic Carbon
DNPH	Dinitrophenylhydrazon
DPP	Differentialpulspolarographie
MGL	Methylglyoxal
DOC	Dissolved Organic Carbon
BS	Brenztraubensäure
GKE	Gesättigte Kalomel-Elektrode

## 1. EINLEITUNG

Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt. Aufgrund seiner oxidierenden Eigenschaften wird es vielfach als Desinfektionsmittel bei der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Die erste industrielle Anlage zur Sterilisation von Trinkwasser mit Ozon errichtete die Stadt Nizza bereits 1906. Das Interesse an der Ozonung ging zurück, als das billigere Chlor bequem erhältlich wurde und man erkannte, daß seine desinfizierende Wirkung länger anhält. In neuester Zeit gewinnt Ozon wieder an Bedeutung, da es neben der Sterilisation auch eine Elimination unangenehmer Geruchs- und Geschmacksstoffe bewirkt und nicht zur Bildung gesundheitlich bedenklicher chlororganischer Verbindungen führt. Eine vergleichende Studie über die bakterizide Wirksamkeit von Buffle (1) zeigt seine Überlegenheit als Desinfektionsmittel, da es schneller wirkt und die Wirkung von Umgebungseinflüssen wie z.B. Temperatur und pH-Wert weniger beeinflußt wird als bei Chlor.

In neuerer Zeit gewinnt der Einsatz von Ozon in der Abwasserbehandlung an Interesse. Da immer mehr biologisch schwer abbaubare Verbindungen in unsere Umwelt gelangen, müssen wirksamere Methoden zur Abwasserbehandlung oder zur Nachbehandlung der Abläufe aus biologischen Kläranlagen gefunden werden. Um den zweckmäßigen und wirtschaftlich sinnvollen Einsatzbereich aufzuklären ist es erforderlich, die Ozonoxidation von biologisch schwer abbaubaren Verbindungen in wäßriger Lösung zu untersuchen, da bislang auf diesem Gebiet zu wenig bekannt ist.

Zu den weit verbreiteten Schadstoffen zählen auch die in Industrie und Haushalt verwendeten Detergentien. Die lange Zeit gebräuchlichen tertiären Alkylbenzolsulfonsäuren (ABS) wurden zwar wegen ihren refraktären Eigenschaften durch die etwas besser biologisch abbaubaren Linearalkylbenzolsulfonsäuren (LAS) ersetzt (2). Aber auch diese werden in den Kläranlagen meist nicht quantitativ abgebaut und zwar hauptsächlich wegen der zu geringen Aufenthaltszeit in der biologischen Stufe.

### 1.1. Problemstellung

In dieser Arbeit sollte die Ozonoxidation der p-Toluolsulfonsäure als Modellsubstanz für die Gruppe der Detergentien-Alkylbenzolsulfonsäuren in folgender Hinsicht untersucht werden:

1. Aufklärung der Oxidationsprodukte und die Aufstellung einer Massenbilanz.
2. Einfluß des pH-Wertes auf den p-Toluolsulfonsäureabbau und auf die Bildung der Oxidationsprodukte.
3. Vergleichsversuche mit einer Waschmittelbenzolsulfonsäure.

## 1.2. Literaturübersicht

Ozon bildet sich in einer stark endothermen Reaktion entsprechend der Gleichung (1).



In Labor und Technik wird es zumeist durch stille elektrische Entladung in Sauerstoff hergestellt.

Ozon hat einen intensiven Geruch. Für den Menschen sind schon 0,01 ppm in der Luft erkennbar. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration wurde zu 0,1 ppm festgesetzt (3). Die Löslichkeit in Wasser folgt dem Henry-Dalton'schen Gesetz. Die Angaben über die Löslichkeit sind sehr unterschiedlich: 0,366 - 1 g/l bei 20°C (4,5,6).

Seine hervorstechendste Eigenschaft ist das starke Oxidationsvermögen mit einem Redoxpotential von 2,07 Volt, worin es den Sauerstoff bei weitem übertrifft (7).



Bei den Oxidationsreaktionen des  $\text{O}_3$  wird meist nur ein Sauerstoffatom auf das Substrat übertragen (Gl. 4).



Über die Mechanismen der Wirkung auf organische Verbindungen in wäßriger Lösung ist bis jetzt noch wenig bekannt. Es besteht zum einen die Möglichkeit, daß Ozon direkt das organische Molekül angreift und zum anderen

kann das Ozonmolekül in wäßriger Lösung zerfallen und in Form seiner Zerfallsprodukte Oxidation bewirken. Welche Reaktion bevorzugt abläuft, hängt von dem Verhältnis der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten ab.

Es gibt eine Vielzahl von Arbeiten über den Ozonzerfall in wäßrigen Lösungen. Allgemein wird angenommen, daß  $\text{OH}^-$ -Ionen einen katalytischen Einfluß auf den Zerfall ausüben. Stumm (8) fand, daß der Zerfall bezüglich der Ozonkonzentration eine Reaktion 1. Ordnung und in Bezug auf die  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration eine Reaktion 0,75ter Ordnung ist. Nach Alder und Hill (9) treten beim Ozonzerfall in Wasser  $\text{OH}^\cdot$ - und  $\text{HO}_2^\cdot$ -Radikale auf, die für die Oxidation verantwortlich sind. Hewes und Davison (10) äußerten die Meinung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Ozons bei der Oxidation organischer Substanzen wahrscheinlich stärker von der Menge des sich zersetzenden als von der Menge des gelösten Ozons abhängt. Hoigne und Bader (11) haben aufgrund ihrer Versuchsergebnisse geschlossen, daß der durch  $\text{OH}^-$ -Ionen katalysierte Ozonzerfall  $\text{OH}^\cdot$ -Radikale liefert, die eigentlich die Oxidation im basischen Medium auslösen. Krasnov, Pakul und Kirillova (12) stellten fest, daß der spezifische Ozonverbrauch bei der Oxidation von Alkoholen im basischen Medium höher ist als in neutralem und saurem Medium und daß die Reaktionsgeschwindigkeit größer wird, was auf die Bilanz von  $\text{OH}^\cdot$ - und  $\text{HO}_2^\cdot$ -Radikale zurückzuführen sein soll. Taube und Bray (13) untersuchten die Einwirkungen des Ozons auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sie stellten eine Kettenreaktion fest, wobei als Zwischenprodukte  $\text{OH}^\cdot$ - und  $\text{HO}_2^\cdot$ -Radikale auftreten.

Die meisten Arbeiten über die Ozonung organisch belasteter wäßriger Lösungen beschränken sich auf summarische Parameter wie CSB, TOC, BSB sowie Geruchs- und Farbreduzierung (14,15,16). Hinsichtlich der Oxidationsprodukte und der Reaktionsmechanismen in wäßrigen Lösungen gibt es nur wenige Arbeiten, die zudem nur qualitativer Natur sind. Lediglich die Reaktion mit Phenol wurde eingehender untersucht. Eisenhauer (17) fand als Zwischenprodukte Catechol und Chinon und postulierte einen möglichen Reaktionsmechanismus. Weitere Untersuchungen über den Phenolabbau in wäßriger Lösung wurden von Bauch (18), sowie Bischoff (19) und Niegowski (20) durchgeführt. Als Oxidationsprodukte wurden Ameisensäure, Oxalsäure, Glyoxylsäure, Maleinsäure und  $\text{CO}_2$  identifiziert. Naimie (21) stellte nach der katalytischen Ozonbehandlung von Chinolin in wäßriger Lösung organische Säuren fest. Reicherter (22) wies nach der Ozonung von Cyclohexanol als Reaktionsprodukte Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure sowie Oxalsäure nach.

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Ozonwirkung im wäßrigen Medium ist von vielen Autoren untersucht worden. Niegowski (20) fand, daß der Verbrauch für 99 %igen Phenolabbau bei pH 7 doppelt so groß ist wie bei pH 12. Die Untersuchung verschieden substituierter Chlorphenole durch Gilbert (23) ergab, daß der aromatische Ring abgebaut und das organisch gebundene Chlor in Chlorid überführt wird. Als Reaktionsprodukte wurden bis jetzt Ameisensäure, Oxalsäure, Mesoxalsäuresemialdehyd,  $H_2O_2$  und  $CO_2$  identifiziert.

Evans und Ryckman (24) berichteten, daß bei ABS-haltigen Abwässern (ABS-Konzentration: 16 mg/l) durch Ozonung eine 92 %ige Abnahme an ABS eintrat sowie eine 75 %ige Reduktion der CSB-Werte erreicht werden konnte.

Kandzas (25) untersuchte den Einfluß des pH-Wertes auf den ozonolytischen Abbau von Alkylbenzolsulfonsäuren (ABS-Konzentration: 110 mg/l; Ozonkonzentration in Ozon-Luft-Gasgemisch: 8 mg/l) und beobachtete eine schnellere Zersetzung in alkalischem Medium. Als Endprodukte konnten Ameisensäure, Formaldehyd und  $CO_2$  identifiziert werden. Diesen Arbeiten ist jedoch gemeinsam, daß die genannten Verbindungen zwar identifiziert aber nicht quantitativ bestimmt wurden. Es ist daher nicht sicher, ob alle Reaktionsprodukte erkannt wurden.

## 2. HERSTELLUNG DES OZONS UND DURCHFÜHRUNG DER OZONUNGSVERSUCHE

### 2.1. Ozonungsapparatur

Ozon wurde im "Fischer-Ozongenerator OZ II" durch stille elektrische Entladung aus Sauerstoff hergestellt und über eine Fritte in den Reaktionszylinder (Höhe: 60 cm; Durchmesser: 6,5 cm) geleitet. Zwei nachgeschaltete Gaswaschflaschen dienten zur Bestimmung des nicht adsorbierten Ozons. Ein parallel geschalteter Reaktionszylinder mit Waschflaschen gleicher Ausmaße diente dazu, vor und nach dem eigentlichen Experiment die Ozonerzeugung zu messen (Abb. 1).

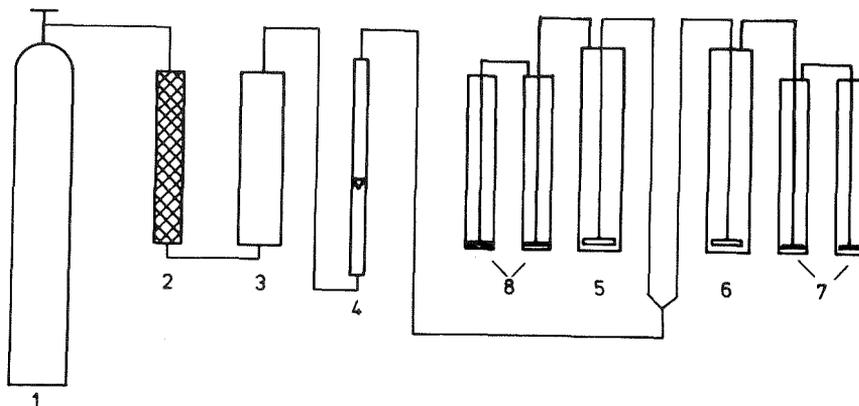


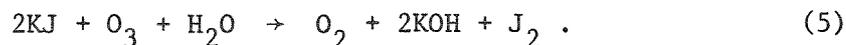
Abbildung 1: Ozonungsapparatur

1. Sauerstoffbombe
2. Kieselgel-Trockenrohr
3. Ozongenerator
4. Gasdurchflußmesser
5. und 6. Reaktionszylinder
7. und 8. Gaswaschflaschen

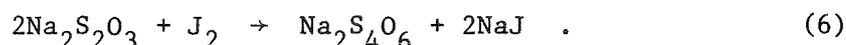
### 2.2. Ozonbestimmung

Die Ozonbestimmung wurde nach Shechter (26) durchgeführt. Ein Liter einer gepufferten Kaliumjodid-Lösung 2 %ig (20 g KJ; 13,6 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 14,2 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

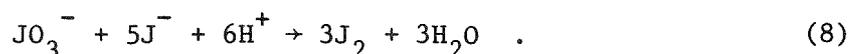
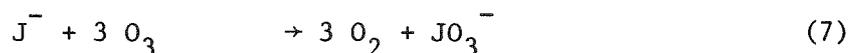
wird im Reaktionsgefäß 10 Minuten lang mit dem vom Generator gelieferten Ozon-Sauerstoff-Gemisch begast. Danach wird das durch die Reaktion des Ozons mit KJ nach Gleichung 5 gebildete Jod bestimmt.



Dazu werden 200 ml der Lösung mit 10 ml 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit 0,1 n Natriumthiosulfat titriert (Gl. 6)



Dabei entspricht 1 ml verbrauchter 0,1 n Thiosulfatlösung 2,4 mg Ozon. Die Säurezugabe ist zur quantitativen Bestimmung des Jods erforderlich, um das eventuell gebildete Jodat ebenfalls zu erfassen (27)



### 2.3. Zeitliche Konstanz der Ozonbildung im Generator

Bei konstanter Spannung (100 Volt) und konstanter Gasdurchflußgeschwindigkeit (0,83 l/min) wurde die nach verschiedenen Zeiten gebildete Ozonmenge gemessen (Abb. 2). Es zeigte sich, daß die zeitlichen Schwankungen der Ausbeute bei  $\pm 10\%$  lagen.

### 2.4. Durchführung der Ozonungsversuche

In den Reaktionszylinder wurde jeweils 1 Liter der zu untersuchenden Lösung eingefüllt. Der Ozoneintrag betrug pro Minute 24 mg bei einer Gasdurchflußgeschwindigkeit von 0,83 l/min. Der Ozongehalt in der Gasphase lag bei 28,8 mg/l. In den Gaswaschflaschen befanden sich je 600 ml 2 %ige KJ-Lösung. Nach jedem Versuch wurde die Lösung im Reaktionszylinder mit Stickstoff gespült, um nicht umgesetztes Ozon auszutreiben. Die p-Toluolsulfonsäure wurde bei verschiedenen Ausgangs-pH-Werten (pH: 3,6,9 u. 12) ozont. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit Natronlauge. Es wurde auf Pufferlösungen verzichtet, da die Lösungszusammensetzung zu komplex geworden wäre und einen

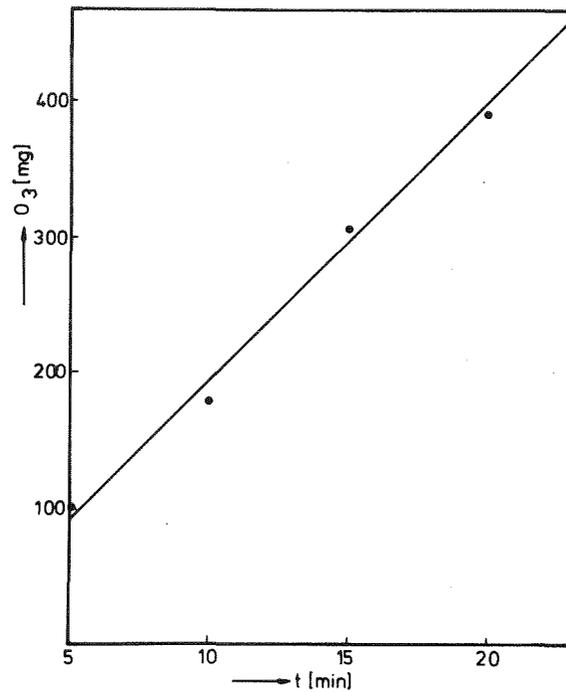


Abbildung 2: Ozonausbeute in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Vergleich der Ergebnisse mit denen bei pH 3 nicht mehr zuließ. Die Folge ist, daß der pH sich während des Versuches erniedrigte.

Die Ozonung der Nonylbenzolsulfonsäure bei einem Ausgangs-pH-Wert 6,0 konnte wegen der starken Schaumbildung nicht kontinuierlich durchgeführt werden. Nach jeweils 10 Minuten wurde das Einleiten 5 bis 10 Minuten unterbrochen, damit sich der Schaum wieder absetzen konnte.

### 3. ERGEBNISSE

#### 3.1. Ozonung von p-Toluolsulfonsäure

##### 3.1.1. Qualitativer Nachweis der Ozonungsprodukte

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen über den ozonolytischen Abbau von Aromaten werden Carbonylverbindungen und Carbonsäuren als Hauptprodukte erwartet.

##### 3.1.1.1. Identifizierung der Carbonylverbindungen

Aus einem Liter ozonter PTS-Lösung wurden die Carbonylprodukte als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert und dünnschichtchromatographisch aufgetrennt (Abb. 3).

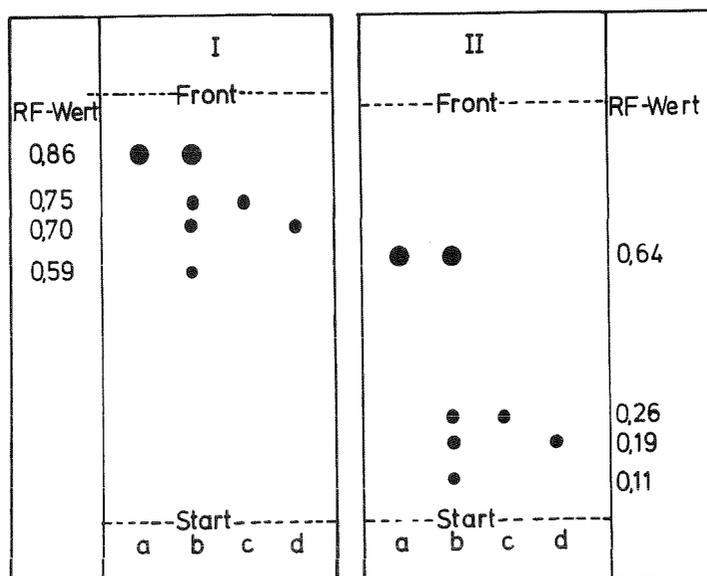


Abbildung 3: Dünnschichtchromatographie der 2,4-DNPH auf Kieselgel.  
 I. Laufmittel: Dioxan/Äthanol/Eisessig (75:12,5:12,5 V/V %).  
 II. Toluol/Methanol/Chloroform (50:35:15 V/V %).  
 a. Methylglyoxalbishydraton,  
 b. Hydratzonmischung,  
 c. Mesoxalsäuresemialdehyd- und  
 d. Brenztraubensäurehydraton.

Von den 4 beobachteten Flecken konnten durch Vergleich der RF-Werte mit denen synthetisierter Hydrazone drei den Verbindungen Methylglyoxal, Mesoxalsäuresemialdehyd und Brenztraubensäure zugeordnet werden.

Aus der Größe und der Farbintensität der aufgetrennten Zonen geht hervor, daß Methylglyoxal das Hauptcarbonylprodukt darstellt. Die drei weiteren Hydrazone liegen dagegen nur in geringer Konzentration vor.

Zur Abtrennung des Methylglyoxalhydrazons wurde das getrocknete Hydrazongemisch in Dioxan/Pyridin (3:1 V/V) gelöst und auf einer Kieselgelsäule chromatographiert (Laufmittel: 0,5 % Methylalkohol in Chloroform). Von der aus der ersten Fraktion gewonnenen Substanz wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Es war identisch mit dem IR-Spektrum des synthetisierten Methylglyoxalbishydrazons (Abb. 4).

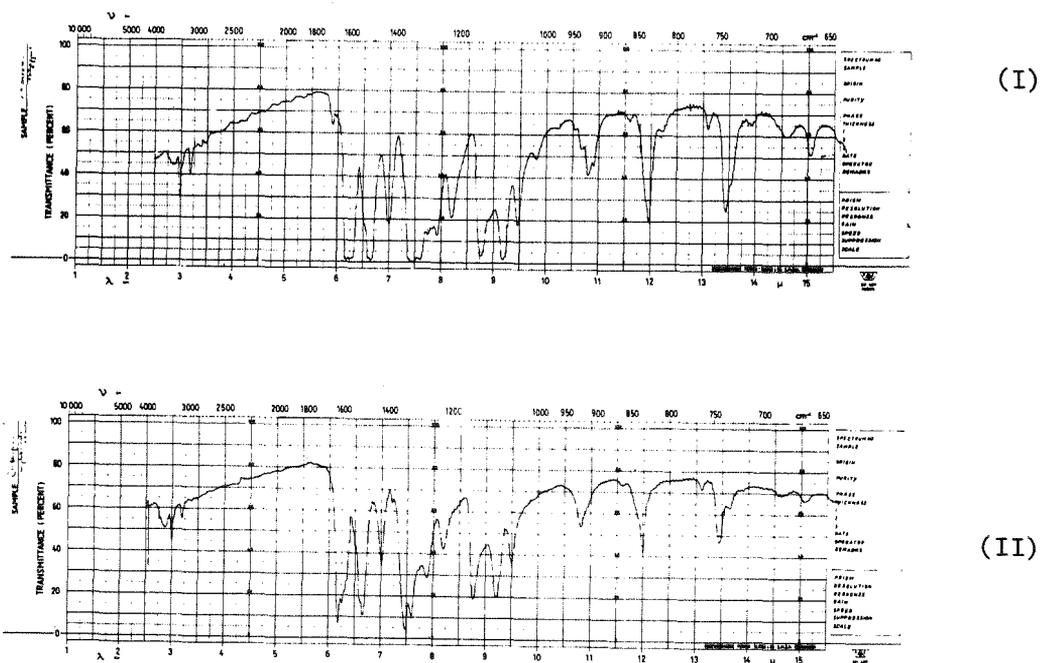


Abbildung 4: IR-Spektrum des Methylglyoxalbishydrazons (1) und der über Säulenchromatographie abgetrennten ersten Fraktion des Hydrazongemisches (2).

