Photomineralisierung chlorierter Alkane, Alkene und Aromaten an Kieselgel

Photomineralization of Chlorinated Alkanes, Alkenes and Aromatics on Silica Gel

J. Schmitzer*, S. Gäb, M. Bahadir und F. Korte

Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München,
Schulstraße 10, D-8050 Freising-Attaching

und
Institut für Chemie der Technischen Universität München, D-8050 Freising-Weihenstephan

Z. Naturforsch. **35b**, 182–186 (1980); eingegangen am 6. September 1979

Photomineralization, Degradation on Silica Gel, Chlorinated Alkanes, Alkenes, Aromatics

The photodegradation to CO₂ (photomineralization) of chlorinated alkanes, alkenes and aromatics adsorbed on silica gel was examined. In addition to CO₂, Cl⁻ and Cl₂ were determined. The degradation depends considerably on the activity of the surface and decreases in the order alkenes > alkanes > aromatics.

Die Gesamtproduktion organischer Chemikalien beträgt etwa 120 Mill. Jahrestonnen. Ein großer Teil gelangt in die Umwelt und findet sich nach Verlassen des Produktionsbereiches in Luft, im Wasser und in Lebewesen wieder [1]. Die Abschätzung des Verhaltens dieser Stoffe in der Umwelt setzt Kenntnisse über eine Reihe von Parametern voraus, beispielsweise der Umwandlung unter biotischen und abiotischen Bedingungen [2, 3]. Im Rahmen der Untersuchungen über das abiotische Verhalten wird ein Testverfahren [4] angewendet, das den photochemischen Abbau organischer Verbindungen zu CO₂ simuliert (Photomineralisierung), wie er unter atmosphärischen Bedingungen an Aerosoloberflächen, Stäuben, Sanden usw. stattfinden kann. Die Bestimmung der Photomineralisierungsrate erfolgt dabei über die gebildete CO₂-Menge, die auch aus einem teilweisen Abbau der eingesetzten Verbindungen resultiert.

In einer Kurzmitteilung berichteten wir über die Photomineralisierung einiger chlorierter Alkane, Alkene und Aromaten [5]. Die vorliegende Arbeit umfaßt nun die ausführliche Darstellung der experimentellen Daten sowie eine Diskussion der Ergebnisse.

Testparameter

Der photochemische Abbau von organischen Substanzen an festen Oberflächen in der Atmosphäre ist offensichtlich von verschiedenen Parametern ab-

hängig. In einem einfachen Testverfahren können diese allerdings nicht vollständig berücksichtigt werden. Will man in einem vergleichenden Test den Verhältnissen in der Atmosphäre nahekommen, so müssen wesentliche Einflußfaktoren standardisiert werden.

Bei den von uns durchgeführten Untersuchungen wurde als Adsorbens Kieselgel 60 (E. Merck, Darmstadt) verwendet, da die Silicatoberfläche als repräsentativ für viele natürliche Aerosole, Stäube und Sande angesehen werden kann [6]. Der Einfluß der Feuchtigkeit auf die Mineralisierungsrate wurde durch unterschiedliche Trocknungsgrade ermittelt. Der UV-Anteil des Sonnenlichts in der Troposphäre (Stratosphäre) wurde durch Verwendung von pyrexgefiltertem (quarzgefiltertem) UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe (HPK 125 W, Philips) simuliert. Die eingesetzten Stoffmengen (8 mmol) wurden so gewählt, daß die naßchemische Analytik der Mineralisierungsprodukte (CO₂, HCl, Cl₂) mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden konnte. Bei Verwendung von ¹⁴C-markierten Verbindungen kann die Nachweisgrenze so weit erniedrigt werden, daß Untersuchungen mit umweltrelevanten Konzentrationen möglich sind [7].

Einfluß der Aktivität der Oberfläche auf die Photomineralisierung ($\lambda > 290$ nm)

Aus Tab. I ist zu entnehmen, daß die CO₂- und Cl⁻-Bildung beim oxidativen Abbau der an Kieselgel adsorbierten chlorierten Alkane und Alkene sehr stark vom Aktivierungszustand der Oberfläche des verwendeten Kieselgels abhängt (oberflächenkata-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Schmitzer.
0340-5087/80/0200-0182/\$ 01.00/0

Tab. I. Mineralisierungsraten. 96 h Bestrahlung auf aktiviertem (a) bzw. nichtaktiviertem (na) Kieselgel 60 mit einer Hg-Hochdrucklampe (HPK 125 W, Philips) durch Pyrexglas. Die Prozentangaben (Mittelwerte aus vier Einzelwerten) resultieren aus dem Verhältnis der gebildeten zur theoretisch möglichen CO₂-, Cl⁻-, Cl₂- bzw. Gesamtchlormenge.

