

---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6088

**Oxidativer Abbau aromatischer  
Verbindungen durch Ultraschall  
in wäßriger Lösung am Beispiel  
von Phenol, 3-Nitrophenol,  
1,3-Dinitrobenzol und  
2,4-Dinitrophenol**

**U. Bober**  
Institut für Technische Chemie

**Juni 1998**

---

Handwritten text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is faint and difficult to decipher but appears to contain several lines of a list or notes.

**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 6088**

**Oxidativer Abbau aromatischer Verbindungen durch  
Ultraschall in wäßriger Lösung am Beispiel von  
Phenol, 3-Nitrophenol, 1,3-Dinitrobenzol und  
2,4-Dinitrophenol\***

**Ute Bober**

**Institut für Technische Chemie**

**\*Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1998**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

## Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war das Abbauverhalten organischer Verbindungen im noch wenig untersuchten höherfrequenten Bereich des Ultraschalls. Dazu wurden Experimente in zwei unterschiedlichen Reaktoren durchgeführt. Ein einfacher Satzreaktor (Reaktionsvolumen 0,5 L) diente zur Aufklärung geeigneter Reaktionsbedingungen. Auf der Basis der Ergebnisse dieser Vorversuche wurde ein Kreislaufreaktor mit einem etwas mehr als doppelt so großen Flüssigkeits-Füllvolumen (1,2 L), bei unverändertem Reaktionsvolumen, und einer kontinuierlichen Gasnachführung entwickelt und eingesetzt. Bei einer stufenlos regelbaren Schalleistung von 0 bis 200 W standen vier diskrete Frequenzen im Frequenzbereich zwischen 200 und 1100 kHz zur Verfügung (genau: 210, 350, 620 und 1040 kHz).

Die Versuche im Satzreaktor ergaben für die untersuchten chemischen Reaktionen die größten Umsätze bei 350 kHz. Der Einfluß der Zusammensetzung des gelösten Gases (Argon-Sauerstoffmischungen) wurde anhand zweier Reaktionen untersucht. Bei Luftsättigung ergaben sich verminderte Reaktionsgeschwindigkeiten. Es zeigte sich weiterhin, daß es für eine effektive Anwendung von Ultraschall zum Abbau organischer Schadstoffe unerlässlich ist, dem ultraschallinduzierten Ausgasen entgegenzuwirken, indem die gelösten Gase nachgeführt werden. Dies wurde mit dem Kreislaufreaktor erreicht.

Die Untersuchungen zur Elimination ausgewählter (nitro-)aromatischer Verbindungen und zur Aufklärung des Produktspektrums wurden im Kreislaufreaktor, der eine deutliche bessere Reproduzierbarkeit im Vergleich zum Satzreaktor zeigte, durchgeführt. Es wurde die ökotoxikologisch relevante Gruppe der nitrierten Aromaten ausgewählt, da diese als Zwischen- und Nebenprodukte bei der Herstellung einer Vielzahl chemischer Syntheseprodukte, wie z.B. von Farbstoffen, Photochemikalien und Schädlingsbekämpfungsmitteln, anfallen. Der Vergleich zum unsubstituierten Phenol sowie die Auswahl der nitrierten Verbindungen diente der Untersuchung des Einflusses der Nitrogruppe und unterschiedlicher Substitutionsmuster auf die Reaktivität.

Bei allen Experimenten und in beiden Reaktortypen wurde Wasserstoffperoxid als stabiles Primärprodukt gefunden. Sowohl bei der Beschallung von reinem, mit Luft begastem Wasser als auch von wäßrigen Lösungen nitrierter Aromaten wurden salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet (was im Rahmen der Arbeit eingehend untersucht wurde). Aus der Nitritbildung ergibt sich eine deutliche Einschränkung der Anwendbarkeit sonochemischer Verfahren in der Trinkwasseraufbereitung. Als organische Produkte des Abbaus der Aromaten wurden mehrwertige Phenole, Mono- und Dicarbonsäuren sowie Aldehyde identifiziert. Je nach Edukt wurden zwischen 24 und 30 unterschiedliche Verbindungen gefunden und bis auf wenige Ausnahmen quantifiziert.

Eine wichtige Beobachtung ist die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsordnung bei der Elimination von 3-Nitrophenol. Diese Feststellung ist Ausgangspunkt für die in dieser Arbeit entwickelte Erweiterung der bisherigen theoretischen Überlegungen zur Existenz und Bedeutung unterschiedlicher Reaktionsorte bei sonochemischen Abbaureaktionen.

Die experimentellen Befunde lassen sich dahingehend interpretieren, daß für nitrierte Aromaten zwei unterschiedliche Reaktionswege existieren:

- Die Reaktion mit OH-Radikalen unter Bildung mehrwertiger Nitrophenole (Substitution oder Hydroxylierung).
- Die thermische Zersetzung unter vollständiger Mineralisierung des Nitro-Stickstoffs und gegebenenfalls Zerstörung des aromatischen Grundgerüsts.

Es läßt sich annehmen, daß die hydrophobe wasserseitige Grenzschicht zwischen Kavitationsblase und Wasserphase in beiden Fällen Hauptreaktionsort für die Elimination des aromatischen Edukts ist. Aus dem weiteren Abbau der mehrfach hydroxylierten Produkte resultieren stickstoffhaltige Aliphaten. Die Entfernung des Stickstoffs aus diesen Verbindungen erfolgt nur langsam.

Die praktische Einsetzbarkeit von Ultraschall zum Abbau aromatischer Verbindungen muß bezüglich der Energiebilanz diskutiert werden. Der zur 90 %igen Elimination pro Mol eines Schadstoffs notwendige Energieaufwand steigt exponentiell mit sinkender Anfangskonzentration. Ein alleiniger Einsatz von Ultraschall wäre zu teuer, zumal es nur sehr langsam und nicht vollständig zu einer Mineralisierung kommt.

## **Oxidative Degradation of Aromatic Compounds by Ultrasound in Aqueous Solution: Phenol, 3-Nitrophenol, 1,3-Dinitrobenzene and 2,4-Dinitrophenol**

The topic of this work was to follow the degradation process of organic compounds in water applying high-frequency ultrasound. Two different experimental set-ups were used in this context. The determination of the fundamental parameters was carried out in a simple batch reactor with a reaction volume of 0.5 L. Based on these results a more sophisticated reactor was developed with a circulating total volume of 1.2 L but an unchanged reaction volume (where ultrasound is applied). In the range between 200 and 1100 kHz four frequency values (i.e. 210, 350, 620 and 1040 kHz) were available with a maximum power output of 200 W.

During the batch experiments maximum yield was achieved at 350 kHz. Two different chemical reactions were used to determine the influence of the dissolved gas composition (argon/oxygen-mixtures). Saturating the reaction volume with air instead of argon/oxygen-mixtures led to a decrease in the observed reaction rates. Furthermore it turned out that it is inevitable to keep a continuous gas flow through the treated solutions to prevent ultrasonic degassing. This was set into effect in the circular-flow reactor.

All experiments on the sonochemical destruction of (nitro-) aromatic compounds and the examination of the corresponding product spectra were performed in the circular-flow reactor. This was because of its improved reproduceability of the results compared to the batch reactor. The more or less toxic nitroaromatics appear as intermediates and by-products during the synthesis of numerous chemicals such as dyes, photochemicals and pesticides. The comparison of the results to the ones achieved for the non-substituted phenol, allowed to determine the influence of the nitro-substituent and the substitution pattern.

A primary product formed in any case was hydrogenperoxide. Nitrite and nitrate were detected during the ultrasonic treatment of air-saturated pure water as well as aqueous solutions of nitroaromatic compounds (saturated with an argon/oxygen-mixture). This was intensively investigated. The formation of nitrite has to be judged as a major setback concerning a future application of ultrasound for drinking water treatment. Depending on the educt between 24 and 30 different organic compounds were found, including phenols, organic acids and aldehydes.

A major observation was the dependence of the reaction order on initial concentration. Based on this result the common theories concerning the existence and significance of different reaction zones for sonochemical reactions were expanded.

A valid interpretation of the experimental results is the existence of two reaction pathways:

- the reaction with hydroxylradicals yielding phenols (substitution as well as hydroxylation)
- thermal decomposition resulting in complete mineralization of "nitro-nitrogen" and at least partial destruction of the aromatic skeleton.

It can be supposed that in both cases the hydrophobic aqueous boundary layer around the cavitation bubble is where the reactions mainly take place. The hydroxylated aromatic compounds result in aliphatic nitrogen containing acids and aldehydes which release nitrite and nitrate very slowly.

A technical application of ultrasound to degrade aromatic compounds has to be discussed viewing the net energy consumption. An exponential increase of the required energy for a 90 % destruction is visible with decreasing initial concentration. Therefore the sole use of ultrasound seems to be too expensive, because mineralization takes place very slowly.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>3. Aufklärung der einflußnehmenden Faktoren und Optimierung der Reaktionsbedingungen für den Abbau organischer Schadstoffe anhand von Versuchen in einer absatzweise betriebenen Versuchsanlage (Satzreaktor)</b>	<b>15</b>
3.1 Aufbau der absatzweise betriebenen Versuchsanlage (Satzreaktor)	15
3.2 Optimierung der Versuchsbedingungen anhand einfacher chemischer Umsetzungen	17
3.2.1 Der Einfluß der Frequenz	20
3.2.2 Der Einfluß der eingetragenen Leistung	24
3.2.3 Der Einfluß der eingesetzten Gase Argon, Stickstoff und Sauerstoff und ihrer Mischungsverhältnisse	25
3.2.4 Der Zusammenhang von Gasgehalt und Wasserstoffperoxidbildung bzw. Phenolabbau	31
3.3 Der Einfluß der Hydrogencarbonatkonzentration und des pH-Wertes	32
3.3.1 Der Einfluß des Hydrogencarbonats	33
3.3.2 Der Einfluß des pH-Wertes	37
3.4 Resümee	40
<b>4. Entwicklung und Charakterisierung einer neuen Versuchsanlage mit Kreislaufführung (Kreislaufreaktor)</b>	<b>42</b>
4.1 Aufbau der Versuchsanlage mit Kreislaufführung (Kreislaufreaktor)	42
4.2 Optimierung der Versuchsbedingungen im Kreislaufreaktor und der Vergleich zum Satzreaktor	45
4.2.1 Die Wasserstoffperoxidbildung bei der Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1	45
4.2.2 Die Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratbildung bei Begasung mit Luft	48
4.2.3 Einfluß der eingetragenen Leistung auf die Wasserstoffperoxidbildung im Kreislaufreaktor	49
4.2.4 Die optimalen Bedingungen für den Abbau organischer Schadstoffe	51
4.2.5 Der Phenolabbau im Kreislaufreaktor	51

<b>5. Untersuchungen zum Phenolabbau im Kreislaufreaktor</b>	<b>54</b>
5.1 Der Phenolabbau bei der Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1	54
5.1.1 Zeitlicher Verlauf der Phenol-Elimination und Überblick über die Untersuchungen	54
5.1.2 Die Charakterisierung des Phenolabbaus anhand von Summenparametern	56
5.1.3 Die Identifizierung der Produkte der Phenolbeschallung	59
5.1.4 Die zeitlichen Verläufe der Produkte der Phenolbeschallung und ihre Interpretation	66
5.1.5 Diskussion eines möglichen Ringöffnungsmechanismus auf der Basis der identifizierten aliphatischen Abbauprodukte	75
5.2 Weitere Untersuchungen zum Phenolabbau	78
5.2.1 Der Phenolabbau bei Begasung mit Luft	78
5.2.2 Einzeluntersuchungen bei unterschiedlichen pH-Werten	79
5.3 Resümee	82
<b>6. Der Abbau von Nitroaromaten im Kreislaufreaktor</b>	<b>83</b>
6.1 Mononitrophenole	83
6.1.1 Der Vergleich des Verhaltens der drei isomeren Mononitrophenole	83
6.1.2 Der zeitliche Verlauf der Elimination von 3-Nitrophenol und Überblick über die Untersuchungen	86
6.1.3 Charakterisierung des 3-Nitrophenolabbaus anhand von Summenparametern	88
6.1.4 Die Identifizierung der Produkte der 3-Nitrophenolbeschallung	91
6.1.5 Die zeitlichen Verläufe der Produkte der 3-Nitrophenolbeschallung und ihre Interpretation	96
6.1.6 Die Stickstoffbilanz bei der Beschallung einer wäßrigen 3-Nitrophenollösung	99
6.1.7 Der Abbau von 3-Nitrophenol in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration	101
6.1.8 Der Einfluß der Leistung auf die 3-Nitrophenol-Elimination	105
6.2 Dinitrierte Aromaten	107
6.2.1 Der Abbau von 1,3-Dinitrobenzol	107
6.2.2 Charakterisierung des 1,3-Dinitrobenzolabbaus anhand von Summenparametern	108
6.2.3 Die Bildung phenolischer Zwischenverbindungen bei der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung	110
6.2.4 Der Abbau von 2,4-Dinitrophenol	112
6.2.5 Charakterisierung des 2,4-Dinitrophenolabbaus anhand von Summenparametern	114

6.2.6 Die Bildung phenolischer Zwischenverbindungen bei der Beschallung von 2,4-Dinitrophenol	115
6.3 Resümee	117
<b>7. Zusammenfassende Darstellung und Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>119</b>
7.1 Die verwendeten Reaktoren und allgemeine Reaktionsbedingungen	119
7.2 Die untersuchten Verbindungen und ihr Eliminationsverhalten	120
7.3 Die Produktbildung bei der Beschallung	121
7.4 Die Stickstoffbilanz beim sonochemischen Abbau stickstoffhaltiger Aromaten	123
7.5 Mechanistische Diskussion auf der Basis der Stickstoffbilanz	126
7.6 Bewertung der Bedeutung der unterschiedlichen Reaktionszonen für den Abbau organischer Verbindungen	129
7.7 Ausblick	132
<b>8. Literatur</b>	<b>134</b>
<b>Anhang A</b>	
Experimentelles	
<b>Anhang B</b>	
Tabellen	

# Abbildungsverzeichnis

	<i>Seite</i>
<b>Abbildung 2.1:</b> Vereinfachte Darstellung einer Kavitationsblase zum Zeitpunkt der Implosion (Modellvorstellung) [RIESZ].....	9
<b>Abbildung 2.2:</b> Einfluß unterschiedlicher organischer Radikalfänger auf die Wasserstoffperoxidbildung: Radikalfängerkonzentration $C_{1/2}$ (in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), die notwendig ist, um die Wasserstoffperoxidausbeute zu halbieren, in einfach-logarithmischer Auftragung als Funktion des Hydrophobizitätskoeffizienten $R$ [HENGLEIN ET AL. 1985].....	12
<b>Abbildung 3.1:</b> Schema der Versuchsanordnung (Satzreaktor).....	16
<b>Abbildung 3.2:</b> Typischer, im Satzreaktor ermittelter Verlauf der Zunahme (a) der Wasserstoffperoxidkonzentration in reinem Wasser, bzw. (b) der Eisen(III)-Ionenkonzentration bei der Fricke-Dosimetrie, oder (c) der Abnahme der Phenolkonzentration während der Beschallung.....	20
<b>Abbildung 3.3:</b> Einfluß der Frequenz auf die Anfangsreaktionsrate $r_A$ (a) der Wasserstoffperoxidbildung in reinem Wasser, (b) der $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie), angegeben als $\text{Fe}^{3+}$ -Bildung in $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ und (c) des Phenolabbaus, $C_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , eingetragene Leistung $138 \pm 6 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (ca. 100 W Wirkleistung, abhängig von der Frequenz), alle Lösungen vor der Beschallung gesättigt mit $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1.....	21
<b>Abbildung 3.4:</b> Abhängigkeit der Kavitationsschwelle von Frequenz und Gasgehalt [MASON UND LORIMER 1988]; (a) luftgesättigtes Wasser, (b) entgastetes Wasser.....	23
<b>Abbildung 3.5:</b> Einfluß der eingetragenen Leistung (in $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) auf die Anfangsreaktionsraten $r_A$ (a) der Wasserstoffperoxidbildung in reinem Wasser und (b) der $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie), bei 353 kHz, vor der Beschallung gesättigt mit $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1.....	24
<b>Abbildung 3.6:</b> Einfluß des gelösten Gases: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate $r_A$ (a) der Wasserstoffperoxidbildung, (b) der Eisen(II)-Oxidation (Fricke-Dosimetrie) von der Zusammensetzung der gelösten Argon-Sauerstoffmischung bei 353 kHz und $138 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (100 W Wirkleistung) in reinem Wasser.....	26
<b>Abbildung 3.7:</b> Bildung von Nitrit und Nitrat bei der Beschallung von luftgesättigtem Wasser bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.....	28
<b>Abbildung 3.8:</b> Einfluß der Gassättigung auf (a) die Bildung von Wasserstoffperoxid in reinem Wasser und (b) den Abbau von Phenol, $C_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , bei einer Frequenz von 353 kHz und einer eingetragenen Leistung von $138 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (100 W Wirkleistung), Lösungen gesättigt mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	31
<b>Abbildung 3.9:</b> Einfluß der Hydrogencarbonatkonzentration auf den Phenolabbau bezogen auf (a) die Anfangsreaktionsrate $r_A$ des Abbaus und (b) den prozentualen Phenolabbau $\Delta C_{\text{Ph}}$ nach einer Beschallungszeit von 20 min. Bedingungen: Anfangskonzentration des Phenols $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Beschallung bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung; Lösung gesättigt mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1.....	34

<b>Abbildung 3.10:</b> Verlauf der Konzentrationen des Wasserstoffperoxids, Nitrits und Nitrats und der Summe aus Nitrit- und Nitratkonzentration während der Beschallung in (a) reinem luftgesättigtem Wasser und (b) in luftgesättigtem Wasser mit $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.....	35
<b>Abbildung 3.11:</b> Verlauf des pH-Wertes bei der Beschallung einer Phenollösung, Anfangskonzentration $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , gesättigt mit Argon/Sauerstoff 4:1; Bedingungen: 353 kHz, 175 W Wirkleistung.....	38
<b>Abbildung 3.12:</b> Einfluß des pH-Wertes auf: (a) die Anfangsreaktionsrate $r_A$ des Abbaus und (b) den prozentualen Phenolabbau $\Delta C_{\text{Ph}}$ nach einer Beschallungszeit von 20 min; Anfangskonzentration $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung, Lösung gesättigt mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1.....	38
<b>Abbildung 3.13:</b> Die Bildung von Wasserstoffperoxid und Nitrat in luftgesättigtem Wasser für zwei unterschiedliche pH-Werte bei 276 kHz und 100 W Wirkleistung.....	40
<b>Abbildung 4.1:</b> Schema der Versuchsanlage mit kontinuierlicher Nachbegasung in der Kreislauf-führung, Gesamtvolumen 1,2 L.....	43
<b>Abbildung 4.2:</b> Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentration während der Beschallung im Kreislauf-reaktor; Umwälzgeschwindigkeit $54 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Bega-sung mit Argon/Sauerstoff 4:1. Temperatur am Reaktorausgang: $20,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (nach ca. 45 min konstant).....	45
<b>Abbildung 4.3:</b> Vergleich der gebildeten Stoffmengen $\text{NH}_3\text{O}$ , an Wasserstoffperoxid im Kreislaufreaktor ( $54 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) und im Satzreaktor bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	46
<b>Abbildung 4.4:</b> Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentration (a) in reinem Wasser über eine Beschal-lungszeit von 24 Stunden und, (b) bei der Beschallung einer 31 millimolaren Wasser-stoffperoxidlösung über drei Tage im Kreislaufreaktor, $72 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Argon/Sauerstoff 4:1.....	47
<b>Abbildung 4.5:</b> Verlauf der Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentration während der Be-schallung von luftbegastem Wasser im Kreislaufreaktor, bei 353 kHz, 100 W Wirk-leistung, Umwälzgeschwindigkeit $67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	48
<b>Abbildung 4.6:</b> Einfluß der Wirkleistung auf die Wasserstoffperoxidbildung im Kreislaufreaktor: (a) bei drei unterschiedlichen Wirkleistungen; (b) auf die Bildungsrate $r_A(\text{H}_2\text{O}_2)$ in Abhängigkeit von der Wirkleistung; bei 353 kHz, Umwälzgeschwindigkeit $72 \pm 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Argon/Sauerstoff 4:1.....	49
<b>Abbildung 4.7:</b> (a) Abbau von Phenol im Kreislaufreaktor, (b) in halblogarithmischer Auftragung; An-fangskonzentration $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Umwälzge-schwindigkeit $73 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	52
<b>Abbildung 4.8:</b> Der Phenolabbau im Kreislaufreaktor im Vergleich zum Satzreaktor angegeben als Stoffmengen $n_{\text{Ph}}$ ; Anfangskonzentration $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ bei 353 kHz, 100 W Wirk-leistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	52

<b>Abbildung 5.1:</b> Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen des Phenols ( $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), der Summe der phenolischen Zwischenprodukte (ZP), der Summe der nachgewiesenen organischen Säuren und der Parameter $O_2^{\text{ein}}$ , $O_2^{\text{aus}}$ , pH und $T^{\text{ein}}$ im Kreislaufreaktor, Umwälzgeschwindigkeit $73 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und bei Begasung mit Ar/O <sub>2</sub> 4:1.....	55
<b>Abbildung 5.2:</b> Die Änderung des UV/VIS-Spektrums (190 - 600 nm) während der Beschallung von Phenol; (a) vor der Beschallung, (b) nach 2 h, (c) nach 8 h, (d) nach 24 h.....	56
<b>Abbildung 5.3:</b> Zeitlicher Verlauf des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 410 nm [SAK(410)], der Phenolkonzentration und der Konzentration der phenolischen Zwischenprodukte (ZP) bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung im Kreislaufreaktor, $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	57
<b>Abbildung 5.4:</b> Zeitlicher Verlauf (a) des DOC und des CSB und (b) des CSB/DOC-Verhältnisses während der Beschallung einer Phenollösung ( $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 im Kreislaufreaktor.....	58
<b>Abbildung 5.5:</b> Strukturformeln der identifizierten und quantifizierten phenolischen Zwischenprodukte der Phenolbeschallung.....	59
<b>Abbildung 5.6:</b> Während der Beschallung einer Phenollösung ( $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) aufgezeichnete HPLC-Chromatogramme, in Abhängigkeit von der Beschallungszeit; Detektionswellenlänge 200 nm.....	60
<b>Abbildung 5.7:</b> Strukturformeln der während der Phenolbeschallung nachgewiesenen organischen Säuren mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.....	62
<b>Abbildung 5.8:</b> Gaschromatogramm der Propylester der bei der Phenolbeschallung gebildeten organischen Säuren.....	64
<b>Abbildung 5.9:</b> Strukturformeln der bei der Phenolbeschallung gebildeten identifizierten und quantifizierten Aldehyde.....	65
<b>Abbildung 5.10:</b> Vergleich der Bildung von Wasserstoffperoxid während der Beschallung von reinem Wasser und von einer wässrigen Phenollösung ( $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) im Kreislaufreaktor; 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	66
<b>Abbildung 5.11:</b> Verlauf der Bildung und des Abbaus der phenolischen Zwischenprodukte während der Beschallung von Phenol im Kreislaufreaktor bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	68
<b>Abbildung 5.12:</b> Postulierter Mechanismus der Hydroxylierung von Phenol.....	68
<b>Abbildung 5.13:</b> Die zeitlichen Konzentrationsverläufe der beim Phenolabbau gebildeten, identifizierten und quantifizierten organischen Säuren, aufgeteilt in vier Abbildungen je nach Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül.....	71
<b>Abbildung 5.14:</b> Vorgeschlagener Mechanismus der Ringöffnung bei der Phenoloxidation über OH-Radikale [übertragen vom Mechanismus für Benzol nach PAN ET AL.].....	76
<b>Abbildung 5.15:</b> Der zeitliche Verlauf der relativen Phenolkonzentration $C_{Ph}/C_{Ph,0}$ ( $C_{Ph,0} \approx 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) während der Beschallung in luftbegastem Wasser im Vergleich zur Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 im Kreislaufreaktor bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.....	78

<b>Abbildung 5.16:</b> Zeitlicher Verlauf der relativen Phenolkonzentration $C_{Ph}/C_{Ph,0}$ während der Beschallung in reinem Wasser, in einer Lösung mit $6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 8,8) bzw. $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{CO}_3$ (pH 11) oder $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaOH}$ (pH 12), bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1, Anfangskonzentration des Phenols $C_{Ph,0} \approx 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	79
<b>Abbildung 6.1:</b> Zeitlicher Konzentrationsverlauf (a) der drei isomeren Mononitrophenole und der Sauerstoffkonzentrationen $\text{O}_2^{\text{ein}}$ und $\text{O}_2^{\text{aus}}$ und (b) des Nitrits, des Nitrats, der Summe der Mononitrophenole und der Parameter pH und $T^{\text{ein}}$ während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Ar/ $\text{O}_2$ 4:1 im Kreislaufreaktor .....	84
<b>Abbildung 6.2:</b> Zeitlicher Verlauf (a) der Konzentrationen des 3-Nitrophenols, der Summe der phenolischen Zwischenverbindungen (ZP) und organischen Säuren und der Parameter $\text{O}_2^{\text{ein}}$ , $\text{O}_2^{\text{aus}}$ , pH und $T^{\text{ein}}$ und (b) der Nitrit-, Nitrat- und $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 im Kreislaufreaktor .....	87
<b>Abbildung 6.3:</b> Die Änderung des UV/VIS-Spektrums (190 - 450 nm) während der Beschallung einer wässrigen 3-Nitrophenol-Lösung, $C_{3\text{-NP},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [Verdünnung 1:5 (v/v)] .....	88
<b>Abbildung 6.4:</b> Zeitlicher Verlauf des SAK(410), SAK(254) [je in $\text{cm}^{-1}$ ], der 3-Nitrophenolkonzentration und der Summe der Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 .....	89
<b>Abbildung 6.5:</b> Zeitlicher Verlauf (a) des DOC und des CSB, (b) des CSB/DOC-Verhältnisses während der Beschallung einer 3-Nitrophenollösung ( $C_{3\text{-NP},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 im Kreislaufreaktor .....	90
<b>Abbildung 6.6:</b> Strukturformeln der identifizierten nitrophenolischen Zwischenprodukte bei der Beschallung einer wässrigen Lösung des 3-Nitrophenols .....	91
<b>Abbildung 6.7:</b> HPLC-Chromatogramm einer wässrigen 3-Nitrophenollösung nach einer Beschallungszeit von 2 Stunden, Detektionswellenlänge 210 nm .....	92
<b>Abbildung 6.8:</b> Verlauf der Bildung und des Abbaus der phenolischen Zwischenprodukte während der Beschallung von 3-Nitrophenol ( $C_{3\text{-NP},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) im Kreislaufreaktor bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 .....	96
<b>Abbildung 6.9:</b> Vorgeschlagener Reaktionsweg zur Bildung von Hydroxyhydrochinon .....	97
<b>Abbildung 6.10:</b> Zeitliche Konzentrationsverläufe der identifizierten und quantifizierten organischen Säuren bei der Beschallung von 3-Nitrophenol bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung, aufgeteilt in vier Abbildungen je nach Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül .....	99
<b>Abbildung 6.11:</b> Die Stickstoffbilanz in Abhängigkeit von der Beschallungszeit. Aufgetragen ist die Wiederfindung WF in Prozent bezogen auf die Ausgangsmenge an 3-Nitrophenol für den Gesamtstickstoff nach <i>Kjeldahl</i> (Kjeldahl-N) und die analytisch erfaßten Stickstoffspezies [das 3-Nitrophenol, die nitrophenolischen Zwischenprodukte (phenolische ZP), Nitrit und Nitrat] .....	100

<b>Abbildung 6.12:</b> (a) Zeitlicher Verlauf des 3-Nitrophenolabbaus bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen in halblogarithmischer Auftragung und (b) Darstellung des Reziprokwertes der beobachteten Anfangsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung des Abbaus in Abhängigkeit von der Nitrophenol-Anfangskonzentration.....	102
<b>Abbildung 6.13:</b> Einfluß der Wirkleistung auf die zeitlichen Konzentrationsverläufe (a) der Elimination der Ausgangsverbindung und (b) der Bildung von Nitrat bei der Beschallung einer 3-Nitrophenollösung ( $C_{3-NP,0} \approx 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bei 353 kHz und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1. Als Einschübe: Anfangsreaktionsraten $r_A$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ] in Abhängigkeit von der Wirkleistung.....	106
<b>Abbildung 6.14:</b> Verlauf der 1,3-Dinitrobenzolelimination ( $C_{1,3-DNB,0} = 0,971 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), der Nitrit- und Nitratbildung, der Sauerstoffkonzentrationen $O_2^{\text{ein}}$ und $O_2^{\text{aus}}$ und des pH-Wertes während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	107
<b>Abbildung 6.15:</b> Die zeitliche Veränderung des UV/VIS-Spektrums (200 - 450 nm) während der Beschallung von 1,3-Dinitrobenzol (Verdünnung 2:9 v/v).....	109
<b>Abbildung 6.16:</b> Zeitlicher Verlauf der spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm [SAK(254) in $\text{mm}^{-1}$ ] und 410 nm [SAK(410) in $\text{cm}^{-1}$ ] während der Beschallung von 1,3-Dinitrobenzol...	109
<b>Abbildung 6.17:</b> Zeitlicher Verlauf des DOC während der Beschallung einer wäßrigen Lösung des 1,3-Dinitrobenzols ( $C_{1,3-DNB,0} = 0,971 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).....	110
<b>Abbildung 6.18:</b> Strukturformeln der bei der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung identifizierten phenolischen Produkte.....	111
<b>Abbildung 6.19:</b> Zeitlicher Verlauf des Abbaus von 2,4-Dinitrophenol ( $C_{2,4-DNP,0} = 0.873 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), der Nitratbildung und der Parameter $O_2^{\text{ein}}$ , $O_2^{\text{aus}}$ , pH und $T^{\text{ein}}$ während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Sättigung mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	113
<b>Abbildung 6.20:</b> (a) Das UV/VIS-Spektrum (190-550 nm) der beschallten Lösung zu verschiedenen Beschallungszeiten [Verdünnung 1:5 (v/v)], (b) zeitlicher Verlauf der spektralen Absorptionskoeffizienten SAK(410) und SAK(254) während der Beschallung einer wäßrigen 2,4-Dinitrophenollösung [Verdünnung 1:5 (v/v)].....	114
<b>Abbildung 6.21:</b> Strukturformeln der bei der 2,4-Dinitrophenolbeschallung identifizierten phenolischen Produkte.....	116
<b>Abbildung 7.1:</b> Strukturformeln der wichtigsten untersuchten Aromaten .....	120
<b>Abbildung 7.2:</b> Vorgeschlagener Reaktionsweg für die Bildung von 2-Nitrohydrochinon aus 2,4-Dinitrophenol.....	128
<b>Abbildung 7.3:</b> Die Reaktion des 1-Hydroxy-2,6-dinitrocyclohexadienylradikals mit Sauerstoff.....	129
<b>Abbildung 7.4:</b> Notwendiger Energieaufwand zur Elimination des Eduktes pro Mol Aromat (3-Nitrophenol) in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration $C_0$ , berechnet aus dem Abbau innerhalb der ersten halben Stunde [ohne Berücksichtigung der Energieverluste im Resonator und bei einem Leistungsverstärker mit einem Wirkungsgrad von 100%].....	133
<b>Abbildung A 1:</b> Kalorimetrische Bestimmung der eingetragenen Ultraschallenergie.....	A-1

<b>Abbildung A 2:</b> Die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation bei der Fricke-Dosimetrie anhand der Auftragung der Absorption bei 304 nm in Abhängigkeit von der Beschallungszeit am Beispiel der Beschallung bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung für verschiedene Sauerstoffgehalte in Ar/O <sub>2</sub> -Mischungen.....	A-5
<b>Abbildung A 3:</b> Gaschromatogramm der acetylierten Nitrophenole bei der Beschallung von 3-Nitrophenol.....	A-9
<b>Abbildung A 4:</b> Gaschromatogramm der Propylester der bei der Phenolbeschallung gebildeten Säuren.....	A-15
<b>Abbildung A 5:</b> Flüssigchromatogramm der bei der Phenolbeschallung gebildeten organischen Säuren.....	A-16
<b>Abbildung A 6:</b> Typisches Isotachophoreogramm einer beschallten Phenollösung. Die Mesoxal-säure war nicht völlig eindeutig zuordenbar. Malein- und Fumarsäure sind in der Probe vorhanden, wurden bei dieser Analyse nicht mit Standards verifiziert. Die Potentialsprünge sind diesen Verbindungen jedoch zuzuordnen.....	A-18
<b>Abbildung B 1:</b> HPLC-Chromatogramm einer Phenollösung ( $C_{0,Ph} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) nach einer Beschallungszeit von 150 min bei Begasung mit Luft. Bei $t_R = 7,73 \text{ min}$ wird das unbekannte Intermediat, bei dem es sich vermutlich um 4-Nitrobrenzcatechin handelt, eluiert.....	B-29
<b>Abbildung B 2:</b> HPLC-Chromatogramme (Detektionswellenlängen 200 u. 250 nm) einer beschallten phosphatgepufferten Phenollösung ( $C_{0,Ph} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 8,8) bei Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1. Bei $t_R = 4,4 \text{ min}$ wird ein Intermediat der Phenolbeschallung eluiert, bei dem es sich um 2-Hydroxy-p-benzochinon handeln könnte. Das Signal ist auch bei 250 nm, wo die Phenole nicht absorbieren, deutlich zu erkennen (2-Hydroxy-p-benzochinon weist ein Absorptionsmaximum bei 260 nm auf).....	B-29
<b>Abbildung B 3:</b> Vergleich des UV-Spektrums eines 4-Nitrobrenzcatechin-Standards mit dem UV-Spektrum der Verbindung, die bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung mit einer Retentionszeit von $t_R = 7,53 \text{ min}$ eluiert wird.....	B-30
<b>Abbildung B 4:</b> Vergleich des UV-Spektrums eines 4-Nitropyrogallol-Standards mit dem UV-Spektrum der Verbindung, die bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung mit einer Retentionszeit von $t_R = 6,79 \text{ min}$ eluiert wird.....	B-30
<b>Abbildung B 5:</b> UV-Spektrum der anhand von Literaturdaten als 2-Nitrohydrochinon identifizierten Verbindung, die bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung mit einer Retentionszeit von $t_R = 8,08 \text{ min}$ eluiert wird.....	B-31
<b>Abbildung B 6:</b> UV-Spektrum der anhand von Literaturdaten als 3-Nitrobrenzcatechin identifizierten Verbindung, die bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung mit einer Retentionszeit von $t_R = 8,53 \text{ min}$ eluiert wird.....	B-31