Das zum Vergleich benutzte Mesoxalsäuresemialdehydbishydrazon wurde nach Fenton (28) dargestellt. Zur Herstellung des Brenztraubensäurehydrazons wurde Brenztraubensäure der Fa. Merck verwendet.

Das vierte nicht identifizierte gelbe Hydrazon mit dem niedrigsten RF-Wert

zeigte sich nur bis zu einem PTS-Abbau von  $<97\%$ . Es handelt sich um eine sehr polare Verbindung, die mit organischen Lösungsmitteln nicht aus der wäßrigen Phase extrahiert werden konnte.

### 3.1.1.2. Identifizierung der organischen Säuren

Jeweils 500 ml der ozonten Lösungen wurden bei  $30^{\circ}$  auf 25 ml eingeengt. Die zurückgebliebenen nichtflüchtigen Säuren wurden auf Cellulosedünnschichtplatten mit den in der Tabelle 1 angegebenen Laufmitteln aufgetrennt. Zur Erkennung der Säuren wurde als Sprühreagenz Glucose/Anilin (29) verwendet. Durch Vergleich der RF-Werte mit denen von authentischen Verbindungen konnte Brenztraubensäure und Oxalsäure erkannt werden (Tab. 1). In der bei pH 12 ozonten Lösung konnte zusätzlich Milchsäure nachgewiesen werden.

Tabelle 1: Trennung der Carbonsäuren auf Cellulosedünnschicht

Laufmittel	RF-Werte			
	Oxalsäure	Milchsäure	Brenztraubensäure	PTS
I. Äthanol (60 V/V) Ammoniak (20 V/V) Wasser (15 V/V)	0,34	0,59	----	0,84
II. i-Propanol (90 V/V) Ammoniak (10 V/V) Wasser (20 V/V)	0,08	0,39	----	0,76
III. Ameisensäure (20 V/V) Essigsäure (60 V/V) Wasser (20 V/V)	0,70	----	0,83	0,68

Brenztraubensäure wurde auch mit Hilfe der Differentialpuls polarographie identifiziert. Sie gibt ein Signal bei  $-1125$  mV im sauren Medium (pH 4,6) und bei  $-1515$  mV im basischen (pH 10). Das Polarogramm der ozonten PTS-Lösung zeigte die gleichen Signale mit der für Brenztraubensäure charakteristischen sauer-basisch-Verschiebung von  $-390$  mV (Abb. 5).

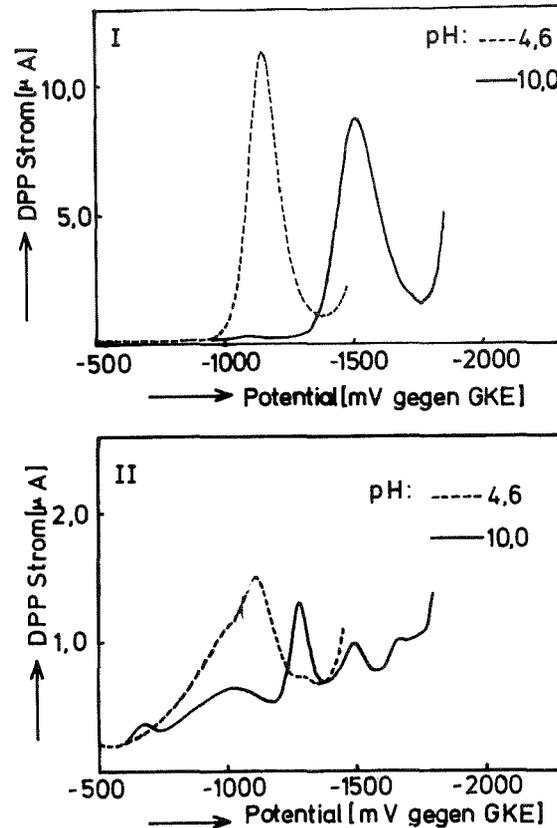


Abbildung 5: Polarogramm der Brenztraubensäure ( $10^{-3}$  Mol/l) (1) und der 120 Minuten ozonten PTS-Lösung (2).

Das Polarogramm der ozonten Lösung zeigt ein weiteres intensives Signal bei -1285 mV im Basischen. Seine Größe nimmt bis zu 90 % PTS-Abbau zu und dann im weiteren Ozonungsverlauf wieder ab.

Die Oxalsäure wurde nach Abtrennung der Schwefelsäure als Calciumoxalat gefällt. Das IR-Spektrum des Niederschlags war identisch mit dem einer authentischen Probe.

Der Nachweis der flüchtigen Carbonsäuren, Essigsäure und Ameisensäure, erfolgte durch die Anwendung einer Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Die gaschromatographische Methode wurde von Bethge und Lindström (30) beschrieben. Die zu untersuchende Lösung wird mit Tetrabutylammoniumhydroxid neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Die Salze werden in Aceton aufgelöst und mit Benzylbromid verestert. Das Gaschromatogramm der Benzylester zeigte neben dem Peak der als interner Standard zugegebenen Capronsäure zwei Peaks, die aufgrund der massenspektrometrischen Analyse als Essigsäure und Ameisensäure identifiziert wurden.



Massenspektrometrische Analyse

1. Peak 1 des Gaschromatogramms (Abb. 7)

m/e-Wert	Relative Intensität	Bruchstück
136	53	$M^+$ HC(O)OCH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
108	30	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH
107	30	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O
91	100	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>
90	80	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH
79	35	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>
77	34	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
65	31	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
51	32	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>
44	69	CO <sub>2</sub>
39	34	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

2. Peak 2 des Gaschromatogramms (Abb. 7)

150	30	$M^+$ CH <sub>3</sub> C(O)OCH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
108	100	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH
107	19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O
91	84	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>
90	47	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH
79	32	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>
77	27	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
65	23	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
51	23	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>
44	44	CO <sub>2</sub>
43	95	CH <sub>3</sub> CO
39	21	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>

Der Hinweis auf die Existenz einer weiteren Verbindung mit Säurefunktion liefern die folgenden Beobachtungen. Im Verlauf der Ozonung bildet sich eine Substanz die bei 253 nm ein Absorptionsmaximum besitzt (Abb. 8).

Wird die Lösung mit Trioctylamin (5 %ige Lösung in Chloroform) extrahiert, so geht diese UV-aktive Substanz in die Aminphase über. Eine direkte Extraktion mit reinem Chloroform war nicht möglich. Es muß sich somit um eine Verbindung handeln, die Säurefunktionen besitzt. Der TOA-Extrakt enthält auch die Substanz, die ein polarographisches Maximum bei -1285 mV (in basischem Medium) zeigt. Ferner wurde beobachtet, daß beide Eigenschaften UV- und polarographische Aktivität nach Behandeln der ozonten Lösung mit Zink/HCl nicht mehr auftraten.

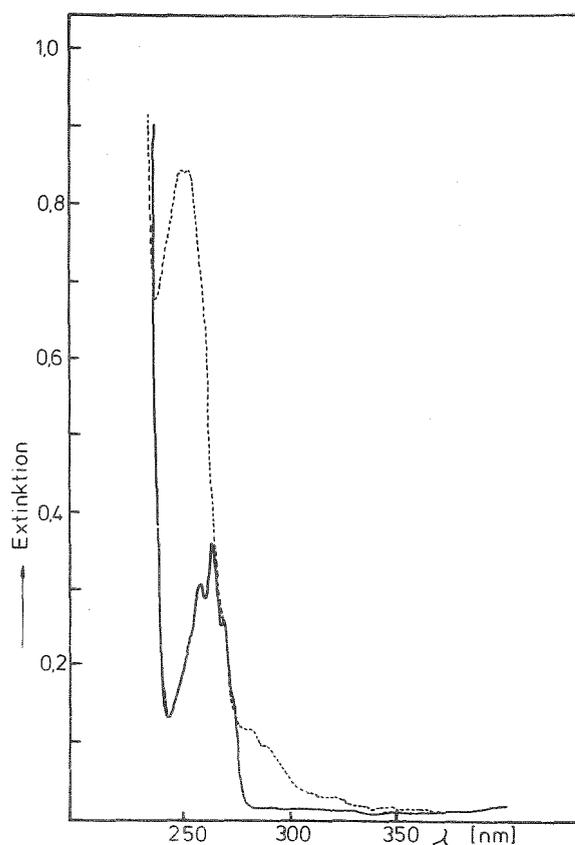


Abbildung 8: UV-Spektrum des PTS-Lösung vor (—) und nach (---) der Ozonung mit 1 cm Küvette (Ozonungsdauer 60 Minuten).

### 3.1.1.3. Zusammenfassung der Produktidentifikation

Als Produkte der Einwirkung von Ozon auf p-Toluolsulfonsäure in wässriger Lösung wurden im pH-Bereich 3-12 identifiziert:

1. Wasserstoffperoxid
2. Sulfat
3. Methylglyoxal ( $\text{CH}_3\text{COCHO}$ ) - Dünnschicht, IR
4. Brenztraubensäure ( $\text{CH}_3\text{COCOOH}$ ) - Dünnschicht, Polarographie
5. Mesoxalsäuresemialdehyd ( $\text{CHOCOCOOH}$ ) - Dünnschicht
6. Essigsäure - Gaschromatographie, Massenspektrometrie
7. Ameisensäure - Gaschromatographie, Massenspektrometrie
8. Oxalsäure - Dünnschicht, IR
9. Kohlendioxid.

Zusätzlich wurde bei der Ozonung in stark alkalischem Medium (pH der Ausgangslösung 12) Milchsäure ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ) qualitativ nachgewiesen.

Verschiedene chemische Befunde beweisen die Anwesenheit eines Produktes, dessen Identität nicht festgestellt werden konnte. Es zeigt einen UV-Absorptionspeak bei 253 nm, polarographische Aktivität mit einem differentialpulpolarographischen Maximum bei -1285 mV, Ausschüttelbarkeit mit Trioctylamin, Bildung eines Dinitrophenylhydrazons, das mit Chloroform nicht extrahierbar ist, und leichte Reduzierbarkeit mit Zn/HCl. Es muß sich demnach um eine Säure mit Carbonylfunktion im Molekül handeln. Eine der bekannten  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Aldehyd- oder Ketocarbonsäuren kommt aufgrund dieser Eigenschaften nicht infrage.

### 3.1.2. Quantitative Untersuchung

Die Vorschriften zur Bestimmung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sulfat, Methylglyoxal, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure, sowie der summarischen Parameter CSB, BSB<sub>5</sub> und TOC wurden der Literatur entnommen und sind im experimentellen Teil angeführt.

Eine geeignete Methode zur Bestimmung der Brenztraubensäure fand sich in der Literatur nicht. Daher wurde ein neues Bestimmungsverfahren auf Basis der differentialpulpolarographischen Aktivität ausgearbeitet.

Verwendet wurde der Polarograph Modell 174 der Fa. Princeton Applied Research mit den folgenden Arbeitsbedingungen:

Quecksilberniveau	100 cm
Kapillare $\emptyset$	0,1 mm
Tropfintervall	1 sec
Potentialanstieg	2 mV/sec
Pulsamplitude	50 mV
Pulszeit	17 msec
Referenzelektrode	Gesättigte Kalomelelektrode (GKE).

In einem 25 ml Meßkolben werden 5 ml der Probelösung abpipettiert und nach Zugabe von 5 ml Acetatpuffer (pH 4,62) mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. In der auf 20° thermostatisierten Meßzelle wird zunächst der Sauerstoff aus der Meßlösung mit Argongas ausgeblasen (10 min) und danach das Polarogramm aufgenommen. Brenztraubensäure gibt unter diesen Bedingungen ein Signal bei -1125 mV. Hieraus läßt sich mit Hilfe einer Eichkurve die Brenztraubensäurekonzentration berechnen. Zur Kontrolle fügt man der Meßlösung 1 ml 2 m NH<sub>3</sub> zu und mißt nochmals bei pH 10. Die sauer-basisch-Verschiebung des Signals ist charakteristisch für jede Verbindung und beträgt bei der Brenztraubensäure -390 mV.

### 3.1.2.1. Ozonung von PTS bei Ausgangs-pH 3

#### 3.1.2.1.1. PTS-Abbau und Ozonverbrauch

Ein Liter einer 10<sup>-3</sup> molaren PTS-Lösung wurde einmal mit 24 mg O<sub>3</sub>/min und in einer zweiten Versuchsserie mit 11 mg O<sub>3</sub>/min ozont. Wie die Meßwerte in Tabelle 2 zeigen, verläuft der PTS-Abbau bei der größeren Eintragungsgeschwindigkeit schneller. Allerdings ist dabei der spezifische Ozonverbrauch mit 16 m Mol/m Mol PTS bis zum vollständigen Verschwinden der PTS sehr hoch. Im zweiten Versuch mit 11 mg O<sub>3</sub>/min ist zwar die Behandlungszeit bis zur totalen PTS-Elimination um ein Fünftel länger, jedoch liegt der zugehörige spezifische Ozonverbrauch mit 7,5 m Mol/m Mol PTS erheblich niedriger.

Die integrale Ozonabsorptionskurve (Abb. 9), verläuft für Versuch 1 mit der höheren Ozoneintragungsgeschwindigkeit viel steiler als in Versuch 2 und nähert sich asymptotisch einem Endwert. Beim zweiten Versuch hat die Kurve eine geringere Steigung und nähert sich innerhalb der Versuchsdauer nicht asymptotisch einem Endwert.

Tabelle 2: PTS-Abbau und Ozonverbrauch in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer und der Ozoneintragsgeschwindigkeit

Ozonungsdauer (min)	Ozoneintrag: 24 mg/min		Ozoneintrag: 11 mg/min	
	$\Delta$ PTS (m Mol/l)	O <sub>3</sub> -Verbrauch (m Mol/l)	$\Delta$ PTS (m Mol/l)	O <sub>3</sub> -Verbrauch (m Mol/l)
30	0,22	3,0	0,18	1,3
60	0,47	6,0	0,35	2,0
90	0,73	11,0	0,52	2,8
120	0,93	14,0	0,68	3,8
150	0,97	15,0	0,82	4,8
180	0,99	16,0	0,93	5,8
210	1,00	16,2	0,98	6,7
240	1,00	16,3	1,00	7,5

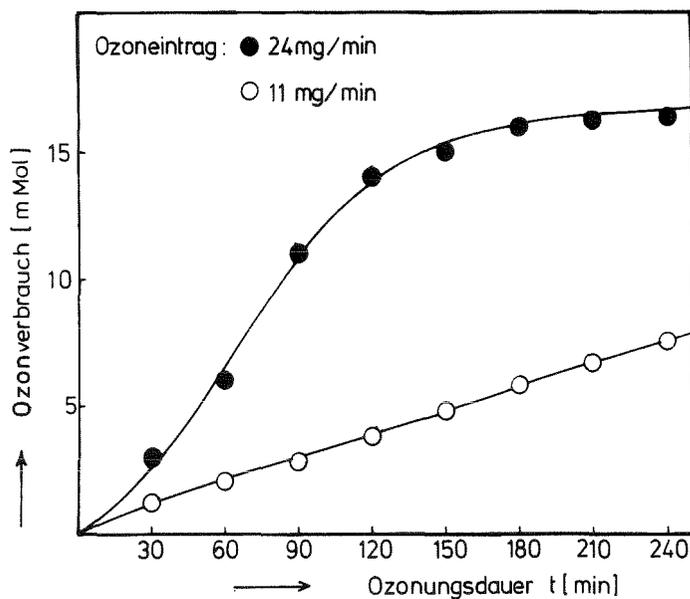


Abbildung 9: Integrale Ozonabsorption in einem Liter einer  $10^{-3}$  molaren PTS-Lösung

Das ist damit zu erklären, daß bei hoher Eintragungsgeschwindigkeit parallel zur PTS auch die Zwischenprodukte angegriffen werden, während bei niedrigem

Ozonangebot zunächst bevorzugt die Ausgangsverbindung reagiert und erst nach deren Verschwinden die Oxidation der Folgeprodukte merkbar wird. Eine Rolle spielen könnte auch, daß bei schnellerem Eintrag des Ozons das Ausmaß seiner Zersetzung zunimmt und die Zerfallsprodukte nicht in den Oxidationsprozeß eingreifen.

Aufgrund des schnelleren PTS-Umsatzes bei höherem Ozoneintrag wurde für die weiteren Versuche eine Gasdurchflußgeschwindigkeit 0,83 l/min entsprechend 24 mg O<sub>3</sub>/min gewählt. Die PTS-Konzentrationskurve verläuft bis zu etwa 90 % Abbau linear. Das bedeutet, daß der zeitliche Verlauf der Substrateliminierung in diesem Experiment durch ein Zeitgesetz 0-ter Ordnung beschrieben werden kann

$$\frac{d(\text{PTS})}{dt} = -k_0$$

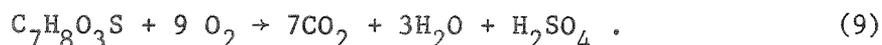
Eine derartige lineare Konzentrationsabnahme wurde schon von anderen Autoren und bei anderen Verbindungen gefunden (20,23). Andererseits kennt man auch den Fall, daß das Zeitgesetz von 1. Ordnung ist (41). Es scheint, daß die Art des zeitlichen Ablaufs stark von der betreffenden Verbindung und den Bedingungen unter welchen sie ozont wird abhängt. Im Fall der PTS sind die Konstanten 0-ter Ordnung berechnet aus den zeitlich 4 ersten Meßwerten:

$$\begin{aligned} 24 \text{ mg O}_3/\text{min}: k_0 &= 0,0079 \text{ g m Mol/l min} , \\ 11 \text{ mg O}_3/\text{min}: k_0 &= 0,0058 \text{ g m Mol/l min} . \end{aligned}$$

Man erkennt an obigen Zahlen, daß bei Verdopplung der Ozoneintragungsgeschwindigkeit die Abbaurate bis zu 90 %igem Abbau nur um ca. 40 % zunimmt.

### 3.1.2.1.2. Änderung des CSB und BSB<sub>5</sub> im Verlauf der Ozonung

Die eingesetzte 10<sup>-3</sup> molare PTS-Lösung hat nach Gleichung 9 einen theoretischen CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) von 288 mg O<sub>2</sub>/l.



Mit der Kaliumdichromatmethode wurde ein CSB von 250 mg O<sub>2</sub>/l gemessen, das entspricht 87 % der Theorie. Hierzu macht sich die schwere Oxidierbarkeit der Sulfonsäure bemerkbar, die von vielen aromatischen und heterocyclischen Verbindungen bekannt ist (31).

Wie Abbildung 10 zeigt, nimmt im Verlauf der Ozonung der CSB der Lösung steil ab und läuft nach 150 Minuten asymptotisch einem Endwert von 66 mg O<sub>2</sub>/l zu.