	CO ₂ [%]		Cl ⁻ [%]		Cl ₂ [%]		(Cl ⁻ +Cl ₂) [%]
	a	na	a	na	a	na	
Tetrachlorethylen	65,6	2,1	33,6	4,2	14,1	—	47,7
1,1-Dichlorpropen-1	91,5	37,0	67,7	73,4	12,1	—	79,8
Hexachlorbutadien	61,2	7,2	38,9	14,1	9,4	—	48,3
1,2-Dichlorpropan	45,9	1,8	60,7	3,0	—	—	—

lysierte Photolyse). Bei einem Wassergehalt von 3,8% fanden wir bei den hier untersuchten Verbindungen nur eine 2–7-proz. CO₂- und 3–14-proz. Cl⁻-Bildung. Wurde 24 h bei 150 °C getrocknetes (aktiviertes) Kieselgel mit einem Wassergehalt von nur 0,3% verwendet, so erhöhten sich die CO₂- und Cl⁻-Mengen beträchtlich und lagen zwischen 50 und 100% CO₂, bzw. zwischen 30 und 70% Cl⁻. Eine Ausnahme bildete 1,1-Dichlorpropen-1, das im pyrexgefilterten UV-Licht bereits bei Verwendung von nichtaktiviertem Kieselgel eine hohe CO₂- (37,0%) bzw. Cl⁻-Bildung (73,4%) aufwies. Auffällig war, daß aus den chlorierten Alkenen an der aktivierten Oberfläche neben Chlorid auch bis zu 15% Chlor gebildet wurde.

Der starke Einfluß der Aktivitätsstufe auf die Mineralisierung deutet darauf hin, daß der photo-oxidative Abbau zu CO₂ an der Oberfläche stattfindet und in der Gasphase von untergeordneter Bedeutung ist.

Untersuchungen von Roth zeigen, daß die Adsorption von Fluorchlorkohlenwasserstoffen an Kieselgel, Aerosil sowie einigen natürlichen Sanden (Mekka, Sahara) durch Freundlich-Isothermen beschrieben werden kann. Wegen des hohen Dampfdruckes sollte dieses Verhalten auch auf die hier untersuchten Verbindungen zutreffen [8]. Das Auftreten von Freundlich-Isothermen wird auf die energetische Heterogenität der Oberfläche zurückgeführt, die sich durch eine Verteilungsfunktion der Adsorptionsenergien charakterisieren läßt. Dabei fällt die Häufigkeit der Adsorptionsplätze mit wachsender Adsorptionsenergie exponentiell ab.

Geht man davon aus, daß unter den gewählten experimentellen Bedingungen (Aktivitätsstufe des Kieselgels, Wellenlängenbereich des eingestrahnten UV-Lichts usw.) der photochemische Primärschritt

erst ab einer bestimmten Adsorptionsenergie möglich ist, so wird durch Trocknung des Kieselgels die Zahl der aktiven Oberflächenplätze und damit auch die Zahl der reaktionsfähigen Moleküle erhöht.

Vergleich der Mineralisierungsraten bei Bestrahlung durch Pyrex- bzw. Quarzglas

Bei der Bestrahlung von Benzol und chlorierten Aromaten besitzt der Wellenbereich des eingestrahnten UV-Lichts (Verwendung von Pyrex- und Quarzfiltern) einen deutlichen Einfluß auf den oxidativen Abbau. Während pyrexgefiltertes UV-Licht die an nichtaktiviertes Kieselgel adsorbierten Verbindungen Benzol, Chlorbenzol, 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, Hexachlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol

Abb. 1. Abbauraten von Benzol und chlorierten Aromaten. Bestrahlung auf nicht aktiviertem Kieselgel 60 mit einer Hg-Hochdrucklampe (HPK 125 W, Philips).

■ 96 h durch Pyrexglas ($\lambda > 290$ nm);

□ 48 h durch Quarzglas ($\lambda > 230$ nm).

Die Prozentangaben resultieren aus dem Verhältnis der gebildeten zur theoretisch möglichen CO₂-Menge.

Abb. 2. Abbauraten von Benzol und chlorierten Aromaten. Bestrahlung auf nichtaktiviertem Kieselgel 60 mit einer Hg-Hochdrucklampe (HPK 125 W, Philips).

▨ 96 h durch Pyrexglas ($\lambda > 290$ nm);

■ 48 h durch Quarzglas ($\lambda > 230$ nm).