# Tabellenverzeichnis

	<i>Seite</i>
<b>Tabelle 2-1:</b> Theoretisch berechnete Temperaturen im Innern der implodierenden Blase im Schallfeld anhand eines mathematischen Modells aus der Hydrodynamik [Quelle: SUSLICK].....	7
<b>Tabelle 2-2:</b> Adiabatenkoeffizient $\gamma$ , Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ und Löslichkeit L einiger Gase.....	8
<b>Tabelle 2-3:</b> Zusammenstellung von Hydrophobizitätskoeffizient R nach HENGLEIN, Radikalfängerkonzentration $C_{\gamma}$ , Henrykonstante $K_H$ und homogener Geschwindigkeitskonstante $k(\bullet\text{OH})$ der Reaktion mit dem OH-Radikal für einige der von HENGLEIN et al. eingesetzten Verbindungen.....	13
<b>Tabelle 3-1:</b> Anfangsreaktionsraten $r_A$ in den ersten 10 min für die Wasserstoffperoxidbildung und die $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation (Fricke-Dosimetrie) [353 kHz, 100 W Wirkleistung].....	27
<b>Tabelle 3-2:</b> Zusammenstellung einiger Elementarreaktionen, die zur beobachteten Nitrit- und Nitratbildung führen können.....	30
<b>Tabelle 4-1:</b> Die Wasserstoffperoxidbildung im Satzreaktor während der ersten 10 Minuten und im Kreislaufreaktor über einen Zeitraum von 2 h als gebildete Stoffmenge pro Minute bei 353 kHz und Sättigung mit Argon/Sauerstoff 4:1.....	50
<b>Tabelle 5-1:</b> Zusammenfassung der identifizierten aliphatischen Produkte der Phenolbeschallung, ihrer Summenformeln, der gemessenen Konzentrationen $C_{24h}$ nach 24 Stunden Beschallung und der sich daraus ergebenden Beiträge zum DOC ( $\text{DOC}_{\text{ber.}}$ ) und ihre berechneten CSB/DOC-Verhältnisse .....	73
<b>Tabelle 5-2:</b> Aus der chemischen Zusammensetzung berechnete CSB/DOC-Verhältnisse einzelner Verbindungen, geordnet nach abnehmendem chemischen Sauerstoffbedarf, und experimentell ermittelte Werte in Abhängigkeit von der Beschallungszeit .....	74
<b>Tabelle 5-3:</b> Unter Zusatz der angegebenen Chemikalien und bei unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten $\text{pH}_A$ für die Geschwindigkeit des Phenolabbaus ermittelte Anfangsreaktionsrate $r_A$ bis zur Beschallungszeit $t_A$ .....	80
<b>Tabelle 6-1:</b> Die Anfangskonzentrationen $C_0$ der Nitrophenole, die bis zur Beschallungszeit $t_A$ ermittelten Anfangsreaktionsraten $r_A$ der einzelnen Verbindungen ( <i>kursiv</i> ), ihrer Summe und der Nitratbildung bei der Beschallung bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung im Vergleich zum Phenolabbau.....	85
<b>Tabelle 6-2:</b> Die Lage der Absorptionsmaxima (Wellenlänge $\lambda_{\text{max}}$ ) und die korrespondierenden Höhen $H$ relativ zur Höhe des ausgeprägtesten Maximums in den bei der HPLC-Bestimmung erhaltenen UV/VIS-Spektren von 2-Nitrohydrochinon ( $t_R = 8,08$ min) und 3-Nitrobrenzcatechin ( $t_R = 8,53$ min). .....	93
<b>Tabelle 6-3:</b> Zusammenfassung der identifizierten aliphatischen Produkte der 3-Nitrophenolbeschallung, ihrer Summenformeln, der gemessenen Konzentrationen $C_{24h}$ nach 24 Stunden und der sich daraus ergebenden Beiträge zum DOC ( $\text{DOC}_{\text{ber.}}$ ) und ihre berechneten CSB/DOC-Verhältnisse.....	95

<b>Tabelle 6-4:</b>	Zusammenstellung der bei der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung nachgewiesenen Produkte, ihrer stationären Konzentrationen $C$ über den Zeitraum $t$ , ihrer experimentellen Retentionszeitindices relativ zu 3-Nitrophenol $RI_{3-NP}$ (HPLC-Bestimmung) und die Methode der Identifizierung.....	111
<b>Tabelle 6-5:</b>	Zusammenstellung der bei der 2,4-Dinitrophenolbeschallung nachgewiesenen Produkte, ihrer maximalen Konzentrationen $C$ zur Zeit $t$ , ihrer experimentellen Retentionszeitindices relativ zu 3-Nitrophenol $RI_{3-NP}$ (HPLC-Bestimmung) und die Methode der Identifizierung .....	116
<b>Tabelle 7-1:</b>	Zusammenfassung der ermittelten Anfangsreaktionsraten $r_A$ während des Zeitraumes $t_A$ für den Abbau der untersuchten Verbindungen mit der Anfangskonzentration $C_0$ und die über den Zeitraum $t_B$ ermittelten Bildungsraten $r_B$ der Summe der phenolischen Zwischenprodukte.....	121
<b>Tabelle 7-2:</b>	Bilanzierung der Zwischenproduktbildung bei der Beschallung .....	126
<b>Tabelle A 1:</b>	Ergebnisse der kalorimetrischen Bestimmungen der eingetragenen Leistungen bei einer Wirkleistung von 100 W (Mittelwerte aus drei Experimenten).....	A-2
<b>Tabelle A 2:</b>	Bestimmung der Rückhaltegrade der zwei Ultrafiltrationsmembranen mit Polyethylenglykolen (PEG) unterschiedlicher molarer Massen.....	A-13
<b>Tabelle A 3:</b>	Stickstoffwiederfindung einiger ausgewählter Standardsubstanzen bei der Bestimmung nach <i>Kjeldahl</i> .....	A-20
<b>Tabelle B 1:</b>	Steigungen von Aufheiz- und Abkühlgeraden $a_1$ und $a_2$ bei der kalorimetrischen Bestimmung der eingetragenen Leistung $L_E$ in 500 mL Wasser in Abhängigkeit von der Frequenz $\nu$ und der eingestrahelten Leistung $L_W$ (Wirkleistung).....	B-1
<b>Tabelle B 2:</b>	Die Zunahme der Wasserstoffperoxidkonzentration $CH_2O_2$ in reinem Wasser (500 mL), die Zunahme der $Fe^{3+}$ -Konzentration $C_{Fe^{3+}}$ in schwefelsaurer Lösung [Fricke-Dosimetrie] und die Abnahme der Phenolkonzentration $C_{Ph}$ in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Sättigung mit Ar/O <sub>2</sub> 4:1.....	B-1
<b>Tabelle B 3:</b>	Die Anfangsreaktionsraten $r_A$ , der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung in reinem Wasser, der Fe <sup>2+</sup> -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie) und des Phenolabbaus und der prozentuale Abbau $\Delta C_{Ph}$ nach 20 Minuten in Abhängigkeit von der Schallfrequenz $\nu$ [Wirkleistung 100 W, Ar/O <sub>2</sub> 4:1, Volumen 500 mL].....	B-2
<b>Tabelle B 4:</b>	Die Anfangsreaktionsraten, $r_A$ , der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung in reinem Wasser und der Fe <sup>2+</sup> -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie) in Abhängigkeit von der eingetragenen Leistung $L_E$ bezogen auf die Wassermenge [353 kHz, Ar/O <sub>2</sub> 4:1].....	B-2
<b>Tabelle B 5:</b>	Die Anfangsreaktionsraten, $r_A$ , der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung in reinem Wasser und der Fe <sup>2+</sup> -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie) in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im gelösten Gas bei 353 kHz (Sättigung mit Ar/O <sub>2</sub> in verschiedenen Anteilen, Volumen 500 mL).....	B-2
<b>Tabelle B 6:</b>	Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen $C$ in Abhängigkeit von der Beschallungszeit in reinem luftgesättigten Wasser (Volumen 500 mL) bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.....	B-3

<b>Tabelle B 7:</b>	Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentrationen, $\text{CH}_2\text{O}_2$ , und Sauerstoffkonzentrationen, $\text{O}_2$ , in reinem Wasser und in einer ein millimolaren Phenollösung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Volumen 500 mL und Sättigung mit $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1; Verlauf des Phenolabbaus.....	B-3
<b>Tabelle B 8:</b>	Die beobachteten Anfangsreaktionsraten des Phenolabbaus $r_A$ , die relative Phenolkonzentration $C_{\text{Ph}}/C_{\text{Ph},0}$ und der prozentuale Phenolabbau $\Delta C_{\text{Ph}}$ nach 20 Minuten Beschallung in Abhängigkeit vom Hydrogencarbonatgehalt [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Volumen 500 mL, $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1].....	B-4
<b>Tabelle B 9:</b>	Zusammenstellung der Literaturdaten zur bimolekularen Geschwindigkeitskonstante $k$ der Reaktion des Phenols mit dem Hydroxylradikal bei unterschiedlichen pH-Werten.....	B-4
<b>Tabelle B 10:</b>	Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen $C$ und der pH-Wert ( $20 \pm 1$ °C) in reinem luftgesättigten Wasser (500 mL) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.....	B-5
<b>Tabelle B 11:</b>	Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen $C$ in einer luftgesättigten drei millimolaren Natriumhydrogencarbonatlösung (Volumen 500 mL) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.....	B-5
<b>Tabelle B 12:</b>	Der pH-Wert einer Phenollösung ( $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen 500 mL) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 175 W Wirkleistung und Sättigung mit $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1.....	B-6
<b>Tabelle B 13:</b>	Die beobachteten Anfangsreaktionsraten des Phenolabbaus $r_A$ , die relative Phenolkonzentration $C_{\text{Ph}}/C_{\text{Ph},0}$ und der prozentuale Phenolabbau $\Delta C_{\text{Ph}}$ nach 20 Minuten Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Sättigung mit $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1 in Abhängigkeit vom Anfangs-pH-Wert ( $C_{\text{O},\text{Ph}} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen 500 mL).....	B-6
<b>Tabelle B 14:</b>	Wasserstoffperoxid- und Nitratkonzentration $C$ in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei pH 2 und pH 12 in luftgesättigtem Wasser (500 mL) bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung).....	B-6
<b>Tabelle B 15:</b>	Die Wasserstoffperoxidkonzentration $\text{CH}_2\text{O}_2$ , der pH-Wert, die Sauerstoffkonzentrationen am Reaktorein- und -ausgang, $\text{O}_2^{\text{ein}}$ und $\text{O}_2^{\text{aus}}$ , und die Temperatur $T^{\text{ein}}$ am Reaktoreingang in Abhängigkeit von der Beschallungszeit im Kreislaufreaktor [Volumen 1,2 L, 353 kHz, 100 W Wirkleistung, $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1].....	B-7
<b>Tabelle B 16:</b>	Die gebildeten Wasserstoffperoxid-Stoffmengen $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ in reinem Wasser in Abhängigkeit von der Beschallungszeit im Satzreaktor und im Kreislaufreaktor [353 kHz, 100 W Wirkleistung, $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1].....	B-7
<b>Tabelle B 17:</b>	Die Wasserstoffperoxidkonzentration $\text{CH}_2\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Beschallungszeit in reinem Wasser und in einer verdünnten $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung [353 kHz, 100 W Wirkleistung, $\text{Ar}/\text{O}_2$ 4:1, Kreislaufreaktor].....	B-8
<b>Tabelle B 18:</b>	Einfluß der Umwälzgeschwindigkeit $v$ auf die $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsrate $r_B(\text{H}_2\text{O}_2)$ , die Sauerstoffkonzentrationen $\text{O}_2^{\text{ein}}$ und $\text{O}_2^{\text{aus}}$ ( $\pm 0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und die Temperaturen $T^{\text{ein}}$ und $T^{\text{aus}}$ ( $\pm 0,2$ °C) im Kreislaufreaktor. VWZ = mittleren Verweilzeit eines Volumenelementes im Reaktor unter der Annahme laminarer Strömungsverhältnisse.....	B-8

<b>Tabelle B 19:</b>	Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen $C$ und der pH-Wert in reinem, mit Luft begasten Wasser in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung [Kreislaufreaktor].....	B-9
<b>Tabelle B 20:</b>	Die Wasserstoffperoxidkonzentration $CH_2O_2$ , die Sauerstoffkonzentrationen $O_2^{ein}$ und $O_2^{aus}$ und die Temperatur $T^{ein}$ in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, drei unterschiedlichen Wirkleistungen $L_W$ und Begasung mit $Ar/O_2$ 4:1 im Kreislaufreaktor.....	B-10
<b>Tabelle B 21:</b>	Die Wasserstoffperoxidbildungsrate, $r_B(H_2O_2)$ , in Abhängigkeit von der Wirkleistung $L_W$ während der Beschallung bei 353 kHz und Begasung mit $Ar/O_2$ 4:1 im Kreislaufreaktor (Umwälzgeschwindigkeit $72 \pm 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ).....	B-11
<b>Tabelle B 22:</b>	Die Phenolkonzentration $C_{Ph}$ bzw. -stoffmenge $n_{Ph}$ in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit $Ar/O_2$ 4:1 im Kreislaufreaktor und im Satzreaktor.....	B-11
<b>Tabelle B 23:</b>	Die Konzentrationen des Phenols $C_{Ph}$ , der Summe der phenolischen Zwischenprodukte $\Sigma C_{ZP}$ , des gebildeten Wasserstoffperoxids $CH_2O_2$ und des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes DOC und der spektrale Absorptionskoeffizient SAK(410) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [353 kHz, 100 W Wirkleistung, $Ar/O_2$ 4:1, Kreislaufreaktor].....	B-12
<b>Tabelle B 24:</b>	Der pH-Wert, die Sauerstoffkonzentrationen $O_2^{ein}$ und $O_2^{aus}$ und die Temperatur $T^{ein}$ in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei der Phenolbeschallung (s. a. Tabelle B 23).....	B-13
<b>Tabelle B 25:</b>	Der chemische Sauerstoffbedarf CSB, der gelöste organische Kohlenstoffgehalt DOC und das CSB/DOC-Verhältnis während der Phenolbeschallung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [353 kHz, 100 W Wirkleistung, $Ar/O_2$ 4:1, Kreislaufreaktor]. Die dargestellten Meßwerte stammen aus Einzelexperimenten.....	B-14
<b>Tabelle B 26:</b>	Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte während der Phenolbeschallung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit (s. a. Tabelle B 23).....	B-14
<b>Tabelle B 27:</b>	Konzentrationen [in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ] der während der Phenolbeschallung gebildeten organischen Säuren in Abhängigkeit von der Beschallungszeit. Es handelt sich hierbei um vier Einzelexperimente, die nach den entsprechenden Beschallungszeiten abgebrochen wurden (s. a. Tabelle B 23).....	B-15
<b>Tabelle B 28:</b>	Die relativen Phenolkonzentrationen $C_{Ph}/C_{Ph,0}$ ( $C_{Ph,0} \approx 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit $Ar/O_2$ 4:1 bzw. Luft.....	B-15
<b>Tabelle B 29:</b>	Relative Phenolkonzentrationen $C_{Ph}/C_{Ph,0}$ bei unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit $Ar/O_2$ 4:1 im Kreislaufreaktor.....	B-16
<b>Tabelle B 30:</b>	Die Konzentrationen der drei isomeren Mononitrophenole, $C_{2-NP}$ , $C_{3-NP}$ und $C_{4-NP}$ in einer Mischung, die Summe der Einzelkonzentrationen $\Sigma C_{NP}$ , die Nitrit- und Nitratkonzentrationen, $C_{Nitrit}$ und $C_{Nitrat}$ , und die Summe der Einzelkonzentrationen, $C_{NOx}$ , in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [353 kHz, 100 W Wirkleistung, $Ar/O_2$ 4:1, Kreislaufreaktor].....	B-16

- Tabelle B 31:** Zeitlicher Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter Leitfähigkeit  $\kappa$ , pH-Wert, Sauerstoffkonzentrationen,  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$ , und Temperatur  $T^{\text{ein}}$  bei der Beschallung eines Gemisches der drei isomeren Mononitrophenole (s. a. Tabelle B 32)..... B-17
- Tabelle B 32:** Die Konzentrationen  $C$  des 3-Nitrophenols (3-NP) der phenolischen Zwischenprodukte, 3-NBr, 4-NBr, 2-NHy, HH und 4-NPy, und die Summe der Einzelkonzentrationen  $\Sigma C_{\text{ZP}}$  bei der Beschallung einer 1 millimolaren 3-Nitrophenollösung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor]..... B-18
- Tabelle B 33:** Die Nitrit- Nitrat- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen  $C$ , die spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei 254 und 410 nm und der gelöste organische Kohlenstoffgehalt DOC in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei der Beschallung von 3-Nitrophenol (s. a. Tabelle B 32)..... B-18
- Tabelle B 34:** Zeitlicher Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter Leitfähigkeit  $\kappa$ , pH-Wert, Sauerstoffkonzentrationen,  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$ , und Temperatur  $T^{\text{ein}}$  bei der Beschallung einer millimolaren 3-Nitrophenollösung (s. a. Tabelle B 32)..... B-19
- Tabelle B 35:** Der chemische Sauerstoffbedarf CSB, der gelöste organische Kohlenstoffgehalt DOC und das CSB/DOC-Verhältnis während der 3-Nitrophenolbeschallung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Be-gasung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1 im Kreislaufreaktor. Die dargestellten Meßwerte stammen aus Einzelexperimenten.  $C_{0,3\text{-NP}}$  ist die jeweilige Nitrophenol-Anfangskonzentration..... B-20
- Tabelle B 36:** Die Stickstoffbilanz in Abhängigkeit von der Beschallungszeit ermittelt aus Einzelexperimenten: wäßrige 3-Nitrophenollösungen mit den Anfangskonzentrationen  $C_{0,3\text{-NP}}$  wurden über einen Zeitraum  $t$  beschallt. Zu diesem Zeitpunkt ergab sich die 3-Nitrophenolkonzentration  $C_{t,3\text{-NP}}$ , die Nitratkonzentration  $C_{\text{Nitrat}}$ , die Summe der Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte  $\Sigma C_{\text{ZP}}$  und der Stickstoffgehalt Kjeldahl-N (aus Doppelbestimmung, Abw.  $\pm 0,01$ )..... B-20
- Tabelle B 37:** Konzentrationen [in  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] der während der 3-Nitrophenolbeschallung gebildeten organischen Säuren in Abhängigkeit von der Beschallungszeit. Es handelt sich hierbei um vier Einzelexperimente, die nach den entsprechenden Beschallungszeiten abgebrochen wurden (s. a. Tabelle B-32)..... B-21
- Tabelle B 38:** Die 3-Nitrophenolkonzentration  $C_{3\text{-NP}}$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei vier verschiedenen Ausgangskonzentrationen  $C_{3\text{-NP},0}$  und die zugehörigen beobachtete Reaktionsrate erster Ordnung  $k_{\text{beob}}$  [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1]..... B-21
- Tabelle B 39:** Die 3-Nitrophenol- (3-NP) und Nitratkonzentration  $C$  in  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei drei verschiedenen Wirkleistungen und die zugehörigen Anfangsabbaurate  $r_A$  in  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{min}^{-1}$  [353 kHz, Ar/O<sub>2</sub> 4:1]..... B-22
- Tabelle B 40:** Zeitlicher Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter Leitfähigkeit  $\kappa$ , pH-Wert, Sauerstoffkonzentrationen,  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$ , und Temperatur  $T^{\text{ein}}$  bei der Beschallung einer millimolaren 1,3-Dinitrobenzollösung (s. a. Tabelle B 41)..... B-23

<b>Tabelle B 41:</b>	Die 1,3-Dinitrobenzol-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen C, die spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei 254 und 410 nm und der gelöste organische Kohlenstoff DOC in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei der Beschallung einer millimolaren 1,3-Dinitrobenzollösung [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O <sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor].....	B-24
<b>Tabelle B 42:</b>	Die Änderung der 1,3-Dinitrobenzolkonzentration und die Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte ( $\pm 0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit (nur für kurze Beschallungszeiten) [s. a Tabelle B 41].....	B-24
<b>Tabelle B 43:</b>	Die 2,4-Dinitrophenol- und Nitratkonzentrationen C und die spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei 254 und 410 nm in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei der Beschallung einer millimolaren 2,4-Dinitrophenollösung [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O <sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor].....	B-25
<b>Tabelle B 44:</b>	Die Änderung der 2,4-Dinitrophenolkonzentration und die Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte ( $\pm 0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [s. a. Tabelle B 43].....	B-25
<b>Tabelle B 45:</b>	Zeitlicher Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter Leitfähigkeit $\kappa$ , pH-Wert, Sauerstoffkonzentrationen, O <sub>2</sub> <sup>ein</sup> und O <sub>2</sub> <sup>aus</sup> , und Temperatur T <sup>ein</sup> bei der Beschallung einer millimolaren 2,4-Dinitrophenollösung (s. a. Tabelle B 43).....	B-26
<b>Tabelle B 46:</b>	Zusammenstellung der relevanten physikalischen Daten der eingesetzten Verbindungen und von CCl <sub>4</sub> [HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL FATE].....	B-26
<b>Tabelle B 47:</b>	Zusammenfassung der als Produkte der Beschallung von Phenol und 3-Nitrophenol analytisch erfaßten organischen Säuren und der im Einzelfall angewandten Bestimmungsmethoden.....	B-27
<b>Tabelle B 48:</b>	Zusammenstellung der für die nitrierten Verbindungen anhand von Standards ermittelten Retentionszeitindices RI <sub>3-NP</sub> ( $\pm 0,004$ ) relativ zu 3-Nitrophenol (Quotient aus den Retentionszeiten t <sub>R</sub> der Verbindung und des 3-Nitrophenols) für die flüssigkeitschromatographische Bestimmung nach A 10, Anhang A.....	B-28
<b>Tabelle B 49:</b>	Zusammenstellung der typischerweise erhaltenen Geradensteigungen mit Standardabweichung für die Kalibrierung (Detektionswellenlänge $\lambda$ ) bei der HPLC-Bestimmung der Phenole nach A 10, Anhang A.....	B-28

## Abkürzungsverzeichnis

a	Geradensteigung von Aufheiz- bzw. Abkühlgeraden bei der kalorimetrischen Bestimmung des Leistungseintrags ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$\alpha$	Schalldämpfungskoeffizient
C	Konzentration ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$\Delta\text{C}$	relativer Abbau (%)
CI	Chemische Ionisation
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
DAD	Photodiodenarray-Detektor
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt [ <u>D</u> issolved <u>O</u> rganic <u>C</u> arbon] ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1,3-DNB	1,3-Dinitrobenzol
DNP	Dinitrierte Phenole
2,4-DNP	2,4-Dinitrophenol
$E_0$	Standardredoxpotential (V)
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESR	<u>E</u> lektronen- <u>S</u> pin- <u>R</u> esonanz-Spektroskopie
GC/MS	Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion
$\gamma$	Adiabatenkoeffizient, Quotient der spezifischen Wärmen $\gamma = C_p/C_v$
H	Höhe eines spektralen Absorptionsmaximums relativ zum ausgeprägtesten Maximum
HDNP	Hydroxydinitrophenol
HH	Hydroxyhydrochinon (2,4-Dihydroxyphenol)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
k	bimolekulare Geschwindigkeitskonstante ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\kappa$	elektrische Leitfähigkeit ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
$K_{\text{OW}}$	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
L	Gaslöslichkeit in Wasser ( $\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ )
$L_E$	eingestrahlte Leistung (W)
$L_W$	Wirkleistung (W)
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit von Gasen ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\lambda_{\text{max}}$	spektrales Absorptionsmaximum (nm)
MW	Mittelwert
n	Stoffmenge (mol)
n.n.	nicht nachweisbar
2-NHy	2-Nitrohydrochinon

3-NBr	3-Nitrobrenzcatechin
4-NBr	4-Nitrobrenzcatechin
NP	Mononitrierte Phenole
2-NP	2-Nitrophenol
3-NP	3-Nitrophenol
4-NP	4-Nitrophenol
$\nu$	Schallfrequenz (kHz)
$O_2^{\text{ein}}$	Sauerstoffkonzentration am Reaktoreingang ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$O_2^{\text{aus}}$	Sauerstoffkonzentration am Reaktorausgang ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$p$	Dampfdruck (Pa)
$p_A$	Schalldruckamplitude
$p_m$	Summe aus statischem und akustischem Druck
PEG	Polyethylenglykol
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon <sup>®</sup> )
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SIM	Selected Ion Monitoring
$r_A$	Anfangsreaktionsrate ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$r_B$	Anfangsbildungsrate ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$r_1$	Reaktionsrate erster Ordnung ( $\text{s}^{-1}$ )
R	Hydrophobizitätskoeffizient nach HENGLEIN
$RI_{3\text{-NP}}$	Retentionszeitindex relativ zu 3-Nitrophenol
$R_{\text{max}}$	Maximalradius einer Blase im Schallfeld kurz vor dem Kollaps
RP	Reversed Phase
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ )
SAK(254)	spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm ( $\text{cm}^{-1}$ )
SAK(410)	spektraler Absorptionskoeffizient bei 410 nm ( $\text{cm}^{-1}$ )
T	Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T^{\text{ein}}$	Temperatur am Reaktoreingang ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_s$	Siedetemperatur bei Normaldruck ( $^{\circ}\text{C}$ )
t	Zeit (min)
$t_R$	Retentionszeit (min)
$\tau$	Schwingungsdauer einer Schallwelle ( $\mu\text{s}$ )
$v$	Pumpgeschwindigkeit ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )
VWZ	Verweilzeit im Reaktor (min)
WF	Wiederfindung (%)
X	relative Stoffmenge (%)
ZP	Zwischenprodukt

# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Es ist schon seit langem bekannt, daß der Einsatz von Ultraschall hoher Intensität eine Vielzahl chemischer Reaktionen sowie mechanische Veränderungen herbeiführen kann [ANBAR UND PECHT<sup>a,b</sup>; CHEN ET AL.; CURRELL ET AL.; HENGLEIN; PARKE UND TAYLOR; WEISSLER; ZECHMEISTER UND MAGOON]. Bereits 1927 berichteten RICHARD UND LOOMIS über die Beschleunigung chemischer Reaktionen und das Auslösen von Redoxprozessen durch Ultraschall. In den darauffolgenden Jahren wurden weitere Entdeckungen gemacht, wie 1935 die Lichtemission bei der Beschallung von Wasser, Sonolumineszenz genannt, [CHENDKE UND FOGLER; GRIFFING UND SETTE; MARGULIS; SUSLICK ET AL. 1990; s.a. BREMNER (Übersichtsartikel)] oder die depolymerisierende Wirkung von Ultraschall auf Naturpolymere wie Stärke, Gelatine oder Gummi Arabicum, von der zum ersten Mal 1933 berichtet wurde [SZALAY]. Bei der sonochemischen Depolymerisation kommen sowohl die chemischen als auch die mechanischen Effekte von Ultraschall zum Tragen [GUITIÉRREZ UND HENGLEIN 1988].

Zuerst hatte man geglaubt, sonochemische Reaktionen seien rein auf wäßrige Medien beschränkt. HENGLEIN wies jedoch 1958 erstmals chemische Reaktionen in organischen Lösungsmitteln nach. Er zeigte, daß es bei der Beschallung von Chloroform zur Chlorwasserstoffbildung kommt.

In den 50er und 60er Jahren wurde von einigen Autoren ein radikalischer Mechanismus bei der Sonolyse von Wasser diskutiert [ANBAR UND PECHT; PARKE UND TAYLOR; WEISSLER]. Erst in den 80er Jahren gelang der direkte Nachweis mit Hilfe der ESR-Spektroskopie [RIESZ].

Technische Anwendung findet Ultraschall bereits in vielen Bereichen, wie z.B. bei der Reinigung von Werkstoffen, der Homogenisierung von mehrphasigen Gemischen, der Zerstörung von Zellwänden (Biologie), der Ortung (Echolot), der Filtration, der Kristallisation, dem Entgasen von Flüssigkeiten und Schmelzen, aber auch in der Medizin zur Zerstörung von Nierensteinen und zur medizinischen Diagnostik. Zumeist wird die mechanische Wirkung des Ultraschalls ausgenutzt. Erst auf Grund der Problematik möglicher Gewebeschädigungen durch Radikalbildung bei der medizinischen Nutzung und mit der Verfügbarkeit billiger Schallquellen kam es vermehrt zu Forschungsarbeiten im Bereich der Ultraschallchemie (*Sonochemie*). Dabei wurden vor allem Nucleinbasen als Bestandteile der DNA einer Beschallung unterzogen und deren Abbau untersucht [MEAD ET AL.; SEHGAL UND WANG 1981; MCKEE UND CHRISTMAN; YU ET AL.]. Ein großes Teilgebiet der Sonochemie umfaßt heute die organische Synthese [LUCHE; MASON; MIETHCHEN; SUSLICK].

Auf der Suche nach neuen Verfahren zur Aufbereitung von Trinkwasser und zur Reinigung kontaminierter Wässer ist in den letzten Jahren das Interesse am Einsatz von Ultraschall gewachsen. Hinsichtlich der Entkeimung von Trinkwasser sind die Vorzüge vor allem in dem Verzicht auf den Zusatz von Chemikalien zu suchen. Der gängige Einsatz von Chlorchemikalien z.B. führt zu nicht unerheblichen Problemen durch die Bildung sogenannter Des-

infektionsnebenprodukte. Dazu gehören die Haloforme, die zum Teil im Verdacht stehen, krebsfördernd zu wirken [GROMBACH ET AL.]. In einem Aufbereitungsschritt innerhalb einer momentan noch im Bau befindlichen neuen Trinkwasseraufbereitungsanlage in der Nähe von Siegburg wird Ultraschall schon bald zur Anwendung kommen. Allerdings werden hier wiederum nur die mechanischen Effekte zur Inaktivierung von Zooplankton genutzt [CLASEN UND SOBOTTA; MUES].

Bisher wurden die meisten neueren Untersuchungen zur chemischen Wirkung allgemein und zum Abbau anthropogener Schadstoffe im speziellen bei einer Frequenz von 20 kHz mit herkömmlichen preisgünstigen Ultraschallhörnern, die bereits seit langem zur biologischen Zeldisruption eingesetzt werden, durchgeführt [z.B. BHATNAGAR UND CHEUNG 1994; HUA UND HOFFMANN 1996; KOTRONAROU ET AL. 1991, 1992; OLSON UND BARBIER 1994; OKOUCHI ET AL. 1992; SERPONE ET AL. 1992]. Erst in jüngerer Zeit erfolgen auch vermehrt Untersuchungen im Bereich oberhalb von 200 kHz. Hinsichtlich des Abbaus trinkwasserrelevanter Stoffe sind hier vor allem neuere Arbeiten von NAGATA ET AL. [1993, 1996; s. auch YOO ET AL. 1995] und PETRIER ET AL. zu nennen. Vergleichende Untersuchungen zur Wasserstoffperoxidbildung und zur Oxidation von Schadstoffen bei 20 und 500 kHz [PETRIER ET AL. 1994, 1996] haben gezeigt, daß es deutliche Unterschiede gibt. Die Wasserstoffperoxidausbeute in reinem Wasser erwies sich bei 500 kHz um den Faktor 6 größer als bei 20 kHz. Je nach Anfangskonzentration und Substrat ergab sich für den Abbau organischer Verbindungen ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_{500 \text{ kHz}} : r_{20 \text{ kHz}}$  von 4 bis 8 (untersucht wurden Phenol, das Herbizid Atrazin und Pentachlorphenol).

Eine bisher noch wenig untersuchte Schadstoffgruppe ist die der nitrierten Aromaten. Als Zwischen- und Nebenprodukte der Herstellung von Farbstoffen, Photochemikalien, Pharmaka, Holzimprägnierungen, Schädlingsbekämpfungsmitteln (Pestizide, Herbizide, Insektizide), Explosivstoffen und Feinchemikalien [ULLMANN] treten sie in vielen Industrieabwässern auf. Durch den Einsatz von nitroaromatischen Agrochemikalien werden Stoffe wie das 4-Nitrophenol freigesetzt, das nicht nur Edukt für die Synthese des gängigen Insektizids Parathion ist, sondern auch bei dessen Metabolisierung im Boden entsteht [HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL FATE]. So gelangen biologisch schwer abbaubare nitrierte Verbindungen in das Grund- und Oberflächenwasser und damit über den natürlichen Wasserkreislauf bis in das Trinkwasser.