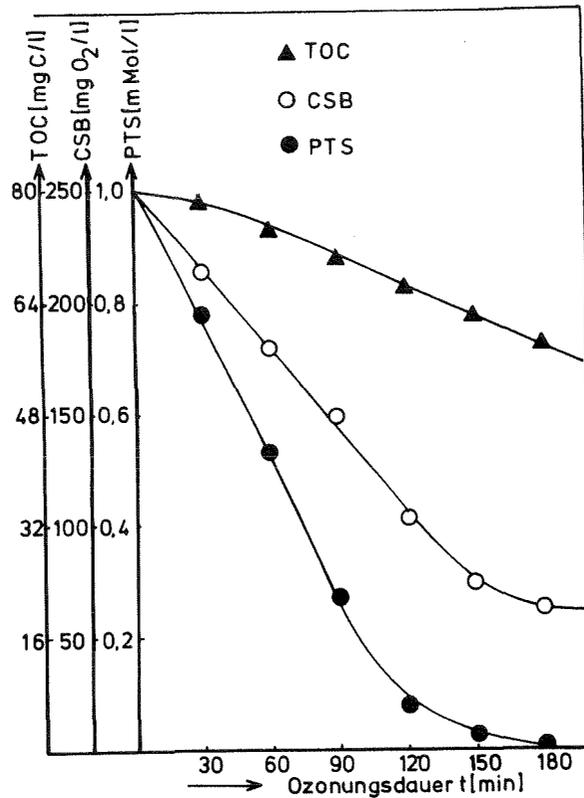


Abbildung 10: Ozonung von PTS bei Ausgangs-pH 3. PTS-Abbau und TOC- und CSB-Abnahme in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Geht man davon aus, daß ein Ozonmolekül nur eines seiner drei Sauerstoffatome zur Oxidation verwendet, so errechnet sich aus der absorbierten Menge nach 210 Minuten Versuchsdauer ( $777/3 = 259 \text{ mg O}_2/\text{l}$ ) und aus der CSB-Abnahme von  $184 \text{ mg O}_2/\text{l}$  eine Ozonausnutzung von 71 %. Da keine weitere Abnahme des CSB erfolgt, liegen nun nur noch Oxidationsprodukte vor, die durch Ozon nicht oder nur sehr langsam weiter oxidiert werden können. Der im Flaschentest gemessene  $\text{BSB}_5$  nimmt im Verlauf des Versuches zu (Tab. 3). Allerdings muß man die Zahlen vorsichtig interpretieren, da sie infolge des gebildeten  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu niedrig sein können. Der Endwert des Quotienten  $\text{BSB}/\text{CSB}$  ist etwa 0,8 und bedeutet, daß die entstandenen Produkte alle biologisch abbaubar sind.

Tabelle 3: Ozonung von PTS bei Ausgangs-pH 3 · Veränderung des  $\text{BSB}_5$

Ozonungsdauer (min)	0	30	90	150	180
$\text{BSB}_5$ (mg O <sub>2</sub> /l)	24	27	33	44	49

### 3.1.2.1.3. TOC-Abnahme

Der TOC (total organic carbon) nimmt nur langsam und insgesamt wenig ab (Abb. 10). Nach 100 %iger PTS-Elimination wurde nur 28,5 % des gesamten Kohlenstoffes in  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Dieses Ergebnis zeigt, daß das aromatische Molekül bei den ersten Reaktionsstufen zwar zerstört wird, daß aber die Produkte nur sehr langsam weiter zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden. Eine Totaloxidation des organischen Substrates zu  $\text{CO}_2$  könnte offenbar nur durch lange Ozonungsdauer erreicht werden.

### 3.1.2.1.4. $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung

Gleichzeitig mit der Abnahme der PTS-Konzentration wird die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beobachtet (Abb. 11).

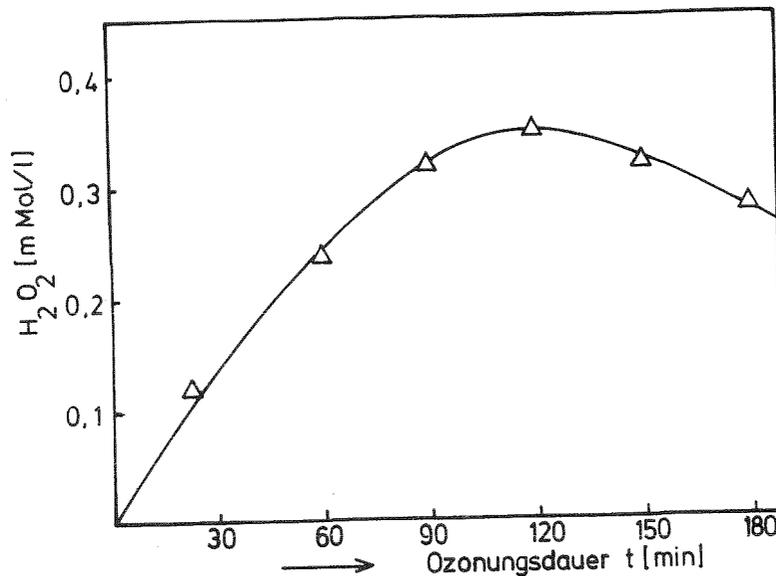
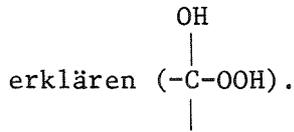


Abbildung 11:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung bei der Reaktion von Ozon auf PTS bei pH 3

Nach über 90 % Umsatz des aromatischen Moleküls erreicht die Wasserstoffperoxidkonzentration ein Maximum (0,35 mMol/l) und nimmt danach wieder ab. Damit kann ausgesagt werden, daß die Primärschritte der Ozonoxidation, d.h. die Aufspaltung der Doppelbindungen, unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verlaufen. Dies läßt sich als Hydrolyse intermediär gebildeter Hydroxyhydroperoxide



Die Abnahme der  $H_2O_2$ -Konzentration im weiteren Verlauf der Reaktion kann damit zusammenhängen, daß Ozon mit  $H_2O_2$  reagiert (13) und die entstehenden Radikale ( $OH^\bullet$  und  $HO_2^\bullet$ ) an der Weiteroxidation der Zwischenprodukte teilnehmen oder daß  $H_2O_2$  direkt an der Oxidation beteiligt ist. Da diese Prozesse auch gleich zu Beginn stattfinden können, ist es nicht möglich die  $H_2O_2$ -Konzentration bei einer Massenbilanz miteinzubeziehen.

### 3.1.2.1.5. Konzentrationsverlauf der $CH_3$ -haltigen Oxidationsprodukte

Der zeitliche Verlauf der Konzentration der methylhaltigen Produkte sowie Ameisen- und Oxalsäure ist in Abbildung 12 aufgetragen.

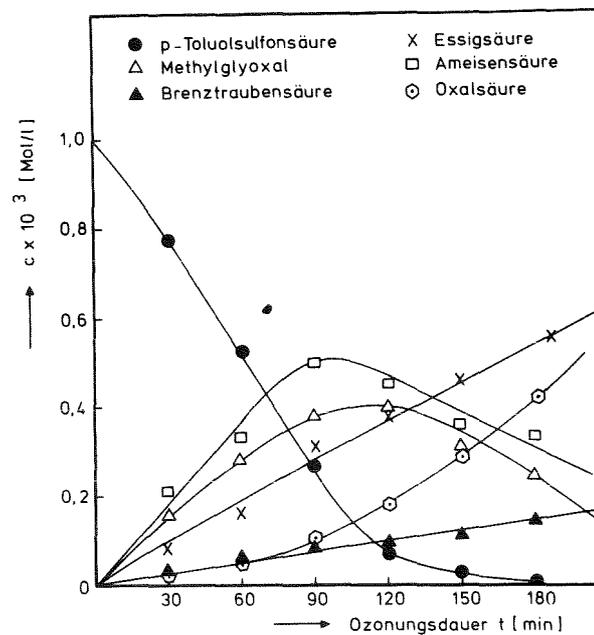


Abbildung 12: Konzentrationsverlauf der Oxidationsprodukte bei der Einwirkung von Ozon auf PTS in Wasser bei pH 3

### Methylglyoxal

Von Anfang an werden meßbare Mengen von Methylglyoxal gebildet. In den ersten 120 Minuten nimmt die Methylglyoxalkonzentration zu, wobei in der gleichen Zeit die PTS zu insgesamt 93 % eliminiert wird. Die Bildungsgeschwindigkeit von Methylglyoxal ist also größer als die Geschwindigkeit seiner Weiterreaktion. Ab 120 Minuten nimmt die Methylglyoxalkonzentration wieder ab.

### Brenztraubensäure

Die Brenztraubensäurekonzentration nimmt bis zum Ende des Versuches nach 210 Minuten stetig zu. Da sie auch nach der völligen Elimination der PTS weiter zunimmt, kann sie vor allem als Folgeprodukt der Oxidation des Methylglyoxals angesehen werden. Eine direkte Bildung aus einem Hydroxyhydroperoxid, das nach der Spaltung der Doppelbindungen entstehen kann, ist jedoch nicht auszuschließen. Brenztraubensäure selbst wird unter den Versuchsbedingungen nur langsam weiter oxidiert (siehe 3.3.).

### Essigsäure

Das dritte  $\text{CH}_3$ -haltige Oxidationsprodukt ist die Essigsäure. Ihre Konzentration in der Lösung nimmt im Laufe der Ozonung stetig zu. Da im PTS-Molekül nur eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe vorkommt, muß die Essigsäure ebenfalls ein Folgeprodukt aus der Methylglyoxaloxidation sein, zumal die Essigsäurezunahme etwa der Abnahme des Methylglyoxal ab 120 Minuten entspricht.

#### 3.1.2.1.6. Massenbilanz aller $\text{CH}_3$ -haltigen Verbindungen

Sind die bisher identifizierten Verbindungen die einzigen  $\text{CH}_3$ -haltigen Substanzen, so müßte die Summe ihrer Konzentration (m Mol/l) zusammen mit der Konzentration der nicht umgesetzten PTS jeweils 1 m Mol ergeben. Die Rechnung bestätigt diese Annahme (Tab. 4). Das bedeutet, daß unter den Versuchsbedingungen die  $\text{CH}_3$ -Gruppe im PTS-Molekül gegen Ozon stabil ist. Essigsäure wird offenbar durch Ozon in saurem wäßrigem Medium, wenn überhaupt, dann nur sehr langsam angegriffen.

Tabelle 4: Ozonung von PTS-Lösung ( $10^{-3}$  Mol/l).  
Massenbilanz der  $\text{CH}_3$ -haltigen Verbindungen

Ozonungs- dauer (min)	PTS-Konz. (m Mol/l)	$\text{CH}_3\text{COCHO}$ (m Mol/l)	$\text{CH}_3\text{COCO}^{\text{OH}}$ (m Mol/l)	$\text{CH}_3\text{COOH}$ (m Mol/l)	Summe (m Mol/l)
30	0,78	0,16	0,03	0,08	1,05
60	0,53	0,28	0,06	0,16	1,03
90	0,27	0,38	0,08	0,31	1,04
120	0,07	0,40	0,09	0,38	0,94
150	0,03	0,31	0,11	0,46	0,91
180	0,01	0,25	0,14	0,54	0,94
210	0,00	0,18	0,16	0,60	0,94

#### 3.1.2.1.7. Ameisensäurebildung

Neben dem Methylglyoxal wird noch ein zweites unbeständiges Zwischenprodukt, die Ameisensäure, gebildet. Ihre Konzentration erreicht nach 90 Minuten ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Dabei wird sie zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert.

#### 3.1.2.1.8. Oxalsäurebildung

Die Bildung von Oxalsäure setzt etwas schleppend ein, ihre Konzentration erreicht aber nach totaler Elimination der PTS einen Wert von 0,45 m Mol/l. Unter den Reaktionsbedingungen ist Oxalsäure gegen Ozon stabil.

#### 3.1.2.1.9. Sulfatbildung

Der zeitliche Verlauf der Sulfatbildung entspricht dem PTS-Abbau (Abb. 13). Zwischen gebildeter Sulfatmenge und zersetzter PTS-Menge ist jedoch eine zahlenmäßige Differenz festzustellen, die nach 90 Minuten ein Maximum erreicht (Tab. 5).

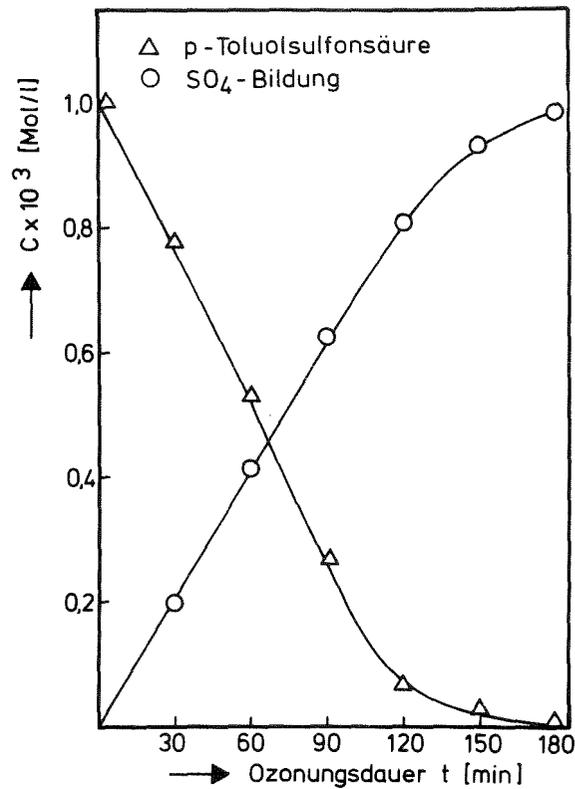


Abbildung 13: PTS-Abbau und Sulfatbildung während der Ozonung von PTS-Lösung ( $10^{-3}$  Mol/l), pH der Ausgangslösung 3

Tabelle 5: PTS-Abbau und Sulfatbildung. Differenz zwischen abgebauter PTS- und erzeugter Sulfatmenge

Ozonungs- dauer (min)	$\Delta$ PTS (m Mol/l)	Sulfat erzeugt (m Mol/l)	Differenz (m Mol/l)
30	0,22	0,20	0,02
60	0,47	0,41	0,06
90	0,73	0,62	0,11
120	0,93	0,83	0,10
150	0,97	0,93	0,04
180	0,99	0,96	0,03
210	1,00	1,00	0,00

Bis zu diesem Zeitpunkt sind 0,73 m Mol PTS abgebaut, aber nur 0,62 m Mol Sulfat gebildet. Der fehlende Schwefel kann nicht in Form anorganischer Verbindungen mit niedrigerer Wertigkeitsstufe vorliegen, da die Gegenwart von Ozon und  $H_2O_2$  deren sofortige Oxidation bewirken würde. Es liegt nahe, daß ein unbeständiges Zwischenprodukt existiert, das den fehlenden Schwefel als Sulfonsäuregruppe enthält. Eine Bestätigung dafür lieferte die gaschromatographische Untersuchung mit einem schwefelspezifischen Detektor. Der gefriergetrocknete Rückstand einer 100 Minuten lang ozonten Lösung wurde mit Diazomethan methyliert und in den Gaschromatographen eingespritzt. Als Vergleich wurde methylierte PTS ebenfalls gaschromatographiert. Das Chromatogramm des methylierten Rückstandes enthielt neben den Peaks von PTS-Methylester und Dimethylsulfat zwei neue nebeneinander liegende Peaks (Abb. 14), bei denen es sich nur um schwefelhaltige veresterbare Zwischenprodukte - d.h. Säuren - handeln kann.

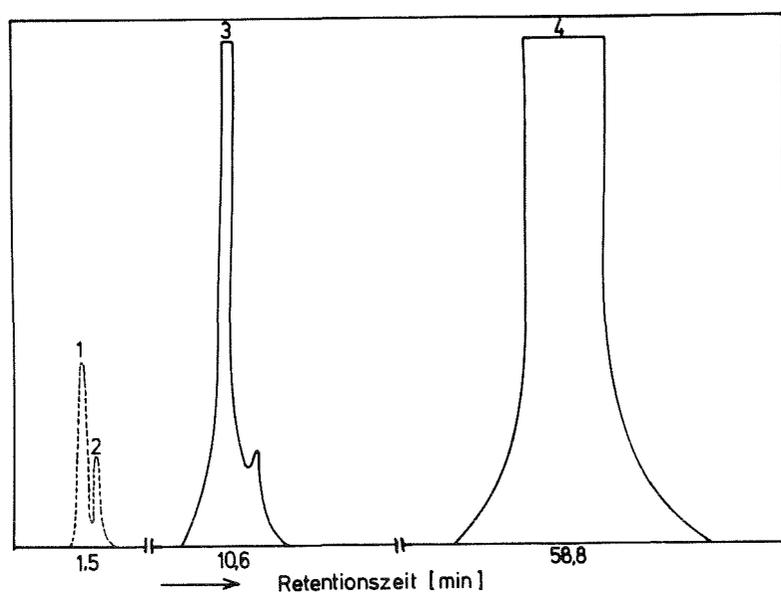


Abbildung 14: Gaschromatogramm der Methylester aus dem gefriergetrockneten Rückstand einer 100 Minuten lang ozonten PTS-Lösung; 1, 2 = unbekannte Verbindungen; 3=Dimethylsulfat und 4=PTS-Methylester

#### 3.1.2.1.10. Massenbilanz der Säureäquivalente

Der pH-Wert der PTS-Lösung hat sich nach 210 Minuten Ozonung von 3 auf 2,6 verringert. Sollten mit den identifizierten Verbindungen alle Säuren erfaßt

sein, so müßte die Summe der Millival von PTS,  $H_2SO_4$ , Essigsäure, Brenztraubensäure, Ameisensäure und Oxalsäure genauso groß sein, wie der Millival-Wert der durch direkte Titration der Lösung erhalten wird. Wie Tabelle 6 zeigt, ergibt jedoch die Titration einen größeren Millival-Wert als der als Konzentrationssumme der einzelnen Säuren berechnete. Die Differenz ist allerdings nicht konstant, sie durchläuft in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer ein Maximum. Daraus wird gefolgert, daß ein nicht erfaßtes Zwischenprodukt existiert, das eine oder mehrere Säuregruppen enthält. Dabei handelt es sich um die Sulfonsäuregruppe und unter Umständen noch um zusätzliche Carbonsäuregruppen von quantitativ nicht erfaßten Verbindungen.

Tabelle 6: Massenbilanz der Säureäquivalente

Ozonungs- dauer (min)	Millival durch direkte Titrat- ion (m Äq/l)	Millival aus den einzelnen Säuren berechnet (m Äq/l)	Differenz (m Äq/l)
30	1,56	1,54	0,02
60	2,15	2,02	0,13
90	2,80	2,60	0,20
120	3,42	3,00	0,42
150	3,83	3,40	0,43
180	4,08	3,80	0,28
210	4,40	4,16	0,24

3.1.2.1.11. Massenbilanz des organischen Kohlenstoffs und Vergleich mit den TOC-Werten

Sollten alle organischen Verbindungen quantitativ erfaßt worden sein, so müßte der aus den Einzelanalysen errechnete TOC-Wert mit dem gemessenen übereinstimmen. Dieses ist nur gegen Anfang und dann erst wieder gegen Ende der Ozonung der Fall (Tab. 7). Nach 120 Minuten wird die größte Differenz zwischen gemessenem und berechnetem TOC-Wert festgestellt.

Tabelle 7: TOC-Werte direkt gemessen und aus den Einzelanalysen berechnet

Ozonungs- dauer (min)	TOC der Lösung direkt gemessen (mg C/l)	TOC-berechnet (mg C/l)	Differenz (mg C/l)
0	80	80	0,0
30	77	74	3,0
60	74	64	10,0
90	70	54	16,0
120	66	42	24,0
150	62	40	22,0
180	58	43	15,0
210	56	44	12,0

Der Verlauf des TOC-Fehlbetrages ähnelt sich mit dem Verlauf der Fehlbe-  
träge bei der Massenbilanz der Schwefelverbindungen und der Säureäqui-  
valente. Das bedeutet, daß eines oder mehrere Zwischenprodukte, die Schwefel  
enthalten, nicht quantitativ erfaßt worden sind. Die Entdeckung zweier ver-  
esterbarer schwefelhaltiger Produkte mit Hilfe der Gaschromatographie und  
schwefelspezifischem Detektor unterstützen diese Interpretationen. Ein  
weiterer Hinweis hierfür ist das Auftreten eines Peaks bei 253 nm im UV-  
Spektrum und eines Signals bei -1285 mV (in basischem Medium) im Differential-  
pulpolarogramm der ozonten Lösung, die sich keiner der bisher untersuchten  
Verbindung zuordnen lassen. Mit Trioctylamin konnte diese UV- und polaro-  
graphisch aktive Substanz bzw. Substanzen völlig aus der wäßrigen Phase  
extrahiert werden, d.h. es liegen Säuren vor. Der Verlauf der UV-Extinktion  
und der Intensität des polarographischen Signals in Abhängigkeit von der  
Ozonungsdauer entsprechen einander (Abb. 15).

Die Maxima der Säureäquivalente und TOC-Differenzen liegen bei 150 Minuten  
Ozonungsdauer, während die Maxima des UV-Extinktionsverlaufes, der Schwefel-  
differenz und des polarographischen Signals schon bei 100 Minuten liegen.  
Das könnte bedeuten, daß die Aldehydfunktion eines Zwischenproduktes zur  
Carboxylgruppe oxidiert wird und dieses aufoxidierte Produkt durch Ozon  
weiter abgebaut wird. Die bei allen Messungen übereinstimmende Verminderung  
der Differenzbeträge gegen Ende der Ozonung kann damit erklärt werden, daß  
die unbeständigen Zwischenprodukte zu den quantitativ erfaßbaren Verbindungen  
weiter oxidiert werden.

