

**Der Abbau chlorierter Olefine und verwandter
Verbindungen mit Ozon, Ozon/UV und
Ozon/Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung**

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum**

**von
Peter Dowideit
aus Mülheim**

Bochum/Mülheim an der Ruhr

1996

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Ziel der vorliegenden Arbeit	2
3 Die Chemie des Ozons	3
3.1 Allgemeine Eigenschaften des Ozons.....	3
3.2 Die Reaktion des Ozons mit olefinischen Systemen	5
3.3 Bisherige Untersuchungen in der Gasphase und Tetrachlorkohlenstoff.....	9
4 Experimentelle Methoden	11
4.1 Verwendete Substanzen	11
4.2 Strahlenquellen und Dosimetrie.....	12
4.2.1 γ -Radiolyse.....	12
4.2.2 UV-Bestrahlungsapparatur	15
4.3 Vorbereitung der Proben.....	15
4.3.1 Ozonolyse-Experimente	15
4.3.2 γ -Radiolyse.....	16
4.3.3 Photolyse.....	17
4.4 Analytische Bestimmungen	17
4.4.1 UV/VIS-Spektroskopie	17
4.4.2 Massenspektroskopie	17
4.4.3 Ionenchromatographie (HPIC).....	17
4.4.4 Auswertung der Chromatogramme.....	18
4.4.5 Bestimmung von Kohlendioxid	18
4.4.6 Bestimmung von Kohlenmonoxid.....	18
4.4.7 Bestimmung von Formaldehyd	20
4.4.8 Bestimmung von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden.....	20
4.4.9 Bestimmung von Acetaldehyd.....	20
4.4.10 Bestimmung von Aceton.....	20
4.4.11 Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit von Perameisensäure.....	21
4.5 Kinetische Auswertung.....	21
5 Die Stopped-Flow Apparatur	23

6 Aufbau einer konduktometrischen Detektion für die Stopped-Flow Technik	28
6.1 Theorie der konduktometrischen Messung	28
6.2 Konstruktion der Zellen	30
6.3 Beschreibung der Meßanordnung	33
6.4 Durchführung der Messung	34
6.5 Test des Systems und Ermittlung der Totzeit	36
7 Kinetische Untersuchungen in wäßriger Lösung	38
8 Die Reaktion von Ozon mit Ethen und seinen Derivaten	43
8.1 Die Reaktion mit Ethen.....	44
8.2 Bestimmung der Hydroperoxide	45
8.3 Die Reaktion mit Propen.....	48
8.4 Die Reaktion mit Tetramethylethen.....	49
8.5 Die Reaktion mit Vinylchlorid.....	50
8.6 Ozonolyse von 1,1- Dichlorethen	53
8.6.1 Anomale Ozonolyseprodukte	55
8.7 Ozonolyse von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Dichlorethen	57
8.7.1 Der Zerfall der Perameisensäure	59
8.8 Ozonolyse von Trichlorethen.....	60
8.8.1 Anomale Ozonolyseprodukte	63
8.9 Die Reaktion mit 1,1-Dichlorpropen	64
8.10 Zusammenfassende Bemerkung.....	66
9 Der Abbau von Tetrachlorethen.....	68
9.1 Der Abbau mit dem System Ozon / UV	68
9.2 Der Abbau mit dem System Ozon / H ₂ O ₂	72
10 Der Zerfall des Formylchlorids in wäßriger Lösung	79
10.1 Stopped-Flow Experimente	80
10.2 Bestimmung der CO-Ausbeute in Abhängigkeit von pH-Wert	80
10.3 Pulsradiolytische Experimente.....	82

10.3.1 Puls-Radiolyse von Chloroform	83
10.3.2 Pulsradiolyse von Dichlormethan	86
11 Die Hydrolyse von Säurechloriden	89
11.1 Die Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeiten	90
11.2 Diskussion der Ergebnisse	94
12 Zusammenfassung.....	98
12.1 Die Leitfähigkeitsdetektion für die Stopped-Flow Apparatur	98
12.2 Die Reaktion von Ozon mit Ethen und seinen Derivaten	98
12.3 Der Zerfall von Formylchlorid in wäßriger Lösung.....	101
12.4 Die Bestimmung der Hydroperoxide	102
12.5 Der Abbau von Tetrachlorethen.....	102
12.6 Die Hydrolyse von Säurechloriden	102
13 Ausblick.....	103
14 Literaturverzeichnis	104