In massiven Stoffmengen treten Nitroaromaten in Rüstungsaltslasten auf. Nicht nur der Boden ist von der Kontamination betroffen, auch in Grund- und Oberflächenwasser gelten die sprengstoffrelevanten Verbindungen als problematisch [KÜHN UND BALDAUF]. Bei den gefundenen Schadstoffen handelt es sich um mehr oder weniger wasserlösliche nitroaromatische Verbindungen, die bei der Sprengstoffherstellung als Hauptprodukte bzw. produktionsbedingte Nebenprodukte angefallen sind.

Vor allem in näherer Umgebung ehemaliger Munitionsfabriken und Militärgelände konnten im Wasser nitroaromatische Stoffe (vor allem Mononitrotoluole, 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol und deren Metabolite) nachgewiesen werden, da diese nicht in den kontaminierten Böden verbleiben, sondern durch Auswaschung in das Grundwasser gelangen

[CAI; MÜBMAN ET AL.]. In Stadtallendorf z.B. liegt das Gelände der ehemals größten deutschen Sprengstoffproduktionsstätte für 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) im Einzugsgebiet der lokalen Trinkwasserversorgung.

Abwässer aus der Sprengstoffproduktion und Munitionszerlegung sind vielfach über Schluckbrunnen direkt in den Untergrund verpreßt worden [PREUBNER]. Drainage- und Sickerwässer von deponierten militärischen Altlasten stellen ebenso eine Belastung dar [REIMER].

Die toxische Wirkung der Nitroaromaten kann sich in Stoffwechselstörungen, Hemmung des Sauerstofftransportes und Zellschäden, bis hin zu Schädigungen der inneren Organe, äußern. Im Laufe der Jahre können aus den Explosivstoffen auch toxikologisch relevante Metabolite, z.B. durch die Umwandlung der Nitrogruppe in eine Aminogruppe, hervorgegangen sein, die im Verdacht der Mutagenität bzw. Karzinogenität stehen [SOHR UND STEINBACH, SCHNEIDER UND THOMÉ-KOZMIENSKY].

Nitroaromaten kommen somit potentiell sowohl im Rohwasser bei der Trinkwasseraufbereitung als auch im Abwasser vor und müssen entfernt werden.

In der sonochemischen Literatur findet sich nur eine einzige Quelle, die sich mit der Gruppe der Nitroaromaten, konkret gesagt nur mit einer Verbindung, dem 4-Nitrophenol, auseinandergesetzt hat. KOTRONAROU ET AL. haben 1991 über den sonochemischen Abbau des 4-Nitrophenols berichtet. Die Arbeiten erfolgten ausschließlich bei 20 kHz. Untersuchungen bei anderen Schallfrequenzen bzw. über einen größeren Frequenzbereich existieren nicht. Weder der Einfluß unterschiedlicher Substituenten bzw. des Substitutionsmusters am Nitroaromaten wurde untersucht, noch war, bis auf wenige Ausnahmen, eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung der aromatischen und aliphatischen Produkte erfolgt.

Unabhängig vom Schadstoffabbau konnten keine Quellen gefunden werden, die Untersuchungen zum Frequenzeinfluß auf chemische Reaktionen über einen ganzen Frequenzbereich beinhalten. Über die beschriebene Tatsache hinaus, daß sowohl die Wasserstoffperoxid-erzeugung als auch der Phenolabbau bei 500 kHz deutlich schneller erfolgt als bei 20 kHz, ist nichts bekannt.

Auf der Grundlage der bisher vorliegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Ultraschallchemie wurde die Aufgabenstellung definiert. Gegenstand der Untersuchungen sollte das Abbauverhalten umweltrelevanter Schadstoffe im hochfrequenten Bereich sein, der erst in neuerer Zeit an Bedeutung gewonnen hat. Für die Versuche wurde mit nitroaromatischen Verbindungen eine Substanzklasse ausgewählt, die innerhalb der vorliegenden Literatur noch keiner eingehenderen Untersuchung unterzogen wurde.

Die Vorgehensweise bei der Bearbeitung der Fragestellung gliedert sich in zwei Bereiche:

#### *Aufbau und Optimierung einer Versuchsanlage*

Hauptgegenstand der ersten Phase der Arbeiten war die Konzeption einer Versuchsanlage im Labormaßstab und die eingehende Untersuchung der verfahrensspezifischen Parameter. Auf Grundlage dieser Ergebnisse sollte eine Optimierung des Ultraschallreaktors bezüglich eines effizienteren Abbaus der Schadstoffe vorgenommen werden.

Im Rahmen der Versuche wurden gezielt nachfolgende Parameter untersucht:

- die Schallfrequenz (vier diskrete Frequenzen im Bereich zwischen 200 und 1000 kHz),
- die eingestrahlte Leistung,
- die Art und Zusammensetzung des gelösten Gases,
- der Gasgehalt der Lösung und
- die Wasserinhaltsstoffe (gelöst oder partikulär)

*Vergleichende Untersuchung unterschiedlicher nitroaromatischer Verbindungen und quantifizierende Bewertung des Abbaus*

Zur Beurteilung des Abbauverhaltens nitroaromatischer Schadstoffe wurden bewußt Verbindungen ausgewählt, die aufgrund unterschiedlicher Substitutionsmuster eine vergleichende Untersuchung zulassen:

- Phenol,
- 3-Nitrophenol und seine Isomere,
- 1,3-Dinitrobenzol und
- 2,4-Dinitrophenol.

Aufgabe war es, durch den Vergleich des Abbauverhaltens von Phenol gegenüber Nitrophenol den Einfluß der Nitrogruppe auf die Reaktivität zu untersuchen. Gleichzeitig sollten Aussagen über Reaktivitätsunterschiede anhand der drei isomeren Nitrophenole erhalten werden. Die Versuche wurden ergänzt durch Untersuchungen bezüglich des Einflusses zweier Nitrogruppen. Hierfür wurden 1,3-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrophenol als umweltrelevante Substanzen ausgewählt und vergleichend gegenübergestellt.

Ergänzend zur Ermittlung der Geschwindigkeiten des Abbaus der Ausgangsverbindungen sollte der Einfluß der Substitutionsmuster auf die Produktspektren mit betrachtet werden. Schwerpunkt dieser Untersuchungen sollte unter anderem die Aufklärung des Verbleibs des in den Nitrogruppen gebundenen Stickstoffs sein. Hierzu wurden quantifizierende Verfahren für die aus theoretischen Überlegungen ableitbaren Verbindungsklassen ausgearbeitet, soweit sie analytisch erfaßbar sind. Die Untersuchungen sollten im einzelnen umfassen:

- Bestimmung der Ausgangsverbindungen und höher hydroxylierter Aromaten, welche sich durch Angriff von OH-Radikalen bilden können,
- Erfassung der anorganischen Stickstoffspezies (Nitrit, Nitrat, Ammonium),
- Bestimmung des Gesamtstickstoffs zur bilanzierenden Abschätzung sich bildender aliphatischer, stickstoffhaltiger Verbindungen und
- Detektion oxidierter aliphatischer Folgeprodukte.

Auf der Grundlage der analytisch zugänglichen Produkte sollte ein Abbaumechanismus diskutiert werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

Die gemeinsame Ursache sowohl der mechanischen als auch der chemischen Wirkung des Ultraschalls liegt in der Kavitation. Darunter versteht man generell die „*Bildung und Dynamik von Hohlräumen in Flüssigkeiten*“ [YOUNG 1989]. Bei der Implosion solcher Kavitationshöhlräume entstehen Schockwellen, die zusammen mit den damit verbundenen Scherkräften mechanische Zerstörungen bewirken, z.B. von Polymeren [KRUUS].

Man unterscheidet zwei Arten der akustischen Kavitation [MASON 1988]. Unter der sogenannten *transienten* oder *harten* Kavitation versteht man die Bildung von rein dampfgefüllten kurzlebigen Blasen<sup>1</sup>, die sofort und ungedämpft wieder implodieren. Zu ihrer Erzeugung sind hohe Schallintensitäten notwendig. Der Begriff der *stabilen* (oder *weichen*) Kavitation beschreibt das oft nicht-lineare Schwingen einer gasgefüllten Blase um einen Gleichgewichtsradius bei relativ niedrigen Intensitäten. In der Praxis ist eine Unterscheidung zwischen transienter und stabiler Kavitation sehr schwierig. Meist liegt ein Gas-Dampf-Gemisch innerhalb der Blase vor.

Die Fortpflanzung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten verläuft rein longitudinal. Phasenverschoben zur Teilchenbewegung durchwandert eine Druckwelle das Medium mit aufeinanderfolgenden Zonen höherer und niedrigerer Dichte. Eine Blase im Schallfeld kann im wesentlichen auf drei Weisen auf die Einwirkung des Ultraschalls, also die lokalen Druckschwankungen, reagieren:

- Ist die Blase sehr klein, so kann sie stabil um einen Gleichgewichtsradius schwingen oder sich langsam wieder auflösen.
- Erreicht sie über mehrere Schwingungszyklen durch Diffusion von Gas in die Blase hinein eine Größe mit einem Radius wesentlich oberhalb des Resonanzradius, so steigt sie an die Oberfläche (Entgasung durch Ultraschall).
- Eine Blase jedoch, deren Radius es ermöglicht mit dem Schallfeld in Resonanz zu treten, wird entweder sofort oder innerhalb weniger Zyklen um mindestens das Doppelte anwachsen und nach Erreichen dieser kritischen Größe unter Freisetzung vieler kleiner Blasen kollabieren [YOUNG 1989; MASON UND LORIMER 1988].

Das Anwachsen einer Blase während der Oszillationen beruht auf dem ungleichen Stofftransport während der Kompressions- und Expansionsphasen. Aufgrund der größeren Blasenoberfläche in der Wachstumsphase (Unterdruckphase) diffundiert pro Zeiteinheit mehr Gas in die Blase hinein als in der Kompressionsphase (Überdruckphase) wieder heraus, so daß ein periodisches Anwachsen resultiert. Allgemein haben kavitierende Blasen einen Radius kleiner

---

<sup>1</sup>Obwohl der physikalisch korrekte Begriff „Kavitationshohlraum“ wäre, ist in der Fachliteratur der Begriff der „Kavitationsblase“ gebräuchlich. Deshalb ist im folgenden meistens von der (Kavitations-)Blase die Rede.

oder gleich dem Resonanzradius und pulsieren mit der Frequenz des anregenden Schallfeldes. Blasen mit einem Radius oberhalb des Resonanzradius schwingen mit ihrer Eigenfrequenz. In der Nähe von Oberflächen bzw. in Gegenwart suspendierter Partikel erfolgt der Blasenkolaps nicht mehr sphärisch symmetrisch, vielmehr wurde beobachtet, daß sich die Blase an der gegenüberliegenden Seite einstülpt und ein Flüssigkeitsstrahl auf die Oberflächen schießt. Dieser Strahl ist verantwortlich für mechanische Kavitationsschäden, z. B. an Schiffsschrauben [KNAPP ET AL.].

Im Innern einer implodierenden Blase herrschen Extrembedingungen, die chemische Reaktionen ermöglichen, die unter normalen Bedingungen nicht stattfinden. Zur Erklärung dieser Phänomene gibt es zwei unterschiedliche Theorien.

Bei der „Hot Spot“-Theorie wird davon ausgegangen, daß die Implosion so schnell vonstatten geht, daß der Vorgang als nahezu adiabatisch anzusehen ist (im letzten Stadium der Implosion bewegt sich die Blasenwand mit Schallgeschwindigkeit nach innen). Somit werden lokal sehr hohe Temperaturen von einigen tausend Kelvin und Drücke von mehreren zehntausend Kilopascal erzeugt. Durch die hohen Drücke entstehen während des Zusammenbrechens der Blase sphärische Stoßwellen in die umgebende Flüssigkeit, die in unmittelbarer Nähe der Blase zu den erwähnten mechanischen Zerstörungen führen, aber schnell im Raum gedämpft werden. Die hohen Temperaturen sind der Theorie zufolge die Ursache für den chemischen Effekt des Ultraschalls. Durch direkte Pyrolyse von Verbindungen in den Kavitationsblasen bzw. durch Reaktionen mit den in den Blasen thermisch gebildeten Radikalen oder deren Rekombination untereinander kommt es zur Bildung der in der Literatur beschriebenen Produkte, wie z.B. Wasserstoffperoxid oder auch Nitrit und Nitrat in luftgesättigtem Wasser.

Der Ansatz zu einem einfachen Modell des Zusammenbrechens einer Blase und somit eine erste theoretische Berechnung der erreichten Temperaturen und Drücke erfolgte bereits 1917 durch LORD RAYLEIGH basierend auf einer Gleichung aus der Hydrodynamik. Dabei wurde jedoch der Kollaps „leerer Hohlräume“ in einer inkompressiblen Flüssigkeit vorausgesetzt. Seine Rechnungen ergaben enorme lokale Temperaturen und Drücke ( $10^4$  K und  $10^6$  kPa).

NOLTINGK und NEPPIRAS formulierten als Erste eine nicht-lineare Differentialgleichung zur Beschreibung der Radiusänderung eines Kavitationshohlraumes im Schallfeld. Realistischere Ansätze mit Korrekturen z.B. für die Wärmeleitfähigkeit des Gases, Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge innerhalb der Blase, Reaktionen der Gase und die Viskosität und Kompressibilität der Flüssigkeit wurden von verschiedenen Autoren formuliert [Zusammenfassung s. YOUNG 1989]. Die darauf basierenden computergestützten Berechnungen der theoretisch erreichbaren Temperaturen ergaben variierende Ergebnisse zwischen 1500 und 10000 K. Einige dieser Ergebnisse sind in Tabelle 2-1 zusammengefaßt.

Die Liste der Annahmen, die all diesen Berechnungen zugrunde liegen, beinhaltet u.a.

- einen rein adiabatischen Vorgang der Implosion,
- sphärische, gasgefüllte Blasen,

- die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes,
- keine Kräfte zwischen „Körpern“ oder Blasen,
- zeitlich und räumlich konstante physikalische Eigenschaften von Gas und Flüssigkeit und
- die Homogenität von Druck und Temperatur innerhalb der Blase.

**Tabelle 2-1:** Theoretisch berechnete Temperaturen im Innern der implodierenden Blase im Schallfeld anhand eines mathematischen Modells aus der Hydrodynamik [Quelle: SUSLICK 1990]

Autor	Jahr	gelöstes Gas	Maximaltemperatur [K]
Noltingk, Neppiras	1951	Stickstoff	9500
Hickling	1963	Stickstoff	3500
Fogler	1969	Kohlendioxid	1900
Young	1976	Argon	1650
Fujikawa, Akamatsu	1980	Luft	6700
Margulis, Dmitrieva	1982	Luft	5300

Berücksichtigt man die Unterschiede in den Bedingungen, die diesen Berechnungen zugrunde liegen können (Frequenz, Leistung, Gas, Temperatur usw.), so sind sie nicht direkt vergleichbar. Es bleibt aber festzuhalten, daß in allen Fällen hohe Temperaturen und Drücke vorhergesagt werden.

In guter Näherung lassen sich die theoretisch erreichbaren Temperaturen  $T_{max}$  und Drücke  $p_{max}$  nach Gleichung (2.1) und (2.2) unter den aufgeführten Annahmen berechnen [NEPPIRAS]:

$$T_{max} = T_0 \frac{p_m(\gamma - 1)}{p} \quad (2.1)$$

$$p_{max} = p \left[ \frac{p_m(\gamma - 1)}{p} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (2.2)$$

wobei  $T_0$  die Umgebungstemperatur (also die Temperatur des Mediums),  $p$  der Druck in der Blase zum Zeitpunkt des Erreichens ihrer maximalen Größe (meist wird für  $p$  der Dampfdruck der Flüssigkeit eingesetzt),  $p_m$  der Druck in der Flüssigkeit zum Zeitpunkt der Implosion<sup>2</sup> und  $\gamma$  der Quotient der spezifischen Wärmen des Gases (Adiabatenkoeffizient  $\gamma = C_p/C_v$ ) bzw. des Gas-Dampf-Gemisches ist.

<sup>2</sup>Da angenommen wird, daß die Dauer des Blasen kollaps nicht größer als ein Fünftel einer Schwingungsperiode ist, kann  $p_m$  für diesen Zeitraum als konstant angesehen werden und ergibt sich somit aus der Summe von hydrostatischem und akustischem Druck [MASON 1988].

Das Einsetzen des Dampfdruckes für  $p$  zeigt schon, daß der Ansatz streng genommen nur für den Fall der transienten Kavitation gilt.

Die beim Zusammenbrechen einer Kavitationsblase erreichten Maximaltemperaturen und -drücke hängen stark von der Natur des gelösten Gases bzw. Gasgemisches ab. In beide Formeln geht der Adiabatenkoeffizient  $\gamma$  als Faktor  $(\gamma-1)$  in den Zähler ein. Je größer also der Quotient der spezifischen Wärmen eines Gases ist, desto höhere Temperaturen und Drücke werden erzeugt.

Weitere Faktoren bleiben bei diesen vereinfachten Berechnungen noch unberücksichtigt. Auch die Wärmeleitfähigkeit und die Gaslöslichkeit spielen eine Rolle. Verluste aufgrund des Wärmetransportes durch das Gas verringern die Maximaltemperatur und somit die Radikal- ausbeute. Hohe Gasgehalte aufgrund guter Gaslöslichkeiten begünstigen die Kavitation. In Tabelle 2-2 sind die wichtigsten physikalischen Daten für einige Gase zusammengestellt. Herausgehoben sind die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Gase.

**Tabelle 2-2:** Adiabatenkoeffizient  $\gamma$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und Löslichkeit  $L$  einiger Gase  
[HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS; THE ENCYCLOPAEDIA OF THE CHEMICAL ELEMENTS; ATKINS]

Gas	$\gamma$ (= $C_p/C_v$ )	$\lambda_{20^\circ\text{C}}$ [ $10^{-2} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]	$L_{0^\circ\text{C}, 100 \text{ kPa}}$ [ $\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ]
Xenon	1,667	0,52	203,2
Krypton	1,667	0,87	99,1
<b>Argon</b>	<b>1,667</b>	<b>1,63</b>	<b>52,4</b>
Neon	1,667	4,65	14,0
Helium	1,667	14,42	9,8
<b>Sauerstoff</b>	<b>1,401</b>	<b>2,45</b>	<b>48,9</b>
<b>Stickstoff</b>	<b>1,404</b>	<b>2,40</b>	<b>23,3</b>

Aufgrund ihres hohen Adiabatenkoeffizienten sind die Edelgase für sonochemische Experimente besonders gut geeignet. Neon und vor allem Helium fallen durch ihre höhere Wärmeleitfähigkeit und ihre schlechte Löslichkeit auf. Aufwendige theoretische Berechnungen durch YOUNG [1976] ergaben Maximaltemperaturen im Innern der Blase zwischen 2000 K (Xenon) und 815 K (Helium) in Abhängigkeit vom verwendeten Edelgas, und zwar in fallender Reihenfolge: Xenon > Krypton > Argon > Neon > Helium (entsprechend der Zunahme von  $\lambda$ ).

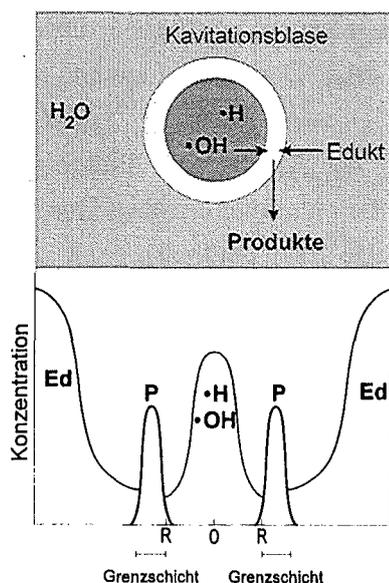
Einen ersten experimentellen Hinweis auf diese Unterschiede hatte HENGLEIN bereits 1956 gefunden. Er untersuchte die Wasserstoffperoxidbildung in reinem Wasser bei Sättigung mit Sauerstoff-Edelgasgemischungen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und dem verwendeten Edelgas (Krypton, Argon, Helium). Hinsichtlich der sonochemischen Erzeugung von Wasserstoffperoxid kam er auf dasselbe Ergebnis wie Young in seinen theoretischen Berechnungen. Unabhängig vom Mischungsverhältnis erreichte er die höchsten Ausbeuten für Krypton, die niedrigsten für Helium.

Einen experimentellen Beweis für die erreichten Temperaturen haben SUSLICK, HAMMERTON UND CLINE 1986 geliefert. Sie ermittelten die Geschwindigkeiten von bereits thermisch (durch Hochtemperatur-Laser-Pyrolyse in der Gasphase) untersuchten Ligandenaustauschreaktionen verschiedener flüchtiger Metallcarbonyle in n-Alkan-Lösungen unter sonochemischen Bedingungen. Aus ihren Ergebnissen konnten sie für die Metallcarbonyle die Existenz zweier Reaktionszonen, das Innere der Blase und die Grenzschicht zwischen Blase und Flüssigkeit, ableiten. Sie errechneten daraus Temperaturen von 5200 K in der Blase und 2000 K in der Grenzschicht.

Die Grundzüge der zweiten Theorie, der sogenannten „Elektrischen Theorie“, gehen schon auf Frenkel (1940) zurück. Sie besagt, daß Kavitationsblasen nicht symmetrisch komprimiert werden, also nicht zu jedem Zeitpunkt sphärisch sind, sondern z.B. linsenförmig deformiert werden [EL'PINER; MARGULIS]. Bei der Implosion und anschließenden Fragmentierung kommt es zu einer Störung der elektrischen Doppelschicht (Stern-Schicht) an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit und dadurch zu einem Ungleichgewicht in der Ladungsverteilung auf der Oberfläche. Nach neueren Arbeiten von LEPOINT ET AL. und LEPOINT-MULLIE ET AL. ist die kurzzeitige Ausbildung eines Mikroplasmas infolge elektrischer Entladungen innerhalb der Blasen verantwortlich für die beobachteten Effekte.

Es ist somit nicht auszuschließen, daß sowohl thermische als auch elektrische Effekte eine Rolle spielen.

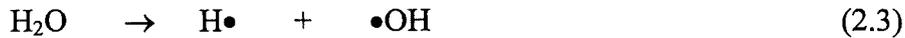
In Abbildung 2.1 ist schematisch eine Kavitationsblase zum Zeitpunkt der Implosion dargestellt. In der Literatur wird die Existenz von drei Reaktionszonen diskutiert: das Blaseninnere, die wasserseitige Grenzschicht zwischen Blasenwand und Flüssigkeit und die umgebende Flüssigkeit selbst [SUSLICK 1986; HENGLIN 1987].



**Abbildung 2.1:** Vereinfachte Darstellung einer Kavitationsblase zum Zeitpunkt der Implosion (Modellvorstellung) [RIESZ]. Abkürzungen: Ed steht für Edukt, P für Produkt und R für den Radius der Blase.

Bei der Sonolyse von Wasser unter Argon kommt es zur Bildung von Wasserstoffperoxid und Wasserstoff, was anhand des folgenden Mechanismus erklärt werden kann [MASON UND LORIMER 1988; HENGLEIN 1987].

*Innerhalb der Kavitationsblase* wird Wasser homolytisch in H- und OH-Radikale gespalten:



Folgereaktionen setzen ein, wie die Bildung von Sauerstoffatomen durch die Reaktion zweier Hydroxylradikale miteinander [Gleichung (2.4)].



Zur kühleren *wasserseitigen Grenzschicht* hin finden vermehrt Rekombinationsreaktionen der Radikale statt, teilweise unter Rückbildung von Wasser [Reaktion (2.5)]. Sind keine anderen Reaktionspartner vorhanden, rekombinieren nach HART UND HENGLEIN [1985] 80 % der gebildeten Radikale wieder zu Wasser. Andere entstehende Produkte sind Wasserstoffperoxid, Wasserstoff und geringe Mengen Sauerstoff [Reaktion (2.6) bis (2.9)]. Die Bildung von Sauerstoff bei Sättigung mit reinem Argon kann als Beweis für Reaktion (2.4) bewertet werden, die als Quelle für die anschließend nach (2.9) rekombinierenden O-Atome zu verstehen ist.



Ist von vornherein Sauerstoff zugegen, so wird auch dieser homolytisch in den Kavitationsblasen gespalten [(Gleichung (2.10))]. Dies wurde anhand von Isotopenaustauschreaktionen in den Systemen ( $^{16,16}\text{O}_2 / \text{H}_2^{18}\text{O}$ ) [ANBAR UND PECHT] und ( $^{18,18}\text{O}_2 / \text{H}_2^{16}\text{O}$ ) [ANBAR UND PECHT; FISCHER ET AL.] nachgewiesen (bei der Beschallung bildete sich in beiden Fällen zu etwa 20 % Wasserstoffperoxid mit gemischtem Isotopenmuster). Durch die Reaktion (2.11) des atomaren Sauerstoffs mit Wasserdampf, also dem Umkehrprozeß von Reaktion (2.4), werden weitere OH-Radikale gebildet. Auch geringe Mengen von Ozon können nach Reaktion (2.12) gebildet werden. Bei den bisher untersuchten Gasen gehört es allerdings zu den durch die Ultraschalleinwirkung am schnellsten wieder zersetzten Gasen, so daß es höchstens als kurzlebige Intermediat auftritt [HENGLEIN 1993; HART UND HENGLEIN 1986].



Die bei der Homolyse des Wassers entstehenden H-Radikale reagieren mit Sauerstoff nach Gleichung (2.13) zu Hydroperoxyradikalen. Zwei so entstandene HO<sub>2</sub>-Radikale können zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff disproportionieren [Reaktion (2.14)].



In Spin-Trapping-Experimenten in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff konnten ESR-spektroskopisch keine H-Radikale mehr nachgewiesen werden [MAKINO ET AL.]. Diese werden vermutlich vollständig innerhalb der Kavitationsblase abgefangen und gelangen dadurch erst gar nicht in die wasserseitige Grenzschicht oder Wasserphase, wo sie mit nicht-flüchtigen Radikalfängern reagieren können (der Reaktionsort ist abhängig von der Akkumulationsfähigkeit des Fängers in der Gasphase bzw. in der wasserseitigen Grenzschicht). HART UND HENGLEIN [1985] kam zu dem Ergebnis, daß auch ohne Sauerstoff sehr wenig Wasserstoffradikale der Kavitationsblase entkommen. Er stellte fest, daß die H<sub>2</sub>-Ausbeute bei der Sonolyse von Wasser unter Argon in reinem Wasser und in Gegenwart von Natriumformiat (Konzentrationsbereich 1 bis 100 mmol·L<sup>-1</sup>) identisch ist. Wenn H-Radikale in größeren Mengen in die Wasserphase gelangten, so wäre es zu einer Reaktion mit den Formationen (H-Abstraktion) und somit zu einer Steigerung der Wasserstoffausbeute gekommen. Analog dazu fanden ANBAR UND PECHT<sup>a</sup> bei der Beschallung von deuteriertem Formiat in Wasser nur sehr wenig HD (2-3 % der H<sub>2</sub>-Ausbeute).

Sind gelöste organische oder anorganische Verbindungen vorhanden, so nehmen auch diese am Reaktionsgeschehen teil. Eine Vielzahl von Pyrolyse- und Verbrennungsreaktionen können im *Innern der Blase* stattfinden. Organische Stoffe in genügend hohen Konzentrationen können, sofern sie sich in der Gasphase anreichern, thermisch zersetzt werden. Durch Diffusion gelangen OH-Radikale aus der Blase und gelöste Reaktanden aus der umgebenden Flüssigkeit in die *wasserseitige Grenzschicht* und können miteinander reagieren. In der *umgebenden Flüssigkeit* können Reaktionen der gelösten Inhaltsstoffe mit Radikalen, die aus der Blase „entkommen konnten“, oder mit Primärprodukten wie Wasserstoffperoxid stattfinden.

In neuerer Zeit vertreten die meisten Autoren die Ansicht, daß die wichtigste, aber nicht einzige Reaktionszone die wasserseitige Grenzschicht ist. Das Konzentrationsprofil in Abbildung 2.1 gibt beispielhaft die Verhältnisse für diesen Fall wieder. Die Radikalkonzentration ist innerhalb der Blase maximal und nimmt zur wasserseitigen Grenzschicht hin aufgrund von Rekombinationsreaktionen [(2.5) bis (2.9)] in der kühleren Randzone ab. Das Edukt gelangt durch Diffusion aus der Wasserphase in die wasserseitige Grenzschicht, wo es mit OH-Radikalen unter Produktbildung reagieren (bzw. auch thermische Reaktionen eingehen) kann.

Die Existenz der unterschiedlichen Reaktionszonen soll im folgenden anhand von Beispielen sonochemischer Abbaureaktionen belegt werden:

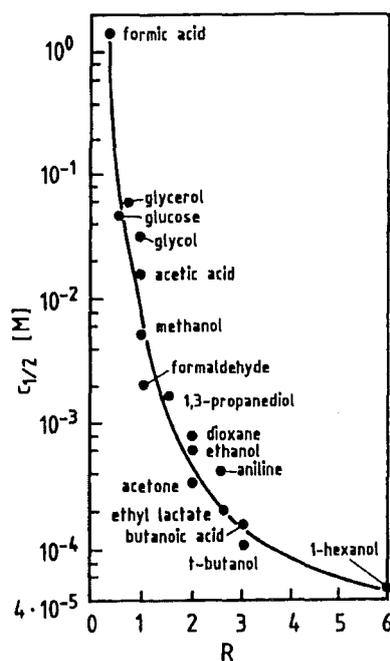
Bei der Beschallung gesättigter Lösungen von Tetrachlorkohlenstoff in Wasser wurden typische Produkte thermischer Zersetzung nachgewiesen [ALIPPI ET AL.; NAGATA ET AL. 1993;

BHATNAGAR UND CHEUNG; HUA UND HOFFMANN]. Die leichtflüchtige Verbindung (Henry-Konstante  $K_H$  s. Tabelle B-46, Anhang B) wird direkt in den Kavitationsblasen zersetzt.

In wäßrigen Natriumacetatlösungen bildet sich durch die Ultraschallbehandlung Succinat, was als Beweis für eine radikalische Reaktion in der Wasserphase gewertet werden kann [HENGLEIN 1993]. Mechanistisch erfolgt durch den Angriff eines OH-Radikals zuerst eine H-Abstraktion am  $\alpha$ -C-Atom unter Bildung eines Acetatradikals [Reaktion (2.15)]. Bei einer genügend hohen Acetatkonzentration kommt es zu einer bimolekularen Terminationsreaktion unter Ausbildung von Succinat [Reaktion (2.16)].



In der Literatur wird von typischen Produkten thermischer Zersetzung bei der Ultraschallbehandlung organischer, schwerflüchtiger Verbindungen berichtet, z.B. ergibt die Sonolyse von Polyvinylpyrrolidon u.a. Kohlenmonoxid und Methan [GUITÉRREZ 1988]. Dies deutet auf die Existenz genügend hoher Temperaturen in der wasserseitigen Grenzschicht hin, die auch dort eine thermische Zersetzung ermöglichen. Alternativ dazu kann es als Hinweis auf einen anderen Mechanismus des Transports in die Blase gewertet werden, wie z.B. eine Aerosolbildung.



**Abbildung 2.2:** Einfluß unterschiedlicher organischer Radikalfänger auf die Wasserstoffperoxidbildung: Radikalfängerkonzentration  $C_{1/2}$  (in  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), die notwendig ist, um die Wasserstoffperoxidausbeute zu halbieren, in einfach-logarithmischer Auftragung als Funktion des Hydrophobizitätskoeffizienten<sup>3</sup>  $R$  [HENGLEIN ET AL. 1985]

<sup>3</sup> Unter dem Hydrophobizitätskoeffizienten  $R$  versteht Henglein den Quotienten aus der Summe der hydrophoben Gruppen und der Summe der hydrophilen Gruppen, wobei die hydrophoben Gruppen  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$  je mit 1,  $\text{CH}$  mit 0,5, tertiäre C-Atome mit 0 und die hydrophilen Gruppen  $\text{OH}$ ,  $\text{COO}^-$  und  $\text{CO}$  jeweils mit 1 gezählt werden.

Hinsichtlich des Abbaus organischer Schadstoffe ist es wichtig, kurz auf die Bedeutung ihrer Hydrophobizität einzugehen. HENGLEIN ET AL. [1985] haben den Einfluß unterschiedlicher Radikalfänger auf die sonochemische Wasserstoffperoxidbildung untersucht. Sie stellten fest, daß nicht die aus der Strahlenchemie bekannten homogenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit OH-Radikalen entscheidend waren, sondern die jeweilige Hydrophobizität der Substanz. Sie formulierten daraufhin eine Effektivitätsreihe der verwendeten Radikalfänger. Dazu ermittelten sie, wie hoch die notwendige Fängerkonzentration ist, um die in einer bestimmten Zeit sonochemisch erzeugte Wasserstoffperoxidmenge auf die Hälfte zu reduzieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.2 wiedergegeben.

Es zeigen sich deutliche Unterschiede. Ein extremes Beispiel ist die um vier Zehnerpotenzen höhere Konzentration  $C_{1/2}$  bei Ameisensäure im Vergleich zu t-Butanol [der Homogenkinetik zufolge wäre es nur etwa der Faktor 5, da  $k(\text{HCOOH} + \bullet\text{OH}) = 1,3 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k((\text{CH}_3)_3\text{COH} + \bullet\text{OH}) = 6,0 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , BUXTON ET AL.]. Der Grund liegt nach Henglein darin, daß sich hydrophobe Verbindungen, im Beispiel das t-Butanol, stärker in der wasserseitigen Grenzschicht zwischen Blasenwand und Wasserphase akkumulieren und so effektiver OH-Radikale abfangen können. Es ist zusätzlich ein Beweis dafür, daß die Rekombinationsreaktionen der OH-Radikale hauptsächlich in der Gasphase oder in der wasserseitigen Grenzschicht stattfinden.