Eine exakt 100 %ige Übereinstimmung der Massenbilanz ist aber nicht erreicht. Neben den hauptsächlich ablaufenden Oxidationsreaktionen finden wahrscheinlich noch in untergeordnetem Maße Nebenreaktionen statt. Hinweis darauf ist der qualitative Nachweis des Mesoxalsäuresemialdehyds, der in sehr geringer Konzentration als Hydrazone nachgewiesen werden konnte.

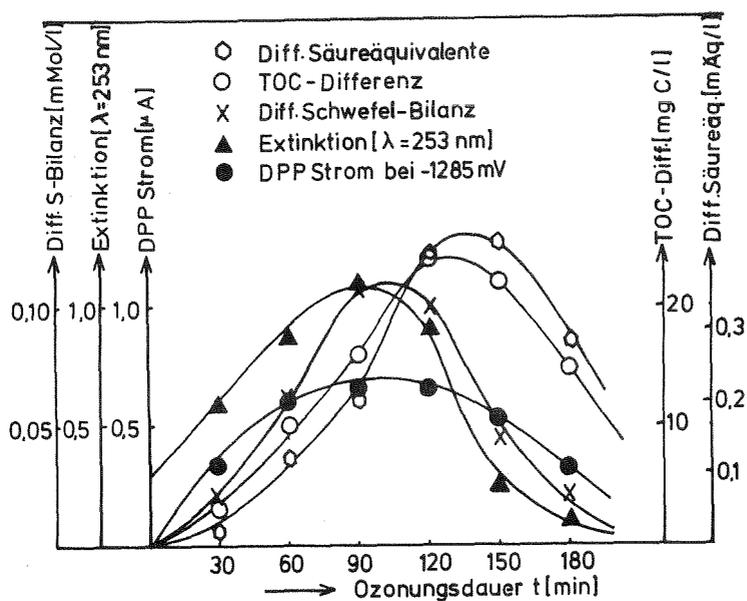


Abbildung 15: Ozonung von PTS ( $10^{-3}$  Mol/l) bei pH 3. Verlauf der Fehlbeträge aus den Massenbilanzen der Schwefelverbindungen, der TOC- und Millivalwerte, der UV-Extinktion bei 253 nm, des polarographischen Maximums bei -1285 mV (basisches Medium) in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

### 3.1.2.2. Ozonung von PTS bei Ausgangs-pH 6, 9 und 12

#### 3.1.2.2.1. PTS-Abbau und Ozonverbrauch

Mit einer Ozoneintragsgeschwindigkeit von 24 mg/min ist die PTS-Konzentration nach 30 Minuten bei pH 6 und 9 noch 42-43 % und bei pH 12 noch 2 % des Ausgangswertes (Tab. 8) gegenüber 78 % im Experiment bei pH 3. Bei höherem pH erfolgt also die Oxidation der PTS erheblich schneller. Nach den ersten 30 Minuten ist der pH der Reaktionslösung stark abgesunken und dementsprechend läßt sich keine höhere Reaktionsgeschwindigkeit mehr erkennen.

Tabelle 8: PTS-Abbau und Ozonverbrauch in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer und der Ozoneintragsgeschwindigkeit

		Ozoneintrag: 24 mg/min		Ozoneintrag: 11 mg/min	
Ozonungsdauer (Minuten)		$\Delta$ PTS (m Mol/l)	Ozonverbrauch (m Mol/l)	$\Delta$ PTS (m Mol/l)	Ozonverbrauch (m Mol/l)
Ausgangs-pH 6	30	0,58	2,0	0,23	1,7
	60	0,84	4,6	0,43	2,6
	90	0,97	7,0	0,62	3,7
	120	0,99	10,0	0,80	4,5
	150	1,00	12,0	0,92	5,3
	180	1,00	13,0	1,00	6,3
Ausgangs-pH 9	15	0,30	1,9	0,19	1,4
	30	0,57	2,8	0,33	2,1
	60	0,84	5,4	0,53	3,3
	90	0,97	8,0	0,72	4,5
	120	0,99	10,0	0,87	5,5
	150	1,00	12,0	0,96	6,4
	180	1,00	13,0	1,00	7,0
Ausgangs-pH 12	5	0,32	1,2	0,17	0,9
	10	0,50	2,0	0,34	1,5
	15	0,84	4,0	0,47	2,2
	20	0,92	5,0	0,59	2,8
	30	0,98	7,0	0,76	4,0
	60	1,00	11,0	0,98	7,1
	90	1,00	14,0	1,00	9,5

Die anfänglich schnellere Reaktion hat zur Folge, daß bereits nach 120 Minuten von der Ausgangsverbindung bei pH 6 und 9 nichts mehr nachweisbar ist (bei pH 3 nach 200 Minuten).

In der zweiten Versuchsserie mit 11 mg O<sub>3</sub>/min ist die Behandlungszeit bis zur totalen PTS-Elimination um die Hälfte länger. Bei pH 12 ist sie sogar doppelt so hoch.

Auch der spezifische Ozonverbrauch liegt im Basischen bei hoher Ozoneintragsgeschwindigkeit mit 11 m Mol O<sub>3</sub>/m Mol PTS bei pH 6 und 9 und mit 8 m Mol O<sub>3</sub>/m Mol PTS bei pH 12 niedriger als bei pH 3 (16 m Mol O<sub>3</sub>/m Mol PTS). Bei niedrigerer Ozoneintragsgeschwindigkeit ist der spezifische Ozonverbrauch wesentlich geringer und zwar unabhängig vom pH bei 7 m Mol O<sub>3</sub>/m Mol PTS.

Der größere spezifische Verbrauch an Oxidationsmittel bei höherer Dosisleistung ist damit zu erklären, daß die primären Produkte schneller weiter oxidiert werden. So beträgt z.B. die Methylglyoxalkonzentration nach 180 Minuten Ozonungsdauer (pH 6):

- a) bei 24 mg O<sub>3</sub>/min 0,11 m Mol/l und
- b) bei 11 mg O<sub>3</sub>/min 0,26 m Mol/l .

Die Ergebnisse lehren, daß PTS in wäßriger Lösung im Basischen schneller von Ozon angegriffen wird als in sauren Medien. Ferner ist der verbrauchte (absorbierte) Ozonmenge bei gleichem Ausmaß der Wirkung auf die PTS im Basischen wesentlich geringer.

Für die weiteren Versuchsserien wurde die höhere Ozoneintragsgeschwindigkeit von 24 mg O<sub>3</sub>/min gewählt, um einen Vergleich der Ergebnisse mit denen bei pH 3 durchführen zu können.

#### 3.1.2.2.2. TOC-Abnahme

Der TOC der Lösung nimmt bei dem pH 6- und dem pH 9-Versuch von Anfang an langsam ab. Nach 99 %igem PTS-Umsatz waren ca. 25 mg organischer Kohlenstoff je Liter eliminiert, d.h. 28 % des anfänglich vorhandenen (Tab. 9). Das Verhältnis von TOC-Abnahme und PTS-Abbau ist vergleichbar mit dem bei pH 3.

Tabelle 9: PTS-Abbau und TOC-Abnahme bei Ausgangs-pH 6, 9 und 12

Ozonungsdauer (Minuten)	Ausgangs-pH 6		Ausgangs-pH 9		Ausgangs-pH 12	
	$\Delta$ PTS (m Mol/l)	$\Delta$ TOC (mg C/l)	$\Delta$ PTS (m Mol/l)	$\Delta$ TOC (mg C/l)	$\Delta$ PTS (m Mol/l)	$\Delta$ TOC (mg C/l)
5	----	----	----	----	0,32	1,0
10	----	----	----	----	0,50	3,0
15	0,28	3,0	0,30	3,0	0,84	7,0
20	----	----	----	----	0,92	9,0
30	0,58	8,0	0,57	7,0	0,98	13,0
60	0,84	14,0	0,84	12,0	1,00	20,0
90	0,97	22,0	0,97	20,0	1,00	28,0
120	0,99	25,0	0,99	24,0	----	----
150	1,00	28,0	1,00	27,0	----	----
180	1,00	31,0	1,00	31,0	----	----

Zeitlich gesehen ist die TOC-Abnahme bei pH 12 aufgrund des schnelleren PTS-Abbaus doppelt so schnell wie in den anderen Versuchsserien. Vergleicht man allerdings die Abnahme, bezogen auf den PTS-Abbau, so ist bei pH 12 der TOC-Verlust nach 98 %iger PTS-Elimination erst 13 mg C/l gegenüber 22 mg C/l bei niedrigerem pH. Dies zeigt, daß im stark alkalischen Medium der Aromat bevorzugt angegriffen wird und die Folgeprodukte zum großen Teil sekundär abgebaut werden, während sie im sauren Medium in merklichem Ausmaß parallel zur PTS oxidiert werden.

### 3.1.2.2.3. $H_2O_2$ -Bildung

Von Anfang des Ozoneinleitens an wird Wasserstoffperoxid gebildet (Tab. 10). Es erreicht eine maximale Konzentration von 0,35 bzw. 0,36 m Mol/l nach 97 %igem PTS-Abbau und nimmt dann wieder ab. Bei pH 12 konnte  $H_2O_2$  aufgrund seiner Unbeständigkeit im basischen Medium nicht gemessen werden.

Tabelle 10: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung bei Ausgangs-pH 6 und 9

Ozonungsdauer (Minuten)	Ausgangs-pH 6		Ausgangs-pH 9	
	ΔPTS (m Mol/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m Mol/l)	ΔPTS (m Mol/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m Mol/l)
15	0,28	0,14	0,30	0,15
30	0,58	0,24	0,57	0,24
60	0,84	0,33	0,84	0,34
90	0,97	0,35	0,97	0,36
120	0,99	0,30	0,99	0,29
150	1,00	0,27	1,00	0,26

#### 3.1.2.2.4. Sulfatbildung und pH-Änderung

Sobald der Abbau der PTS nachweisbar ist, findet man in den Lösungen Sulfat (Tab. 11). Jedoch entspricht die gebildete Sulfatmenge nicht ganz der zersetzten Menge an PTS. Ebenso wie bei dem Versuch mit Ausgangs-pH 3 ist die Schwefeldifferenz nicht konstant sondern durchläuft ein Maximum bei 84 %iger PTS-Eliminierung. Am Ende der Ozonung ist die Schwefelbilanz wieder ausgeglichen.

Der pH sinkt bereits in den ersten 30 Minuten bei Ausgangs-pH 6 und 9 auf 3 und erreicht nach 150 Minuten pH 2,55. Damit wird verständlich, daß sich der höhere Ausgangs-pH nur in den ersten 30 Minuten Versuchsphase erheblich auswirkt. Erst bei dem sehr hohen Ausgangs-pH 12 bleibt die Lösung während der ganzen Ozonungsdauer basisch, obwohl auch hier eine Abnahme bis pH 7,8 nach 60 Minuten Versuchsdauer eintritt.

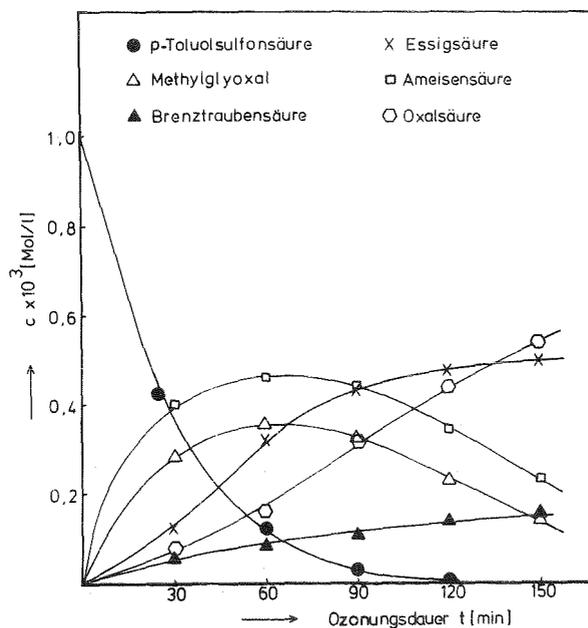
Um den Einfluß der OH<sup>-</sup>-Konzentration genau festzustellen, müßte man in einem gepufferten System arbeiten. In dieser Arbeit geht es aber nur am Rande um die Kinetik und hauptsächlich um eine generelle Aufklärung der Reaktionsweise. Daher konnte auf eine Konstanthaltung des pH verzichtet werden.

Tabelle 11: PTS-Abbau, Sulfatbildung und pH-Änderung bei Ausgangs-pH 6, 9 und 12

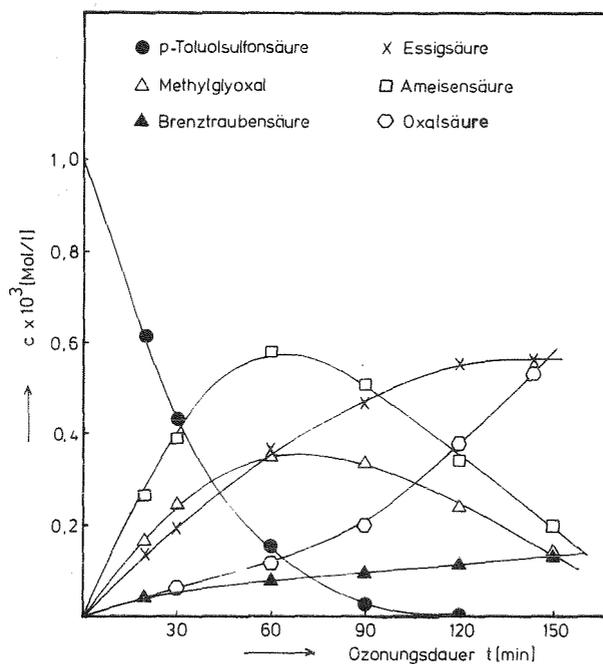
Ozonungsdauer (Minuten)	$\Delta$ PTS (m Mol/l)	Sulfat (m Mol/l)	Differenz (m Mol/l)	pH	
Ausgangs-pH 6	0	0,00	0,00	0,00	6,00
	15	0,28	0,20	0,08	3,30
	30	0,58	0,48	0,10	3,00
	60	0,84	0,70	0,14	2,80
	90	0,97	0,87	0,10	2,65
	120	0,99	0,94	0,05	2,60
	150	1,00	0,98	0,02	2,55
	180	1,00	1,00	0,00	2,50
Ausgangs-pH 9	0	0,00	0,00	0,00	9,00
	15	0,30	0,22	0,08	3,50
	30	0,57	0,45	0,12	3,00
	60	0,84	0,70	0,14	2,80
	90	0,97	0,90	0,07	2,65
	120	0,99	0,96	0,03	2,60
	150	1,00	1,00	0,00	2,55
	Ausgangs-pH 12	0	0,00	0,00	0,00
5		0,32	0,24	0,08	11,80
10		0,50	0,38	0,12	11,50
15		0,84	0,70	0,14	11,00
20		0,92	0,87	0,05	10,00
30		0,98	0,97	0,01	9,00
60		1,00	1,00	0,00	7,80

### 3.1.2.2.5. Konzentrationsverlauf der Oxidationsprodukte

Bei Ausgangs pH 6 und 9 werden die gleichen Verbindungen wie bei pH 3 und nur diese festgestellt (Abb. 16).



(I)



(II)

Abbildung 16: Konzentrationsverlauf der Oxidationsprodukte bei Ausgangs-pH 6 (I) und 9 (II)

Bei Ausgangs-pH 12 zeigt die Produktverteilung signifikante Unterschiede gegenüber den anderen Experimenten (Abb. 17).

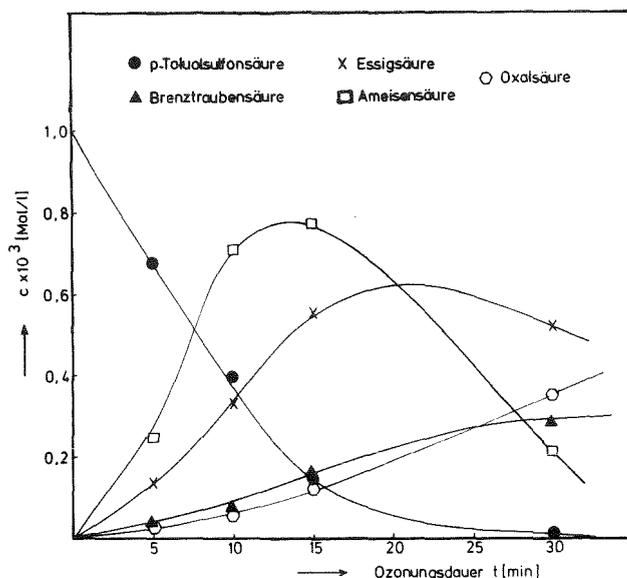


Abbildung 17: Konzentrationsverlauf der Oxidationsprodukte bei Ausgangs-pH 12

Methylglyoxal ist nur noch in Spuren nachweisbar. Die Ameisensäurekonzentration liegt dagegen mit einem Maximalwert von 0,77 m Mol/l um 0,2 m Mol/l höher als bei den Versuchen mit niedrigerem Ausgangs-pH. Die Essigsäure und Brenztraubensäureausbeuten durchlaufen während des Versuchs ein Maximum und nehmen dann stetig ab, d.h. daß diese Verbindungen im Basischen gegen Ozon nicht mehr stabil sind.

Die Konzentrationssumme der  $\text{CH}_3$ -haltigen Spezies in der Lösung (AusgangspH 6 und 9) ist bei 90 Minuten, d.h. 97 %iger PTS-Oxidation nicht signifikant kleiner als die Anfangskonzentration der PTS (Fehlbetrag  $\leq 10\%$ ). Erst nach längerer Ozonungszeit tritt eine deutliche Differenz auf (Tab. 12).

Bei pH 12 beträgt die Konzentrationssumme aller  $\text{CH}_3$ -haltigen Verbindungen schon nach 30 Minuten nur 84 % des theoretischen Wertes. Der Fehlbetrag läßt sich zum Teil dadurch erklären, daß das primärgebildete Methylglyoxal nicht nur zu Essigsäure und Brenztraubensäure oxidiert wird, sondern sich im Basischen auch zu Milchsäure, die nur qualitativ identifiziert aber nicht quantitativ gemessen wurde, umlagert. Weiter wurde beobachtet, daß die Essigsäure- und Brenztraubensäurekonzentration gegen Ende der Ozonung wieder abnimmt. Aus diesen Versuchsergebnissen kann gefolgert werden, daß die Methylgruppe zwar wenig aber doch nachweisbar im Verlauf der Ozonung besonders im basischen Medium angegriffen wird.

Tabelle 12: Massenbilanz der CH<sub>3</sub>-haltigen Verbindungen bei Ausgangs-pH 6, 9 und 12 in (m Mol/l)

Ozonungsdauer (Minuten)	Konzentrationssumme aller CH <sub>3</sub> -haltigen Verbindungen		
	pH 6	pH 9	pH 12
0	1,00	1,00	1,00
5	----	----	0,85
10	----	----	0,85
15	0,95	0,96	0,84
20	----	----	0,83
30	0,93	0,95	0,83
60	0,92	0,94	0,77
90	0,92	0,93	----
120	0,86	0,86	----

### 3.2. Ozonung von Methylglyoxal

Da Methylglyoxal als eines der Hauptprodukte des Ozonangriffs auf PTS auftritt, wurde die Ozonung einer reinen wäßrigen Methylglyoxallösung untersucht. Die Ergebnisse sollten dazu führen, den komplexen Oxidationsmechanismus der PTS besser deuten zu können.

Der ozonolytische Abbau wurde an  $5 \times 10^{-4}$  molaren Lösungen unter den gleichen Bedingungen wie bei PTS verfolgt (Ozoneintrag: 24 mg/min mit einer Gasdurchflußgeschwindigkeit von 0,83 l/min).

Die Konzentrationsabnahme des Methylglyoxals bildet bei halblogarithmischem Auftragen gegen die Ozonungsdauer eine Gerade. Die Reaktion läßt sich also durch ein Zeitgesetz 1. Ordnung beschreiben. Unter den angewandten Arbeitsbedingungen beträgt die Halbwertszeit 62 Minuten, die Reaktion ist also verhältnismäßig langsam.

Neben Ameisensäure und Essigsäure wurde als Hauptprodukt Brenztraubensäure festgestellt. Wasserstoffperoxid ließ sich nicht nachweisen. Es entsteht entweder nicht oder reagiert gleich weiter. Die Summe der Konzentrationen

der methyhlhaltigen Verbindungen ist während der ganzen Versuchsdauer praktisch gleich der Ausgangskonzentration des Methylglyoxals.