Die Prozentangaben resultieren aus dem Verhältnis der gebildeten zur theoretisch möglichen Cl-Menge.

(Abb. 1 und 2), nur wenig zu CO_2 (0,2–0,7%) und Cl^- (1,3–4,4%) abbaut, führte quarzgefiltertes UV-Licht zu erheblich höheren Umsätzen an CO_2 (5,1–13,4%) und Cl^- (22,7–71,9%).

Es ist anzunehmen, daß durch die Heterogenität der Oberfläche bei der Bestrahlung durch Pyrexglas nur für eine sehr kleine Anzahl von Molekülen die notwendige Anregungsenergie geliefert wird. Mit quarzgefiltertem UV-Licht dagegen steht eine höhere Energie zur Verfügung, durch die eine grö-

ßere Anzahl von Molekülen zur Reaktion gebracht werden kann.

Ähnliche Verhältnisse beobachteten wir bei der Bestrahlung von 1,3-Dichlorpropan und Hexachlorcyclopentadien adsorbiert an aktiviertem Kieselgel. Im Falle des 1,1-Dichlorpropan-1 erfolgte bei vier-tägiger Bestrahlung mit Wellenlängen oberhalb 290 nm ein fast quantitativer Abbau zu CO_2 . Die zusätzliche Einstrahlung von kurzwelligem UV-Licht (Verwendung eines Quarzfilters) führte zu keiner Erhöhung der Mineralisierungsrate. Dagegen wurden Tetrachlorethylen, Trichlorethylen, 1,1-Dichlorethylen, 2,3-Dichlorpropan-1, Hexachlorbutadien und 1,2-Dichlorpropan im quarzgefilterten gegenüber pyrexgefilterten UV-Licht etwas stärker mineralisiert (Abb. 3).

Zwischenprodukte

Durch Kurzzeitbestrahlungen (30 h, $\lambda > 290$ nm) und Isolierung von stabilen Zwischenprodukten wurde am Beispiel der Verbindungen 2,3-Dichlorpropan-1, 1-Chlor-2-methylpropan-1 und Hexachlorcyclopentadien versucht, detailliertere Kenntnisse über den Ablauf des oxidativen Abbaus zu erhalten. In allen Fällen wurden die Sauerstoffadditionsverbindungen in Form ihrer Ketone nachgewiesen. 2,3-Dichlorpropan-1 lieferte neben dem 1,3-Dichloracetone das C-ärmere Bruchstück Monochloressigsäure. Hexachlorcyclopentadien wurde über eine nicht näher untersuchte Zwischenstufe zu den Isomeren 1,2,3,3,5,5-Hexachlorcyclopenten-(1)-

Abb. 3. Abbauraten chlorierter Alkane und Alkene. Bestrahlung auf aktiviertem Kieselgel 60 mit einer Hg-Hochdrucklampe (HPK 125 W, Philips).

■ 96 h durch Pyrexglas ($\lambda > 290$ nm);

▨ 48 h durch Quarzglas ($\lambda > 230$ nm).

Die Prozentangaben resultieren aus dem Verhältnis der gebildeten zur theoretisch möglichen CO_2 -Menge.

Abb. 4. Abbauraten chlorierter Alkane und Alkene. 96 h Bestrahlung auf aktiviertem Kieselgel 60 mit einer Hg-Hochdrucklampe (HPK 125 W, Philips) durch Pyrexglas.

■ CO₂;
▨ Cl⁻;
□ Gesamtchlor.

Die Prozentangaben resultieren aus dem Verhältnis der gebildeten zur theoretisch möglichen CO₂-, Cl⁻- bzw. Gesamtchlormenge.

on-(4) und 1.2.4.4.5.5-Hexachloreyclopenten-(1)-on-(3) oxidiert.