**Tabelle 2-3:** Zusammenstellung von Hydrophobizitätskoeffizient<sup>3</sup> R nach Henglein, Radikalfängerkonzentration  $C_{1/2}$ , Henry-Konstante  $K_H$  [HINE UND MOOKERJEE] und homogener Geschwindigkeitskonstante  $k(\bullet\text{OH})$  der Reaktion mit dem OH-Radikal [BUXTON ET AL.] für einige der von HENGLEIN ET AL. [1985] eingesetzten Verbindungen.  
<sup>a</sup>Quelle: BETTERTON ET AL.

Verbindung	R	$C_{1/2}$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	$K_H$ [Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$k(\bullet\text{OH})$ [10 <sup>9</sup> L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
Ameisensäure	0,5	1,4	-	0,13
Glycerin	0,83	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,0175	1,9
Glykol	1	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,00607	1,8
Essigsäure	1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,0305	0,017
<i>Methanol</i>	1	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,473	0,97
Formaldehyd	1	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,0338 <sup>a</sup>	1,0
1,3-Propandiol	1,5	$1,6 \cdot 10^{-3}$	-	2,5
<i>Ethanol</i>	2	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,673	1,9
1,4-Dioxan	2	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,496	2,8
Aceton	2	$3,3 \cdot 10^{-4}$	4,02	0,11
Buttersäure	3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,0543	2,2
<i>t-Butanol</i>	3	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1,21	0,6
1-Hexanol	6	$5,2 \cdot 10^{-5}$	1,56	7,0

In Tabelle 2-3 sind die wichtigsten Daten für einige der untersuchten Verbindungen aufgeführt. Es zeigt sich deutlich, daß kein Zusammenhang zwischen Homogenkinetik und Fängerkonzentration besteht und folglich nicht die Wasserphase Hauptreaktionsort ist. Betrachtet man z.B. die drei Alkohole Methanol, Ethanol und *t*-Butanol, so ergibt sich für die Abfangeffizienz die Reihenfolge *t*-Butanol > Ethanol > Methanol, während die homogene Geschwindigkeitskonstante in der Reihe Ethanol > Methanol > *t*-Butanol abnimmt. RIESZ UND CHRISTMAN [1986] kamen bei Spin-Trapping-Experimenten in Gegenwart von unterschiedlichen Radikalfängern auf ähnliche Abweichungen von der Homogenkinetik.

Vergleicht man für diese Verbindungen die Henry-Konstanten  $K_H$ , so ergibt sich ebenfalls die von Henglein beobachtete Reihenfolge. Alternativ zur Hydrophobizität könnte das Maß der Anreicherung in der Gasphase das entscheidende Kriterium für die Abfangeffizienz sein. Wie aus Tabelle 2-3 hervorgeht, trifft dies auch für den überwiegenden Teil der untersuchten Verbindungen zu. Allerdings fallen drei Verbindungen, nämlich Glykol, Formaldehyd und Buttersäure, heraus. Die zugehörigen Henry-Konstanten sind jeweils etwa um ein bis zwei Zehnerpotenz zu niedrig. Ebenso weist die Verbindung mit der größten Henry-Konstanten, das Aceton, nicht die größte Abfangeffizienz auf.

Als Folgerung aus diesen Ergebnissen kann erwartet werden, daß sich hydrophile Schadstoffe aufgrund ihrer schlechteren Akkumulationsfähigkeit in der wasserseitigen Grenzschicht sonchemisch schwerer abbauen lassen als hydrophobe. Das Maß der Anreicherung in der Gasphase könnte ebenfalls von Bedeutung sein.

Ein zusätzlicher Aspekt wurde durch WATMOUGH ET AL. beschrieben. Den Autoren zufolge ist schon lange bekannt, daß mechanisch in Wasser erzeugte Gasblasen eine negative Ladung tragen. In seinen Experimenten zeigte Watmough, daß die Beschallung von kationischen und anionischen Farbstofflösungen auf in der Flüssigkeit parallel zum Wandler in definiertem Abstand angebrachtem Spezialpapier unterschiedliche Muster erzeugte. Kationische Farbstoffe schienen von den Kavitationsblasen angezogen zu werden, der einzige verwendete anionische Farbstoff wurde abgestoßen. Die Autoren schlossen daraus, daß auch akustisch erzeugte Blasen eine negative Ladung tragen. In verschiedenen Veröffentlichungen wird dies in Zusammenhang mit der *elektrischen Theorie* gebracht [VOGLET ET AL.; LEPOINT UND MULLIE].

### **3. Aufklärung der einflußnehmenden Faktoren und Optimierung der Reaktionsbedingungen für den Abbau organischer Schadstoffe anhand von Versuchen in einer absatzweise betriebenen Versuchsapparatur (Satzreaktor)**

Die Geschwindigkeit des sonochemischen Schadstoffabbaus hängt, abgesehen von den Stoffeigenschaften selbst, von einer Vielzahl von Parametern ab. Dazu zählen:

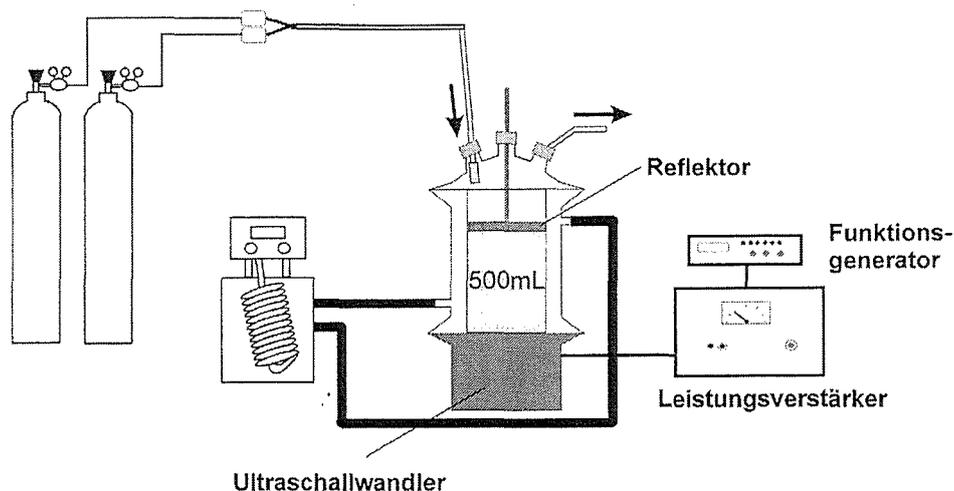
- die Ultraschallfrequenz,
- die eingestrahlte Leistung,
- das beschallte Volumen,
- die Schallfeldgeometrie,
- der statische Druck,
- die Art und Zusammensetzung des gelösten Gases,
- die Gassättigung und
- die Wasserinhaltsstoffe (gelöst oder partikulär).

Auf die Wirkung einiger ausgewählter Einflußgrößen soll im folgenden anhand von Untersuchungen näher eingegangen werden. Dazu wurde ein einfacher Versuchsaufbau gewählt, der es ermöglichte, eine erste Optimierung der Versuchsbedingungen anhand von Experimenten durchzuführen.

#### **3.1 Aufbau der absatzweise betriebenen Versuchsapparatur (Satzreaktor)**

Das Schema der absatzweise betriebenen Versuchsapparatur, die zur ersten Optimierung eingesetzt wurde, zeigt Abbildung 3.1.

Der Ultraschallreaktor *URS 1000* der Firma *Allied Signal ELAC Nautik GmbH (Kiel)* mit einem Reaktionsvolumen von 500 mL besteht aus dem Ultraschallwandler (Typ *USW 51*), dessen Edelstahlmembran den Boden des eigentlichen Reaktionsgefäßes bildet, einem aufgesetzten Doppelmantelglasrohr, das eine kontinuierliche Kühlung von Reaktionsraum und Wandler während der Beschallung erlaubt, und dem Glasdeckel, der mit vier GL 18-Gewinderohranschlüssen versehen ist. Die drei Komponenten sind über Planflanschverbindungen DN 100 miteinander gekoppelt, abgedichtet durch Viton-O-Ringe und fixiert mit Schnellspannverschlüssen. Der Durchmesser der aktiven Wandleroberfläche und des Innenrohres beträgt 60 mm.



**Abbildung 3.1:** Schema der Versuchsanordnung (Satzreaktor).

Das am Funktionsgenerator (*Wavetek Modell 19*) erzeugte und im Leistungsverstärker (*ENI 1040L*) verstärkte Signal wird über die im Wandlergehäuse integrierten elektronischen Bauteile an eine piezoelektrische PZT-Keramik (PZT = Blei-Zirkonat-Titanat) geführt, welche die elektrischen Schwingungen in mechanische umwandelt und an die Edelstahlmembran weitergibt. Die Membran steht in direktem Kontakt zu dem zu beschallenden Medium. Die eingetragene Leistung wird vorher kalorimetrisch ermittelt (s. Anhang A, Kapitel A 1). Sie liegt im Mittel bei 68 % der Wirkleistung. Die von dem Ultraschallwandler aufgenommene Leistung (Wirk- oder Eingangsleistung) läßt sich direkt an einem im Leistungsverstärker integrierten Analogmeßgerät ablesen. Die Differenz zwischen Wirkleistung und eingetragener Leistung entspricht den Verlusten innerhalb des Wandlers.

Die Ausrüstung umfaßt zwei Ultraschallwandler. Es stehen pro Wandler zwei Frequenzen zur Verfügung (die Resonanzfrequenz und eine Oberwelle), so daß bei vier diskreten Frequenzen im Bereich von 200 kHz bis etwa 1 MHz (genau: 206, 353, 622 und 1037 kHz) mit einer stufenlos regelbaren Wirkleistung von 0 bis 200 W gearbeitet werden kann. Ein definiertes Schallfeld wird mit den folgenden Maßnahmen erreicht: Durch den Einbau eines Edelstahlreflektors über den zentralen Gewinderohranschluß im Deckel werden stehende Wellen erzeugt, alternativ dazu kann ein PTFE-Konus als Absorber eingesetzt werden, um stehende Wellen zu unterbinden. Mit Hilfe eines Stativs läßt sich der Reflektor bzw. Absorber in einer definierten Höhe arretieren.

Vor der eigentlichen Beschallung wird das Wasser im Innern des Reaktors über eine absenk- bare Glasfritte 20 min mit dem gewünschten Gas bzw. Gasmischung gesättigt (Gasfluß  $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Die Mischungen werden mit Hilfe von Mass Flow Controllern (Typ *FC 260* für  $\text{N}_2$ , Ar und *FC 2900* für  $\text{O}_2$ , *Tylan*) und dem passenden Steuergerät (Modell *RO 7020* mit 2 Einschüben *RO 7021*, *Tylan*) erzeugt. Während der Beschallung strömt das Gas kontinuierlich über die Wasseroberfläche. Die Temperatur innerhalb des Reaktors wird durch den Einsatz eines Kältethermostats des Typs *Lauda RCS 20-D* konstant gehalten (Kühlbadtemperatur  $15^\circ\text{C}$ ).

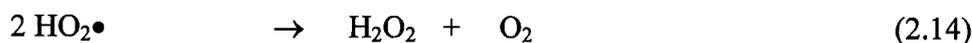
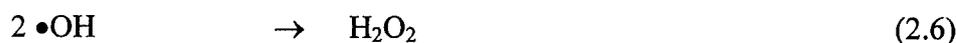
## 3.2 Optimierung der Versuchsbedingungen anhand einfacher chemischer Umsetzungen

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander und mit anderen Autoren zu gewährleisten, ist die Charakterisierung der Anlage unerlässlich. In der Literatur wurde zu diesem Zweck oft nur eine einzelne Methode herangezogen. Dabei handelte es sich bisher überwiegend um die sonochemische Wasserstoffperoxidherzeugung. Diese ist zur Bestimmung der Radikalausbeute aber nur bedingt geeignet (s.unten).

In neuerer Zeit werden deshalb vermehrt aromatische Verbindungen eingesetzt. Das dosimetrische Verfahren beruht auf der Hydroxylierung des Aromaten durch OH-Radikale. Ein Beispiel ist das Terephthalat-Dosimeter (1,4-Benzoldicarbonsäure). Es hat seinen Vorzug darin, daß bei einer Einfachhydroxylierung durch OH-Radikale nur ein einziges Produkt, die 2-Hydroxyterephthalsäure entstehen kann, die aufgrund ihrer Fluoreszenz selbst in geringen Mengen detektierbar ist [FANG ET AL.; MASON ET AL. 1994; MATHEWS; PRICE UND LENZ]. Von Nachteil bei diesem Verfahren ist die schlechte Wasserlöslichkeit der undissoziierten Terephthalsäure, so daß die Einstellung eines höheren pH-Wertes erforderlich ist. Das Verfahren ist somit auf diejenigen OH-Radikale beschränkt, die die Wasserphase erreichen, da sich das negativ geladene Terephthalat-Anion nicht in der hydrophoben, wasserseitigen Grenzschicht zwischen Kavitationsblase und Wasserphase anreichern kann (s. auch Kapitel 2). Radikale, die schon in der wasserseitigen Grenzschicht rekombinieren werden nicht erfaßt.

In der vorliegenden Arbeit wurden für die chemische Charakterisierung der Ultraschallanlage die folgenden drei chemischen Umsetzungen untersucht:

- **Die Wasserstoffperoxidbildung in reinem Wasser.** Sie erfolgt durch Rekombination zweier Hydroxylradikale bzw. die Insertion eines Sauerstoffatoms in ein Wassermolekül oder durch die Disproportionierung zweier Hydroperoxylradikale [Reaktionsgleichungen (2.6), (2.7) und (2.14), s. auch Kapitel 2].



Diese Methode wird oftmals als einfaches Dosimeter verwendet, ist aber als solches nur bedingt geeignet. OH-Radikale tragen auch zur Zerstörung von Wasserstoffperoxid und dessen Vorläufer, dem Hydroperoxylradikal bei [Gleichung (3.1) und (3.2)], so daß es kein wirkliches Maß für die Radikalausbeute sein kann.

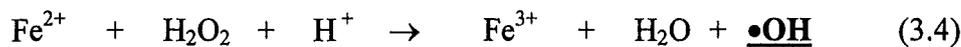


Aufgrund der einfachen Handhabung wird die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Erzeugung dennoch oft untersucht.

- **Die Eisen(II)-Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie [FRICKE UND HART]).** Zur Eisen(II)-Oxidation tragen die sonochemisch gebildeten OH- und  $\text{HO}_2$ -Radikale und das entstandene Wasserstoffperoxid bei. Pro OH-Radikal wird ein Eisen(II)-Ion oxidiert [Reaktion (3.3)].



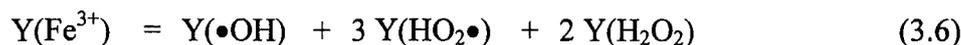
Bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit einem Eisen(II)-Ion entsteht nach Reaktion (3.4) intermediär wieder ein OH-Radikal, das nach Reaktion (3.3) weiter reagiert, so daß insgesamt pro  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül *zwei*  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen verbraucht werden.



Die Reaktion des Hydroperoxyradikals mit dem Eisen(II)-Ion schließlich führt über die Zwischenstufe des Wasserstoffperoxids [Gleichung (3.5)], das dann gemäß Gleichung (3.4), gefolgt von (3.3) weiter reagiert, zur Oxidation von *drei* Eisen(II)-Ionen.



Wie aus den geschilderten Reaktionsgleichungen ersichtlich ist, werden Wasserstoffperoxid und das Hydroperoxyradikal im Vergleich zum Hydroxylradikal überproportional erfaßt, da pro Wasserstoffperoxidmolekül zwei Eisen(II)-Ionen verbraucht werden und pro Hydroperoxyradikal sogar drei Eisen(II)-Ionen. Die Ausbeute an Eisen(III)-Ionen ergibt sich damit zu:

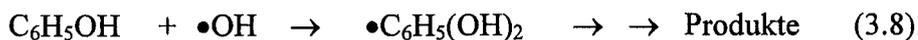


Die Fricke-Dosimetrie ist eine Methode, die ursprünglich nur in der Strahlenchemie eingesetzt wurde. Der Nachteil der Fricke-Dosimetrie ist die rein summarische Erfassung der verschiedenen Oxidationswege. Ist nicht genügend Sauerstoff vorhanden, um alle Wasserstoffradikale als Hydroperoxyradikale abzufangen, kann auch eine Eisen(II)-Oxidation gemäß Reaktion (3.7) stattfinden.



Wie bereits in Kapitel 2 geschildert, spielen die H-Radikale aber kaum eine Rolle, da die Eisen(II)-Oxidation in der Wasserphase erfolgt, die nur von wenigen H-Radikalen erreicht wird. In saurer Lösung kommt es nicht zur Oxidation durch Luftsauerstoff.

- **Der Phenolabbau.** Er erfolgt durch die Reaktion mit OH-Radikalen sowohl in der wasserseitigen Grenzschicht als auch in der Wasserphase [Reaktion (3.8)]. Gemessen wird die Abnahme der Phenolkonzentration.



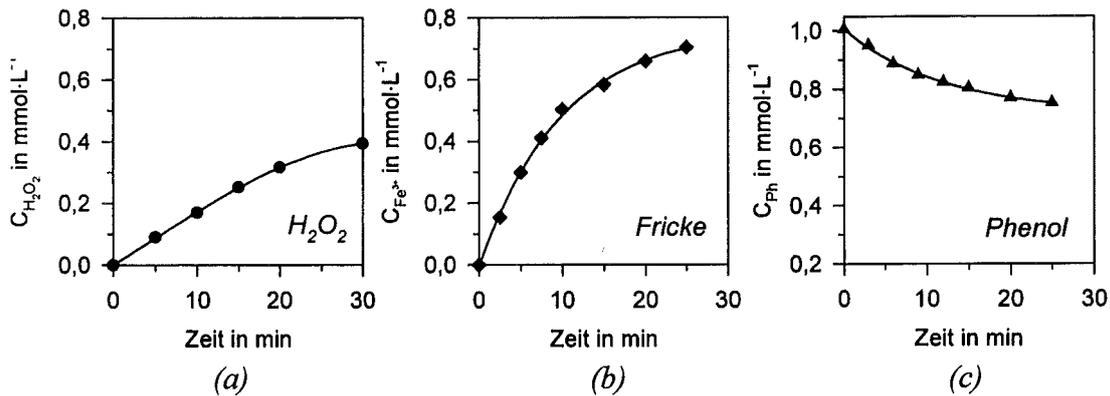
Ein Angriff des vergleichsweise reaktionsträgen Hydroperoxyradikals ist von untergeordneter Bedeutung (die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit vielen organischen Substraten entspricht ungefähr  $k(\text{HO}_2\bullet / \bullet\text{O}_2\cdot) \approx 10^3\text{-}10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , im Vergleich dazu beträgt  $k(\bullet\text{OH}) \approx 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  [VON SONNTAG 1987; BIELSKI ET AL.]). Eine thermische Zersetzung in der Kavitationsblase oder in der wasserseitigen Grenzschicht wird ebenfalls in der Literatur postuliert (s. Kapitel 2).

Dieses einfache Dosimeter bietet die Möglichkeit, direkt die sonochemische Abbauleistung für organische Verbindungen mit phenolischer Struktur zu ermitteln, welche für diese Arbeit von zentraler Bedeutung sind. Aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften hat das Phenol im Gegensatz zum Terephthalat die Möglichkeit, sich auch in der wasserseitigen Grenzschicht zwischen Kavitationsblase und Wasserphase anzureichern.

Die genaue Durchführung der Bestimmungen ist im Anhang A (Kapitel A 3, A 4 und A 11) wiedergegeben.

Die Schwankungen in den Ergebnissen bei sonochemischen Umsetzungen betragen bis zu 10 %. Dies liegt darin begründet, daß selbst Mikroverunreinigungen, z.B. Staub, eine Veränderung der sogenannten Kavitationsschwelle mit sich bringen. Unter dem Begriff der *Kavitationsschwelle* versteht man unter den gegebenen Bedingungen (Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung usw.) die eingestrahlte Mindestleistung, bei der die Kavitation einsetzt. Mit anderen Worten handelt es sich um diejenige Energie pro Zeiteinheit, die notwendig ist, um in der Negativdruckphase die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu überwinden und Kavitäten zu erzeugen. Die Schalldruckamplitude, die theoretisch erforderlich ist, um reines entgastetes Wasser zu „zerreißen“, also Hohlräume in der Flüssigkeit zu erzeugen, beträgt nach APFEL etwa  $10^5\text{-}10^6 \text{ kPa}$  [als Vergleich dazu entspricht eine Wirkleistung von 100 W ungefähr einer Amplitude von  $3\cdot 10^2 \text{ kPa}$ ]. Durch immer vorhandene Kavitationskeime wie Gasblasen oder feine partikuläre Wasserinhaltsstoffe wird die Kavitationsschwelle stark herabgesetzt. Nie ganz auszuschließende und vor allem nicht konstante Mikroverunreinigungen sorgen für eine schwankende Zahl von Mikroblasen und beeinträchtigen somit die Reproduzierbarkeit. Daher ist eine gleichbleibende „Vorgeschichte“ aller eingesetzten Lösungen, z.B. Filtration, von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde für die Versuche ausschließlich Wasser, aufbereitet mit einem *Millipore Milli-Q-Plus-System* ( $\rho = 18,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ), verwendet. Alle Lösungen wurden am Tag der Beschallung angesetzt.

Im folgenden werden die Meßwerte oft in Form von Anfangsreaktionsraten angegeben. Typischerweise zeigen die untersuchten Konzentrationsverläufe, bis auf wenige Ausnahmen (z.B. bei einer besonders niedrigen Wirkleistung) zu Anfang einen Verlauf, wie er in Abbildung 3.2 für die drei untersuchten Dosimeter dargestellt ist.



**Abbildung 3.2:** Typischer, im Satzreaktor ermittelter Verlauf der Zunahme (a) der Wasserstoffperoxidkonzentration in reinem Wasser, bzw. (b) der Eisen(III)-Ionenkonzentration bei der Fricke-Dosimetrie, oder (c) der Abnahme der Phenolkonzentration während der Beschallung [Meßwerte: Anhang B, Tabelle B-2].

Zu Beginn zeigt sich ein steiler Anstieg bzw. Abfall der Konzentration, gefolgt von einer nicht-linearen Verlangsamung. Nach etwa 100 Minuten folgt ein Bereich mit deutlich verminderter Reaktionsgeschwindigkeit, der oft mehr oder weniger linear erscheint (nicht mehr in Abbildung 3.2 dargestellt, s. z.B. Abbildung 3.8).

Zur jeweiligen Charakterisierung hat es sich als geeignet erwiesen, den Verlauf in den ersten fünf bis zehn Minuten heranzuziehen. Dazu wird die Zu- bzw. Abnahme der Konzentration als nahezu proportional zur Beschallungszeit angenommen und daraus die Anfangsreaktionsrate als Steigung einer Geraden durch die ersten drei bis fünf Meßpunkte ermittelt. Die Zeitspanne innerhalb derer diese Annahme zulässig ist, hängt ab von der Art des Dosimeters und den jeweils herrschenden Bedingungen.

Die Experimente wurden ausschließlich mit *stehenden Wellen* durchgeführt.

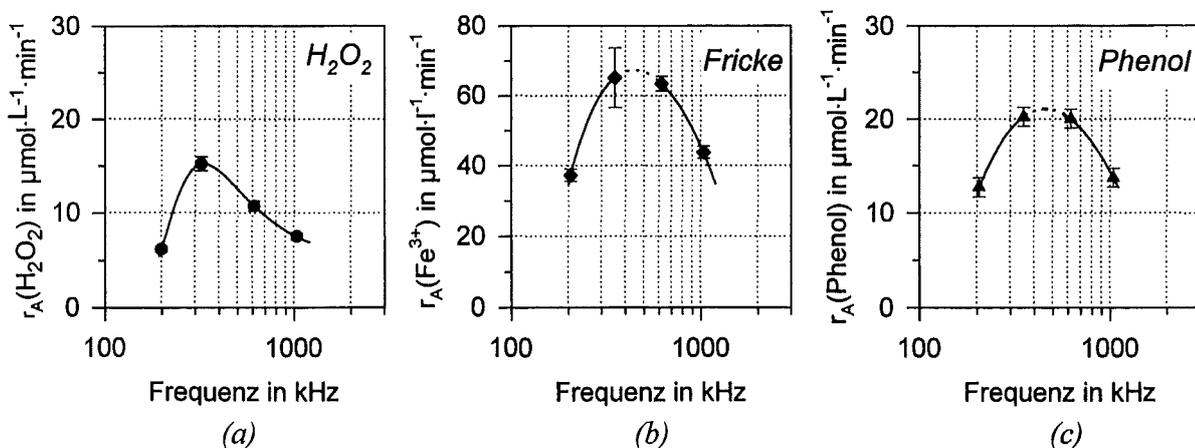
### 3.2.1 Der Einfluß der Frequenz

Die chemische Wirkung des Ultraschalls zeigt einen deutlichen Gang mit der Frequenz. Worauf diese Frequenzabhängigkeit beruht, ist noch nicht völlig geklärt. Zur Implosion einer Kavitationsblase kann es kommen, wenn die Blase mit dem anregenden Schallfeld in Resonanz treten kann, also einen Radius kleiner oder gleich dem Resonanzradius hat. Bei gleichbleibendem Leistungseintrag sinkt mit steigender Frequenz sowohl der Resonanzradius einer Blase als auch der Maximalradius, der bis zum Kollaps erreicht wird ( $R_{max}$  ist proportional zur Schwingungsdauer  $\tau$ ). Nach LORD RAYLEIGH ist die Zeit, die eine „leere Blase“ zur vollständigen Implosion benötigt, dem Maximalradius direkt proportional. Das Zusammenbrechen einer gasgefüllten Blase erfordert näherungsweise die gleiche Zeit [YOUNG; ŠUTILOV]. Daraus ergibt sich, daß die zur Implosion einer Kavitationsblase notwendige Zeit mit steigender Frequenz sinkt. Nach MASON UND LORIMER [1988] liegt diese Zeit maximal bei einem Fünftel der Schwingungsdauer. Dies legt einen Einfluß der Frequenz auf die chemischen Reaktionen nahe. Be-

trachtet man nämlich ein Radikal, das innerhalb der Kavitationsblase erzeugt wird und dessen Lebensdauer über der Kollapszeit liegt, so kann es der Blase entkommen und mit nichtflüchtigen Reaktionspartnern reagieren. Die Chemie kurzlebiger Radikale jedoch spielt sich ausschließlich innerhalb der Blase ab [LUCHE].

Mit dem beschriebenen Modell lassen sich die Unterschiede in den chemischen Umsetzungen bei 20 und 500 kHz erklären. Die Implosionszeit, die einer Kavitationsblase zur Verfügung steht, entspricht bei 20 kHz höchstens  $10 \mu\text{s}$  ( $0,2 \cdot \tau$ ) im Vergleich zu  $0,4 \mu\text{s}$  bei 500 kHz [MARGULIS 1985; PETRIER ET AL. 1992]. Bei höheren Frequenzen können relativ langlebige Radikale aus der Blase herausdiffundieren bevor sie Reaktionen eingehen. Als einen Beweis dafür haben PETRIER ET AL. 1992 die Bildung deutlicher Mengen an Sauerstoff bei der Beschallung von argongesättigtem Wasser bei 20 kHz gewertet. Sauerstoff kann innerhalb der Blase bei der Reaktion zweier OH-Radikale miteinander entstehen [Kapitel 2, Reaktion (2.4)]. Bei 500 kHz konnte er im Gegensatz dazu keine Sauerstoffbildung nachweisen, da bei der höheren Frequenz und der damit verbundenen geringeren Kollapszeit keine Zeit für Folgereaktionen direkt in der Blase, wie z.B. der Reaktion zweier OH-Radikale miteinander, bleibt.

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf die beiden Frequenzen 20 und 500 kHz. Es ist nun interessant zu untersuchen, wie sich die beschriebenen Abhängigkeiten über einen ganzen Frequenzbereich auswirken mit dem Ziel, unter den zur Verfügung stehenden Frequenzen diejenige zu ermitteln, bei der der höchste Umsatz erreicht wird.



**Abbildung 3.3:** Einfluß der Frequenz auf die Anfangsreaktionsrate  $r_A$  (a) der Wasserstoffperoxidbildung in reinem Wasser, (b) der  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie), angegeben als  $\text{Fe}^{3+}$ -Bildung in  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  und (c) des Phenolabbaus,  $C_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , eingetragene Leistung  $138 \pm 6 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  (ca. 100 W Wirkleistung, abhängig von der Frequenz), alle Lösungen vor der Beschallung gesättigt mit  $\text{Ar}/\text{O}_2$  4:1.

In den dazu durchgeführten Untersuchungen im Frequenzbereich von 200 bis 1000 kHz und bei den angegebenen Bedingungen (s. Bildunterschrift) ergaben sich die in Abbildung 3.3 dargestellten Verläufe. Für alle drei Dosimeter wurden die schlechtesten Umsätze (kleinsten Anfangsreaktionsraten  $r_A$ ) bei der niedrigsten Frequenz, bei etwa 200 kHz, erhalten. Mit steigen-

der Frequenz wird in allen Fällen ein Maximum durchlaufen, mit einer um den Faktor 1,7 bis 2,5 höheren Anfangsreaktionsrate. Lediglich in der Lage des Maximums unterscheiden sich die Methoden. Das Maximum der Wasserstoffperoxidbildung ergibt sich bei einer niedrigeren Frequenz (320 kHz<sup>4</sup>) als bei der Fricke-Dosimetrie und beim Phenolabbau (jeweils zwischen 350 und 600 kHz). Eine weitere Steigerung der eingestrahnten Frequenz führt in allen Fällen wieder zu einer Verringerung der Anfangsreaktionsrate. Bei 1040 kHz ist sie um den Faktor 1,5 bis 2 geringer als im Bereich des Maximums. Die aufgetragenen Meßwerte sind im Anhang B, Tabelle B-3 zusammengefaßt.

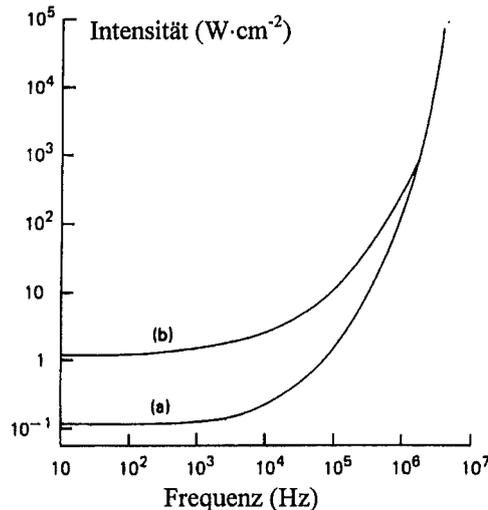
Bei der Fricke-Dosimetrie und beim Phenolabbau ergibt sich alternativ zu der möglichen Existenz eines Maximums zwischen 350 und 600 kHz das Durchlaufen eines Plateaus in diesem Bereich. Ob und wo im untersuchten Frequenzbereich ein Maximum vorliegt, ist nicht eindeutig zu entscheiden.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die untersuchten Reaktionen deutlich voneinander abweichende Verläufe zeigen. Ein direkter Zahlenvergleich der Geschwindigkeiten der Wasserstoffperoxidbildung und der Eisen(II)-Oxidation ist aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen, die bereits im vorangegangenen Kapitel 3.2 diskutiert wurden, nicht möglich. Die OH-Radikale, die bei der Fricke-Dosimetrie selbst Fe<sup>2+</sup>-Ionen oxidieren, können in reinem Wasser sowohl zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung als auch zu dessen Zerfall beitragen. Während der Phenolabbau vornehmlich über die Reaktion mit OH-Radikalen erfolgt, tragen zu den Ausbeuten der anderen beiden Dosimeter auch die gebildeten Peroxylradikale bei.

Die Zunahme der Anfangsreaktionsrate mit steigender Frequenz ließe sich auf die gleichzeitige Abnahme der Implosionszeit zurückführen (s.o.). Als Erklärung für das Durchlaufen eines Maximums und die darauf folgenden schlechteren Umsätze bei hohen Frequenzen (1040 kHz) könnte die Tatsache dienen, daß mit steigender Frequenz die bei der Implosion erzeugten Maximaldrücke und -temperaturen zurückgehen. Daraus resultiert eine geringere Radikalbildung mit steigender Frequenz [RIESZ 1991]. Gleichzeitig werden die Zeiträume, die einer Kavitationsblase zur Implosion bleiben, mit steigender Frequenz immer kürzer. Während einer Schwingungsperiode wächst die Blase in der Expansionsphase auf mindestens das Doppelte an. In der darauffolgenden Kompressionsphase beginnt sie im Druckmaximum zu implodieren. Es kann nun sein, daß bei höheren Frequenzen die Zeit für eine vollständige Implosion nicht mehr ausreicht [MASON UND LORIMER 1988]. Dies ist auch abhängig von der eingestrahnten Leistung, da der erreichte Maximalradius mit steigender Leistung größer wird (notwendige Implosionszeit  $\sim R_{\max}$ ). Zusätzlich wächst auch die Kavitationsschwelle mit der Frequenz. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 3.4 für luftgesättigtes und entgastes Wasser dargestellt.

---

<sup>4</sup> Diese Messungen wurden noch mit der ersten „Wandlungsgeneration“ durchgeführt, was an den geringfügig unterschiedlichen Frequenzen in Abbildung 3.3a im Vergleich zu den anderen zu erkennen ist. Das Ergebnis bezüglich der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung stimmt überein mit früheren Messungen, die von der Firma Allied Signal ELAC Nautik GmbH durchgeführt worden sind (Dr. A. Mues, persönliche Mitteilung, 1993).