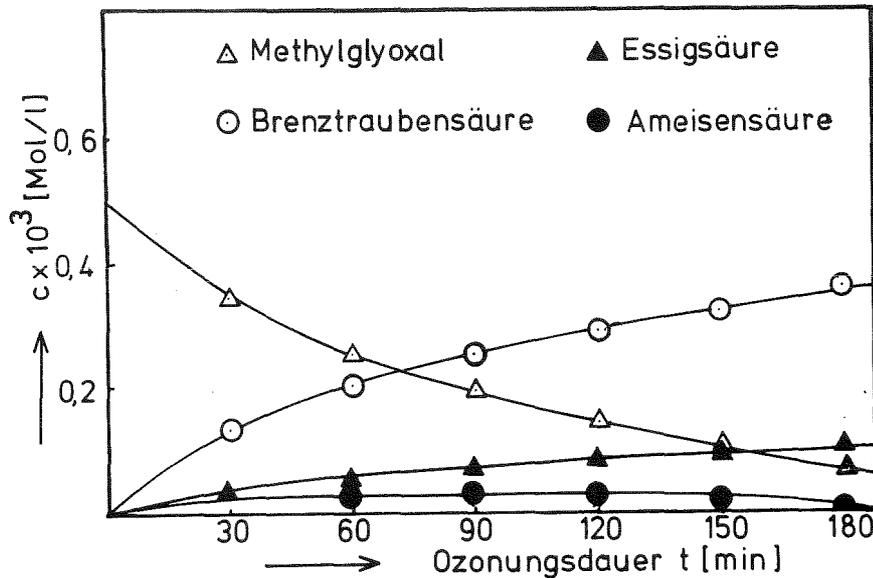


Abbildung 18: Ozonung von Methylglyoxal ( $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l); Ausgangs-pH 4,8

Die Konzentration-Zeit-Kurven (Abb. 18) zeigen, daß aus Methylglyoxal weniger Essigsäure als Brenztraubensäure gebildet wird, also gerade das umgekehrte Verhältnis, wie bei der Ozonung von PTS gefunden wurde. Es müssen daher in der PTS-Lösung Oxidationsreaktionen ablaufen bzw. es müssen Oxidationsnebenprodukte zur Wirkung kommen, die die weitere Oxidation des Methylglyoxals beeinflussen.

Ein Produkt, das einen Einfluß haben kann, ist das gebildete Oxidationsmittel  $H_2O_2$ . Um dessen Einfluß aufzuklären, wurde eine  $5 \times 10^{-4}$  molare Methylglyoxallösung in Gegenwart von  $H_2O_2$  ( $5 \times 10^{-4}$  Mol/l) unter sonst gleichen Bedingungen wie oben ozont. Das Methylglyoxal wird mit einer Halbwertszeit von 45 Minuten abgebaut, also etwas schneller als ohne  $H_2O_2$  (Abb. 19).

Die Ausbeute an Brenztraubensäure geht um die Hälfte zurück und zum Ausgleich entsteht mehr Essigsäure und Ameisensäure. In einem Parallelversuch ohne Ozonung wurde festgestellt, daß die direkte Oxidation des Methylglyoxals durch  $H_2O_2$  im sauren Medium vernachlässigbar gering ist. Nach 24 Stunden Kontakt mit  $H_2O_2$  bei Zimmertemperatur werden nur 5 % des Methylglyoxals abgebaut.

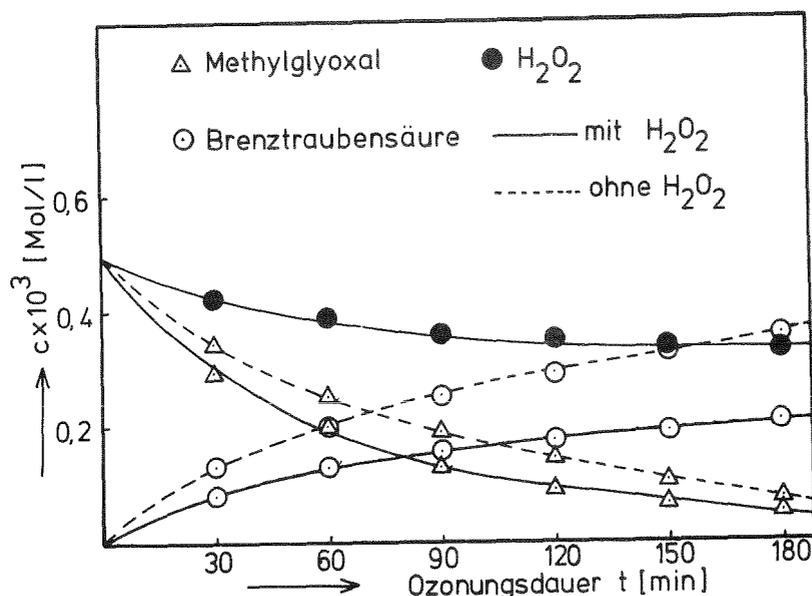


Abbildung 19: Ozonung von Methylglyoxal ( $5 \times 10^{-4}$  Mol/l) in Gegenwart von  $H_2O_2$

Wasserstoffperoxid und Ozon gemeinsam ergeben also einen synergistischen Effekt, indem sie bewirken, daß die Bildung von Brenztraubensäure bei Oxidation von Methylglyoxal durch Ozon zurückgedrängt wird. Für dessen Oxidation muß man also mindestens zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen.

### 3.3. Ozonung von Brenztraubensäure

Als weiteres Oxidationsprodukt wurde Brenztraubensäure ( $5 \times 10^{-4}$  Mol/l) der Ozonung unterworfen.

Ausgehend von einer  $5 \times 10^{-4}$  molaren Lösung waren nach 180 Minuten (Ozoneintrag: 24 mg/min) nur 16 % der eingesetzten Säure abgebaut (Abb. 20).

Die Oxidation erfolgt mit "konstanter Rate", d.h. nach einem Zeitgesetz 0-ter Ordnung (0,0023 m Mol BS/min). Gaschromatographisch ließ sich Essigsäure als eines der Reaktionsprodukte identifizieren. Brenztraubensäure ist im sauren Medium also relativ stabil gegen den Ozonangriff.

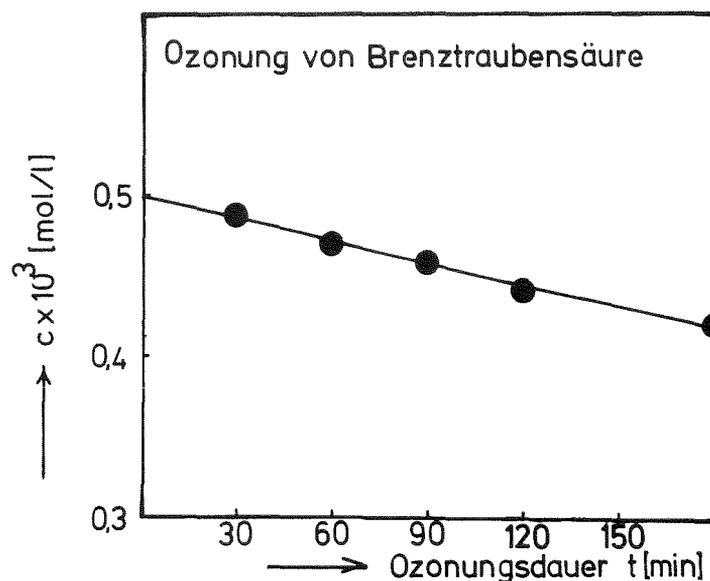


Abbildung 20: Ozonung von Brenztraubensäure ( $5 \times 10^{-4}$  Mol/l)

### 3.4. Ozonung von Nonylbenzolsulfonsäure

Die Versuche wurden bei den gleichen Bedingungen wie bei der PTS-Ozonung durchgeführt. Jedoch konnten wegen der starken Schaumbildung nur  $5 \times 10^{-4}$  molare Lösungen eingesetzt werden.

#### 3.4.1. NBS-Abbau und Ozonverbrauch bei Ausgangs-pH 6

In Tabelle 13 sind abgebaute NBS und in der Lösung absorbiertes Ozon einander gegenübergestellt. Die Waschmittelsulfonsäure wird zwar von Ozon abgebaut, aber verglichen mit PTS langsamer und mit höherem spezifischen Ozonverbrauch. Nach 150 Minuten Behandlung mit  $24 \text{ mg O}_3/\text{min}$  wird erst  $0,47 \text{ m Mol NBS}$  (= 94 %) abgebaut und dazu werden  $17 \text{ m Mol O}_3$  verbraucht.

Eine Ursache der geringeren Reaktionsgeschwindigkeit mag in der starken Schaumbildung liegen, die einen effektiven Kontakt zwischen Lösung und Gasstrom verhindert.

Ebenso wie im Fall der p-Toluolsulfonsäure nimmt die Konzentration der eingesetzten Verbindung anfangs (d.h. bis 80 % Abbau) linear ab. Der Abbau folgt also einem Zeitgesetz 0-ter Ordnung.

Tabelle 13: NBS-Abbau und Ozonverbrauch in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Ozonungsdauer (Minuten)	$\Delta$ NBS (m Mol/l)	Ozonverbrauch (m Mol/l)
30	0,12	3,3
60	0,22	7,3
90	0,31	11,2
120	0,42	15,0
150	0,47	16,6

3.4.2. Veränderung des CSB, TOC und BSB<sub>5</sub> bei Ausgangs-pH 6

Die eingesetzte  $5 \times 10^{-4}$  molare NBS-Lösung hat einen CSB von 275 mg O<sub>2</sub>/l; das sind 82 % des theoretischen Wertes. Bis zum 94 %igen Abbau der Ausgangssubstanz verringert sich der CSB um 85 mg O<sub>2</sub>/l (Abb. 21). Nimmt man an, daß 1/3 des Ozonmoleküls als aktiver Sauerstoff wirkt, so beträgt die Ozonausnutzung nur 32 %.

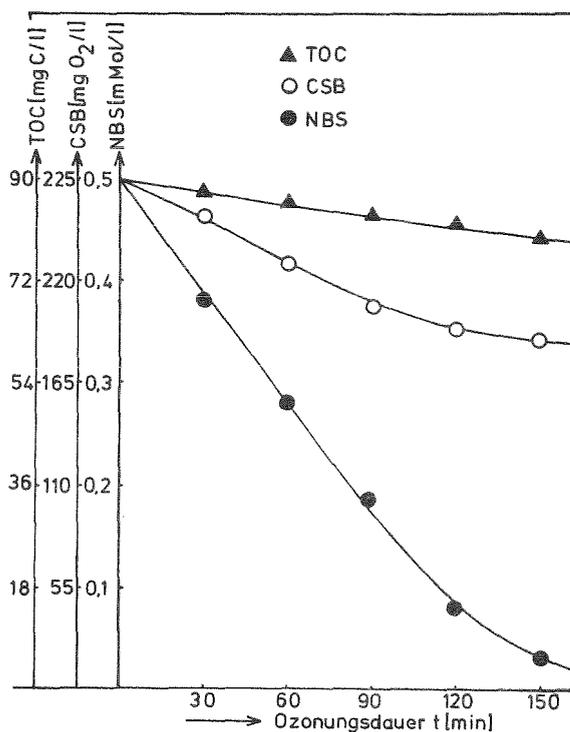


Abbildung 21: Veränderung des CSB und TOC bei Ozonung einer NBS-Lösung ( $5 \times 10^{-4}$  Mol NBS/l; 24 mg O<sub>3</sub>/min; Ausgangs-pH 6)

Die totale Oxidation zu  $\text{CO}_2$  erreicht nur geringes Ausmaß. Am Ende des Versuches in Abbildung 21 hatte sich der TOC nur um 12 % vermindert. Im Vergleich dazu wird PTS mit einer TOC-Abnahme von 25 % bei mehr als 90 %igem Abbau der Ausgangssubstanz wesentlich weitgehender oxidiert.

Der  $\text{BSB}_5$  nimmt im Laufe der Ozonung zu und erreicht nach 150 Minuten  $65 \text{ mg O}_2/\text{l}$  (Abb. 22). Das zeigt, daß die Oxidationsprodukte mindestens zum Teil biologisch besser abbaubar sind als die Ausgangsverbindung. Jedoch ist der BSB noch weit kleiner als der CSB ( $190 \text{ mg O}_2/\text{l}$ ), so daß möglicherweise auch biologisch schwer abbaubare Oxidationsprodukte entstehen. Diese Frage kann mit der BSB-Methode nicht geklärt werden, es sind dazu Messungen mit einer Versuchsbiologie erforderlich.

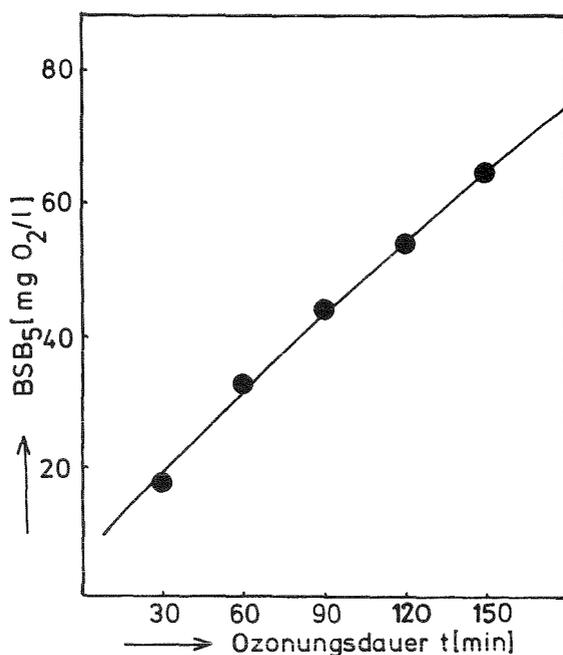


Abbildung 22: Veränderung des  $\text{BSB}_5$  bei der Ozonung von NBS-Lösung ( $5 \times 10^{-4} \text{ Mol NBS/l}$ ;  $24 \text{ mg O}_3/\text{min}$ ; Ausgangs-pH 6)

### 3.4.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung bei Ausgangs-pH 6

Wie bei p-Toluolsulfonsäure entsteht auch bei der Einwirkung von Ozon auf NBS H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Seine Konzentration nimmt im Verlauf des NBS-Abbaus stetig zu und erreicht nach 150 Minuten 0,46 m Mol/l (Abb. 23).

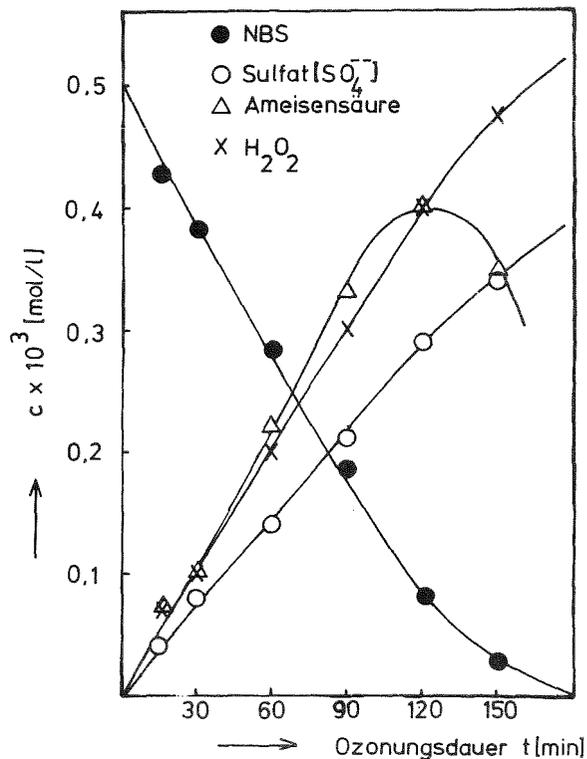


Abbildung 23: Ozonung von NBS ( $5 \times 10^{-4}$  Mol/l) bei Ausgangs-pH 6. Bildung von Sulfat, Ameisensäure und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NBS-Abbau in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Die spezifische Ausbeute ist etwa 1 Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je abgebautes Mol NBS. Das ist wesentlich mehr als im Falle der PTS festgestellt wurde.

### 3.4.4. Sulfatbildung bei Ausgangs-pH 6

Der zeitliche Verlauf der Sulfatbildung ist vergleichbar mit dem der NBS-Elimination (Tab. 14).

Tabelle 14: Sulfatbildung bei der Ozonung einer  $5 \times 10^{-4}$  molaren NBS-Lösung

Ozonungsdauer (Minuten)	$\Delta$ NBS (m Mol/l)	Sulfat (m Mol/l)	Differenz (m Mol/l)
30	0,12	0,08	0,04
60	0,22	0,14	0,08
90	0,31	0,21	0,10
120	0,42	0,29	0,13
150	0,47	0,33	0,14

Allerdings entspricht die gebildete Sulfatmenge nicht der abgebauten NBS-Menge. Die Fehlmenge beträgt am Versuchsende 30 %. Offenbar bilden sich in erheblichem Ausmaß Bruchstücke, die noch Sulfonsäuregruppen enthalten. Der pH der Lösung verringert sich von einem Ausgangswert von 6,0 auf 3,0 nach 150 Minuten Ozonungsdauer.

#### 3.4.5. Ameisensäurebildung bei Ausgangs-pH 6

Die Ameisensäurekonzentration der Reaktionsmischung durchläuft im Verlauf der Ozonung ein Maximum (0,42 m Mol/l) nach 120 Minuten und 84 % NBS-Abbau und nimmt dann wieder ab (Abb. 23). Bei der Einwirkung von Ozon auf NBS bildet sich für ein oxidiertes Molekül der Ausgangssubstanz ein Molekül Ameisensäure. Das ist ein deutlicher Unterschied zu P-Toluolsulfonsäure, bei welcher die Ausbeutestöchiometrie nur etwa 0,5 ist.

#### 3.4.6. Bildung und Charakterisierung einer Alkyl- $\alpha$ -dicarbonylverbindung

Wenn der Abbau der NBS analog der PTS verläuft, so muß an Stelle des Methylglyoxals ein Nonylglyoxal als Oxidationsprodukt auftreten. Aus der ozonten NBS-Lösung konnte ein rotes, in Chloroform schwerlösliches Dinitrophenylhydrazon erhalten werden. Es verhält sich allgemein ähnlich wie das entsprechende Bishydrazon des Methylglyoxals, z.B. gibt es die gleiche Farbreaktion mit Diäthanolamin in Pyridin mit einem Absorptionsmaximum bei 590 nm (Methylglyoxal

zeigt ein Maximum bei 580 nm). Diese Farbreaktion ist typisch für  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen (32).

Es erschien daher gerechtfertigt, das gleiche Analysenverfahren wie für  $\text{CH}_3\text{COCHO}$  anzuwenden, um den Verlauf der Konzentration des aus NBS entstehenden Produktes aufzuklären.

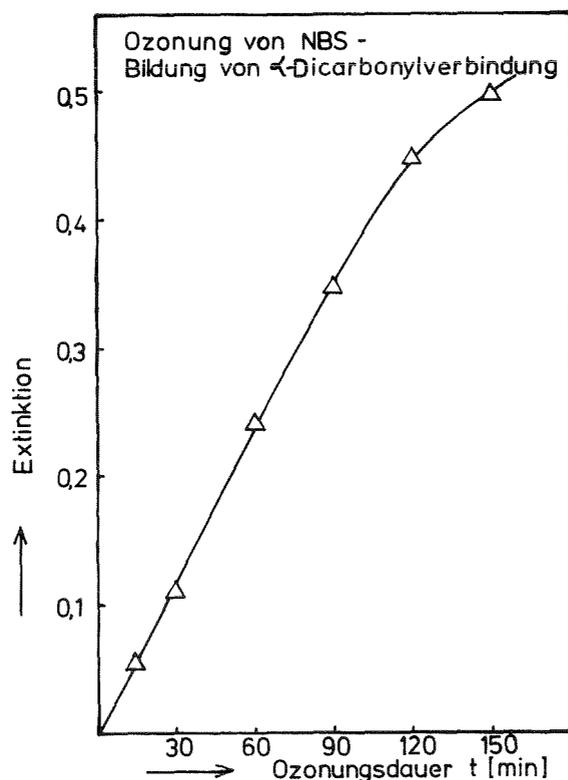


Abbildung 24: Ozonung von NBS ( $5 \times 10^{-4}$  Mol/l) bei Ausgangs-pH 6. Extinktion eines  $\alpha$ -Dicarbonylbishydrazons in Diäthanolamin/Pyridin bei 590 nm in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

Abbildung 24 zeigt, daß die gemessene Extinktion zunächst linear ansteigt und dann einem Maximum zustrebt. Offenbar bildet sich die Dicarbonylverbindung proportional zum NBS-Abbau. Bei der Reaktion von Ozon mit p-Toluolsulfonsäure durchläuft die Methylglyoxalkonzentration ein Maximum und sinkt bereits wieder bevor die Ausgangsverbindung völlig abgebaut ist. Das ist hier nicht der Fall. Anscheinend ist die Dicarbonylverbindung gegen den Ozonangriff stabiler als Methylglyoxal.