Vergleichende Bewertung der Ergebnisse

Ganz allgemein zeigen die in Abb. 3 und 4 dargestellten Ergebnisse der Photomineralisierung eine Abnahme des Abbaus der chlorierten Verbindungen zu CO₂ in der Reihenfolge Alkene > Alkane > Aromaten. Die Erhöhung der Mineralisierungsrate bei Bestrahlung mit quarzgefiltertem UV-Licht bzw. durch Verwendung von aktiviertem Kieselgel wurde bereits oben diskutiert. Im Falle der chlorierten aromatischen Verbindungen (Abb. 1 und 2) wurde eine Zunahme der Mineralisierung beobachtet, wenn Substitutionsprodukte eingesetzt wurden, die möglichen Zwischenprodukten entsprachen (Hexachlorbenzol 0,2% CO₂, 1,6% Cl⁻; Pentachlorphenol 5,7% CO₂, 19,7% Cl⁻; 1.2.3.4-Tetrachlorbenzol 0,4% CO₂, 1,3% Cl⁻; 2.4.6-Trichlorphenol 4,0% CO₂, 19,3% Cl⁻). Vergleicht man die gefundenen CO₂- und Chlorwerte einzelner Verbindungen miteinander, so werden selbst innerhalb einer Substanzklasse stark schwankende CO₂-/Chlorverhältnisse deutlich. Als Grund dafür können verschiedene Reaktionsschritte (Dechlorierung, Fragmentierung usw.) verantwortlich gemacht werden. Eine eindeutige Korrelation der Chlor- und CO₂-Werte einer Verbindung scheint nur dann möglich, wenn der vollständige Abbau der adsorbierten Moleküle oder eines Teils davon vorliegt. Am Beispiel der chlorierten Aromaten ist erkennbar, daß bei Verwendung von quarzgefiltertem gegenüber pyrexgefiltertem UV-Licht

nicht nur die Größenordnung des Abbaus gleichmäßig erhöht, sondern auch die Reihenfolge der Mineralisierungsraten innerhalb einer Verbindungsklasse verändert werden kann (Abb. 1 und 2). Für die Untersuchungen zur Bewertung des troposphärischen Abbaus empfiehlt sich daher die Verwendung von pyrexgefiltertem UV-Licht ($\lambda > 290$ nm).

Experimentelles

Kurzzeitbestrahlungen

4 g Substanz wurden auf 200 g Kieselgel 60 (24 h bei 150 °C getrocknet) aufgedampft und in einem geschlossenen, rotierenden Reaktorkolben (4 l) unter ständiger Durchmischung des Adsorbens mit der Gasphase (O₂) 30 h durch Pyrexglas ($\lambda > 290$ nm) bestrahlt (HPK 125 W, Philips). Das Kieselgel wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert. Aus dem erhaltenen Rohprodukt konnten durch Säulenchromatographie einige Reaktionsprodukte abgetrennt werden, deren Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Substanzproben (DC, GC, IR) erfolgte.

Materialien

Für die Untersuchungen wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0,063–0,2 mm, Fa. Merck, Darmstadt) ohne Vorbehandlung (3,8% Wassergehalt nach Karl Fischer) und 24 h bei 150 °C getrocknet (0,3% Wassergehalt nach Karl Fischer) verwendet. Die eingesetzten Chlorkohlenwasserstoffe waren von der Fa. Merck.

Bestrahlungen und Titrationsen

Die UV-Bestrahlungen wurden in einem geschlossenen, rotierenden Reaktorkolben (30 l) unter ständiger Durchmischung des Adsorbens mit der

Gasphase durchgeführt [4]. Die Lichtquelle (Hg-Hochdrucklampe HPK 125 W, Philips) befand sich in einem halbseitig geschlossenen Rohr aus Pyrex- bzw. Quarzglas, das entlang der Drehachse in den Reaktorkolben hineinragte. In einem typischen Bestrahlungsversuch wurden 400 g Adsorbens mit 8 mmol Adsorbendum im sauerstoffbeschiedenen Reaktor vorgelegt und 48 h (Quarzfilter) bzw. 96 h

(Pyrexfilter) bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde der Reaktor 12 h mit O₂ gespült und der Gasstrom zur Absorption von CO₂ und Cl₂ durch 0,1 N NaOH geleitet. HCl wurde durch Rühren von Kieselgel mit wäßriger NaOH erfaßt. Die quantitative Bestimmung der Mineralisierungsprodukte erfolgte durch acidometrische (CO₂), iodometrische (Cl₂) und potentiometrische Titration (HCl).

-
- [1] G. Albracht, U – das technische umweltmagazin 7, Oktober 1978.
 - [2] F. Korte, Chimia, Chemie-Report **30**, 160 (1976).
 - [3] F. Korte, D. Freitag, H. Geyer, A. G. Kraus und E. Lahaniatis, Chemosphere **7**, 79 (1978).
 - [4] S. Gäb, J. Schmitzer, H. W. Thamm, H. Parlar und F. Korte, Nature (London) **270**, 331 (1977).
 - [5] J. Schmitzer, S. Gäb, M. Bahadir und F. Korte, Naturwissenschaften **66**, 362 (1979).
 - [6] A. W. Castleman (Jr.), University of Colorado, Boulder, Col., persönliche Mitteilung.
 - [7] M. Bahadir, S. Gäb, J. Schmitzer und F. Korte, Z. Naturforsch. **34b**, 822 (1979).
 - [8] W. Roth, Hoechst AG, persönliche Mitteilung.