**Abbildung 3.4:** Abhängigkeit der Kavitationsschwelle von Frequenz und Gasgehalt [MASON UND LORIMER 1988]; (a) luftgesättigtes Wasser, (b) entgastes Wasser.

Die Kavitationsschwelle ist als Intensität, d.h. als Leistung bezogen auf die abstrahlende Wandlerfläche (in  $\text{W}\cdot\text{cm}^2$ ), aufgetragen. Wie sich aus Abbildung 3.4 entnehmen läßt, steigt die Kavitationsschwelle ab 1 MHz stark an. Oberhalb von 10 MHz sind Schalldruckamplituden von  $10^4$ - $10^5$  kPa notwendig um Kavitation zu erzeugen. Dies läßt sich nur noch im Brennfleck eines konzentrierten konkaven Schallgebers realisieren [ŠUTILOV]. Auch die Dämpfung der Ultraschallwellen nimmt exponentiell mit dem Quadrat der Frequenz zu. Es gilt die Beziehung:

$$p_A = p_A^0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (3.9)$$

mit  $\alpha \sim \nu^2$

wobei  $p_A$  die Schalldruckamplitude in der Entfernung  $d$  von der Oberfläche des Ultraschallwandlers ist,  $p_A^0$  die Schalldruckamplitude direkt am abstrahlenden Schwinger ( $d = 0$ ),  $\alpha$  der Dämpfungskoeffizient und  $\nu$  die eingestrahlte Frequenz.

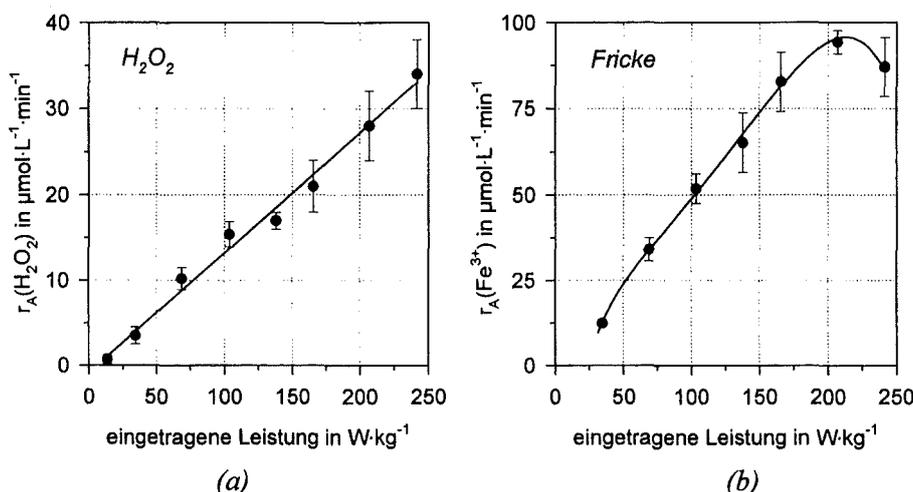
Dies bedeutet in der Praxis, daß bei hohen Frequenzen die Kavitationszone über der Wandleroberfläche sehr viel kleiner ist und somit ab einer bestimmten Entfernung vom Ultraschall erzeuger keine Kavitation mehr auftritt [MASON UND LORIMER 1988; ŠUTILOV; BERGMANN]. Die Dämpfung resultiert aus der Schallstreuung an den Kavitationsblasen, der Viskosität des Wassers und weiteren Energieverlusten durch die Stoßwellenerzeugung bei der Implosion. Sie ist als eine weitere Ursache für den rapiden Abfall in der Geschwindigkeit der chemischen Umsetzungen mit steigender Frequenz anzusehen. Über einen großen Frequenzbereich ist der Quotient  $\frac{\alpha}{\nu^2}$  eine Konstante [EL'PINER; GOOBERMAN].

Es hat sich gezeigt, daß im Bereich zwischen 200 und 1000 kHz ein Optimum für sonochemische Reaktionen existiert. Im Hinblick auf einen möglichst großen Umsatz für die weiteren Untersuchungen ergibt sich aus der Tatsache, daß alle Umsetzungen dieses Optimum bei etwa

350 kHz erreichen und nach einer Beschallungszeit von 10 min der prozentuale Phenolabbau bei 353 kHz am größten war (s. Tabelle B-3, Anhang B), daß die folgenden Experimente bei dieser Frequenz durchgeführt werden.

### 3.2.2 Der Einfluß der eingetragenen Leistung

In der Literatur wurden bereits Untersuchungen zum Einfluß der Leistung auf die Iodid-Oxidation [GUTIÉRREZ UND HENGLEIN 1990] und den Thyminabbau [SEHGAL UND WANG] gemacht. In beiden Arbeiten wurde mit steigender Intensität das Auftreten eines breiten Maximums mit einem nachfolgenden, mehr oder weniger starken Rückgang der Iodid-Oxidation bzw. des Thyminabbaus beobachtet. Auch PRICE UND LENZ berichten von einer optimalen Intensität, oberhalb derer keine Verbesserung des Wirkungsgrades sonochemischer Umsetzungen mehr erzielt werden kann. Die jeweilige Intensität, bei der dieses Maximum erreicht wird, ist für jede Apparatur abhängig von Geometrie, Frequenz usw. unterschiedlich, so daß die Ergebnisse eines Autors nicht auf ein anderes System übertragbar sind.



**Abbildung 3.5:** Einfluß der eingetragenen Leistung (in  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) auf die Anfangsreaktionsraten  $r_A$  (a) der Wasserstoffperoxidbildung in reinem Wasser und (b) der  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie), bei 353 kHz, vor der Beschallung gesättigt mit  $\text{Ar}/\text{O}_2$  4:1.

Die Untersuchungen bei der ermittelten optimalen Frequenz (353 kHz) ergaben anhand der zuvor beschriebenen Umsetzungen, und zwar der Wasserstoffperoxidbildung und der Fricke-Dosimetrie, die in Abbildung 3.5 dargestellten Verläufe (Meßwerte s. Tabelle B-4, Anhang B). Oberhalb eines Schwellenwertes, der notwendig ist, um Kavitation zu erzeugen, zeigt sich bei den Experimenten im untersuchten Bereich (unter Berücksichtigung des Bestimmungsfehlers der einzelnen Komponenten) eine nahezu proportionale Zunahme der Anfangsreaktionsraten mit der eingetragenen Leistung. Bei der Verdopplung der eingetragenen Leistung, z.B. von 69 auf 138  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$  (entsprechend Wirkleistung 50 auf 100 W), erhöhen sich auch die ermittelten Anfangsreaktionsraten  $r_A$  um den Faktor zwei. Dies gilt sowohl für die Wasserstoffperoxidbildung als auch für die Eisen(II)-Oxidation.

Das in der Literatur anhand völlig anderer Reaktionen beschriebene Phänomen der Plateau- oder Maximumbildung läßt sich auch hier beobachten. Bei Überschreiten eines Betrages der eingetragenen Leistung von  $210 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  (150 W Wirkleistung) deutet sich im Falle der Eisen(II)-Oxidation das Erreichen eines Plateaus oder eines Maximums an (Abbildung 3.5b), hinsichtlich der Wasserstoffperoxidbildung lassen die Meßwerte keine eindeutige Aussage zu. Zur Klärung der Verläufe müßten noch Messungen bei höheren Leistungseinträgen erfolgen. Dies ist jedoch aufgrund der Belastungsgrenze des Ultraschallwandlers von 200 W nicht möglich. Es ist zu erwarten, daß auch die Geschwindigkeitskonstante der Wasserstoffperoxidbildung einen Plateau- oder Maximalwert erreicht. Mit zunehmender Leistung ist eine weitgehende Temperaturkonstanz nicht mehr gewährleistet. Trotz Kühlung werden im oberen Leistungsbereich Temperaturen von  $30^\circ\text{C}$  und mehr erreicht.

Eine genaue Bestimmung der Kavitationsschwelle ist mit der beschriebenen Versuchsanordnung nicht realisierbar, da der Gerätefehler im unteren Leistungsbereich zu groß ist. Selbst bei einem Leistungseintrag von  $14 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  (entspricht einer Wirkleistung von 10 W) konnte noch eine Wasserstoffperoxidbildung gemessen werden. Allerdings ist hier der Fehler in der Wirkleistung schon größer als der eingestellte Wert [Fehler  $\leq 3\%$  des Maximalausschlags (500 W), das entspricht maximal 15 W].

Es läßt sich festhalten, daß eine Steigerung der Wirkleistung über 150 W hinaus nicht sinnvoll ist. Die nachfolgenden Experimente werden deshalb vornehmlich bei 100 W durchgeführt.

### **3.2.3 Der Einfluß der eingesetzten Gase Argon, Stickstoff und Sauerstoff und ihrer Mischungsverhältnisse**

In Kapitel 2 wurde schon dargelegt, daß die physikalischen Eigenschaften der gelösten Gase einen großen Einfluß auf die bei der Implosion einer Kavitationsblase erzeugten Temperaturen und somit auf die Radikalausbeute haben. In diesem Zusammenhang ist hinsichtlich der Oxidationswirkung natürlich auch der Anteil an Sauerstoff im gelösten Gas von Bedeutung.

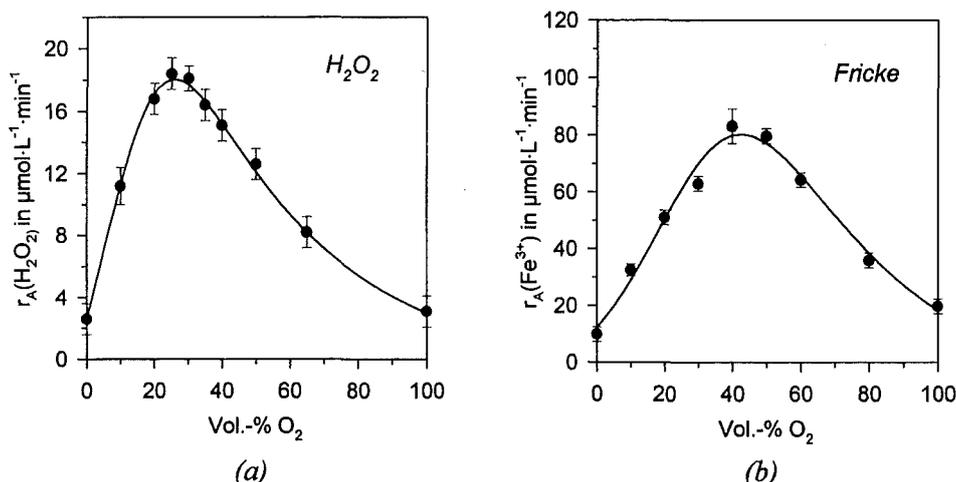
Es wurden zwei unterschiedliche Systeme untersucht, zum einen gesättigte wäßrige Lösungen von Argon-Sauerstoffmischungen mit unterschiedlichem Sauerstoffanteil, zum anderen vergleichend luftgesättigtes Wasser.

#### ***Argon-Sauerstoffmischungen***

Hinsichtlich der Wasserstoffperoxidbildung in reinem Wasser, gesättigt mit Edelgas-Sauerstoffmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung (von 100 Vol.-% Edelgas bis 100 Vol.-%  $\text{O}_2$ ), soll laut Literaturangaben bei 25 Vol.-%  $\text{O}_2$  ein Maximum existieren [HENGLEIN 1956]. Allerdings lagen im Bereich des Maximums nur Meßwerte für 10, 20 und 30 Vol.-%, aber nicht für 25 Vol.-%  $\text{O}_2$  vor. Im Unterschied zum Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Wasserstoffperoxidbildung sind in der Literatur keine Beiträge zum Einfluß des Sauerstoffanteils auf die Eisen(II)-Oxidation in saurer Lösung zu finden.

In der beschriebenen Versuchsanordnung wurden die Wasserstoffperoxidbildung und die Eisen(II)-Oxidation in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung untersucht. Dazu wurden zehn bzw. neun verschiedene Argon-Sauerstoffmischungen eingesetzt und jeweils die Anfangsreaktionsraten  $r_A$  der  $H_2O_2$ -Bildung bzw.  $Fe^{2+}$ -Oxidation bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.6 wiedergegeben. Die Anfangsreaktionsraten sind in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung aufgetragen (Messwerte, s. Tabelle B-5, Anhang B).

Insgesamt ergibt sich in beiden Fällen der Verlauf einer unsymmetrischen Glockenkurve. Für die reinen Komponenten wurden fast identische Anfangsreaktionsraten ermittelt. Die Geschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation ist in reinem Argon etwas niedriger als in reinem Sauerstoff. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt steigen die beobachteten Anfangsreaktionsraten bis zum Erreichen eines Maximums. Das Maximum der Wasserstoffperoxidbildung liegt bei etwa 25 Vol.-% Sauerstoffanteil, während es für die Eisen(II)-Oxidation im Bereich zwischen 40 und 50 Vol.-% Sauerstoff erreicht wird. Die maximalen Bildungsgeschwindigkeiten sind um den Faktor 6 bis 8 höher als in Gegenwart von reinem Argon bzw. reinem Sauerstoff.



**Abbildung 3.6:** Einfluß des gelösten Gases: Abhängigkeit der Anfangsreaktionsrate  $r_A$  (a) der Wasserstoffperoxidbildung, (b) der Eisen(II)-Oxidation (Fricke-Dosimetrie) von der Zusammensetzung der gelösten Argon-Sauerstoffmischung bei 353 kHz und  $138 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  (100 W Wirkleistung) in reinem Wasser.

Die beobachteten Kurvenverläufe resultieren aus der Überlagerung verschiedener Faktoren: Ausgehend von reinem Argon nehmen die Geschwindigkeiten der Reaktionen mit steigendem Sauerstoffgehalt zu. Der Grund hierfür liegt in der Reaktion des gelösten Sauerstoffs mit den Wasserstoffradikalen unter Bildung von Hydroperoxyradikalen, welche zusätzliche Eisen(II)-Ionen oxidieren bzw. bimolekular zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff disproportionieren [Kapitel 2, Gleichung (2.13) und (2.14)]. Außerdem kommt es zu einer Erzeugung von OH-Radikalen durch die Reaktion des thermisch erzeugten atomaren Sauerstoffs mit Wassermolekülen [Kapitel 2, Gleichung (2.11)]. Gleichzeitig nimmt jedoch die während des Zusammenbruchs einer Kavitationsblase erreichbare Maximaltemperatur durch den niedrigeren Adiabatenkoeffizienten des Sauerstoffs und dessen größerer Wärmeleitfähigkeit ab. Aufgrund

dieser beiden gegenläufigen Faktoren ergeben sich die beschriebenen Maxima. Mit höherem Sauerstoffgehalt überwiegt der Effekt der niedrigeren Implosionstemperatur.

Es fällt auf, daß im Vergleich zum Wasserstoffperoxid das Maximum der Eisen(II)-Oxidation bei höheren Sauerstoffgehalten liegt. Worauf dieser Unterschied beruht, ist nicht mit Sicherheit zu sagen, er könnte aber durchaus in der überproportionalen Erfassung des Hydroperoxyradikals begründet sein. Nach Gleichung (3.6) ist der Eisen(II)-Ionenverbrauch pro HO<sub>2</sub>-Radikal dreimal so groß wie pro OH-Radikal.

Aus den beobachteten Verläufen ergibt sich, daß zur Erzielung eines optimaler Umsatzes bei sonochemischen Reaktionen der Sauerstoffgehalt der Argon-Sauerstoffmischung zwischen zwanzig und fünfzig Volumenprozent liegen muß. Um hinsichtlich des Sauerstoffangebotes eine Vergleichbarkeit zur Luftsättigung zu erzielen, werden die weiteren Experimente bei einem Sauerstoffanteil im Gas von 20 Vol.-% durchgeführt.

### Luftsättigung

Zum Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen wurden die Wasserstoffperoxidbildung und die Eisen(II)-Oxidation bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung in luftgesättigtem Wasser untersucht. Stellt man die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxidbildung bei anfänglicher Sättigung mit Argon/Sauerstoff im Verhältnis 4:1 der in luftgesättigtem<sup>5</sup> Wasser gegenüber, so ist letztere wesentlich geringer. In Tabelle 3-1 sind die Anfangsreaktionsraten  $r_A$  für die Wasserstoffperoxidbildung und die Eisen(II)-Oxidation in den ersten 10 Minuten bei Sättigung mit einer Argon-Sauerstoffmischung (4:1) im Vergleich zur Luftsättigung aufgeführt. Setzt man die ermittelten Reaktionsraten für Argon/Sauerstoff und Stickstoff/Sauerstoff ins Verhältnis, so ergeben sich bei Sättigung mit Argon/Sauerstoff 4:1 um den Faktor 5 [Wasserstoffperoxid] bzw. 3,5 [Eisen(II)-Oxidation] höhere Reaktionsraten.

**Tabelle 3-1:** Anfangsreaktionsraten  $r_A$  in den ersten 10 min für die Wasserstoffperoxidbildung und die Fe<sup>2+</sup>-Oxidation (Fricke-Dosimetrie) [353 kHz, 100 W Wirkleistung].

$r_A$ in $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	Ar/O <sub>2</sub> -Sättigung	Luftsättigung	$r_A(\text{Ar})/r_A(\text{N}_2)$
$r_A(\text{H}_2\text{O}_2)$	17 ± 1	3,1 ± 0,5	5 ± 1
$r_A(\text{Fe}^{3+})$	51 ± 5	14,7 ± 0,9	3,5 ± 0,4

Der Befund läßt sich wie folgt deuten:

- die Löslichkeit des Stickstoffs beträgt, wie aus Tabelle 2-2 hervorgeht, nur etwa 50 % der des Argons, der Gesamtgehalt an gelösten Gasen ist also geringer,
- nach der „Hot Spot“-Theorie sind die bei der Implosion lokal erzeugten Temperaturen im Falle des Stickstoffs aufgrund seines niedrigeren Adiabatenkoeffizienten  $\gamma$  und der höheren Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Argon (Tabelle 2-2) geringer,

<sup>5</sup>Unter Luftsättigung wird in der vorliegenden Arbeit die Sättigung mit einer Stickstoff-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 verstanden.

- Stickstoff nimmt am Reaktionsgeschehen teil. Es bilden sich salpetrige Säure und Salpetersäure. Somit verringert sich weiter die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ausbeute, die sich vornehmlich aus der Rekombination von Hydroxylradikalen, dem Einschub eines Sauerstoffatoms in ein Wassermolekül bzw. der Disproportionierung zweier Hydroperoxylradikale zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff, ergibt.

Zum Nachweis der chemischen Beteiligung des Stickstoffs wurden die Konzentrationen der gebildeten Säuren (angegeben als Nitrit und Nitrat) und des Wasserstoffperoxids während der Beschallung von luftgesättigtem reinen Wasser bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung verfolgt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben. In den ersten 20 Minuten erscheinen die Konzentrationsverläufe als nahezu proportional ansteigend, danach ist eine Abnahme der Reaktionsraten zu erkennen. Dies zeigt sich am deutlichsten beim Nitrit.

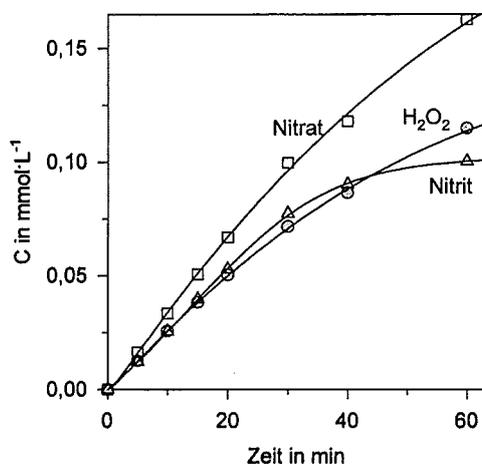
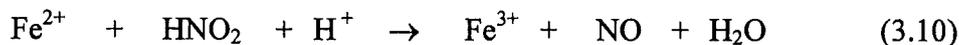


Abbildung 3.7: Bildung von Nitrit und Nitrat bei der Beschallung von luftgesättigtem Wasser bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung [Meßwerte, s. Tabelle B-6, Anhang B].

Ein Grund für das im Vergleich zur Wasserstoffperoxidbildung kleinere Verhältnis der Anfangsreaktionsraten  $r_A(\text{Ar})/r_A(\text{N}_2)$  (Tabelle 3-1) bei der Fricke-Dosimetrie könnte die zusätzliche Oxidation von Eisen(II)-Ionen durch die gebildete salpetrige Säure nach Gleichung (3.10) sein (Redoxpotentiale bei pH 0:  $E_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,77 \text{ V}$ ,  $E_0(\text{NO}/\text{HNO}_2) = 1,00 \text{ V}$ ).



Nach 10 min Beschallung sind in reinem Wasser etwa  $0,025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Nitrit entstanden (Abbildung 3.7). Berücksichtigt man diesen zusätzlichen Verbrauch an Eisen(II)-Ionen, so ergibt sich die um diesen Betrag korrigierte Anfangsreaktionsrate der Eisen(II)-Oxidation bei Luftsättigung zu  $r_A = 12,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  und das Verhältnis der Anfangsreaktionsraten zu  $r_A(\text{Ar})/r_A(\text{N}_2) = 4,2$ .

Demzufolge läßt sich das Verhältnis der Anfangsreaktionsraten für beide Gasmischungen innerhalb der Fehlergrenzen als gleich ansehen.

Zur Erklärung der relativen Ausbeuten der Reaktionsprodukte soll folgende Betrachtung dienen:

Aus den Bindungsdissoziationsenergien der in der Gasphase vorhandenen Moleküle, also Wasser (erste Dissoziationsenergie:  $499 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Sauerstoff ( $498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und Stickstoff ( $945 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) läßt sich die wesentlich höhere Stabilität der Dreifachbindung des Stickstoffs im Vergleich zur Doppelbindung des Sauerstoffs ableiten. Aufgrund der Tatsache, daß es zur Wasserstoffperoxidbildung bei der Beschallung von Wasser kommt, also die Energie ausreicht um die Wasserstoff-Sauerstoffbindung im Wassermolekül aufzubrechen, ist zu verstehen, daß es auch zur homolytischen Spaltung des Sauerstoffmoleküls kommen kann, beide weisen dieselbe Bindungsenergie auf. Die hohen Temperaturen in den Kavitationsblasen führen zu Reaktionen analog zu den Vorgängen bei der Verbrennung. Die gebildeten Intermediate entstehen dabei auch in elektronisch angeregten Zuständen bzw. im Falle des OH-Radikals in angeregten Schwingungszuständen [SUSLICK ET AL. 1990]. Dies hat zur Folge, daß sie prinzipiell Reaktionen eingehen können, die im Grundzustand nicht möglich wären.

In Tabelle 3-2 sind einige der Elementarreaktionen zusammengestellt, die der Bildung von Nitrit und Nitrat vorausgehen können. Sie lassen sich aufteilen in:

- Reaktionen, die ausgehend von molekularem Stickstoff zur Bildung von Distickstoffmonoxid oder Stickstoffmonoxid führen (Teil A),
- Zersetzungsreaktionen des thermisch instabilen Distickstoffmonoxids (Teil B) und
- Reaktionen des Stickstoffmonoxids, welche zur Bildung der beobachteten Produkte führen (Teil C).

Die nachgewiesenen Produkte belegen, daß es auch zu einer Spaltung des Stickstoffmoleküls kommt. Dabei handelt es sich zumindest um Reaktionen von molekularem Stickstoff mit OH-Radikalen und O-Atomen in den Kavitationsblasen [Reaktion (3.11) bis (3.13) in Tabelle 3-2, Teil A]. Diese Reaktionen sind bekannt aus der Chemie von Verbrennungsreaktionen [HANSON UND SALIMIAN]. Ob es zu einer direkten Homolyse des Stickstoffs und zur Bildung von Stickstoffradikalen kommt, die aktiv in den Prozeß eingreifen, ist fraglich, aber aus den genannten Gründen nicht auszuschließen. Nach Reaktion (3.13) entstandene N-Radikale reagieren schnell mit Sauerstoff oder OH-Radikalen zu Stickstoffmonoxid NO [Reaktion (3.14) und (3.15)]. Der Beweis, daß NO bei der Einwirkung von Ultraschall auf luftgesättigtes Wasser entsteht, wurde von MIŠÍK UND RIESZ ESR-spektroskopisch in Spin-Trapping-Experimenten erbracht.

Aus Gleichung (3.11) und (3.12) geht hervor, daß sich intermediär Distickstoffmonoxid  $\text{N}_2\text{O}$  bildet.  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{O}-\text{N}_2$ :  $167 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) wird oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  thermisch zu Stickstoff  $\text{N}_2$  und einem Sauerstoffatom zersetzt und ist somit unter den Bedingungen, die in der Kavitationsblase herrschen, nicht stabil [Gleichung (3.16) bis (3.18)].

Dementsprechend fanden HART, FISCHER UND HENGLEIN 1986 bei der Beschallung (300 kHz) von Wasser, gesättigt mit Stickstoff-Argonmischungen, sehr wenig  $\text{N}_2\text{O}$  neben viel Nitrit und Nitrat (die  $\text{N}_2\text{O}$ -Ausbeute betrug nur etwa 3 % der Nitrit- und Nitrat ausbeute).

**Tabelle 3-2:** Zusammenstellung einiger Elementarreaktionen, die zur beobachteten Nitrit- und Nitratbildung führen können.

<b>A</b>	$\bullet\text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}\bullet$	(3.11)
	$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$	(3.12)
	$\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}\bullet + \text{N}\bullet$	(3.13)
	$\text{N}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}\bullet + \text{O}$	(3.14)
	$\text{N}\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{NO}\bullet + \text{H}\bullet$	(3.15)
<b>B</b>	$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	(3.16)
	$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \bullet\text{NO}$	(3.17)
	$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	(3.18)
<b>C</b>	$\bullet\text{NO} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \bullet\text{NO}_2 + \bullet\text{OH}$	(3.19)
	$2 \bullet\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \bullet\text{NO}_2$	(3.20)
	$\bullet\text{NO} + \bullet\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	(3.21)
	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_2$	(3.22)
	$\bullet\text{NO} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$	(3.23)
	$\bullet\text{NO}_2 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	(3.24)
	$2 \bullet\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$	(3.25)

Das unter den Bedingungen stabilere Intermediat ist das Stickstoffmonoxid NO. Die Bildung von NO aus Luft erfordert hohe Temperaturen. Eine Weiteroxidation führt dann zu den ermittelten Produkten, salpetrige Säure und Salpetersäure. Die Vorgänge sind jedoch sehr komplex und immer noch wenig erforscht. Ein Katalog möglicher Folgereaktionen ist in Gleichung (3.19) bis (3.25) wiedergegeben [Tabelle 3-2, Teil C]. Diese Folgereaktionen laufen vermutlich in der Grenzschicht und in der Wasserphase ab.

Das ebenfalls denkbare Intermediat Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> disproportioniert bei hohen Temperaturen zu NO und O<sub>2</sub>. Der Zerfall ist bei 650 °C vollständig. Bei tiefen Temperaturen kommt es nach Reaktion (3.20) zur Umkehrung der Disproportionierung.

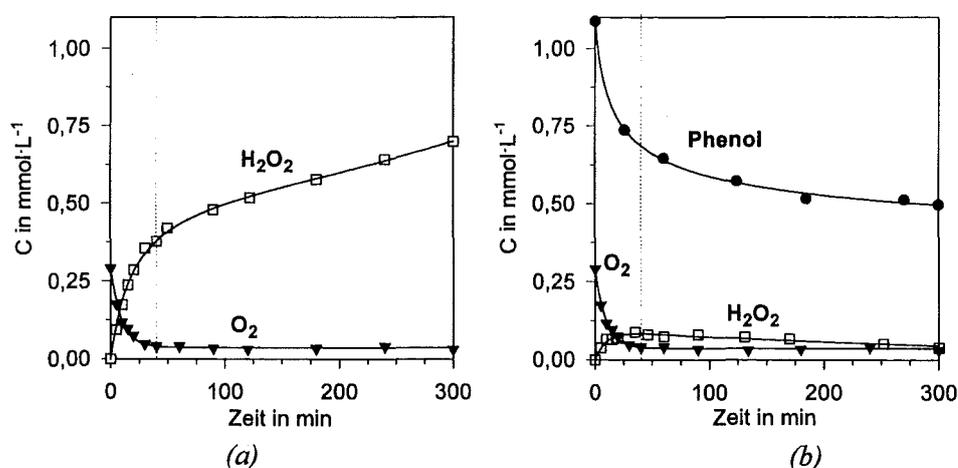
Würde in der kühleren Grenzschicht ausschließlich NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert und anschließend hydrolysiert werden, so müssten gleiche Mengen an Nitrit und Nitrat entstehen [Reaktion (3.25)], was aber im Experiment nicht der Fall ist. In reinem Wasser, gesättigt mit einer Stickstoff-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1, bildet sich von Anfang an mehr Nitrat als Nitrit (Abbildung 3.7). Ein komplexerer Mechanismus liegt also nahe. Darauf wird im weiteren nochmals in Kapitel 3.3.1 eingegangen.

Aufgrund der Ergebnisse wurden die weiteren grundlegenden Experimente vorwiegend in Argon/Sauerstoff-gesättigten Lösungen (4:1) durchgeführt. Dies ist im folgenden immer dann der Fall, wenn keine anderen Angaben gemacht werden.

### 3.2.4 Der Zusammenhang von Gasgehalt und Wasserstoffperoxidbildung bzw. Phenolabbau

Bei der Erläuterung des Frequenzeinflusses wurde bereits darauf eingegangen, daß die Kavitationsschwelle für entgastes Wasser unterhalb von 1 MHz deutlich höher ist (bis zum Zehnfachen, s. Abbildung 3.4) als für luftgesättigtes Wasser. Der Gasgehalt hat aber nicht nur einen großen Einfluß auf die Kavitationsschwelle, er ändert sich auch durch die Ultraschalleinwirkung. Gelöste Gase werden zu einem großen Teil ausgetrieben [KAPUSTINA]. Diese entgasende Wirkung des Ultraschalls wird schon seit langem technisch genutzt, z.B. zur Entgasung von metallischen Schmelzen.

Damit kommt die Frage auf, wie sich die Änderung des Gasgehaltes auf die sonochemischen Reaktionen auswirkt. Deshalb wurden Untersuchungen zum Ausgasungseffekt in der Versuchsanordnung durchgeführt. Es ergab sich für die Wasserstoffperoxidbildung in reinem Wasser, gesättigt mit Argon/Sauerstoff 4:1, bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung der in Abbildung 3.8a dargestellte Verlauf [Meßwerte s. Tabelle B-7, Anhang B].



**Abbildung 3.8:** Einfluß der Gassättigung auf (a) die Bildung von Wasserstoffperoxid in reinem Wasser und (b) den Abbau von Phenol,  $C_0 = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , bei einer Frequenz von 353 kHz und einer eingetragenen Leistung von  $138 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  (100 W Wirkleistung), Lösungen gesättigt mit Argon/Sauerstoff 4:1.

In den ersten 10 Minuten ergibt sich aus dem steilen Anstieg der Wasserstoffperoxidkonzentration mit der Zeit eine Anfangsreaktionsrate von  $17 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Danach folgt eine nicht-lineare Verlangsamung, die man der ultraschallinduzierten Entgasung zuschreiben kann. In Abbildung 3.8a ist dies aus dem Verlauf der Konzentration an gelöstem Sauerstoff ersichtlich. Der Gasgehalt fällt zu Beginn sehr schnell ab und erreicht im untersuchten Zeitraum nach etwa 40 Minuten (gepunktete Linie in Abbildung 3.8) ein Plateau. Diese konstante Konzen-

tration an gelöstem Sauerstoff ( $0,03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  bzw.  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ O}_2$ ) entspricht einem erreichten stationären Zustand unter den veränderten (Ultraschall-) Bedingungen. Nach dem Erreichen der neuen konstanten Sauerstoffkonzentration läßt sich der Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentration als linear beschreiben, aber mit einer wesentlich geringeren Steigung ( $1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Analoge Untersuchungen zur Auswirkung der Gassättigung wurden auch mit einer ein millimolaren Phenollösung bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung durchgeführt. In Abbildung 3.8b ist der Verlauf der Phenolkonzentration zusammen mit der Sauerstoffkonzentration aufgetragen. Die entgasende Wirkung des Ultraschalls hat zur Folge, daß der Abbau von Phenol, der unter den gegebenen Bedingungen anfänglich schnell vonstatten geht, mit dem Absinken des Gehaltes an gelösten Gasen nahezu stagniert. Mit der neuen stationären Sauerstoffkonzentration [die bei etwa 40 min erreicht wird (gepunktete Linie)] ergibt sich ein sehr flacher linearer Verlauf. Ab etwa 100 Minuten stellt sich eine Abbaugeschwindigkeit von  $0,3 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  ein. Auch nach einer Beschallungszeit von 5 Stunden sind erst 50 % des Ausgangsaromaten abgebaut. Der Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentration in Gegenwart von Phenol unterscheidet sich deutlich von dem in reinem Wasser. Der Konzentrationsverlauf ist wesentlich flacher und erreicht nach etwa 30 Minuten ein Maximum.

Aus den geschilderten Ergebnissen wird deutlich, daß für eine effektive Anwendung des Ultraschalls zur Eliminierung organischer Schadstoffe die Notwendigkeit einer Nachsättigung besteht. Diese Beobachtung ist ausschlaggebend für die im nachfolgenden Kapitel 4 beschriebene Weiterentwicklung der Versuchsanlage.