Von dem in Substanz isolierten Hydrazon wurde ein Massenspektrum aufgenommen. Es konnte keine zur Identifizierung verwendbaren Massen festgestellt werden. Vermutlich hat die Verbindung keine ausreichende Flüchtigkeit, sondern zersetzt sich nur pyrolytisch.

Die Elementaranalyse (Tab. 15) dagegen ist aufschlußreicher. Das C/N-Verhältnis stimmt in etwa mit dem theoretischen C/N-Verhältnis eines Nonylglyoxalbishydrazons überein und macht wahrscheinlich, daß dieses vorliegt.

Tabelle 15: Elementaranalyse des Dinitrophenylhydrazons aus der Ozonung von Nonylbenzolsulfonsäure

	gemessen	theoretisch für Nonylglyoxal-bis-dinitrophenylhydrazon
C	48 %	50 %
H	2,8 %	5 %
N	20,5 %	20 %
C:N	2,3:1	2,5:1

#### 3.4.7. Ozonung von NBS bei Ausgangs-pH 12

Jeweils 1 Liter einer  $5 \times 10^{-4}$  molaren Lösung von Natriumnonylbenzolsulfonat, die mit NaOH auf pH 12 eingestellt war, wurde eingesetzt und mit 24 mg  $O_3$ /min begast. Die NBS wird unter diesen Bedingungen 4-5 mal schneller abgebaut als beim Anfangs-pH 6,0. Bis zum totalen NBS-Abbau nach 40 Minuten werden 6 m Mol Ozon verbraucht (Abb. 25). Damit ist der spezifische Ozonverbrauch zwei Drittel niedriger als bei pH 6,0.

Die Oxalsäureausbeute nach 60 Minuten liegt bei 0,36 m Mol/l. Die Alkyl- $\alpha$ -dicarbonylverbindung tritt nur in sehr geringer Konzentration auf. Der End-pH der Lösung war 7,8.

Dieses Verhalten entspricht bei den gemessenen Größen ganz dem Verhalten der PTS bei pH 12. Man kann daher vermuten, daß der Einfluß des pH auf die Ozonung bei NBS und PTS im großen und ganzen gleich ist.

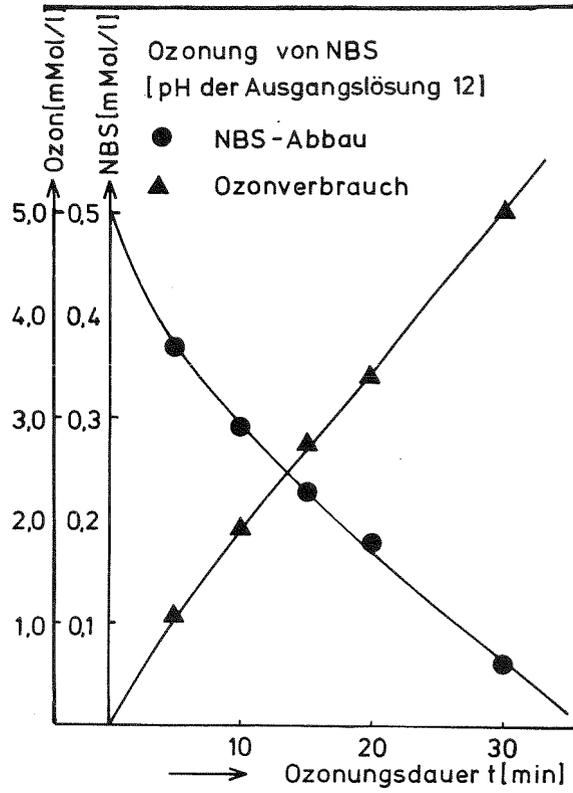


Abbildung 25: Ozonung von NBS ( $5 \times 10^{-4}$  Mol/l) bei Ausgangs-pH 12. NBS-Abbau und Ozonverbrauch in Abhängigkeit von der Ozonungsdauer

#### 4. DISKUSSION

##### 4.1. Mechanismus des Ozonangriffs auf das PTS-Molekül in wäßrigem Medium

In allen Versuchen war die TOC-Abnahme in der Anfangsphase sehr gering. Das bedeutet, daß die Primärschritte des Ozonangriffs nicht zu  $\text{CO}_2$  führen, sondern zu in Wasser gegen Selbstzersetzung stabilen organischen Bruchstücken. Diese werden zum Teil stufenweise weiteroxidiert bis gegen Ozon weitgehend stabile "Endprodukte" entstanden sind. Als solche seien Essigsäure und Oxalsäure genannt. Weiteroxidierbare Zwischenprodukte sind vor allem Methylglyoxal und Ameisensäure.

Zur Entstehung von Methylglyoxal muß die Aufspaltung des aromatischen Kerns zwischen  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$  einerseits und zwischen  $\text{C}_5$  und  $\text{C}_6$  andererseits erfolgen, wenn man das Benzolkern-C-Atom, das die Methylgruppe trägt, mit  $\text{C}_1$  bezeichnet.

Der Angriff an diesen Stellen wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß Ozon elektrophil sein kann (33) und sich die Maxima der Elektronendichte an  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$  und  $\text{C}_6$  befinden (34). Wegen der großen Sulfonsäuregruppe ist der Angriff an  $\text{C}_4$  sterisch behindert und sollte keine große Rolle spielen.

Mit diesen Prämissen lassen sich für die Bildung des Methylglyoxals die in Abbildung 26 gezeigten Möglichkeiten formulieren. Nach Criegee-Spaltung an  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$  und  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$  können drei verschiedene methylhaltige Fragmente entstehen, zum einen direkt Methylglyoxal (IC) und zum anderen zwei isomere unbeständige  $\text{C}_3$ -Produkte (IA, IB), die durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Addition zunächst unbeständige Hydroxihydroperoxide bilden (III A, III B) und dann durch Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  Methylglyoxal ergeben. Auf dem Reaktionspfad A könnte durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung auch direkt Brenztraubensäure auftreten. Da nur sehr geringe Konzentrationen dieser Säure festgestellt wurden, kann diese Variante keinen großen Beitrag zur Gesamtreaktion liefern.

Einen Hinweis darauf, welche quantitative Bedeutung die direkte Bildung von Brenztraubensäure hat bzw. ob die diskutierten Reaktionsschritte die einzigen möglichen sind, gewinnt man aus folgender Auswertung der Versuche bei pH 3.

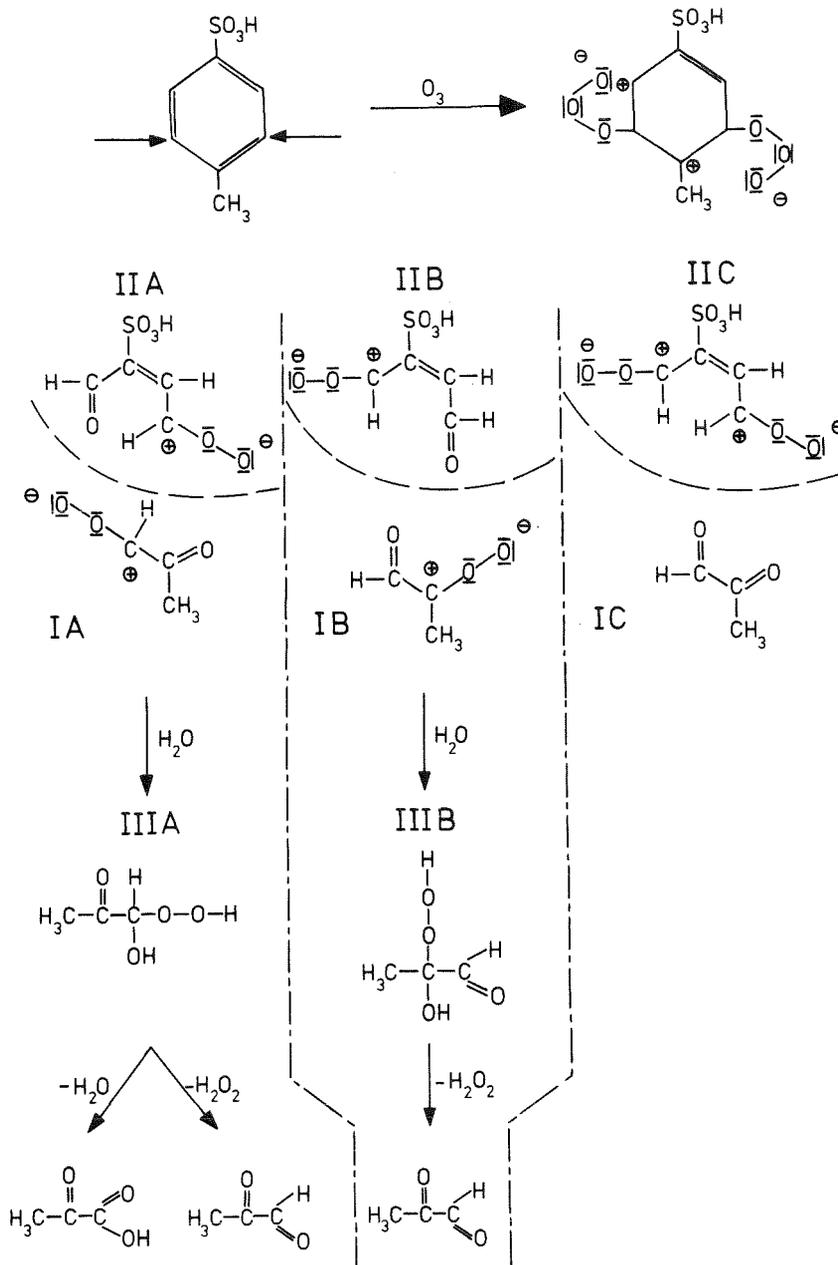


Abbildung 26: Mechanismus der Aufspaltung des PTS-Moleküls durch Ozon

Die Ozonspaltung der PTS erfolgt, wie zuvor gezeigt wurde, bis zu 90 %igem Abbau nach dem Zeitgesetz 0-ter Ordnung

$$d(\text{PTS})/dt = -k_0$$

mit  $k_0 = 0,0079 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ . Nach dem gleichen Zeitgesetz muß sich Methylglyoxal bilden, wenn die Ozonung immer an C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> angreift, Brenztraubensäure nicht direkt entsteht und keine weiteren Reaktionen eintreten.

Methylglyoxal selbst reagiert mit Ozon wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wurde nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung

$$d(\text{MGL})/dt = -k_1(\text{MGL}) .$$

Die Geschwindigkeitskonstante ist von der Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und vermutlich vom pH abhängig. Der Zahlenwert für  $k_1$  wurde aus der Abfallkurve der Methylglyoxalkonzentration bei der PTS-Ozonung ermittelt und beträgt  $0,082 \text{ min}^{-1}$ . Für die gesamte Konzentrationsänderung des Methylglyoxals gilt daher die folgende Gleichung:

$$d(\text{MGL})/dt = k_o - k_1 (\text{MGL}) .$$

Diese Formel kann natürlich nur gelten solange noch genügend PTS vorhanden ist, da ja für diese eine konstante Reaktionsrate vorausgesetzt wird. Man darf also mit dieser Formel nur bis ca. 120 Minuten rechnen.

Die gemessenen und die mit Hilfe der obigen Formel berechneten Konzentrationen sind:

min	30	60	90	120
MGL mMol/l exp.	0,16	0,28	0,38	0,40
MGL mMol/l ber.	0,21	0,37	0,50	0,60

Es entsteht weniger Methylglyoxal als es der Fall sein müßte, wenn der PTS-Abbau quantitativ über Methylglyoxal geht. Eine Alternative ist der Reaktionsweg A, wo unter Wasserabspaltung aus III A Brenztraubensäure gebildet wird. Eine weitere mögliche Abreaktion der Zwischenprodukte, die nicht zu Methylglyoxal führt, ist die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure aus III A und III B (Abb. 27).

Eine solche Stabilisierung der Primärfragmente wäre mit den Meßergebnissen vereinbar, da von Anfang der Ozonung an die beiden Säuren festgestellt werden.

Wie aus Abschnitt 3.1.2.1.6. und 3.1.2.2.5. hervorgeht, liegt die Konzentrationssumme der  $\text{CH}_3$ -haltigen Verbindungen (mMol/l) bis zum 90 %igen Abbau nicht signifikant niedriger als die Anfangskonzentration der PTS. Somit spielt der Ozonangriff an die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der Anfangsphase nur eine untergeordnete Rolle.

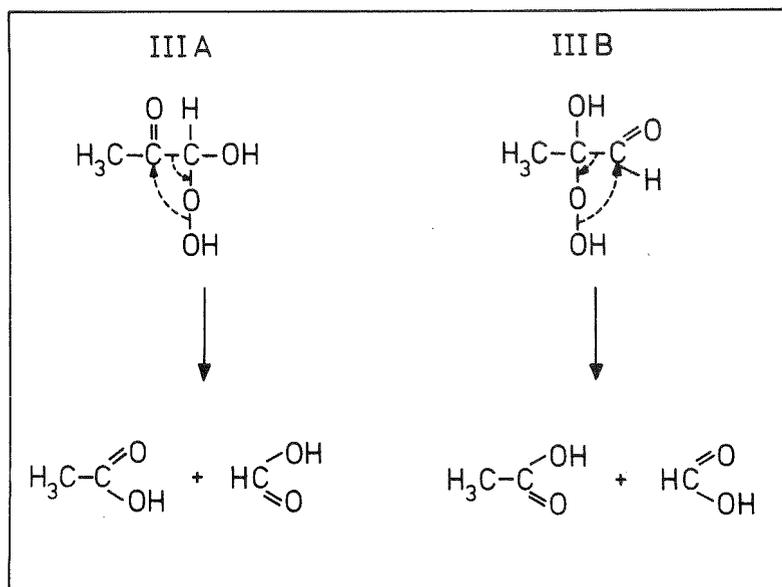


Abbildung 27

Zu den Hauptprodukten zählen neben den Methyl-haltigen Verbindungen noch Oxalsäure, Ameisensäure und CO<sub>2</sub>. Diese repräsentieren am Ende der Ozonung 85 % des anfangs vorhandenen organisch gebundenen Kohlenstoffs. Da die Summe der CH<sub>3</sub>-haltigen Produkte nahezu dem theoretischen Wert von 1 m Mol/l entspricht, können die Oxalsäure und der größte Teil der Ameisensäure und CO<sub>2</sub> nur aus der Oxidation des zweiten Bruchstückes II (Abb. 26) stammen. Nach Hydrolyse von II A, II B, II C sind 4 Zwischenprodukte IV, V, VI, VII formulierbar, die aufgrund ihrer olefinischen Doppelbindung von Ozon sicher schnell oxidiert werden (Abb. 28). Sie können daher nur in geringer Konzentration vorhanden sein und sind sicher schwer isolierbar.

Daß tatsächlich unter den bereits genannten Verbindungen weitere Bruchstücke bzw. unbeständige Zwischenprodukte vorliegen, geht aus den Massenbilanzen der Schwefelverbindungen und Säureäquivalente, der TOC-Werte sowie aus dem Verlauf der UV-Extinktion bei 253 nm und der Feststellung einer polarographisch aktiven Substanz hervor (Abschnitt 3.1.2.1.11).

Denkbare Zwischenprodukte sind substituierte Malein- oder Fumarsäure. In Anlehnung der Ergebnisse der Malein- bzw. Fumarsäureozonung (23), bei denen als Hauptprodukte Oxalsäure und Ameisensäure identifiziert wurden, wird für die Weiteroxidation des Zwischenproduktes VII das folgende Reaktionsschema vorgeschlagen (Abb. 29).

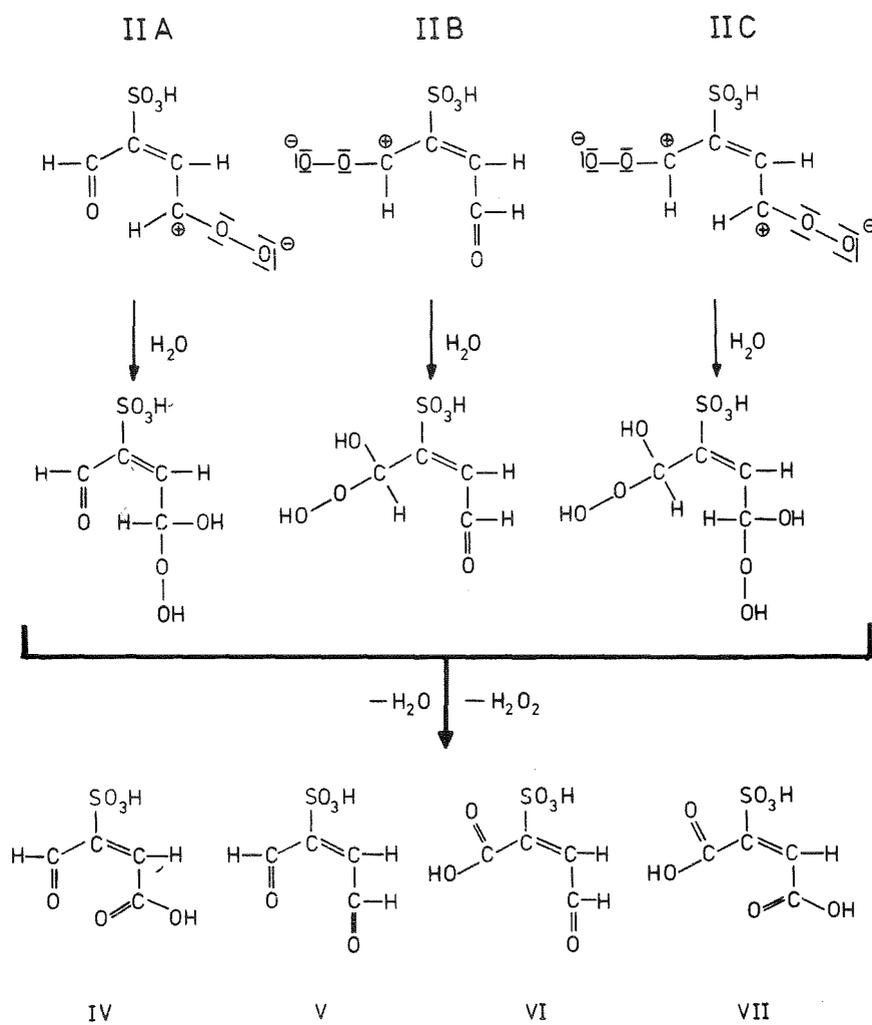


Abbildung 28

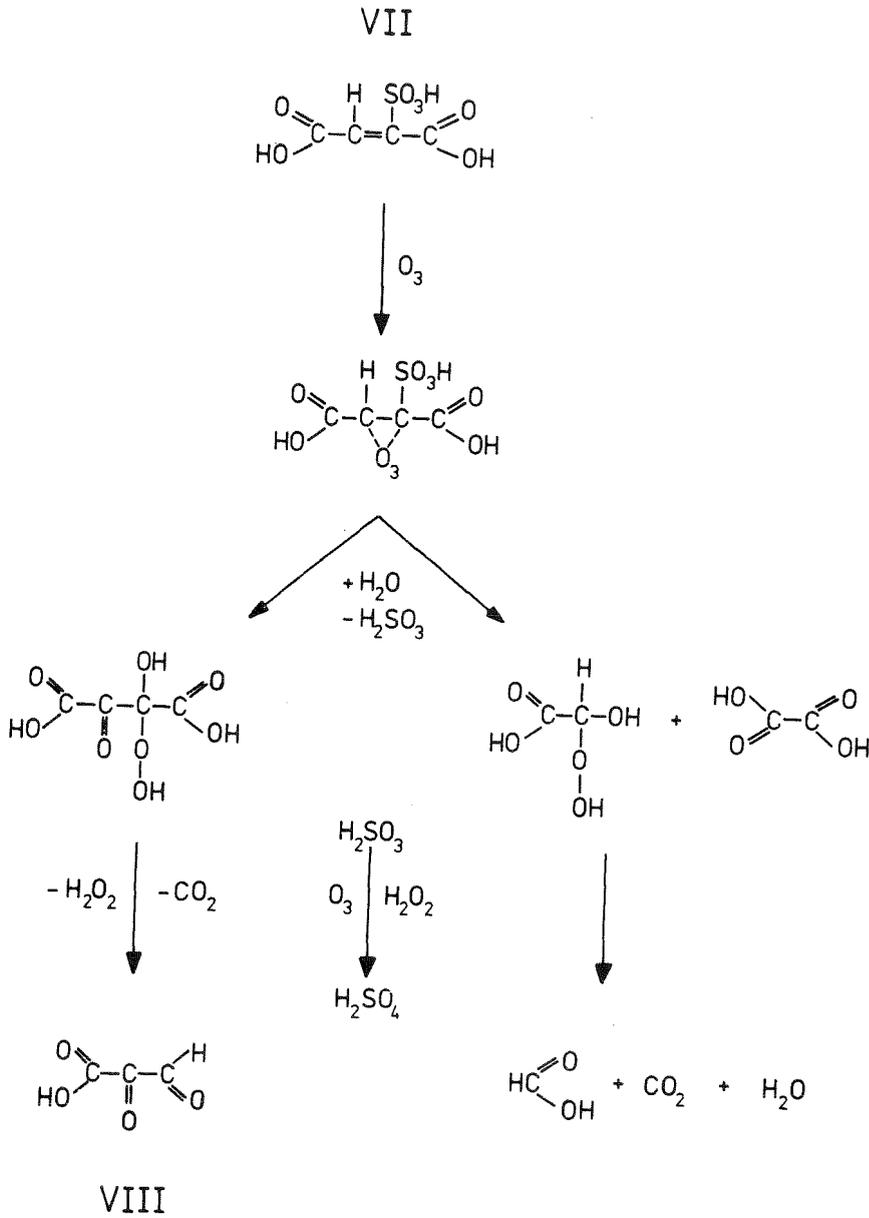


Abbildung 29

4.2. Vergleich der Ergebnisse bei verschiedenen Ausgangs-pH

Die Abbaurrate der PTS steigt mit Erhöhung des Ausgangs-pH, wie aus den Geschwindigkeitskonstanten hervorgeht, erheblich an.