### 3.3 Der Einfluß der Hydrogencarbonatkonzentration und des pH-Wertes

Reine Lösungen sind als Modellwässer zur Überprüfung der Anwendbarkeit eines sonochemischen Verfahrens zum Abbau organischer Schadstoffe nur bedingt geeignet. Weitere Wasserinhaltsstoffe beeinflussen die Abbaugeschwindigkeit. Zu solchen einflußnehmenden Faktoren zählen z.B. Radikalfänger, Promotoren, oberflächenaktive Verbindungen und der pH-Wert. Zwei dieser Punkte sollen im folgenden eingehender behandelt werden.

Radikalfänger treten mit dem Schadstoff in Konkurrenz um den radikalischen Reaktionspartner (OH-Radikal) und verlangsamen somit den Abbau. Als natürlicher Wasserinhaltsstoff wurde daher das Hydrogencarbonat, das für seine schnelle Reaktion mit dem OH-Radikal bekannt ist, ausgewählt, um den Einfluß auf sonochemische Reaktionen zu untersuchen. Im nachfolgenden Unterkapitel wird der Phenolabbau und die Bildung von Nitrit und Nitrat in luftgesättigtem Wasser in Gegenwart von Hydrogencarbonat diskutiert.

Einen zweiten Ansatzpunkt bietet der pH-Wert. Eine Verschiebung des pH-Wertes kann die Fähigkeit einer Substanz, in der Gasphase oder in der wasserseitigen Grenzschicht zu akkumulieren, verändern. Dies hat eine Veränderung der Abbaugeschwindigkeit zur Folge. Deshalb wurde der pH-Wert-Einfluß auf sonochemische Reaktionen am Beispiel des Phenolabbaus,

der Bildung von Wasserstoffperoxid bei Sättigung mit einer Argon-Sauerstoffmischung und der Bildung von Wasserstoffperoxid und Nitrat aus luftgesättigtem Wasser untersucht.

### 3.3.1 Der Einfluß des Hydrogencarbonats

Unter den Wasserinhaltsstoffen kommt der Kohlensäure eine besondere Bedeutung zu. Natürliche Wässer weisen einen pH-Wert nahe dem Neutralpunkt auf, so daß ein Großteil der gelösten Kohlensäure als Hydrogencarbonat vorliegt (bei pH 6,39 und 20 °C liegt 50 % in Form von gelöstem CO<sub>2</sub> und 50 % als HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vor). Die Konzentration des HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> im Karlsruher Trinkwasser (Grundwasser, pH 7,2) z.B. beträgt im Mittel 4,5 mmol·L<sup>-1</sup> [SONTHEIMER ET AL.].

Das Hydrogencarbonat ist bekannt für seine schnelle Reaktion mit dem Hydroxylradikal, noch deutlich schneller reagiert das Carbonat. Folglich müßten Vorgänge, bei denen OH-Radikale beteiligt sind, durch genügend hohe HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen behindert, bzw. unterdrückt werden. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des OH-Radikals mit Hydrogencarbonat nach Gleichung (3.26) wird mit 8,5·10<sup>6</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> angegeben [für Carbonat CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: 3,8·10<sup>8</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>; HOLCMAN ET AL.; BUXTON ET AL.].



Das entstandene Carbonatanionradikal CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> ist gegenüber vielen organischen Verbindungen reaktionsträger als das OH-Radikal (die Geschwindigkeitskonstante ist um etwa drei Zehnerpotenzen kleiner), reagiert aber sehr schnell mit dem OH-Radikal ( $k = 3,0 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

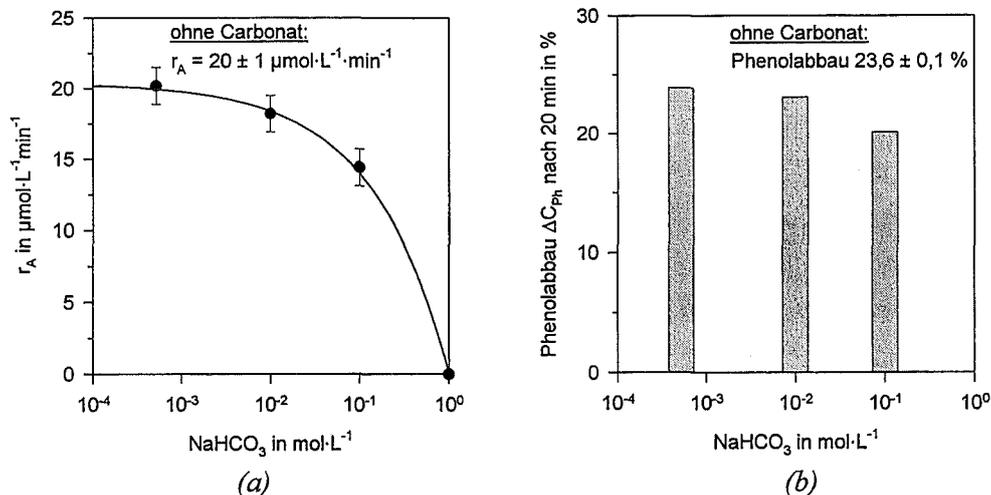
Da die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Hydroxylradikals mit vielen organischen Substraten in wäßriger Lösung im Bereich von 10<sup>9</sup> L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> liegt, ist der Ansatzpunkt für die im folgenden beschriebenen Experimente der Einsatz variierender Konzentrationen. Ziel ist es, am Beispiel des Phenols als organisches Substrat, den Einfluß des Hydrogencarbonats als Konkurrent um das Hydroxylradikal abschätzen zu können. Aus den in homogener Phase ermittelten Geschwindigkeitskonstanten läßt sich ableiten, daß ungefähr ein 100-facher Überschuß an Hydrogencarbonat<sup>6</sup> schon eine merkliche Konkurrenz hervorrufen sollte, wenn die Reaktion ausschließlich in der Wasserphase abläuft. Das einfach negativ geladene HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dient der Theorie zufolge als Radikalfänger nur in der Wasserphase, nicht aber in der wasserseitigen Grenzschicht zwischen Kavitationsblase und Flüssigkeit (s. Kapitel 2).

Im Anschluß daran wird die Nitrit-, Nitrat- und Wasserstoffperoxidbildung in Gegenwart von Hydrogencarbonat im Vergleich zu reinem Wasser diskutiert.

#### *Der Phenolabbau*

Um den Einfluß der Hydrogencarbonatkonzentration auf die Geschwindigkeit des Phenolabbaus zu untersuchen, wurde eine Phenollösung (Anfangskonzentration C<sub>Ph,0</sub> = 1 mmol·L<sup>-1</sup>) in Gegenwart von Hydrogencarbonat in unterschiedlichen Konzentrationen (Bereich 0,5·10<sup>-3</sup> bis 1 mol·L<sup>-1</sup>) bei 353 kHz und 100 W Eingangsleistung beschallt. In Abbildung 3.9 ist sowohl

die Anfangsreaktionsrate  $r_A$  des Phenolabbaus als auch der relative Phenolabbau  $\Delta C_{Ph}$  (in Prozent) nach 20 Minuten Beschallung als Funktion der Hydrogencarbonatkonzentration aufgetragen. Die Anfangsreaktionsrate des Abbaus und der prozentuale Phenolabbau nach 20 min in carbonatfreier Lösung betragen  $r_A = 20 \pm 1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  bzw.  $23,6 \pm 0,1 \%$ .



**Abbildung 3.9:** Einfluß der Hydrogencarbonatkonzentration auf den Phenolabbau bezogen auf (a) die Anfangsreaktionsrate  $r_A$  des Abbaus und (b) den prozentualen Phenolabbau  $\Delta C_{Ph}$  nach einer Beschallungszeit von 20 min. Bedingungen: Anfangskonzentration des Phenols  $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Beschallung bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung; Lösung gesättigt mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 [Meßwerte siehe Tabelle B-8, Anhang B].

Mit zunehmender Hydrogencarbonatkonzentration sinkt die Geschwindigkeit des Phenolabbaus. Bei einer Hydrogencarbonatkonzentration von  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , also einem tausendfachen Überschuß relativ zu Phenol, wird der Phenolabbau völlig unterdrückt. Ein analoger Verlauf ergibt sich hinsichtlich des prozentualen Phenolabbaus nach 20 Minuten Beschallungszeit.

Die Literaturangaben für die homogenkinetische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des OH-Radikals mit Phenol weichen selbst bei gleichem pH-Wert bis zu einem Faktor zwei voneinander ab (s. Tabelle B-9, Anhang B). Bei pH 9 wird ein Wert von  $8,6\cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  angegeben [FAHARTAZIZ UND ROSS]. Bei einer  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration von  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  läßt sich damit abschätzen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion des OH-Radikals mit dem Aromaten etwa zehnmal größer ist als die Geschwindigkeit der Reaktion mit Hydrogencarbonat. Die experimentell ermittelte Anfangsreaktionsrate des Abbaus  $r_A$  sinkt von 20 auf  $14 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Es ist jedoch anhand der in homogener Phase ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nicht erklärbar, warum ein tausendfacher Hydrogencarbonatüberschuß ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ ) genügt, die Reaktion vollständig zu unterdrücken. Bei diesen Konzentrationsverhältnissen sind die Geschwindigkeiten der beiden Konkurrenzreaktionen gerade gleich groß.

Deshalb wurde das Experiment mit einer verringerten Phenolkonzentration von  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  wiederholt, wiederum mit einem tausendfachen Überschuß an Hydrogencarbonat (also mit

<sup>6</sup> bei etwa pH 8,4, dem natürlichen pH-Wert einer 1 mmolaren Hydrogencarbonatlösung.

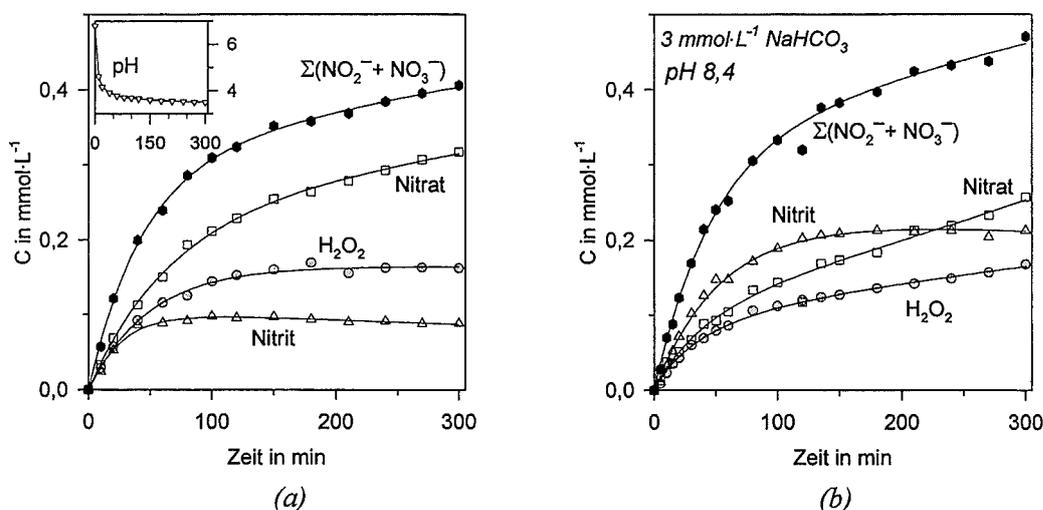
einer  $\text{NaHCO}_3$ -Konzentration von  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Hierbei ergab sich eine Anfangsreaktionsrate des Abbaus von  $r_A = 3,7 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  im Vergleich zu  $6,7 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  in carbonatfreiem Wasser. Im Rahmen des analytischen Fehlers entspricht dies einer Verlangsamung, die sich aus der Homogenkinetik erwarten ließe.

Vermutlich ist der nicht erfolgte Phenolabbau bei dem vorangegangenen Experiment auf die Erhöhung der Kavitationsschwelle zurückzuführen, da im Experiment eine deutlich sichtbare Viskositätszunahme der ein molaren Hydrogencarbonatlösung im Vergleich zur zehntel molaren Lösung zu beobachten war.

Es läßt sich aus den Ergebnissen folgern, daß ein Einfluß des Hydrogencarbonats nur zu erwarten ist, wenn es in Konzentrationen deutlich über dem Gehalt natürlicher Wässer vorkommt bzw. wenn der abzubauen Schadstoff in sehr niedrigen Konzentrationen ( $\leq 0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) vorliegt.

### Die Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure in luftgesättigtem Wasser

In Abbildung 3.10 ist der Verlauf der Bildung von Wasserstoffperoxid, salpetriger Säure und Salpetersäure und ihrer Summe während der Beschallung (353 kHz, 100 W Wirkleistung) von luftgesättigtem reinem Wasser (Abbildung 3.10a) und einer luftgesättigten drei millimolaren Natriumhydrogencarbonatlösung (Abbildung 3.10b) dargestellt. Im folgenden wird im Zusammenhang mit den Stickstoffspezies von Nitrit und Nitrat gesprochen.

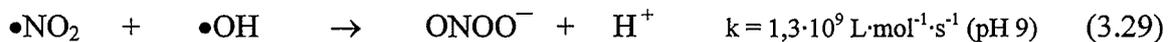
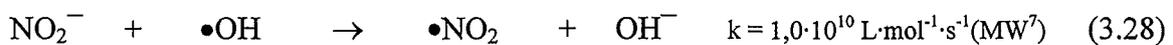
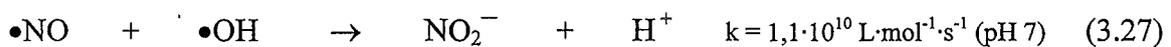


**Abbildung 3.10:** Verlauf der Konzentrationen des Wasserstoffperoxids, Nitrits und Nitrats und der Summe aus Nitrit- und Nitratkonzentration während der Beschallung in (a) reinem luftgesättigtem Wasser und (b) in luftgesättigtem Wasser mit  $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung [Messwerte s. Tabelle B-10 und B-11, Anhang B].

In den ersten 10 Minuten ergibt sich ein steiler Anstieg der Konzentrationen der beobachteten Spezies. Dann folgt ein nicht-linearer Bereich der Verlangsamung (aufgrund der Entgasung, s. Kapitel 3.2.4). Für das Nitrit deutet sich im weiteren Verlauf das Durchlaufen eines breiten Maximums an, die Nitratkonzentration nimmt stetig zu. Während die Wasserstoffperoxidkon-

zentration in reinem Wasser zu Beginn schnell ansteigt und dann einem Plateau zustrebt, ist der Anstieg in der carbonathaltigen Lösung geringer, ein Einlenken in ein Plateau ist im untersuchten Zeitraum nicht erkennbar. Nach 300 Minuten ist etwa dieselbe Endkonzentration erreicht. Es fällt jedoch auf, daß in Gegenwart von Hydrogencarbonat wesentlich *mehr Nitrit* und entsprechend *weniger Nitrat* gebildet wird. Die Summe aus Nitrit- und Nitratkonzentration ist nahezu gleich.

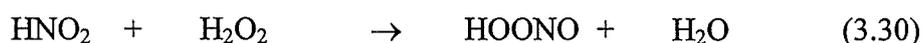
In diesem Fall scheidet jedoch eine Interpretation über die Fähigkeit des Hydrogencarbonats, als Radikalfänger in der Wasserphase zu fungieren, aus. Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reaktionen der verschiedenen Stickstoffspezies mit OH-Radikalen [Reaktion (3.27) bis (3.29)] liegen im Bereich  $10^9$  bis  $10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [BUXTON ET AL.; FARHATAZIZ UND ROSS].



Es läßt sich abschätzen, daß mindestens ein 1000-facher Überschuß an Hydrogencarbonat im Vergleich zu den gebildeten Stickstoffspezies notwendig wäre, damit die Geschwindigkeit der Konkurrenzreaktion des OH-Radikals mit Hydrogencarbonat [Reaktion (3.26)] in derselben Größenordnung liegt, wie die Geschwindigkeit der Reaktionen (3.27) bis (3.29) des OH-Radikals mit den Stickstoffspezies. Bereits nach einer Beschallungszeit von 5 Minuten beträgt die Nitritkonzentration  $0,011 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dies würde bedeuten, daß zu diesem Zeitpunkt schon mehr als  $11 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  notwendig wären, um die Geschwindigkeit der Reaktion (3.28) zwischen dem Nitrit-Ion und dem OH-Radikal um die Hälfte zu verringern.

Vielmehr hat man es hier mit einem pH-Wert-Effekt zu tun. Auf diese Weise können die unterschiedlichen Verläufe der Nitrit- und Nitratkonzentration interpretiert werden:

Mit der Bildung von Nitrit und Nitrat geht im ungepufferten System ein Absinken des pH-Wertes einher (kleines Bild in Abbildung 3.10a), da Protonen als Gegenionen entstehen. Nach 100 Minuten Beschallungszeit wurde in reinem Wasser ein pH-Wert von 3,69 gemessen. In saurer Lösung reagiert Nitrit mit Wasserstoffperoxid zur peroxysalpetrigen Säure [HOLLEMANN S. 598], welche sich schnell mit einer Halbwertszeit von weniger als einer Sekunde zu 60 bis 80 % in Nitrat und ein Proton umwandelt bzw., mehreren Quellen zufolge [MAHONEY; YANG ET AL.; VON SONNTAG 1996], zu 20 bis 40 % wieder in  $\text{NO}_2$  und ein OH-Radikal zerfällt [Reaktion (3.30) bis (3.32)].



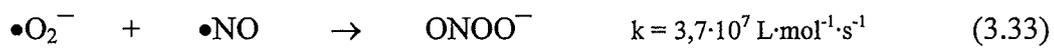
<sup>7</sup> MW = Mittelwert, gemittelt aus experimentellen Bestimmungen bei unterschiedlichen pH-Werten [BUXTON ET AL.].



Außerdem erfolgt möglicherweise in saurer Lösung die Oxidation der salpetrigen Säure direkt durch den gelösten Sauerstoff. Es gibt also bei niedrigen pH-Werten zwei mögliche Reaktionswege, die zur Erhöhung der Nitratausbeute führen und somit die geringeren Nitritkonzentrationen erklären. Die Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratbildung in luftgesättigtem Wasser und der damit verbundene pH-Wert-Verlauf werden nochmals in Kapitel 4.2.2 behandelt.

Eine drei millimolare Hydrogencarbonatlösung hingegen weist einen natürlichen pH-Wert von 8,4 (Pufferbereich) auf. Bei Beendigung der Beschallung nach 300 Minuten ergab die Bestimmung der Hydrogencarbonat-Restkonzentration immer noch  $2,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Die während der Beschallung als Gegenionen zu den Anionen Nitrit und Nitrat gebildeten Protonen reichen auch nach 300 Minuten nicht aus, um den pH-Wert zu verschieben (die Summe der Säurebildner Nitrit und Nitrat beträgt  $0,47 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Bei diesem pH-Wert liegt praktisch keine salpetrige Säure vor ( $\text{pK}_s = 3,29$ ). Nitrit ist aber wesentlich beständiger als seine konjugierte Säure und reagiert nicht mit Wasserstoffperoxid zur peroxyalpetrigen Säure, so daß sich eine höhere Nitrit- und entsprechend geringer Nitratausbeute ergibt.

Neben den OH-Radikalen sind in dem System auch Peroxylradikale vorhanden. Das Hydroperoxylradikal ist bei pH 8,4 zu fast 100 % dissoziiert ( $\text{pK}_s = 4,80$ ). Das Peroxylradikalanion reagiert sehr schnell mit Stickstoffmonoxid zum Peroxynitrit [YANG ET AL.]:



Es existiert also im alkalischen Medium ein anderer Bildungsweg für das Peroxynitrit ( $\text{pK}_s = 6,6 \pm 0,2$ ) über Reaktion (3.29) und (3.33), das dort nur sehr langsam wieder nach Gleichung (3.31) zu Nitrat umlagert bzw. nach Gleichung (3.32) zerfällt. Dies erklärt ebenfalls die hohen Nitrit- und niedrigen Nitratkonzentrationen.

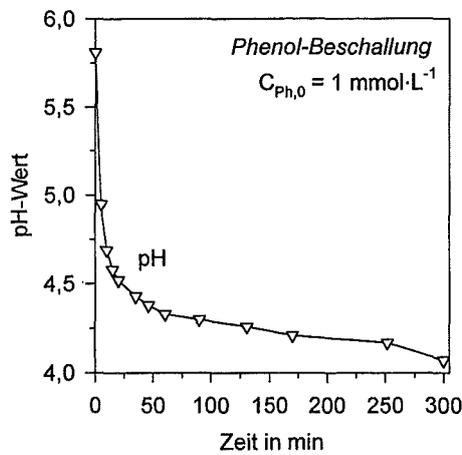
Der geringere Anstieg der Wasserstoffperoxidkonzentration in Gegenwart von Hydrogencarbonat zeigte sich bei allen Versuchen mit  $\text{NaHCO}_3$ . Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß im Alkalischen eine deutliche Verlangsamung der Rekombinationsreaktion zweier  $\bullet\text{O}_2^-/\text{HO}_2\bullet$ -Radikale zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff eintritt [BIELSKI ET AL.]. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination bei einem pH-Wert von 8,4 beträgt nur noch etwa  $k = 1 \cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , so daß eine Konkurrenz mit Reaktionen wie z.B. die Bildung von Peroxynitrit nach Reaktion (3.33) an Bedeutung gewinnt.

### 3.3.2 Der Einfluß des pH-Wertes

#### *Der Phenolabbau*

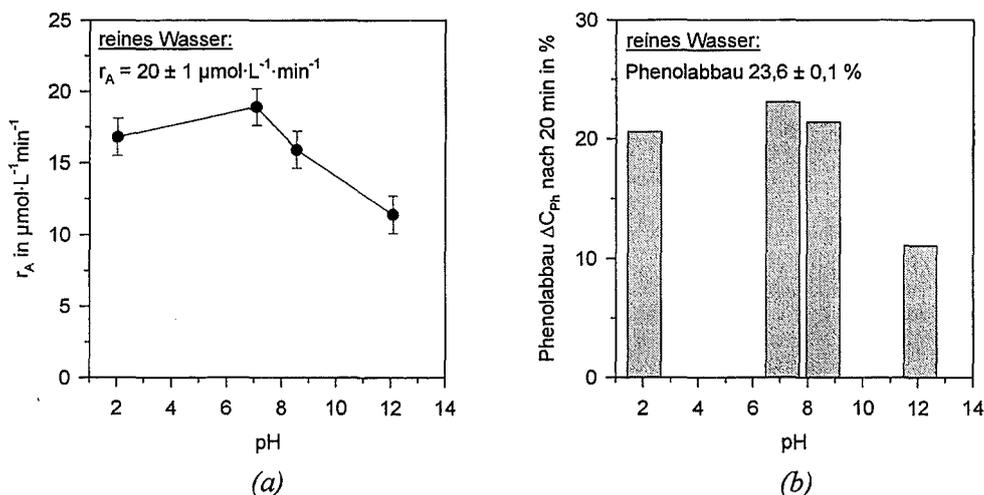
Zuerst wurde der Verlauf des pH-Wertes bei der Beschallung einer Phenollösung in reinem Wasser, gesättigt mit einer Argon-Sauerstoffmischung 4:1, verfolgt. Er ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Der pH-Wert beträgt anfänglich 5,82 und fällt zu Beginn schnell ab, so daß schon nach 10 Minuten pH 4,69 erreicht ist. Bei Fortsetzung der Beschallung fällt er nur noch lang-

sam und erreicht nach 300 Minuten pH 4,07. Diese Beobachtung resultiert aus der Bildung organischer Säuren als Abbauprodukte, worauf noch ausführlich in Kapitel 5.1.5 eingegangen wird.



**Abbildung 3.11:** Verlauf des pH-Wertes bei der Beschallung einer Phenollösung, Anfangskonzentration  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , gesättigt mit Argon/Sauerstoff 4:1; Bedingungen: 353 kHz, 175 W Wirkleistung. [Meßwerte, s. Tabelle B-12, Anhang B]

Zur Untersuchung des Phenolabbaus in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde die Beschallung in einer 0,01 molaren Salzsäurelösung (pH 2,1), in einem 0,01 molaren Phosphatpuffer (äquimolare Mengen an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pH 7,1), in einer 0,01 molaren Dinatriumhydrogenphosphatlösung (pH 8,6) und in einer 0,01 molaren Kalilauge (pH 12,1) durchgeführt. In Klammern angegeben sind die gemessenen pH-Werte. Die Anfangskonzentration des Aromaten betrug jeweils  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Abbildung 3.12:** Einfluß des pH-Wertes auf: (a) die Anfangsreaktionsrate  $r_A$  des Abbaus und (b) den prozentualen Phenolabbau  $\Delta C_{Ph}$  nach einer Beschallungszeit von 20 min; Anfangskonzentration  $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung, Lösung gesättigt mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1.

In Abbildung 3.12a ist die beobachtete Anfangsreaktionsrate  $r_A$  des Phenolabbaus in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Aus Abbildung 3.12b kann man den jeweils nach 20 Minuten erreichten prozentualen Abbau  $\Delta C_{Ph}$  entnehmen. Die entsprechenden Daten zur Phenolbeschallung in reinem Wasser sind mit angegeben. Die Geschwindigkeit des sonochemischen Phenolabbaus bei pH 7 entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Geschwindigkeit in reinem Wasser. Ein deutlicher pH-Wert-Effekt zeigt sich erst oberhalb von pH 8,6, so daß der Abbau bei pH 12 um fast den Faktor 2 verlangsamt ist. Dies spiegelt auch der prozentuale Abbau nach 20 Minuten wider. Er beträgt nur noch 11,1 % im Vergleich zu 23,5 % in reinem Wasser. Die dargestellten Meßwerte sind in Tabelle B-13, Anhang B, zusammengefaßt.

Wegen der Fähigkeit des Phenols zur Abgabe eines Protons ( $pK_s = 9,95$ ) ist ein Einfluß des pH-Wertes auf die Abbaugeschwindigkeit naheliegend. Eine teilweise oder vollständige Deprotonierung der phenolischen OH-Gruppe verringert das Anreicherungsvermögen in der Gasphase und somit (für hohe Konzentrationen) die Möglichkeit der thermischen Zersetzung in den Kavitationsblasen. Auch die Akkumulationsfähigkeit des Phenols in der wasserseitigen Grenzschicht verschlechtert sich aufgrund der negativen Ladung (s. Kapitel 2).

Der beobachtete pH-Wert-Effekt bestätigt die Hypothese, daß der Phenolabbau zumindest zum Teil in der Kavitationsblase bzw. in der wasserseitigen Grenzschicht stattfindet. Bei pH 12 liegt zu 99,2 % das Phenolatanion vor, so daß die Akkumulationsfähigkeit in der Grenzschicht aufgrund der negativen Ladung stark verringert ist. Es läßt sich annehmen, daß der Abbau des Phenols bei hohen pH-Werten überwiegend in der homogenen Wasserphase durch die Reaktion mit OH-Radikalen stattfindet.

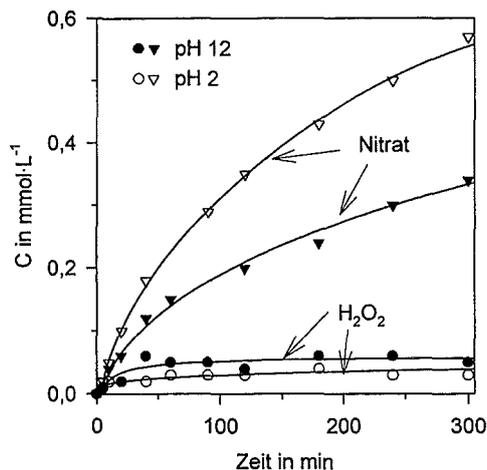
#### ***Die Wasserstoffperoxidbildung bei Sättigung mit Argon/Sauerstoff 4:1***

Ein signifikanter pH-Wert-Einfluß auf die Wasserstoffperoxidbildung während der Beschallung von Wasser bei Sättigung mit Argon/Sauerstoff 4:1 und Einstellung der pH-Werte mit Schwefelsäure bzw. Natronlauge oder mit Phosphatpuffer konnte nicht festgestellt werden. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxidbildung in den ersten 10 Minuten lag im Mittel bei  $17,9 \pm 0,8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### ***Die Bildung von Wasserstoffperoxid und Salpetersäure in luftgesättigtem Wasser***

Der pH-Wert-Einfluß auf die Bildung von Wasserstoffperoxid und Salpetersäure (kurz: Nitrat) in luftgesättigtem Wasser wurde schon zuvor bei der Untersuchung des Einflusses von Hydrogencarbonat (Kapitel 3.3.1) diskutiert. In Abbildung 3.13 ist vergleichend die Bildung von Nitrat und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in luftgesättigtem Wasser bei pH 2 (eingestellt mit Schwefelsäure) und pH 12 (eingestellt mit Natronlauge) dargestellt.

Die Konzentration an gebildetem Nitrat ist von Anfang an im sauren Medium deutlich höher als im alkalischen Medium. Hingegen ist die Wasserstoffperoxidkonzentration bei pH 12 zu jeder Zeit höher. Der Verlauf in reinem Wasser ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Sowohl die Nitrat- als auch die Wasserstoffperoxidkonzentrationen liegen in der Mitte zwischen den für die beiden pH-Werte, pH 12 und pH 2, ermittelten Werten.



**Abbildung 3.13:** Die Bildung von Wasserstoffperoxid und Nitrat in luftgesättigtem Wasser für zwei unterschiedliche pH-Werte bei 276 kHz und 100 W Wirkleistung.

Die beschriebenen zeitlichen Verläufe lassen sich aus der bereits in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Bildung von peroxysalpetriger Säure aus salpetriger Säure und Wasserstoffperoxid in saurer Lösung verstehen [Reaktion (3.30)]. Diese ist in saurer Lösung nicht stabil und zerfällt sehr schnell wieder unter Freisetzung von Nitrat [Reaktion (3.31)]. Daraus resultiert die höhere Nitratbildung bei pH 2. In alkalischer Lösung findet diese Reaktion nicht statt. Durch die Reaktion des Peroxylradikalanions mit Stickstoffmonoxid [Reaktion (3.33)] im Alkalischen gebildetes Peroxynitrit ist bei diesem pH-Wert relativ stabil. Diese Umstände führen, wie das Experiment zeigt, zu einer verminderten Nitratausbeute.

In reinem Wasser findet die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit salpetriger Säure verzögert statt. Erst wenn der pH-Wert soweit abgesunken ist, daß die gebildete salpetrige Säure nicht mehr vollständig dissoziiert, erfolgt die Bildung der unter diesen Bedingungen instabilen peroxysalpetrigen Säure.

### 3.4 Resümee

Es hat sich gezeigt, daß es im Frequenzbereich zwischen 300 und 600 kHz jeweils ein Maximum für chemische Umsetzungen unter den gegebenen Bedingungen ( $138 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ , Sättigung mit  $\text{Ar}/\text{O}_2$  im Verhältnis 4:1) gibt. Die besten Ergebnisse wurden in den Experimenten bei  $353 \text{ kHz}$  erzielt. Die weiteren Untersuchungen werden bei dieser Frequenz durchgeführt.

Im untersuchten Bereich zeigt sich bis zu einer eingetragenen Leistung von  $210 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  ( $150 \text{ W}$  Wirkleistung) für chemische Umsetzungen ein nahezu proportionaler Anstieg der Anfangsreaktionsrate mit der Leistung. Darüber wurde keine weitere Steigerung der Geschwindigkeiten erreicht. Aus diesem Grund werden weitere Experimente vorwiegend bei  $100 \text{ W}$  Wirkleistung durchgeführt.

Optimale Umsätze werden bei der Sättigung mit Argon-Sauerstoffmischungen hinsichtlich der Wasserstoffperoxidbildung mit 25 bis 30 Vol.-% Sauerstoff erreicht, bei der Fricke-Dosimetrie mit 40 bis 50 Vol.-% O<sub>2</sub>.

Neben Wasserstoffperoxid kommt es in luftgesättigtem Wasser zur Bildung von Nitrit und Nitrat. Nach 10 Minuten Beschallung (100 W) waren es 0,01 mmol Nitrit, 0,02 mmol Nitrat und 0,02 mmol Wasserstoffperoxid. Gleichzeitig sinkt der pH-Wert aufgrund der Bildung von Protonen als Gegenionen. Die Geschwindigkeit sowohl der Wasserstoffperoxidbildung als auch des Phenolabbaus ist bei Luftsättigung um den Faktor 4 bis 5 geringer als bei Sättigung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1.

Aufgrund der Ergebnisse und um einen direkten Vergleich zur Luftsättigung ziehen zu können, werden die weiteren Experimente bei einem Mischungsverhältnis *Argon/Sauerstoff* von 4:1 durchgeführt.

Für eine effektive Anwendung von Ultraschall zum Abbau organischer Schadstoffe ist es unerlässlich, *die gelösten Gase nachzuführen*. Diese Feststellung ist ausschlaggebend für die im folgenden Kapitel 4 beschriebene Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus.

Das Hydrogencarbonat als natürlicher Wasserinhaltsstoff hat erst dann einen deutlichen Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit von Phenol, wenn es in einem tausendfachen Überschuß vorliegt. Legt man einen HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gehalt von 5 bis 10 mmol·L<sup>-1</sup> zugrunde, so ist eine merkliche Konkurrenz erst bei Phenolkonzentrationen unter 0,01 mmol·L<sup>-1</sup> zu erwarten.

Der Einfluß des pH-Wertes auf den Phenolabbau läßt deutlich erkennen, daß beim sonochemischen Abbau verschiedene Reaktionszonen eine Rolle spielen. Im Sauren, im Neutralbereich und bis etwa zu einem pH-Wert von 8,6 ist die Reaktion pH-unabhängig. Oberhalb von pH 8,6 verlangsamt sich der Abbau, da sich der Aromat nicht mehr in der hydrophoben, wasserseitigen Grenzschicht bzw. in der Gasphase anreichern kann.

Auch das Verhältnis von gebildetem Nitrit zu Nitrat in luftgesättigtem Wasser ist abhängig vom pH-Wert. Im Alkalischen ist die Nitritkonzentration höher und die Nitratkonzentration entsprechend geringer, während im Sauren Nitrit schnell zu Nitrat oxidiert wird. Ein vermutliches Intermediat ist das Peroxynitrit.

Der Aspekt der Nitrit- und Nitratbildung ist hinsichtlich des Einsatzes sonochemischer Verfahren in der Trinkwasseraufbereitung von großer Bedeutung. Bei Luftsättigung kann nur die Arbeit mit kleinen Energieeinträgen und relativ kurzen Verweilzeiten das Unterschreiten des in der Trinkwasserverordnung festgelegten Nitritgrenzwertes von 0,1 mg·L<sup>-1</sup> (0,002 mmol·L<sup>-1</sup>) ermöglichen, so daß eine Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung unter den genannten Einschränkungen möglich ist. An eine zukünftige Anwendung ist z.B. bei der im Bau befindlichen neuen Trinkwassergewinnungsanlage des Wahnbachtalsperrenverbandes (Siegburg) zur ultraschallinduzierten Inaktivierung von Zooplankton gedacht.

## 4. Entwicklung und Charakterisierung einer neuen Versuchsanlage mit Kreislaufführung (Kreislaufreaktor)

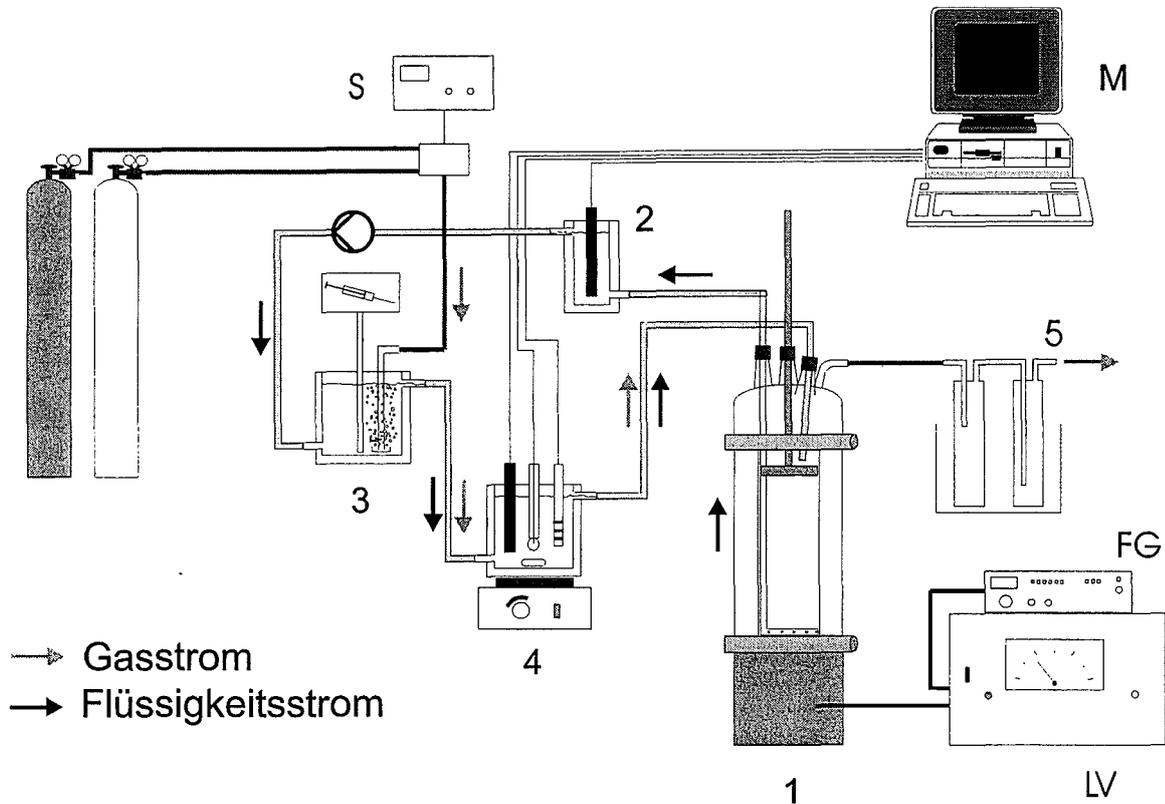
Basierend auf den in Kapitel 3 beschriebenen Ergebnissen wurde eine neue Versuchsanlage konzipiert und gebaut, die es ermöglicht, den Reaktorinhalt im Kreislauf zu führen. Das Ziel dabei war, dem bereits im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Effekt des physikalischen Ausgasens der gelösten Gase entgegenzuwirken und somit die Voraussetzungen für den effektiven Abbau organischer Schadstoffe durch Ultraschall zu schaffen. Die weiteren Experimente sollen bei den ermittelten optimalen Bedingungen, also der Sättigung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 und der Beschallung bei einer Frequenz von 353 kHz und maximal 150 W Wirkleistung, durchgeführt werden. Der Reaktor selbst sollte möglichst unverändert übernommen werden und die wichtigsten Meßparameter kontinuierlich erfaßbar sein. Insbesondere eine störungsfreie Probenahme, ohne die Beschallung zu unterbrechen, sollte gegeben sein. Der neue Aufbau ist in Abbildung 4.1 dargestellt und wird im folgenden näher erläutert.

### 4.1 Aufbau der Versuchsanlage mit Kreislaufführung (Kreislaufreaktor)

Der Ultraschallreaktor (1, s. Abbildung 4.1) wurde durch den im folgenden Text beschriebenen Einbau ergänzt und ein zusätzlicher Anschluß in Form eines angesetzten gebogenen Glasrohres (DN 4/6) wurde am Deckel zur Abgasableitung angebracht. Das eigentliche Reaktorvolumen entspricht wie im absatzweisen Betrieb 500 mL, der Durchmesser der aktiven Wandleroberfläche und des aufgesetzten Doppelmantelglasrohres beträgt 60 mm. Ebenso werden weiterhin der Funktionsgenerator (FG) *Wavetek Modell 19* und der Leistungsverstärker (LV) *ENI 1040L* verwendet.

Ein wesentliches Problem ist, wie aus Kapitel 3.1 hervorgeht, die ultraschallinduzierte Entgasung. Der Aufbau wurde deshalb so modifiziert, daß außerhalb des Reaktors die gelösten Gase nachgeführt werden können. Dazu wird der Reaktorinhalt kontinuierlich am Boden des Reaktors über ein ringförmiges Glasrohr, das mit 12 radial zur Reaktormitte gerichteten Lochbohrungen versehen ist, abgesaugt. Es liegt direkt an der Glaswand an, um die Abstrahlung des Wandlers nicht zu beeinträchtigen. Durch ein axial angesetztes Glasrohr (DN 4/6) gelangt der Flüssigkeitsstrom über einen Gewinderohranschluß (GL 18) am Deckel aus dem Reaktor heraus und über ein Verbindungsstück aus PTFE in eine Meßzelle (2). Diese besteht aus einem Glasgefäß mit Kühlmantel, versehen mit einer GL 25-Gewinderohröffnung. An dieser Stelle wird die Sauerstoffkonzentration am Reaktorausgang ( $O_2^{\text{aus}}$ ) mittels eines über eine Quickfit-Verbindung eingepaßten Sauerstoffsensors (sauerstoffsensitive Elektrode nach Clark, *OXI-Meter Oxi 91, WTW*) erfaßt. Über eine Rotationskolbenpumpe mit Pulsations-

dämpfung (*Constrakron 4 High Performance Pump*) gelangt das Wasser in ein weiteres kühlbares Doppelmantelgefäß (3), in dem über eine Glasfritte das gewünschte Gasgemisch einströmt (Gasfluß  $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Parallel dazu besteht an dieser Stelle die Möglichkeit zur Probenahme ohne Lufteintrag (die Probenahmevorrichtung läßt sich mit dem Reaktionsgas spülen).



**Abbildung 4.1:** Schema der Versuchsanlage mit kontinuierlicher Nachbegasung in der Kreislauf-führung, Gesamtvolumen 1,2 L.

Das Wasser wird durch den Gasdruck weiter in eine zweite gekühlte Meßzelle (4) gefördert, in der der pH-Wert (pH-Meter, *Knick*), die Leitfähigkeit  $\kappa$  (Leitfähigkeitsmeßgerät *CDM 83, Radiometer*), die Temperatur  $T^{\text{ein}}$  und die Sauerstoffkonzentration (sauerstoffsensitive Elektrode nach Clark, *OXI-Meter 196* mit integriertem Temperaturmeßfühler, *WTW*) am Reaktoreingang ( $\text{O}_2^{\text{ein}}$ ) gemessen werden. Die Elektroden sind über eine NS 14-Glasschliffverbindung und zwei GL 18-Quickfit-Anschlüsse eingebaut. Um die Bildung von Gasblasen an den Membranen der Elektroden weitestgehend zu unterbinden, wird zusätzlich an dieser Stelle gerührt. Der Flüssigkeitsstrom gelangt durch eine Zuleitung am Reaktordeckel wieder zurück in den Reaktor (PTFE-Schlauch, Quickfit-Anschluß GL 18). Der Abgasstrom wird über das am Reaktordeckel angebrachte Glasrohr in zwei Kühlfallen bzw. Waschflaschen (5) zum Abfangen flüchtiger Reaktionsprodukte geleitet. Die Verbindung wird über *Swadgelock*-Verschraubungen und einen flexiblen Edelstahlschlauch hergestellt.

Alle Zuleitungen für den Flüssigkeitsstrom erfolgen über PTFE-Schläuche DN 4/6, die mit Schlauchverschraubungen (Material PVDF mit Viton-Dichtringen) an die Gewinderohr-anschlüsse (GL 14) der Glasgefäße gekoppelt sind.

Sämtliche Gasleitungen bestehen aus Edelstahl ( $\frac{1}{4}$ "-Verschraubungen, -Rohre und -Schläuche, *Swadgelock*). Sowohl in der Zuleitung als auch zwischen dem Reaktor und den Kühlfällen befindet sich ein Kugelhahn, so daß es möglich ist, die gesamte Anlage abzuschließen.

Das gesamte Flüssigkeits-Füllvolumen der Anlage beträgt 1,2 L (das Reaktionsvolumen innerhalb des Reaktors, gemessen als Volumen zwischen Wandleroberfläche und Reflektor, wird konstant gehalten und beträgt  $452 \pm 6$  mL, entsprechend einem Abstand Wandleroberfläche Reflektor von  $160 \pm 2$  mm).

Der Kühlkreislauf wurde der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 4.1 nicht mit dargestellt. Dabei sind die Gefäße in der Reihenfolge 4, 3, 2, 1 dem inneren Kreislauf entgegengesetzt hintereinander geschaltet. Die Kühlbadtemperatur des Kryostaten (*RCS 20-D, Lauda*) beträgt  $15^\circ\text{C}$ .

Die Aufzeichnung der Meßwerte erfolgt kontinuierlich, je nach Versuchsdauer alle 1 bis 4 Minuten. Dazu werden die von den Meßgeräten gelieferten Analog-Signale in digitale Informationen umgewandelt (über eine Erfassungs- und Kontrolleinheit *Modell HP 3497 A*), mit Hilfe einer Meßdatenerfassung (M) in die entsprechenden Konzentrationen umgerechnet und als ASCII-Dateien gespeichert. Das verwendete Rechenprogramm, das für die Umrechnung und Erfassung der einzelnen Signale entsprechend den Anforderungen modifiziert wurde, geht auf ein im Hause bereits vorhandenes HP-BASIC-Programm zurück. Die gespeicherten Daten können mit einem weiteren Programm der Firma *Hewlett-Packard* auf einen Personal Computer übertragen werden und stehen somit der weiteren Verarbeitung zur Verfügung.

Wie schon bei den Experimenten im Satzreaktor, werden die Gasmischungen mit Hilfe von Mass Flow Controllern (*Tylan*) und dem passenden Steuergerät (S) erzeugt.

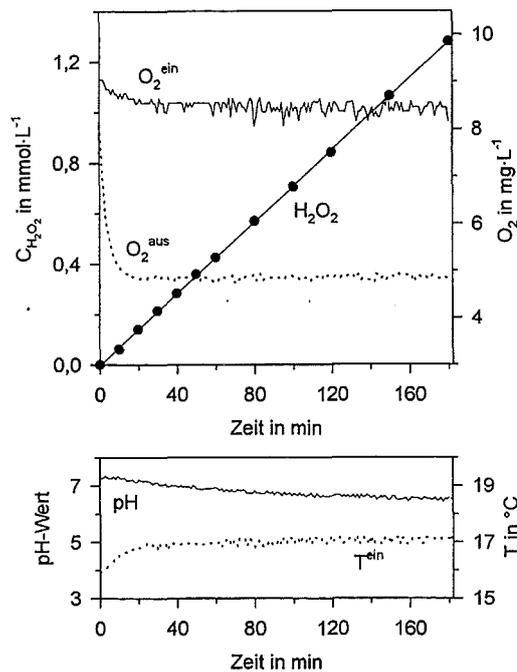
Das Wasser wird vor der Beschallung zweimal zehn Minuten mit einer Membranvakuum-pumpe unter Rühren entgast, dazwischen mit der entsprechenden Gasmischung belüftet und ohne Luftkontakt (Schutzgastechnik) in die Versuchsanlage eingefüllt. Flüchtige Verbindungen wurden erst nach dem Entgasen gelöst. Um eine möglichst gleichmäßige Gassättigung und Thermostatisierung zu erreichen, wird mindestens 30 Minuten im Kreislauf gepumpt bevor die Ultraschallbehandlung beginnt.

Wenn keine anderen Bedingungen angegeben sind, erfolgt die Beschallung bei einer Frequenz von 353 kHz, 100 W Wirkleistung ( $147 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bezogen auf das Reaktionsvolumen innerhalb des Reaktors, bzw.  $58 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ , bezogen auf das Gesamtvolumen) und Sättigung mit Argon/Sauerstoff im Verhältnis 4:1. Um die Messung des pH-Wertes zu ermöglichen, werden bei jedem Experiment  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Kaliumchlorid zugesetzt.

## 4.2 Optimierung der Versuchsbedingungen im Kreislaufreaktor und der Vergleich zum Satzreaktor

### 4.2.1 Die Wasserstoffperoxidbildung bei Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1

Bei der Untersuchung der Wasserstoffperoxidbildung im Kreislaufreaktor ergab sich im Gegensatz zum einfachen Satzreaktor (Kapitel 3.4.2) während der Beschallung keine Verlangsamung mehr (Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentration während der Beschallung im Kreislaufreaktor; Umwälzgeschwindigkeit  $54 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $353 \text{ kHz}$ ,  $100 \text{ W}$  Wirkleistung, Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1. Temperatur am Reaktorausgang:  $20,6 \pm 0,1^{\circ}C$  (nach ca. 45 min konstant) [Meßwerte s. Tabelle B-15, Anhang B)].

Hinsichtlich der gemessenen Sauerstoffkonzentrationen stellt sich je nach Pumpgeschwindigkeit innerhalb von 10 bis 60 Minuten (im Beispiel nach ca. 25 min) ein annähernd stationärer Zustand ein. Dies ist ersichtlich aus dem Plateau, das sich für die Sauerstoffkonzentration am Reaktorausgang ( $O_2^{aus}$ ) bei einem Gehalt von etwa  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ergibt. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Wertes entspricht in etwa der Spanne, in der das gesamte Volumen unter der Bedingung einer idealen Pfropfenströmung einmal umgewälzt wird.

Im Satzreaktor fiel die Sauerstoffkonzentration zu Beginn steil ab und erreichte dann einen stationären Wert von ca.  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Gleichzeitig verminderte sich die Geschwindigkeit der  $H_2O_2$ -Bildung.

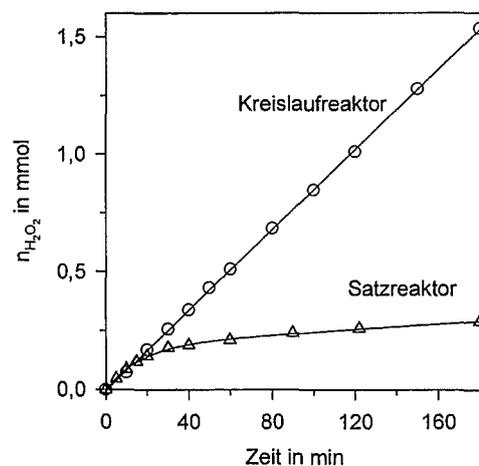
Die Sauerstoffkonzentration am Reaktoreingang ( $O_2^{ein}$ ) fällt zu Beginn etwas ab, erreicht dann ebenfalls einen Plateau-Wert ( $8,7 \pm 0,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Die größeren Schwankungen in der Konzen-

tration  $O_2^{\text{ein}}$  liegen darin begründet, daß sich regelmäßig Gasblasen an der Membran der Sauerstoffelektrode abscheiden. Dies läßt sich auch durch das zusätzliche Anbringen eines Rühraufsatzes direkt an der Elektrode nicht vollständig verhindern, da die Lösung immer leicht gasübersättigt ist, wenn sie die Meßzelle erreicht. Das ist insbesondere am Anfang der Beschallung der Fall und beeinträchtigt die pH-Wert-Messung.

Die Temperatur im Reaktor steigt etwas an und bleibt dann konstant. Kontinuierlich aufgezeichnet wird die Temperatur am Reaktoreingang (sie beträgt je nach Umwälzgeschwindigkeit zwischen 15,7 und 17,6°C). Aufgrund der Erwärmung während die Beschallung ist die Temperatur am Reaktorausgang um 2,6 bis 4,3°C höher [Meßwerte bei unterschiedlichen Umwälzgeschwindigkeiten s. Tabelle B-18, Anhang B].

Anhand der Wasserstoffperoxidbildung wurde eine optimale Umwälzgeschwindigkeit von 65 bis 75  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ermittelt. Dies entspricht rechnerisch einer mittleren Verweilzeit im Reaktor von 6 bis 7 Minuten.

Vergleicht man die über den beobachteten Zeitraum gebildeten Gesamtstoffmengen an Wasserstoffperoxid mit den Ausbeuten im Satzreaktor, so ergibt sich das in Abbildung 4.3 dargestellte Bild. Zu diesem Zweck wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Reaktionsvolumina die Wasserstoffperoxidkonzentrationen in Stoffmengen  $n_{H_2O_2}$  umgerechnet.

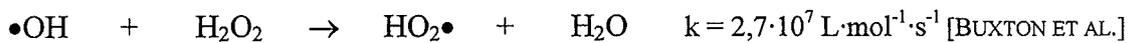


**Abbildung 4.3:** Vergleich der gebildeten Stoffmengen  $n_{H_2O_2}$  an Wasserstoffperoxid im Kreislaufreaktor ( $54 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) und im Satzreaktor bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-16, Anhang B].

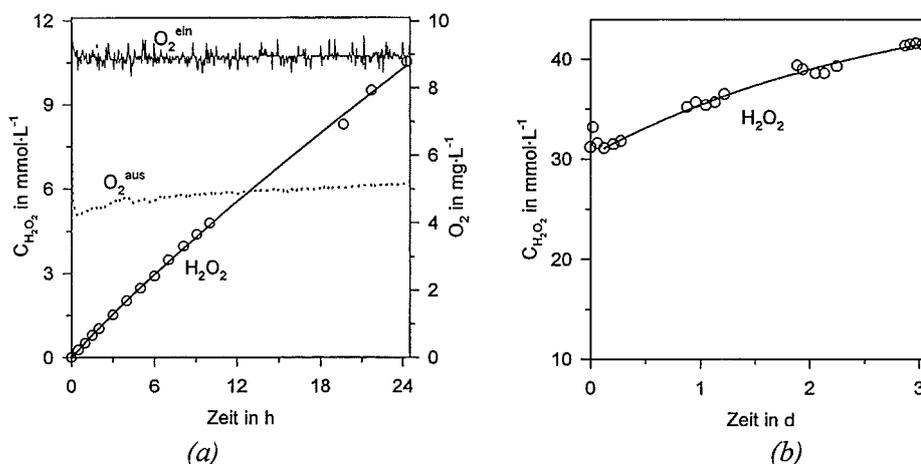
Der Unterschied ist deutlich zu erkennen. Im einfachen Satzreaktor steigt die gebildete Wasserstoffperoxidmenge in den ersten 10 Minuten mit einer Geschwindigkeit von  $8,7 \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$  genauso schnell an wie im Kreislaufreaktor ( $8,5 \mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Eine wesentliche Eigenschaft des Kreislaufreaktors ist es, daß sich dieser Anstieg kontinuierlich fortsetzt, während die Bildung im Satzreaktor im weiteren Verlauf stagniert.

Untersucht man die Wasserstoffperoxidbildung im Kreislaufreaktor über einen längeren Zeitraum, so läßt sich der Verlauf nicht mehr mit einer Geraden beschreiben. In Abbildung 4.4a ist der Konzentrationsverlauf über einen Zeitraum von 24 Stunden dargestellt. Es ergibt sich

kein rein proportionaler Verlauf mehr, sondern eine leichte Verringerung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsrate ist zu beobachten. Dies ist dahingehend zu interpretieren, daß mit wachsender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration die Reaktion mit OH-Radikalen nach



an Bedeutung gewinnt und somit die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ausbeute verringert wird [zum Vergleich:  $k(\bullet\text{OH} + \bullet\text{OH}) = 1,1 \cdot 10^{10}$ , BUXTON ET AL.;  $k(\text{HO}_2\bullet + \text{HO}_2\bullet) = 6 \cdot 10^5$  (pH 7),  $k(\text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}_2) = 0,2-4$  (pH 0,5-7), BIELSKI ET AL.; alle Angaben in  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung s. auch Kapitel 3.2].



**Abbildung 4.4:** Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentration (a) in reinem Wasser über eine Beschallungszeit von 24 Stunden und, (b) bei der Beschallung einer 31 millimolaren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung über drei Tage im Kreislaufreaktor,  $72 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-17, Anhang B].

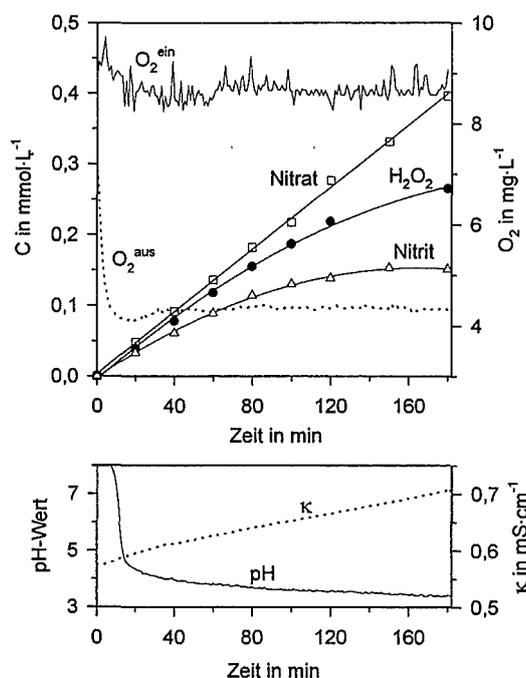
Nach 24 Stunden ist eine Wasserstoffperoxidkonzentration von  $10,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  erreicht (Abbildung 4.4a). Aufgrund der Tatsache, daß mit zunehmender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration auch der Zerfall beschleunigt wird, war zu erwarten, daß im weiteren Verlauf ein Plateau erreicht wird, d.h. Bildung und Zerfall gleich schnell sind.

Deshalb wurde in einem weiteren Experiment eine 31 millimolare  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung vorgelegt und über drei Tage hinweg beschallt. Der Verlauf ist in Abbildung 4.4b wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Konzentration innerhalb des untersuchten Zeitraumes weiterhin ansteigt, aber mit verringerter Geschwindigkeit. Nach drei Tagen ist eine Konzentration von  $42 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  erreicht. Ein stationärer Zustand hat sich noch nicht eingestellt. Die angestrebte Konzentration muß über  $42 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  liegen. Aus einer Näherungsrechnung ergibt sich eine geschätzte stationäre Konzentration von  $54 \pm 9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dazu wurde eine einfache Exponentialfunktion der Form  $y = a + b \cdot e^{-(x/c)}$  verwendet und nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt.

#### 4.2.2 Die Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratbildung bei Begasung mit Luft

Als weiterer Vergleich zum Satzreaktor wurde luftbegastetes Wasser beschallt. Genauso wie im Satzreaktor bilden sich neben Wasserstoffperoxid auch salpetrige Säure und Salpetersäure, die beide gemäß ihrer pKs-Werte dissoziieren. Als Nitritkonzentration wird im folgenden die Gesamtkonzentration, also die Summe aus dissoziierter und undissoziierter Form verstanden. In Abbildung 4.5 ist der Verlauf der Konzentrationen während der Beschallung von luftgesättigtem Wasser in der neuen Versuchsanlage dargestellt [Meßwerte s. Tabelle B-19, Anhang B].

Während die Nitratkonzentration über den gesamten beobachteten Zeitraum proportional ansteigt, liegen die Werte sowohl für die Wasserstoffperoxid- als auch für die Nitritkonzentration nur innerhalb der ersten 60 Minuten auf einer Geraden. Dann folgt in beiden Fällen eine Verlangsamung der Bildung. Für das Nitrit deutet sich wie im Satzreaktor das Durchlaufen eines Maximums an.



**Abbildung 4.5:** Verlauf der Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentration während der Beschallung von luftbegastetem Wasser im Kreislaufreaktor, bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Umwälzgeschwindigkeit  $67 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Daraus ergibt sich ein wichtiger Rückschluß. Im Falle des luftgesättigten Wassers ist nicht allein das Entgasen der Lösung ausschlaggebend für die Verlangsamung der Wasserstoffperoxidbildung während der Beschallung. Vielmehr muß es einen anderen unabhängigen Effekt geben. Dieser hängt wahrscheinlich mit dem Absinken des pH-Wertes zusammen. Wie schon zuvor beschrieben (Kapitel 3.3.1) reagiert das Wasserstoffperoxid im sauren Medium mit der salpetrigen Säure zu Peroxynitrit, welches dann schnell in Nitrat und ein Proton umlagert bzw. zu einem geringeren Anteil in Stickstoffdioxid und ein OH-Radikal zerfällt. Vergleicht man bei welchem pH-Wert sich die  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{NO}_2^-$ -Bildung verlangsamen, so ist das etwa bei pH 3,8 der Fall. Bei diesem pH-Wert liegen im Gleichgewicht schon etwa 25 %

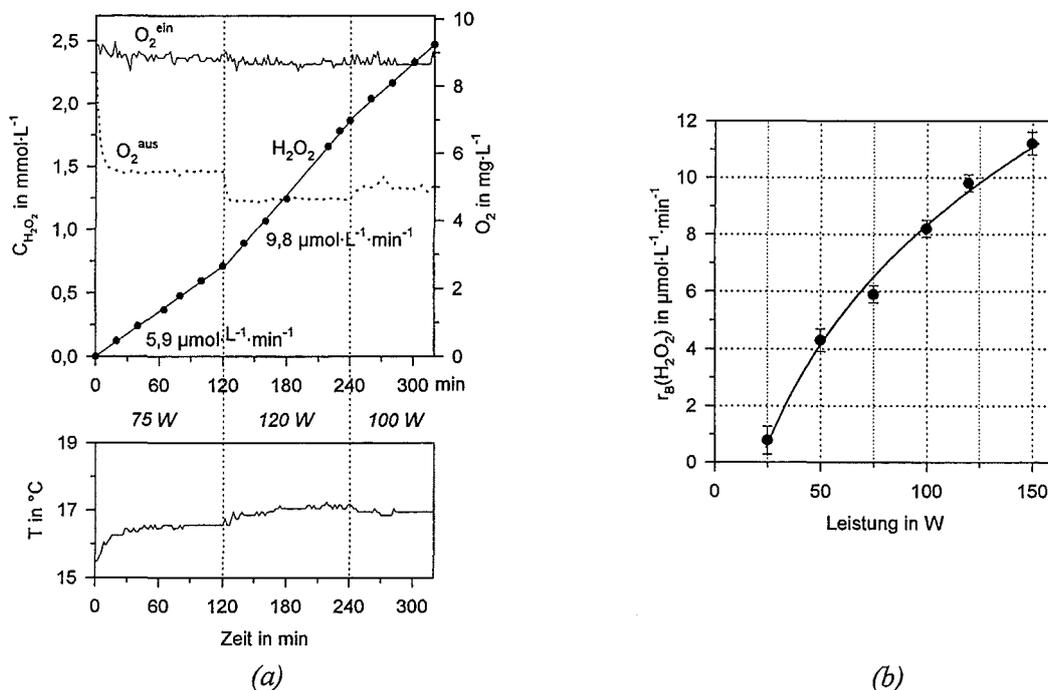
der gebildeten salpetrigen Säure (pKs 3,29) undissoziiert vor. Die Säure kann mit Wasserstoffperoxid abreagieren.

Aufgrund der anfänglichen Gasübersättigung in der Lösung ist eine ungestörte pH-Wertmessung erst nach etwa 20 Minuten möglich (im Experiment zeigt sich nur zu Beginn eine deutliche Bläschenbildung an der Elektrode). Nach 180 Minuten ist ein pH-Wert von 3,4 erreicht.

Durch die Bildung der Stickstoffspezies steigt auch die Leitfähigkeit  $\kappa$  deutlich an. Die Grundleitfähigkeit von  $0,58 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  ist auf die Anwesenheit des Leitsalzes Kaliumchlorid zurückzuführen. Über den untersuchten Zeitraum steigt die Leitfähigkeit linear an und erreicht bei Versuchsende  $0,71 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.3 Der Einfluß der eingetragenen Leistung auf die Wasserstoffperoxidbildung im Kreislaufreaktor

Es wurde untersucht, wie sich eine Änderung der Leistung auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxidbildung, die Sauerstoffkonzentrationen ( $\text{O}_2^{\text{ein}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{aus}}$ ) und den Temperaturverlauf am Reaktoreingang  $T^{\text{ein}}$  im Kreislaufreaktor auswirkt. Die Beschallung wurde bei sechs verschiedenen Leistungen zwischen 25 und 150 W Wirkleistung über einen Zeitraum von je zwei Stunden durchgeführt und die zugehörige Wasserstoffperoxidbildungsrate  $r_B$  ermittelt.



**Abbildung 4.6:** Einfluß der Wirkleistung auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung im Kreislaufreaktor: (a) bei drei unterschiedlichen Wirkleistungen; (b) auf die Bildungsrate  $r_A(\text{H}_2\text{O}_2)$  in Abhängigkeit von der Wirkleistung; bei 353 kHz, Umwälzgeschwindigkeit  $72 \pm 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-20 und B-21, Anhang B].

In Abbildung 4.6a sind exemplarisch die aufgezeichneten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationsverläufe für ein Experiment bei drei unterschiedlichen Leistungen, und zwar 75, 120 und 100 W (Wirkleistung), dargestellt. Durch die einzelnen Meßpunkte für die Wasserstoffperoxidkonzentration für eine Leistung wurde eine Ausgleichsgerade gelegt. Man erkennt, daß die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsrate und auch die Temperatur  $T^{\text{ein}}$  mit steigender Leistung zunehmen, während die Sauerstoffkonzentration am Reaktorausgang  $\text{O}_2^{\text{aus}}$  abnimmt. Die Auswirkungen auf die Sauerstoffkonzentration am Reaktoreingang  $\text{O}_2^{\text{ein}}$  sind wesentlich geringer. Abgesehen von einem geringen Abfall innerhalb der ersten 15 min bleibt sie nahezu unverändert.

Bei der Beschallung bei 150 W (hier nicht dargestellt) sinkt  $\text{O}_2^{\text{aus}}$  auf  $3,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Es gelingt nicht, die Temperatur innerhalb der untersuchten zwei Stunden konstant zu halten, sie steigt kontinuierlich von 16 auf über 19 °C an.

Die ermittelten Geschwindigkeiten  $r_B$  der Wasserstoffperoxidbildung sind in Abbildung 4.6b in Abhängigkeit von der Leistung aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß es sich nicht, wie bei den Untersuchungen im Satzreaktor (s. Kapitel 3.2.2) angenommen, um einen proportionalen Anstieg der Wasserstoffperoxidbildungsgeschwindigkeit mit der Leistung handelt, sondern die Zunahme verringert sich mit steigender Leistung. Dieser Verlauf bestätigt, daß zum Erreichen optimaler Ergebnisse das Arbeiten im Bereich zwischen 50 und 150 W Wirkleistung notwendig ist. Deshalb wurde in den folgenden Experimenten fast ausschließlich bei 100 W Wirkleistung gearbeitet. Um eine Vergleichbarkeit von Ergebnissen zu gewährleisten, sollten die Leistungsschwankungen zwischen einzelnen Experimenten nicht mehr als 5 W betragen.

Ein direkter Vergleich zum Satzreaktor kann gezogen werden, indem wieder, unter Einbeziehung der unterschiedlichen Reaktionsvolumina, auf die gebildeten Stoffmengen an Wasserstoffperoxid pro Minute umgerechnet wird. Das Ergebnis ist in Tabelle 4-1 in Form der Anfangsbildungsrate  $r_A(\text{H}_2\text{O}_2)$  im Satzreaktor bzw. der Bildungsrate  $r_B(\text{H}_2\text{O}_2)$  über einen Zeitraum von zwei Stunden im Kreislaufreaktor zu entnehmen.