Ausgangs-pH	k <sub>o</sub> für PTS-Abbau (m Mol/l·min)
3	0,0079
6 und 9	0,0170
12	0,0550

Eine erhöhte Abbaurate von organischen Verbindungen bei der Ozonung in basischem Medium wurde bereits von mehreren Autoren beschrieben (12,20, 25). Bis jetzt wird angenommen, daß daher Ozon sehr schnell unter Radikalbildung zerfällt. Diese Radikale reagieren dann sofort mit den organischen Molekülen weiter (11).

Trotzdem bilden sich bei pH 3, 6, 9 und 12 die gleichen Reaktionsprodukte. Der Konzentrationsverlauf für Essigsäure, Ameisensäure und Brenztraubensäure in Abhängigkeit von PTS-Abbau bei Ausgangs-pH 3, 6 und 9 ist in etwa gleich. Dies wird am Beispiel der Essigsäure in Abbildung 30 aufgezeigt.

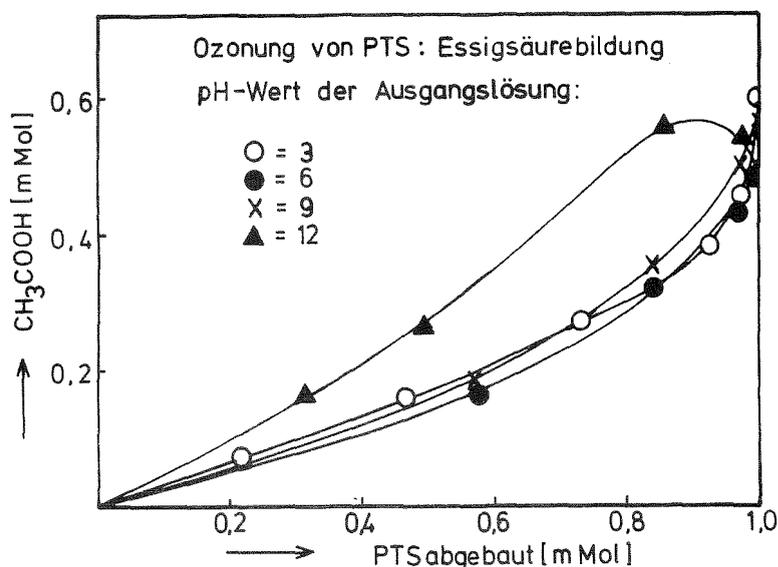


Abbildung 30: Essigsäureausbeute in Abhängigkeit vom PTS-Abbau bei verschiedenen Ausgangs-pH

Eine Ausnahme macht das Methylglyoxal. Seine Ausbeute liegt bei 90 % PTS-Umsatz und pH 3 um 15 % höher als bei pH 6 und 9. Dieser Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß Methylglyoxal im basischen Medium besonders in Gegenwart von  $H_2O_2$  schnell zu Essigsäure und Ameisensäure oxidiert (35).

Bei pH 12 ist Methylglyoxal nicht mehr nachweisbar, da es sofort weiteroxidiert wird. Aus diesem Grund sind in diesem Fall bei 90 % PTS-Umsatz die Ausbeuten von Essigsäure und Ameisensäure um 46 % und die von Brenztraubensäure um 112 % größer als bei pH 3,6 und 9.

Die Oxalsäureausbeute ist in allen pH-Bereichen gleich groß, d.h. daß die

Weiteroxidation des zweiten Bruchstücks II A - II C zu Oxalsäure unabhängig vom pH verläuft.

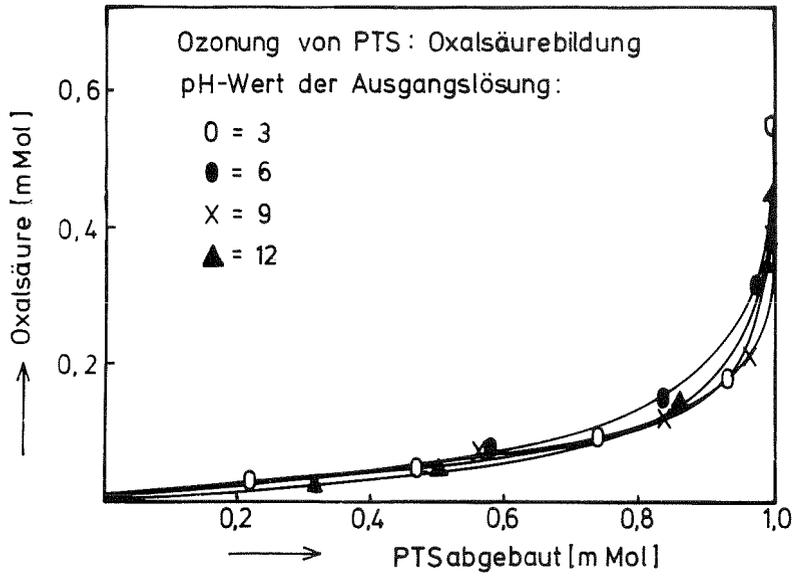


Abbildung 31: Oxalsäureausbeute in Abhängigkeit vom PTS-Abbau bei verschiedenen Ausgangs-pH

#### 4.3. Schlußfolgerungen für die Ozonbehandlung organisch belasteter Wässer

Die als Produkte der Ozonung von PTS identifizierten Verbindungen sind Glieder der biochemischen Reaktionszyklen und als solche enzymatischen Reaktionen zugänglich. Ozon erzeugt also aus der persistenten Verbindung biologisch leicht abbaubare Oxidationsprodukte.

Faßt man die bisherigen Kenntnisse über die Produkte der Ozonung von organischen Schadstoffen in Wasser zusammen, so ergibt sich, daß eine verhältnismäßig kleine Zahl von Verbindungen immer wieder auftritt und die Hauptkomponenten sind:

- Ameisensäure
- Oxalsäure
- Glyoxylsäure
- Glyoxal
- Mesoxalsäuresemialdehyd
- Mesoxalsäure
- Methylglyoxal
- Brenztraubensäure
- Essigsäure .

Alle sind biologisch gut abbaubar. Ozon ist ein Mittel, persistenten DOC des Wassers in BSB zu konvertieren.

Eine für den Einsatz des Ozons in der Wasserreinigung wesentliche Feststellung ist, daß einige der Produkte - vor allem Oxalsäure, Essigsäure, Mesoxalsäure - selbst nur sehr langsam mit Ozon weiterreagieren. Auch nach völliger Oxidation der Ausgangsverbindung liegt daher noch ein großer Teil des Kohlenstoffs in organischer Bindung vor. Die Ozonung ist deshalb zur totalen Mineralisierung organischer Verbindungen in Wasser bei vertretbarem  $O_3$ -Verbrauch nicht geeignet. Auch die CSB-Elimination ist nicht vollständig, wenn die Ausgangsverbindung völlig abgebaut ist.

Für die praktische Anwendung stellt sich die Frage, welche Ozondosis angewandt werden soll. Dabei ist davon auszugehen, daß das Ziel der Wasserreinigung die weitgehende (nicht unbedingt vollständige) Entfernung der organischen Substanz ist.

Nach dem bisher gesagten kann man das mit Ozon allein kaum erreichen, wohl aber durch Hintereinanderschalten einer Ozonung und einer biologischen Nachbehandlung.

Eine Beantwortung der obigen Frage soll im folgenden am Beispiel der PTS versucht werden.

#### Spezifischer Ozonverbrauch als Funktion des Abbaugrades

Abbildung 32 zeigt den Ozonverbrauch in mg O<sub>3</sub> je mg abgebaute Verbindung als Funktion des % Anteils der insgesamt abgebauten Ausgangsverbindung. Die Kurven durchlaufen ein flaches Minimum bei ca. 60 % Abbau und steigen zwischen 90 und 100 % Abbau steil an. Es ist daher günstig, sich mit 90 % Abbau zu begnügen. Man kann dann mit einem Verbrauch von ca. 1,5 mg Ozon je mg PTS rechnen.

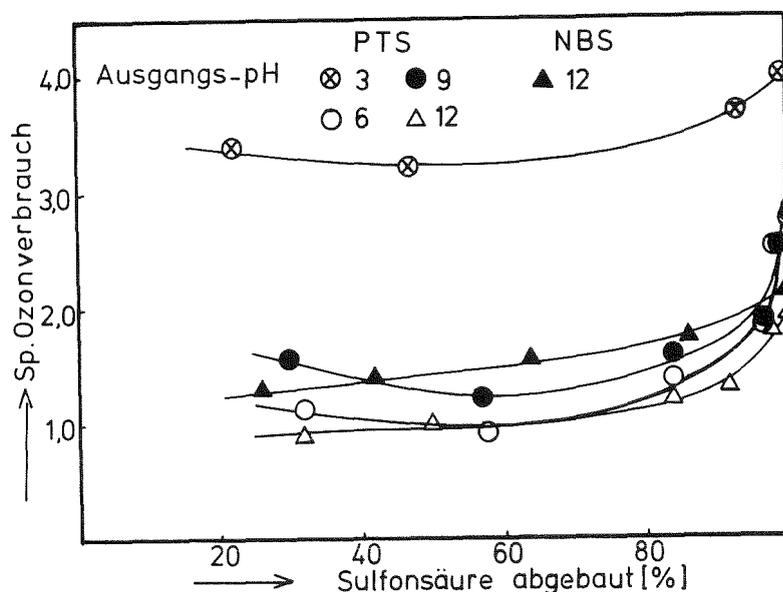


Abbildung 32: Spezifischer Ozonverbrauch (mg O<sub>3</sub>/mg Natriumsulfonat) bei der Ozonung von PTS und NBS

#### Einfluß des pH und der Ozoneintragsgeschwindigkeit

Aus Tabelle 16 läßt sich ablesen, daß der Abbau um so schneller geht, je höher der pH ist. Man arbeitet also am besten in basischem Medium.

Die Ozoneintragsgeschwindigkeit hat naturgemäß einen erheblichen Einfluß auf die erforderliche Reaktionszeit und damit auf die Apparatkosten. Unter den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen und für 90 %igen Abbau sind Ozoneintragsgeschwindigkeit und erforderliche Reaktionszeit einander etwa umgekehrt proportional. Bei höherer Eintragsgeschwindigkeit

ist der spezifische Ozonverbrauch etwas höher, der Effekt ist aber nur bei niedrigerem pH erheblich. Als optimale Arbeitsbedingungen findet man die höhere Ozoneintragsgeschwindigkeit (24 mg/min) und Ausgangs-pH 12.

Tabelle 16: Ozonungsdauer und spezifischer Ozonverbrauch (mg O<sub>3</sub>/mg PTS) in Abhängigkeit der Ozoneintragsgeschwindigkeit und dem Ausgangs-pH

Ozoneintrags- geschwindig- keit mg O <sub>3</sub> /min	Ausgangs- pH	100 %iger PTS-Abbau		90 %iger PTS-Abbau	
		Ozonungs- dauer (min)	sp. Ozon- verbrauch	Ozonungs- dauer	sp. Ozon- verbrauch
24	3	200	4,4	114	4,0
	6	130	3,0	65	1,7
	9	130	3,0	65	1,8
	12	36	2,2	17	1,4
11	3	240	2,1	170	1,6
	6	180	1,8	145	1,4
	9	180	1,9	135	1,6
	12	70	2,2	43	1,6

#### Kosten der Ozonbehandlung

Am Beispiel einer 10<sup>-3</sup> m PTS-Lösung sollen die Kosten einer Ozonbehandlung diskutiert werden. Dabei werden für das Ozon 2,5 DM/kg angesetzt<sup>+)</sup> und für eine biologische Behandlung DM 1,5 je kg CSB<sup>++)</sup> (36). Die CSB-Werte in diesem Fall liegen in der Größenordnung wie sie bei häuslichen Abwässern vorkommen. Es wurde vorausgesetzt, daß die PTS biologisch nicht abgebaut wird. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden CSB und DOC für 80, 90 und 100 % PTS-Abbau aufgeführt.

<sup>+)</sup>  Dieser Preis ist aus der Betriebserfahrung einer neuen großtechnischen Anlage zur Aufbereitung von Flußwasser mit Ozon abgeleitet. Es umfaßt alle Kosten die mit der Erzeugung und Eintragung des Ozons in das zu behandelnde Wasser zusammenhängen einschließlich des Kapitaldienstes. Quelle: priv. Mitteilung

<sup>++)</sup>  Aus Angaben für eine kommunale Kläranlage: DM 0,48/m<sup>3</sup>; 400 mg CSB/m<sup>3</sup>; 80 % CSB-Elimination

Tabelle 17

Ausgangs-pH		PTS-Abbau		
		6-9	80 %	90 %
PTS eingesetzt (g/m <sup>3</sup> )	:	172	172	172
Ausgangs CSB (g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	:	250	250	250
Ausgangs DOC (g C/m <sup>3</sup> )	:	84	84	84
Ozonverbrauch (g/m <sup>3</sup> ) (A)	:	210	288	524
CSB eliminiert durch (B)				
Ozon (g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	:	110	150	180
DOC abgenommen durch				
Ozon (g C/m <sup>3</sup> ) (C)	:	13	19	27
Rest CSB gesamt				
(g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	:	140	100	70
Rest DOC gesamt (g C/m <sup>3</sup> )	:	71	65	57
Rest CSB biologisch				
abbaubar (g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	:	90	75	70
Rest DOC biologisch				
abbaubar (g C/m <sup>3</sup> )	:	54,2	56,6	57
Elimination bei				
90 % Wirkungsgrad CSB (D) <sup>+</sup>	:	81	67,5	63
der biologischen DOC (E)	:	48,8	52,9	51,3
Stufe				
Verbleibende CSB	:	59	32,5	7
Belastung DOC	:	22,2	12,1	5,7
Insgesamt <u>CSB</u> (F)	:	191	217,5	243
eliminiert <u>DOC</u> (G)	:	61,8	71,9	78,3

Daraus lassen sich die Kosten für eine Ozonbehandlung und anschließender Biologie, wie folgt, berechnen.

<sup>+</sup>) Es wird davon ausgegangen, daß von dem gesamten biologisch abbaubaren Material 90 % abgebaut werden

PTS-Abbau %	80 %	90 %	100 %
Spez. Kosten für Ozonung allein (DM/kg CSB) $\frac{Ax2,5}{B}$	4,8	4,8	7,3
Kosten für Ozonung + Biologie (DM/kg CSB) $\frac{(Ax2,5)+(Dx1,5)}{F}$	3,4	3,8	5,8
CSB-Elimination durch Ozonung + Biologie	76 %	87 %	97 %

Mit steigendem PTS-Abbau nehmen in dieser Betrachtung die Kosten progressiv zu. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung spricht dafür, sich mit etwa 90 % PTS-Abbau zu begnügen. Die CSB-Elimination ist dann mit 87 % nicht wesentlich schlechter.

Die Zahlen zeigen, daß die Kombination Ozonung und Biologie die spezifischen Kosten für die CSB-Elimination um etwa 30 % vermindert. Mit etwa 4 DM/kg CSB ist aber die Ozonbehandlung noch wesentlich teurer als die Elimination biologisch abbaubarer Stoffe in konventionellen Kläranlagen - die man mit etwa 1,5 DM/kg CSB ansetzen kann. Das rührt überwiegend vom Preis des Ozons her. Wenn sich jedoch dieser auf die Hälfte verminderte, läge man bei nur 2 DM/kg CSB, einer akzeptablen Belastung. Eine derartige Verminderung des Ozonpreises scheint durchaus möglich, da nach neueren Informationen der Energieverbrauch für die Ozonerzeugung unter 8 kWh je kg O<sub>3</sub> gesenkt werden kann.

Bei PTS ist der spezifische Ozonverbrauch mit 6 Mol O<sub>3</sub>/Mol höher als vermutlich bei vielen anderen Aromaten. Deshalb kann man aber nicht hoffen, daß im allgemeinen der Ozonverbrauch und damit die Behandlungskosten viel niedriger sein werden. Die Ergebnisse aller Studien zur Ozonung in Wasser führen ja zu der Schlußfolgerung, daß wenn ein aromatisches Molekül gespalten wird, alle vorhandenen Doppelbindungen schnell abreagieren und man mit einem Verbrauch von mindestens 3 Mol Ozon je gespaltenem Benzolkern rechnen muß. Mehr als der Faktor 2 ist nicht zu erwarten.

Nach dem Abwasserabgabengesetz bei einer Gebühr von DM 25/a für den Einwohnergleichwert 80 g CSB entstünden für die Abführung des ungeklärten Abwassers pro kg gelöstem CSB Kosten in Höhe von DM 0,47 (37).

Diese Abgabe steht in keinem Verhältnis zu den Kosten, die durch Ozonbehandlung entstehen und gibt in diesem Fall keinen Anreiz für die weitergehende Reinigung.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Einwirkung von Ozon auf p-Toluolsulfonsäure (PTS) bei Ausgangs-pH 3, 6, 9 und 12 sowie auf Nonylbenzolsulfonsäure (NBS) bei pH 6 und 12 in wäßriger Lösung bei 20° untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, daß durch Ozonangriff der aromatische Ring aufgespalten wird unter Bildung von Carbonsäure, Ketocarbonsäuren, Carbonylverbindungen und daß die Heterogruppe in ihrer mineralisierten Form erscheint.

Für den PTS-Abbau bis 90 % Umsatz wurde bei einer Ausgangskonzentration von  $10^{-3}$  Mol/l bei allen pH-Werten und einer Ozoneintragsgeschwindigkeit von 24 mg/min ein Zeitgesetz nullter Ordnung gefunden. Die Abbaurate steigt mit dem pH von  $0,0079 \text{ m Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  bei Ausgangs-pH 3 auf  $0,055 \text{ m Mol l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  bei pH 12. Durch Verminderung der Ozondosis auf 11 mg  $\text{O}_3/\text{min}$  verringert sich die Abbaurate bei pH 3 um 33 % und bei pH 12 um 60 %. Bis 90 % PTS-Elimination nimmt der TOC der Lösung im Mittel um 20 % ab, während die CSB-Abnahme 60 % des Ausgangswertes ausmacht. Hierfür beträgt der spezifische Ozonverbrauch  $6,0 \text{ m Mol O}_3/\text{m Mol PTS}$ . Um die restlichen 10 % zu entfernen steigt allerdings der Ozonverbrauch auf  $11 \text{ m Mol O}_3/\text{m Mol PTS}$  an.

Als Oxidationsprodukte wurden folgende Verbindungen identifiziert und ihre Bildung quantitativ verfolgt: Methylglyoxal, Brenztraubensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Als Nebenprodukt wurde dünn-schichtchromatographisch Mesoxalsäuresemialdehyd in Form des Dinitrophenylhydrazons nachgewiesen.

Die Ozonung bei pH 12 liefert zusätzlich Milchsäure. Die Konzentrationssumme aller  $\text{CH}_3$ -haltigen Spezies (m Mol/l) ist bis zu 97 % PTS-Abbau, nicht signifikant kleiner als die Anfangskonzentration der PTS (Fehlbetrag <10 %). Somit ist in der Anfangsphase der primäre Ozonangriff an die Methylgruppe vernachlässigbar klein.

Verschiedene chemische Befunde beweisen die Bildung von mindestens einer weiteren Verbindung, deren Identität nicht festgestellt werden konnte. Sie besitzt Säure- und Carbonylfunktion, liegt nur in geringer Konzentration unter  $0,1 \text{ m Mol/l}$  vor und ist nach 100 %igem PTS-Abbau nicht mehr nachweisbar. Die Summe aller quantitativ bestimmten Abbauprodukte entspricht dann 85% des Kohlenstoffs und 100% des Schwefels, bezogen auf die eingesetzte PTS. Ein Teil der Differenz des Kohlenstoffs zu 100% ist den Ungenauigkeiten der aus 6 Analysenwerten gerechneten C-Bilanz und ein weiterer Teil dem nicht quantitativ gemessenen Mesoxalsäuresemialdehyd zuzuschreiben.

Diese Befunde lassen die Diskussion eines Reaktionsschemas zu, das die Bildung aller Produkte erklärt.

Da Methylglyoxal als eines der Hauptprodukte des Ozonangriffs auf PTS auftritt, wurde die Ozonung einer reinen, wäßrigen Methylglyoxallösung untersucht. Neben Essigsäure und Ameisensäure wurde Brenztraubensäure als Hauptprodukt gebildet. Der Abbau folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung mit  $k_1 = 0,011 \text{ min}^{-1}$ . Um den Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf die Oxidationsprozesse aufzuzeigen, wurde Methylglyoxal in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  der Ozonung unterworfen. Hier beträgt die Reaktionskonstante  $k_1 = 0,015 \text{ min}^{-1}$ , und es erschien Essigsäure als Hauptprodukt neben Brenztraubensäure und Ameisensäure.

Die Reaktion der NBS mit Ozon verläuft analog der PTS-Ozonung. Die Abbaurate im basischen Medium (Ausgangs-pH 12) liegt 4 mal höher als bei pH 6. Zur NBS-Elimination wurden 34 m Mol  $\text{O}_3$ /m Mol NBS bei pH 6 und 12 m Mol  $\text{O}_3$ /m Mol NBS bei pH 12 gebraucht. Folgende Produkte wurden bei pH 6 quantitativ erfaßt: Ameisensäure, Oxalsäure,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Qualitativ wurde entsprechend dem Methylglyoxal bei der PTS-Ozonung eine  $\alpha$ -Dicarbonylverbindung in Form des Dinitrophenylhydrazons isoliert und charakterisiert.

Am Beispiel der PTS-Lösung wurden die Kosten zur Ozonbehandlung mit anschließender Biologie berechnet. Bei 90 %iger PTS-Elimination werden 217,5 g CSB/m<sup>3</sup> eliminiert. Die dafür entstehenden Kosten betragen DM 3,8/kg CSB.

## 6. EXPERIMENTELLER TEIL

### 6.1. Bestimmung von PTS und NBS

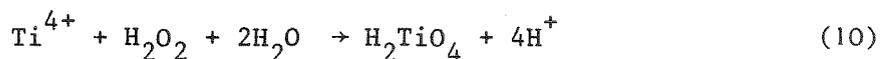
p-Toluolsulfonsäure und Nonylbenzolsulfonsäure wurden spektralphotometrisch bestimmt. Sie haben zwei Absorptionsmaxima bei 261 nm (molarer Extinktionsmodul  $E_{\text{PTS}} 390$ ;  $E_{\text{NBS}} 390$ ) und bei 222 nm ( $E_{\text{PTS}} 12000$ ;  $E_{\text{NBS}} 13000$ ). Die ozonte Lösung mit einer Ausgangskonzentration von  $10^{-3}$  Mol/l wurde mit doppelt destilliertem Wasser auf das 10-fache verdünnt und das UV-Spektrum in einer 1 cm Küvette gegen Wasser als Vergleich aufgenommen. Von der Extinktion bei 222 nm wurde die Konzentration der Sulfonsäuren mit Hilfe der Eichkurven bestimmt.

### 6.2. pH-Messung

Die pH-Werte der Lösungen wurden mit einer Glaselektrode und einem pH-Meter der Fa. Knick gemessen.

### 6.3. $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bestimmung

Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bestimmung wurde colorimetrisch nach Eisenberg (38) durchgeführt. Sie beruht auf der Reaktion des  $\text{Ti}^{4+}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur gelben Pertitansäure (Gl. 10).



3 ml der Probelösung werden mit 0,3 ml Titan(4)sulfatlösung versetzt und die Extinktion bei 410 nm gemessen. Der molare Extinktionsmodul beträgt 720.

### 6.4. TOC-Messung

Zur Messung wurde ein TOC-Gerät der Fa. Beckmann benutzt. Das durch Verbrennen der organischen Substanz entstandene  $\text{CO}_2$  wird mit Hilfe eines IR-Detektors bestimmt. Das Gerät wird mit Lösungen einer organischen Ver-

bindung (Oxalsäure) bekannter Konzentration geeicht. 15 µl der Probe wurden direkt in das bei 900° gehaltene Verbrennungsrohr eingespritzt.

#### 6.5. CSB-Bestimmung

Der CSB-Wert stellt den chemischen Sauerstoffbedarf dar, der zur Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe benötigt wird. Oxidiert wird mit Chromschwefelsäure. Man arbeitet in stark schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  als Katalysator und von Quecksilberoxid (gelb) zur Maskierung von Chlorid. Nach beendeter Oxidation wird der Dichromatüberschuß mit Ammoniumeisen(2)sulfatlösung unter Verwendung von Ferroin als Indikator zurücktitriert. Parallel zu jeder Untersuchungsserie wurden Blindproben mit bidestilliertem Wasser durchgeführt. Es wurde die Vorschrift nach Wagner (31) benutzt.

#### 6.6. BSB<sub>5</sub>-Bestimmung

Unter dem biochemischen Sauerstoffbedarf versteht man die Menge an Sauerstoff, die von Mikroorganismen verbraucht wird, um im Wasser enthaltene organische Stoffe bei 20° oxidativ abzubauen. Als Zehrdauer werden allgemein 5 Tage gewählt. Die BSB<sub>5</sub>-Bestimmung wurde nach dem Warburg-Verfahren durchgeführt. Die Probelösung wird mit verkeimtem Wasser angeimpft und im Kontakt mit einem abgeschlossenen Luftvolumen bei 20° zur Zehrung stehengelassen. Das entstehende  $\text{CO}_2$  wird aus der Gasphase mit festem KOH absorbiert. Aus dem Druckabfall wird der Sauerstoffverbrauch berechnet.

#### 6.7. Sulfatbestimmung

Die Sulfatbestimmung wurde titrimetrisch nach Wagner (39) und parallel in einigen Kontrollbestimmungen nephelometrisch (40) durchgeführt. Die Vorlage bei der titrimetrischen Bestimmung bestand zu 80 % aus i-Propanol und zu 20 % aus sulfathaltiger wäßriger Lösung. In diesen Fällen wurden 10 ml der ozonten Lösung abpipettiert und mit 40 ml i-Propanol verdünnt. Die alkalischen Lösungen wurden vor der Titration mit konzentrierter Perchlorsäure angesäuert. Es wurde mit einer 0,01 n

80 %igen i-propanolischen Bariumperchloratlösung, die mit Perchlorsäure auf einen pH zwischen 2,5 und 4 eingestellt ist, titriert. Ein Tropfen einer 0,2 %igen wäßrigen Thorinlösung wurde als Indikator zugesetzt. Durch Zufügen eines Tropfens wäßriger Methylenblaulösung (0,0125 %) war eine Verbesserung des Farbumschlages beim Endpunkt von grün nach rosa erreichbar.

Die nephelometrische Bestimmung beruht auf der Herstellung einer stabilen Suspension von  $\text{BaSO}_4$  in Wasser und der spektralphotometrischen Trübungsmessung bei 480 nm. Zur Eichung wurde eine Meßreihe mit Lösungen zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l und  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hergestellt.

#### 6.8. Methylglyoxalbestimmung

Die quantitative Erfassung des Methylglyoxals erfolgte colorimetrisch nach Johnson, Critchfield und Ruch (32). Für die Eichung diente eine Methylglyoxallösung (40-45 %) der Fa. Fluka. Der  $\text{CH}_3\text{COCHO}$ -Gehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde diese Lösung auf das 100-fache verdünnt. 25 ml der verdünnten Lösung versetzte man mit 175 ml einer 0,4 %igen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2 n HCl und hielt die Mischung eine halbe Stunde bei  $90^\circ$ . Nach Abkühlen wurde das Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon durch eine Glasfritte abfiltriert, mehrmals mit Wasser ausgewaschen, eine Stunde bei  $110^\circ$  getrocknet und dann ausgewogen. Die Reinheit des Hydrazons wurde dünnschichtchromatographisch geprüft.

Die spektralphotometrische Bestimmung der  $\alpha$ -Dicarbonylverbindung beruht auf der charakteristischen Färbung des Bis-dinitrophenylhydrazons im basischen Medium.

1 ml der Probelösung in einem 20 ml Reagenzglas wurde mit 1 ml 10 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 ml 2,4 DNPH-Reagenz (0,1 g 2,4-DNPH in 50 ml Methanol und 4 ml konz. HCl aufgelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Wasserbad 15 Minuten lang bei  $90^\circ$  gehalten, 3 Tropfen 2,4 Pentandion zugegeben, um überschüssiges DNPH in farblores Pyrazol umzuwandeln. Schließlich wurde mit Wasser auf 15 ml verdünnt und mit 5 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und davon 3 ml in einen Rundkolben einpipettiert und am Rotationsverdampfer bei Zimmertemperatur zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löste man in 10 ml einer 2 %igen Lösung von Diäthanolamin in

Pyridin auf. Die Extinktion bei 580 nm wurde in einer 1 cm Küvette gegen ein gleichbehandeltes 2,4-DNPH-Reagenz gemessen. Zur Eichung wurde eine Meßreihe mit Lösungen zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l und  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l Methylglyoxal hergestellt. Die Eichkurve verläuft in diesem Bereich linear.

#### 6.9. Oxalsäurebestimmung

Eine der konventionellen Methoden zur Bestimmung von Oxalsäure ist das Ausfällen von Calciumoxalat in ammoniakalischer Lösung, Auflösung des Niederschlages in verdünnter  $H_2SO_4$  und Titrieren mit  $KMnO_4$ -Lösung (40). 300 ml der ozonten Lösung wurden am Rotationsverdampfer auf 50 ml eingengt, 1 ml einer 5 %igen Ammoniumchloridlösung zugegeben und die Mischung erhitzt. Dann wurden 2 ml einer 5 %igen Calciumchloridlösung unter Rühren zugetropft. Mit Ammoniak wurde die Lösung auf pH 8 gebracht und 2 Minuten lang gekocht. Nach 2 Stunden wurde abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und der Niederschlag in 20 ml 1 n  $H_2SO_4$  aufgelöst. Die Lösung wurde erwärmt und mit 0,05 n  $KMnO_4$  titriert.

#### 6.10. Bestimmung der Säureäquivalente

Die Bestimmung der gesamten Säureäquivalente in der ozonten Lösung erfolgte durch Titration mit 0,1 n Natronlauge. Dazu diente ein potentiographisches Titriergerät der Fa. Metrohm.

#### 6.11. Fällung der Phenylhydrazone und ihre dünnschichtchromatographische Auftrennung

Zu einem Liter der ozonten Lösung wurden 100 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazin (0,4 % in 2 n HCl) gegeben und am Rotationsverdampfer auf 50 ml eingengt. Das beim Stehen über Nacht ausgefallene Hydrazongemisch wurde abfiltriert und ein Teil in Dioxan/Pyridin (3:1 V/V) aufgelöst. Es konnte auf Kieselgeldünnschicht aufgetrennt werden. Zur Anwendung kamen folgende Laufmittel:

- I. Dioxan/Äthanol/Eisessig (75:12,5:12,5 V/V %)
- II. Toluol/Methanol/Chloroform (50:35:15 V/V %)
- III. Chloroform/Methanol (99,5:0,5 V/V %).

#### 6.12. Gaschromatographie mit schwefelspezifischem Detektor

5 Liter einer 100 Minuten ozonten PTS-Lösung (pH 3) wurden am Rotationsverdampfer bei 30° auf 250 ml eingeeengt und mit Bariumhydroxid neutralisiert. Das ausgefallene Bariumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat über einen Kationenaustauscher gegeben und anschließend gefriergetrocknet. Der Rückstand wurde mit Diazomethan in Äther methyliert. Die ätherische Methylesterlösung wurde gaschromatographisch analysiert (Säule: 10 % Diäthylenglykolsuccinat auf Chromosorb WHP 80/100. Detektor: Schwefelspezifische Detektor der Fa. Hewlett und Packard). Die Säule wurde 8 Minuten lang bei 80° gehalten und dann bei einer Programmrate von 2° pro Minute bis auf 200° erhitzt.

#### 6.13. Isolierung der Alkyl- $\alpha$ -dicarbonylverbindung aus ozonter NBS-Lösung

500 ml einer 150 Minuten ozonten NBS-Lösung wurden mit 50 ml einer 0,4 %igen 2,4-DNPH-Lösung in 2 n HCl versetzt und gekocht. Der rote Niederschlag wurde warm abfiltriert und mit warmen Wasser gewaschen. Das so isolierte Hydrazone ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zur Reinigung wurde es noch mit Chloroform gewaschen.

#### 6.14. Chemikalien

p-Toluolsulfonsäure lieferte die Fa. Fluka. Die Nonylbenzolsulfonsäure wurde uns freundlicherweise von der Fa. Henkel zur Verfügung gestellt. Die übrigen benutzten Chemikalien bezogen wir von der Fa. Merck.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Buffle, J.P.  
Comparison of Bactiricidal Action of Chlorine and Ozone and their  
Uses for Disinfection of Water  
Wat. Poll. Abs. 24, 52 (1951)
- 2) Gledhill, W.E.  
Linear Alkylbenzene Sulfonate: Biodegradation and Aquatic Interactions  
Advances in Appl. Microbiology 17, 265-293 (1974)
- 3) Kinman, R.N.  
Ozone in Water Disinfection  
Ozone in Water and Wastewater Treatment, Ann Arbor Science Pub.,  
Michigan (1972)
- 4) Hopf, W.  
Zur Wasseraufbereitung mit Ozon und Aktivkohle  
gwf (Wasser-Abwasser) 111, 84-92 (1970)
- 5) Criegee, R.  
Ozon. Chemiker-Zeitung, 99, 138-141 (1975)
- 6) McCarthy, J.J., Smith, C.H.  
A Review of Ozone and its Application to Domestic Wastewater Treatment  
Jour. AWWA 718-723 (1974)
- 7) Axt, G.  
Über ein indirektes Verfahren zur Wasserozonisierung und dessen  
apparative und physikalisch-chemische Grundlagen  
Vom Wasser 25 (1958) 93-107
- 8) Stumm, W.  
Der Zerfall von Ozon in wäßriger Lösung  
Helv. Chim. Acta. 37 (1954) 773-778
- 9) Alder, M.G., Hill, G.R.  
The Kinetics and Mechanism of Hydroxide-Ion Catalysed Ozone Decomposition  
in Aqueous Solution  
Jour. of the Amer. Chem. Soc. 72, 1884-1886 (1950)

- 10) Hewes, C.G., Davison, R.R.  
Kinetics of Ozone Decomposition and Reaction with Organics in Water  
AIChE Jour. 17, 1 141-147 (1971)
- 11) Hoigne, J., Bader, H.  
Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidising Intermediates  
Science 190, 782-784 (1975)
- 12) Krasnov, B.P., Pakul, D.L., Kirillova, T.V.  
Use of Ozone for the Treatment of Industrial Waste Waters  
International Chem. Eng. 14, 4 747-750 (1974)
- 13) Taube, H., Bray, W.C.  
Chain Reactions in Aqueous Solutions Containing Ozone, Hydrogenperoxide  
and an Acid  
Jour. of the Amer. Chem. Soc. 62, 3357-3361 (1940)
- 14) Thirumurthi, D.  
Ozone in Water Treatment and Waste Water Renovation  
Water and Sewage Works 115 (1968) R-106-114
- 15) Kwie, W.W.  
Ozone Treats Waste Streams from Polymer Plant  
Water and Sewage Works 116 (1969) 74-78
- 16) Halfon, A., Huibers, D.Th.A., McNabney, R.  
Organic Residue Removal from Waste Waters by Oxidation with Ozone  
Presented before the Division of Water, Air and Waste  
Chemistry, Amer. Chem. Soc. (1968)
- 17) Eisenhauer, H.R.  
The Ozonation of Phenolic Wastes  
Jour. Wat. Poll. Cont. Fed. 40, 1887-1899 (1968)
- 18) Bauch, H., Burchard, H., Arsovic, H.M.  
Ozon als oxidatives Abbaumittel für Phenole in wäßrigen Lösungen  
Gesundheits-Ingenieur 9, 91 258-261 (1970)

- 19) Bischoff, Ch.  
Versuche zur Feinreinigung von schwachbelasteten Abwässern durch Ozon  
Fortschr. der Wasserchemie 9, 121-130 (1968)
- 20) Niegowski, S.J.  
Destruction of Phenols by Oxidation with Ozone  
Industrial and Engineering Chem. 45, 3 632-634 (1953)
- 21) Naimie, M.H., Axt, G., Sontheimer, H.  
Zur katalytischen Beeinflussung der Oxidation von organischen Wasser-  
inhaltsstoffen  
Vom Wasser 37 (1970) 98-105
- 22) Reicherter, U.F.  
Untersuchungen über die Anwendung von Ozon bei der Wasser- und Abwasser-  
Reinigung  
Dissertation Univ. Karlsruhe (1973)
- 23) Gilbert, E.  
Ozonolysis of Chlorophenols and Maleic Acid in Aqueous Solution  
Proceedings of the Second International Ozone Symposium, Montreal (1975)
- 24) Evans, F.L., Ryckman, D.W.  
Ozonated Treatment of Wastes Containing ABS  
Proceedings of the 18th Industrial Waste Conference  
Prude University (1963)
- 25) Kandzas, P.F., Mokina, A.A.  
Verwendung von Ozon zur Reinigung von Abwässern von synthetischen, ober-  
flächenaktiven Anionen-Substanzen  
Ochistka proizvodstvennykh stochnykh vod 4, 76-86 (1969)
- 26) Shechter, H.  
Spectrophotometric Method for the Determination of Ozone in Aqueous  
Solution  
Wat. Res. Jour, 7, 729 (1973)
- 27) Schmitz, L.R.  
Stoichiometry of Ozone-Iodide Reaction: Significance of Iodate Formation  
Environmental Science and Technology 7, 7 647 (1973)

- 28) Fenton, H.E.H., Ryffel, I.H.  
Jour. Chem. Soc. Trans. 87, 804 (1905)
- 29) Stahl, E.  
Dünnschichtchromatographie, 2. Auflage. Springer-Verlag Berlin (1967)
- 30) Bethge, P.O., Lindström, K.  
Determination of Organic Acids of Low Relative Molecular Mass ( $C_1-C_4$ )  
in Dilute Aqueous Solution  
Analyst. 99, 137-142 (1974)
- 31) Wagner, R.  
Eine Modifikation der Kaliumdichromatmethode zur Bestimmung des totalen  
Sauerstoffbedarfs organischer Stoffe  
Vom Wasser 41 (1973) 1-26
- 32) Johnson, D.P., Critchfield, F.E., Ruch, J.E.  
Spectrophotometric Determination of Trace Quantities of Alpha-  
dicarbonyl- and Quinone-type conjugated Dicarbonyl Compounds  
Anal. Chem. 34, 11 1389-1391 (1962)
- 33) Bailey, P.S.  
The Reactions of Ozone with organic Compounds  
Chemical Reviews 58, 925 (1958)
- 34) Klasinc, L.  
Persönliche Mitteilung, Institut R. Boskovic Zagreb (1975)
- 35) Friedemann, T.E.  
The Action of Alkali and Hydrogenperoxide on Glyoxals  
Jour. of Biochem. 331-334 (1927)
- 36) Bischofsberger, W.  
Leistung und Kosten der Abwasserreinigungsverfahren  
Gewässerschutz Wasser Abwasser 19 (1975) 199-230
- 37) Korrespondenz Abwasser 12, 299 (Dec. 1974)
- 38) Eisenberg, G.M.  
Colorimetric Determination of Hydrogenperoxide  
Industrial and Engineering Chem. 15, 5 327-328 (1973)

- 39) Wagner, H.  
Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen  
Mikrochim.Acta. 1 19-23(1957)
- 40) Vogel, A.I.  
A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis  
3<sup>rd</sup> Edn. Longmann London(1961)
- 41) Hoigne, J., Bader, H.  
The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in  
aqueous solutions  
Water Research, 10, 5 377-386 (1976)