**Tabelle 4-1:** Die Wasserstoffperoxidbildung im Satzreaktor während der ersten 10 Minuten und im Kreislaufreaktor über einen Zeitraum von 2 h als gebildete Stoffmenge pro Minute bei 353 kHz und Sättigung mit Argon/Sauerstoff 4:1.

Wirkleistung ( $\pm 15$ W) [W]	$r_A(\text{H}_2\text{O}_2)$ - Satzreaktor [ $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$r_B(\text{H}_2\text{O}_2)$ - Kreislauf [ $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
10	$0,5 \pm 0,5$	-
25	$1,8 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,5$
50	$5,1 \pm 0,7$	$5,2 \pm 0,4$
75	$7,7 \pm 0,8$	$7,1 \pm 0,3$
100	$9 \pm 1$	$9,8 \pm 0,3$
120	$11 \pm 2$	$11,8 \pm 0,3$
150	$14 \pm 2$	$13,4 \pm 0,4$

Im Fehlerbereich ergeben sich für die Anfangssteigungen im Satzreaktor (ermittelt in den ersten 10 Minuten) die gleichen Werte wie im Kreislaufreaktor. Die Bedingungen, die im Satzreaktor nur zu Beginn herrschen, bleiben im Kreislaufreaktor während des gesamten Versuches erhalten. Damit ist das Ziel des Umbaus erreicht.

#### 4.2.4 Die optimalen Bedingungen für den Abbau organischer Schadstoffe

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse werden die folgenden Bedingungen für die weiteren Experimente als optimal angesehen :

- Es wird - eine Umwälzgeschwindigkeit von  $70 \pm 5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt,
- bei einem Gesamtvolumen von 1,2 L,
  - die Lösung wird mit einer Argon/Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 begast
  - und bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung (entsprechend einer eingetragenen Leistung von  $58 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ , bezogen auf das Gesamtvolumen, bzw.  $147 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ , bezogen auf das Reaktionsvolumen von 452 mL) beschallt.

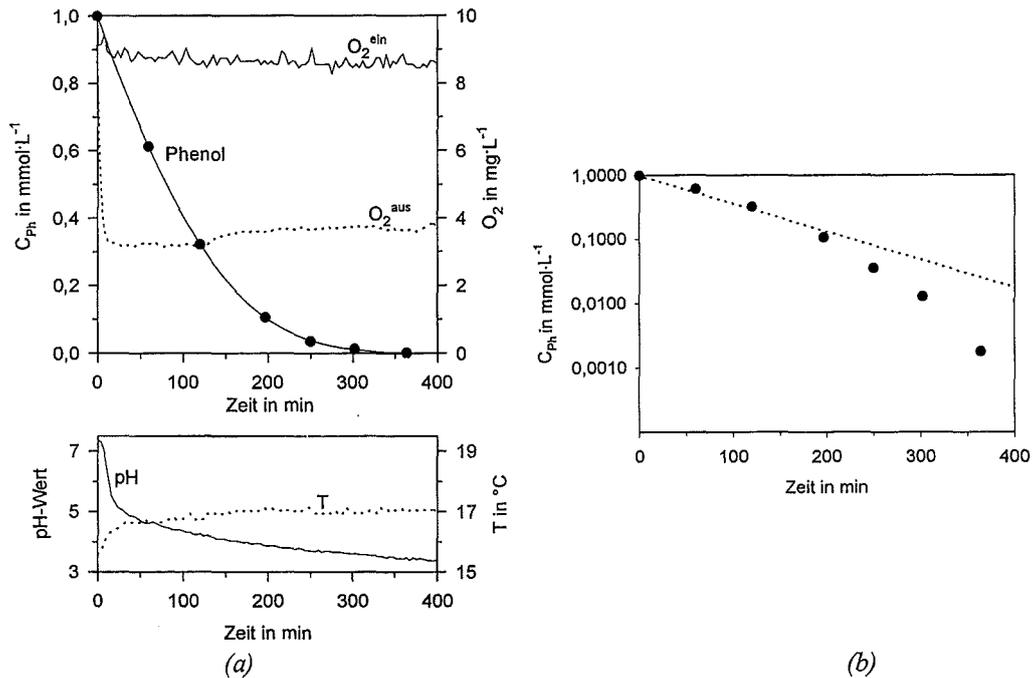
#### 4.2.5 Der Phenolabbau im Kreislaufreaktor

Um den in Kapitel 4.2.1 anhand der Wasserstoffperoxidbildung beschriebenen Vergleich zum Satzreaktor zu vervollständigen, wurde als Nächstes die Elimination von Phenol im Kreislaufreaktor über einen Zeitraum von 5 Stunden untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.7a dargestellt (Anfangskonzentration  $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Im Gegensatz zum Satzreaktor (Kapitel 3.2.4, Abbildung 3.8b) stagniert nun der Abbau innerhalb der ersten zwei Stunden nicht mehr, sondern geht weiter. Der Ausgangsaromat ist nach den untersuchten 300 min zu 99,8 % abgebaut.

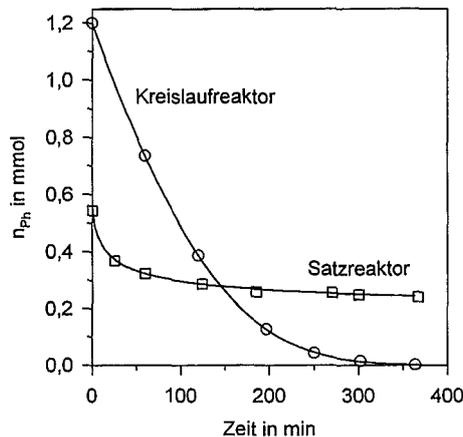
Eine Vergleichsrechnung zeigte, daß der Abbau im Kreislaufreaktor langsamer erfolgt, als sich nach einem Zeitgesetz nullter Ordnung erwarten ließe, jedoch schneller als nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Dies wird anhand der halblogarithmischen Auftragung in Abbildung 4.7b deutlich. Außer bei sehr niedrigen Anfangskonzentrationen war dieser Verlauf bei allen Untersuchungen zu beobachten.

Wie schon in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben, wird die pH-Wert-Messung zu Beginn durch die Gasübersättigung gestört. Der Anfangs-pH-Wert liegt vor Beginn der Beschallung bei etwa pH 6,5. Innerhalb von 400 Minuten fällt der pH-Wert als Folge der Bildung organischer Säuren auf pH 3,4 ab. Auf die Elimination von Phenol und insbesondere die Produktbildung wird in Kapitel 5 ausführlich eingegangen.



**Abbildung 4.7:** (a) Abbau von Phenol im Kreislaufreaktor, (b) in halblogarithmischer Auftragung; Anfangskonzentration  $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Umwälzgeschwindigkeit  $73 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-22, Anhang B].

Eine Gegenüberstellung der Abbauleistungen in beiden Reaktortypen ist in Abbildung 4.8 erfolgt. Zu diesem Zweck wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Reaktionsvolumina die Phenolkonzentrationen in Stoffmengen  $n_{Ph}$  umgerechnet.



**Abbildung 4.8:** Der Phenolabbau im Kreislaufreaktor im Vergleich zum Satzreaktor angegeben als Stoffmengen  $n_{Ph}$ ; Anfangskonzentration  $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-22, Anhang B].

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Abbau im Kreislaufreaktor nicht nur wesentlich schneller, sondern vor allem vollständig abläuft. Obwohl die anfängliche Gesamtstoffmenge im Satzreaktor nur halb so groß ist wie im Kreislaufreaktor, ist der Abbau in der neuen Versuchsanlage

innerhalb des untersuchten Zeitraumes zu 99,8 % erfolgt, während er im Satzreaktor nach 90 Minuten fast zum Erliegen kam und nach 5 Stunden 50 % erreicht waren.

Für die im Rahmen der weiteren Untersuchungen angestrebten Vergleiche soll ein quantifizierendes Maß eingeführt werden. Aus vielen gemessenen Kurven ergibt sich visuell der Eindruck, daß der Verlauf einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt. Wie Abbildung 4.7b zeigt, ist der Umsatz nach längeren Beschallungszeiten jedoch größer, als es sich nach einem Zeitgesetz erster Ordnung erwarten ließe. Deshalb wurden für die Charakterisierung der Eliminationsgeschwindigkeit einer Verbindung im Kreislaufreaktor nur die ersten Meßpunkte bis zu einer Beschallungszeit von 2 Stunden herangezogen.

Vergleichsrechnungen zeigten, daß der nach einem Zeitgesetz nullter Ordnung berechnete Umsatz nach 2 Stunden Beschallung etwas größer war als der experimentell ermittelte, während der nach einem Zeitgesetz erster Ordnung berechnete Umsatz etwas zu klein war. Am Beispiel der Phenol-Elimination in Abbildung 4.7 ergab sich experimentell ein Umsatz von 67,8 %, berechnet 69,4 % (0. Ordnung) bzw. 65,7 % (1. Ordnung). Aufgrund der einfacheren Handhabung wurde für die Vergleiche die Annäherung an ein Zeitgesetz nullter Ordnung gewählt.

Für die folgenden Kapitel wird deshalb der Begriff der Anfangsreaktionsrate  $r_A$  eingeführt. Sie wird bestimmt, indem der Verlauf in den ersten zwei Stunden mit einer Geraden angenähert wird. Die Steigung der Geraden entspricht dann  $r_A$  (Einheit:  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Als ein einfach zu ermittelndes Maß soll die Anfangsreaktionsrate einen Vergleich zwischen den einzelnen Experimenten ermöglichen. Genauso wird im Einzelfall die Anfangsbildungsrate  $r_B$  für Produkte der Beschallung berechnet.

## 5. Untersuchungen zum Phenolabbau im Kreislaufreaktor

Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde kurz auf die im Vergleich zum einfachen Satzreaktor wesentlich schnellere und vor allem vollständige Elimination des Phenols in der neuen Versuchsanlage eingegangen. Ziel war es, den Verlauf des Phenolabbaus über einen weitaus längeren Zeitraum zu verfolgen und eine erste Charakterisierung anhand von Summenparametern durchzuführen. Im nächsten Schritt war es von Interesse, die Bildung eventueller aromatischer und aliphatischer Intermediate aufzuklären und die stabileren Endprodukte zu ermitteln und zu quantifizieren.

### 5.1 Der Phenolabbau bei Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1

#### 5.1.1 Zeitlicher Verlauf der Phenol-Elimination und Überblick über die Untersuchungen

Eine Phenollösung mit einem Gesamtvolumen von 1,2 L und einer Anfangskonzentration  $C_{\text{Ph},0}$  von  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  wurde über einen Zeitraum von 24 Stunden bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung in der neuen Versuchsanlage beschallt. In Abbildung 5.1 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf des Phenols und der Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter (Sauerstoffkonzentrationen  $\text{O}_2^{\text{ein}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{aus}}$ , pH-Wert und Temperatur  $T^{\text{ein}}$ ) wiedergegeben [Meßwerte s. Tabelle B-23 und B-24, Anhang B].

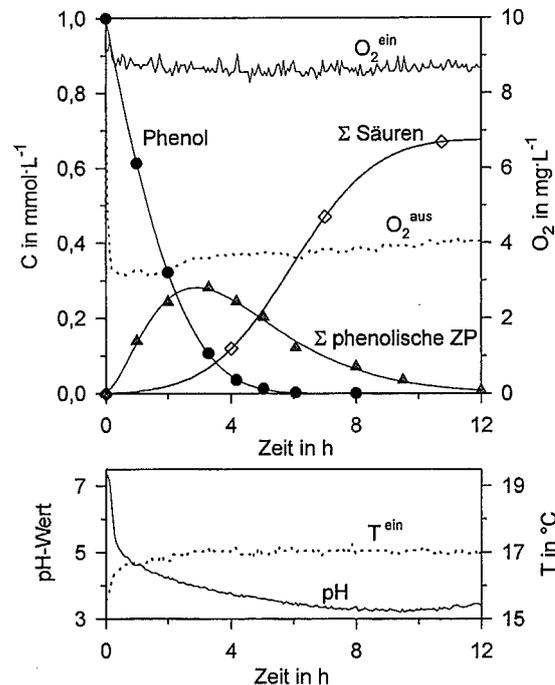
Die zeitlichen Verläufe folgender Meßgrößen wurden zusätzlich während der Beschallung erfaßt (s. Kapitel 5.1.2):

- die Änderung des UV/VIS-Spektrums, der Farbe und des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 410 nm [SAK(410)],
- der Verlauf des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes (DOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB).

Als Produkte wurden Wasserstoffperoxid ( $8,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 24 Stunden), fünf mehrwertige Phenole, sechzehn organische Säuren (Summenkonzentration nach 24 Stunden:  $0,62 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und drei Carbonylverbindungen nachgewiesen, auf deren Identifikation und zeitliche Verläufe in Kapitel 5.1.3 und 5.1.4 ausführlich eingegangen wird. Die Summe der Konzentrationen der ermittelten phenolischen Intermediate sowie der nachgewiesenen organischen Säuren ist in Abbildung 5.1 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

Es konnten keine flüchtigen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Die Kühlfallen wurden beide mit Eiswasser gekühlt, die zweite Falle enthielt 0,01 molare Natronlauge. Mittels HPLC

konnte in den Fallen nur Phenol nachgewiesen werden. Der Austrag der Ausgangsverbindung mit dem Abgas ist aber sehr gering ( $< 0,2\%$ ).



**Abbildung 5.1:** Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen des Phenols ( $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), der Summe der phenolischen Zwischenprodukte (ZP), der Summe der nachgewiesenen organischen Säuren und der Parameter  $\text{O}_2^{\text{ein}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{aus}}$ , pH und  $T^{\text{ein}}$  im Kreislaufreaktor, Umwälzgeschwindigkeit  $73 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bei  $353 \text{ kHz}$ ,  $100 \text{ W}$  Wirkleistung und bei Begasung mit  $\text{Ar}/\text{O}_2$  4:1.

Die in den ersten zwei Stunden resultierende Anfangsreaktionsrate  $r_A$  der Phenol-Elimination beträgt gemittelt über mehrere Experimente  $6,0 (\pm 0,3) \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Über diesen Zeitraum hinaus tritt eine Verlangsamung ein. Nach 5 Stunden sind 99 % des Ausgangsaromaten abgebaut (entsprechend einer Restkonzentration von  $0,013 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), und nach einer weiteren Stunde sind nur noch  $2\cdot 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Phenol nachweisbar.

Die Konzentration der phenolischen Zwischenprodukte steigt anfänglich annähernd proportional an und durchläuft nach etwa drei Stunden ein Maximum (Konzentration  $0,28 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Die ermittelte Anfangsbildungsrate  $r_B$  in den ersten zwei Stunden beträgt  $2,0 (\pm 0,2) \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , was nur etwa einem Drittel der experimentell ermittelten Anfangsreaktionsrate des Phenolabbaus entspricht. Es müssen demzufolge noch andere Primärprodukte gebildet werden, zu welchen die nachgewiesenen organischen Säuren und Carbonylverbindungen gehören.

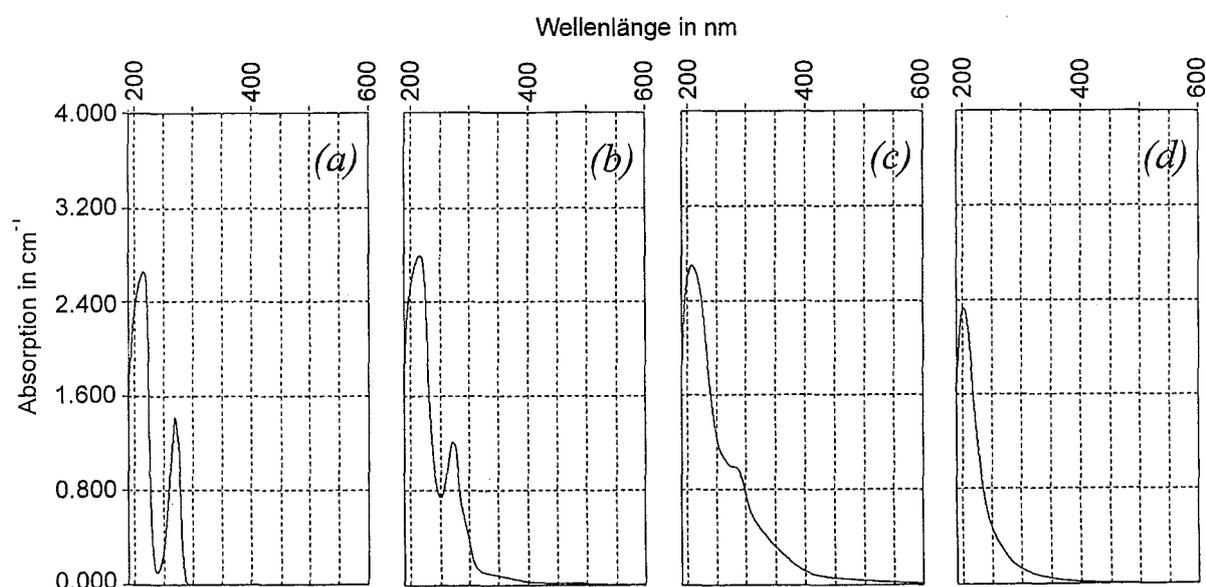
Anhand der zeitlichen Verläufe der Sauerstoffkonzentrationen ist ersichtlich, daß eine genügende Versorgung mit gelösten Gasen gewährleistet ist. Am Reaktorausgang werden immer noch  $3\text{-}4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{O}_2$  gemessen. Die Temperatur steigt in den ersten 2 Stunden langsam an und

bleibt dann konstant bei  $17,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Der pH-Wert<sup>7</sup> erreicht nach 8 Stunden ein Minimum bei pH 3,3.

### 5.1.2 Die Charakterisierung des Phenolabbaus anhand von Summenparametern

#### *UV/VIS-Spektrum und spektraler Absorptionskoeffizient bei 410 nm*

Mit jeder Probenahme erfolgte auch die Aufzeichnung eines UV/VIS-Spektrums. In Abbildung 5.2a-d ist auszugsweise dargestellt, wie sich das UV/VIS-Spektrum (190 bis 600 nm) während der Beschallung ändert. Abbildung 5.2a zeigt das Spektrum der reinen Phenollösung vor der Beschallung. Charakteristisch sind die Banden bei 216 nm (spezifische Absorption  $2,659 \text{ cm}^{-1}$ ) und vor allem bei 269 nm (spezifische Absorption  $1,417 \text{ cm}^{-1}$ ).



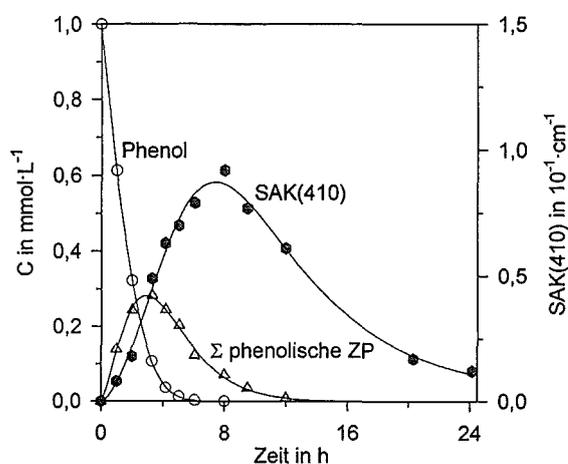
**Abbildung 5.2:** Die Änderung des UV/VIS-Spektrums (190 - 600 nm) während der Beschallung von Phenol; (a) vor der Beschallung, (b) nach 2 h, (c) nach 8 h, (d) nach 24 h.

Im Zuge der Behandlung wird das Maximum bei 269 nm breiter (Abbildung 5.2b) und verwandelt sich langsam in eine Schulter (Abbildung 5.2c). Die Verbreiterung ist unter anderem auf die Bildung mehrwertiger Phenole zurückzuführen. Parallel dazu ist eine signifikante Zunahme der Absorption im Bereich oberhalb 295 nm zu verzeichnen. Die Verschiebung in den langwelligeren Bereich (bathochromer Effekt) könnte aus intermediär gebildeten ausgedehnten konjugierten Systemen resultieren. Nach 24 Stunden ist die Schulter bei 270 nm verschwunden und die Absorption oberhalb 400 nm wieder zurückgegangen (Abbildung 5.2d). Das Verschwinden deutet auf den Verlust großer konjugierter Systeme hin und geht verzögert

<sup>7</sup> Der anfänglich aufgezeichnete pH-Wert (s. Abbildung 5.1) täuscht aufgrund der Gasübersättigung in der Lösung (an der Elektrode bilden sich Gasbläschen) einen höheren Wert vor. Als Folge des ultraschallinduzierten Ausgasens sinkt der mittlere Gasgehalt und die Übersättigung nimmt ab. Die aufgezeichneten pH-Werte stimmen nach diesem Zeitraum mit den separaten Messungen aus Probenahmen überein.

einher mit dem Abbau der phenolischen Strukturen. Es ist als Hinweis auf das Aufbrechen des aromatischen Systems zu werten. Die verbleibende Absorption bei 200 nm deutet auf kleinere konjugierte oder nicht-konjugierte Systeme hin.

Die Zunahme der Absorption im langwelligen Bereich (oberhalb von 400 nm) zeigt sich auch in der Änderung der Farbe des Reaktorinhaltes während der Beschallung. Die reine Phenollösung ist zu Beginn farblos, eine Veränderung ist bereits nach einer Beschallungszeit von etwa 60 min erkennbar. Nach zwei Stunden ist sie deutlich hellgelb, nach weiteren zwei Stunden orangegelb (leicht rosarot) und erreicht dann eine goldgelbe Farbe (5 h). Dieser zeitliche Verlauf der Farbe der Lösung während der Beschallung ist in Abbildung 5.3 anhand des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 410 nm [kurz SAK(410)] dargestellt. Die Wahl der Wellenlänge am unteren (kurzwelligen) Ende des sichtbaren Bereiches geht auf die später geschilderten Untersuchungen zum Abbau von 3-Nitrophenol zurück. Für eine reine wäßrige ein millimolare 3-Nitrophenol-Lösung (pH 2) ergibt sich erst oberhalb von 410 nm keine nennenswerte Absorption mehr ( $< 0,005 \text{ cm}^{-1}$ ). Um die Untersuchungen einheitlich zu gestalten, wurde deshalb auch im Falle des Phenols für die Darstellung der Farbänderung der SAK(410) gewählt. Das Maximum der Absorption bei 410 nm ( $0,092 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt bei einer Beschallungszeit von 8 Stunden. Nach 24 Stunden ist sie wieder auf  $0,012 \text{ cm}^{-1}$  gesunken. Besonders auffällig ist, daß das Farbmaximum erreicht wird, nachdem das Maximum der phenolischen Zwischenprodukte bereits durchlaufen ist (Abbildung 5.3). Es müssen also farbige Folgeprodukte komplexerer Struktur, vermutlich konjugierte Systemen, entstehen.

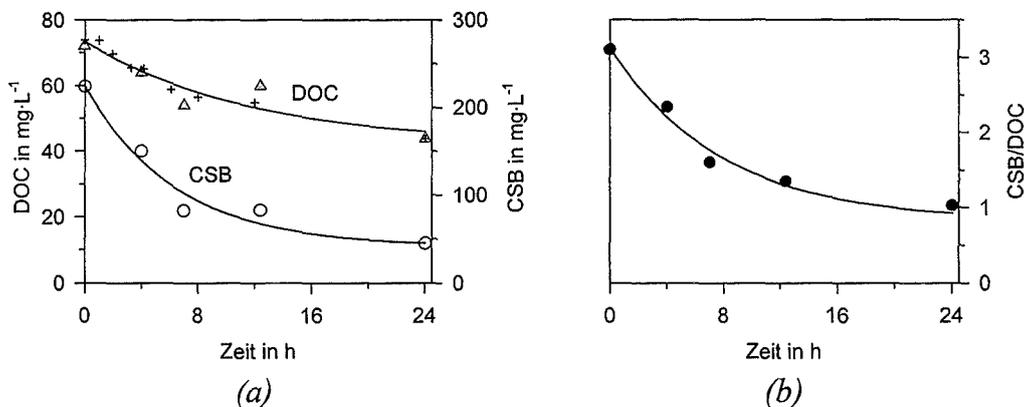


**Abbildung 5.3:** Zeitlicher Verlauf des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 410 nm [SAK(410)], der Phenolkonzentration und der Konzentration der phenolischen Zwischenprodukte (ZP) bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung im Kreislaufreaktor,  $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  [Meßwerte s. Tabelle B-23, Anhang B].

### *Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)*

In Abbildung 5.4 sind die DOC- und CSB<sup>8</sup>-Verläufe (Abbildung 5.4a) und die Änderung des CSB/DOC-Verhältnisses (Abbildung 5.4b) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit dargestellt. Bei der CSB-Bestimmung wurde rechnerisch der Beitrag, der aus der im Schallfeld gebildeten Wasserstoffperoxidmenge resultiert, abgezogen. Die genaue Durchführung ist Anhang A, Kapitel A 12 und A 13, zu entnehmen.

Die Meßwerte stammen aus Einzelexperimenten (gekennzeichnet durch die Symbole  $\Delta$ ,  $O$ ; Werte s. Tabelle B-25, Anhang B), die nach den entsprechenden Beschallungszeiten abgebrochen wurden. Zum Vergleich wurden in die Darstellung zusätzliche DOC-Meßwerte mit aufgenommen, die alle aus *einem* Experiment stammen, bei dem in regelmäßigen Abständen Probenahmen erfolgten (Symbol:  $+$ , Werte s. Tabelle B-23, Anhang B).



**Abbildung 5.4:** Zeitlicher Verlauf (a) des DOC und des CSB und (b) des CSB/DOC-Verhältnisses während der Beschallung einer Phenollösung ( $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 im Kreislaufreaktor.

Betrachtet man in Abbildung 5.4a den Verlauf des DOC und des CSB, so zeigt sich, daß es nur zu einem kleinen Teil zu einer Mineralisierung kommt. Insgesamt ist innerhalb des untersuchten Zeitraums ein sehr langsamer DOC-Abbau zu beobachten. In grober Näherung ergibt sich über den gesamten Zeitraum (24 Stunden) ein mittlerer DOC-Verlust von  $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dabei sinkt der organische Kohlenstoffgehalt um 40 % von  $72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  auf  $44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Der Verlust könnte neben einer vollständigen Mineralisierung auch durch den Austrag flüchtiger Reaktionsprodukte (z.B. kurzkettige Aldehyde), die mit Hilfe der Kühlfallen nicht abgefangen werden konnten, bedingt sein.

Der CSB fällt in den ersten 8 Stunden schnell ab, die weitere Oxidation verläuft langsamer. Dies ist der Theorie zufolge auch zu erwarten, da sich hydrophile Verbindungen aufgrund ihres geringeren Anreicherungsvermögens an der hydrophoben Grenzschicht schlechter ab-

<sup>8</sup>Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist ein Maß für die chemische Oxidierbarkeit der vorhandenen organischen Verbindungen. Er ist definiert als diejenige Menge an Sauerstoff, welche der bei der Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe verbrauchten Menge an Kaliumdichromat unter bestimmten Reaktionsbedingungen äquivalent ist [SONTHEIMER ET AL.].

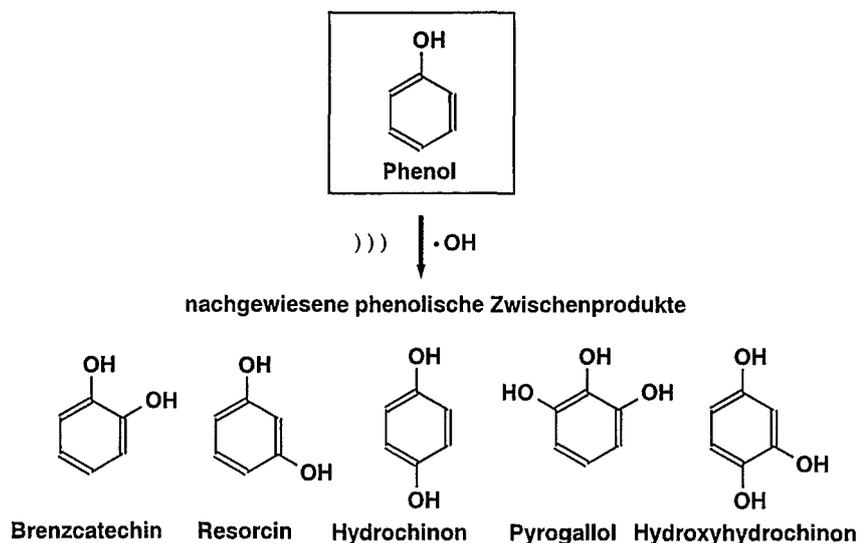
bauen lassen (s. Kapitel 2). Nach 24 Stunden ist der CSB von  $224 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (vor der Beschallung) auf  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ O}_2$  abgesunken. Aus dem steileren Verlauf des CSB im Vergleich zum DOC lässt sich schließen, daß neben einer Mineralisierung höher oxidierte Verbindungen entstehen (Kohlendioxid hat einen CSB von  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ O}_2$ ).

Aus Abbildung 5.4b lässt sich erkennen, daß das CSB/DOC-Verhältnis innerhalb von 24 Stunden von 3,1, dem Wert für das reine Phenol, auf 1,0 sinkt. Gemeinsam mit dem Absinken des pH-Wertes von 5,8 auf 3,3 in Abbildung 5.1 ist dies ein Hinweis darauf, daß die Reaktion nicht auf der Stufe der Phenole oder komplexerer Strukturen stehen bleibt, sondern Folgereaktionen einsetzen. Unter Ringöffnung kommt es zur Ausbildung aliphatischer oxidierter Verbindungen. Das CSB/DOC-Verhältnis von 1,0 bei Abbruch der Beschallung kann nur durch kurzkettige oxidierte Verbindungen erreicht werden (z.B. Mesoxalsäure weist rechnerisch ein CSB/DOC-Verhältnis von 0,9 auf, Oxalsäure von 0,7). Die Bildung von organischen Säuren konnte nachgewiesen werden und wird in den folgenden Kapiteln 5.1.3 und 5.1.4 eingehend behandelt, auch im Hinblick auf den Verlauf des CSB/DOC-Verhältnisses.

### 5.1.3 Die Identifizierung der Produkte der Phenolbeschallung

#### *Phenolische Zwischenprodukte*

Als meßbare Produkte der Hydroxylierung des Aromaten konnten fünf mehrwertige Phenole eindeutig identifiziert und quantifiziert werden. Die Strukturformeln der gefundenen Verbindungen sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

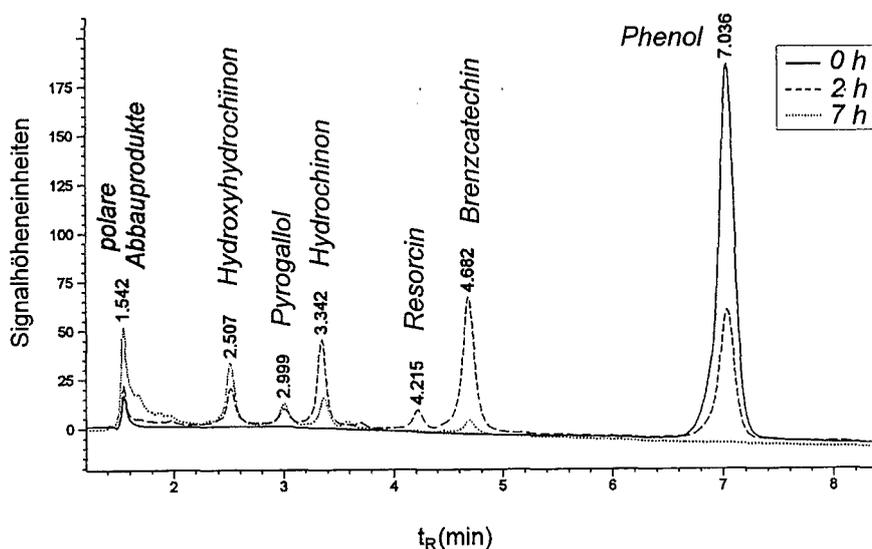


**Abbildung 5.5:** Strukturformeln der identifizierten und quantifizierten phenolischen Zwischenprodukte der Phenolbeschallung.

Eine erste Identifizierung (nach einer Derivatisierung mit Acetanhydrid, s. A 9, Anhang A) erfolgte nach gaschromatographischer Auftrennung mit einem massenselektiven Detektor (GC/MS). Anhand der Massenspektren konnten eindeutig drei Hydroxyphenole und zwei Dihydroxyphenole (und das dritte in Abbildung 5.5 nicht dargestellte Isomer in Spuren, s.

Kapitel 5.1.4) nachgewiesen werden. Da sich die einzelnen Isomere in ihren Fragmentierungsmustern im Massenspektrometer kaum unterscheiden, konnten die Signale nur durch den Vergleich mit Standards eindeutig zugeordnet werden.

Die Quantifizierung der phenolischen Zwischenverbindungen erfolgte mittels Reversed-Phase-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion (s. A 10, Anhang A). Eine möglichst große Nachweisempfindlichkeit wurde durch die Wahl der Detektionswellenlänge bei 200 nm erreicht (dies hat zwar den Nachteil der geringeren Selektivität, stört die Bestimmung jedoch nicht). Um Weiterreaktionen in der Probe auszuschließen, wurde sowohl die Elimination des Ausgangsaromaten als auch die Bildung und der Abbau der Intermediate während des laufenden Experimentes verfolgt. Die Identifizierung bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung erfolgte anhand der Retentionszeiten und der aufgezeichneten UV-Spektren durch den Vergleich mit Standards. Dabei konnten alle isomeren zweiwertigen Phenole, aber aufgrund der höheren Nachweisgrenze des flüssigkeitschromatographischen Verfahrens nur zwei der drei möglichen dreiwertige Phenole detektiert werden.



**Abbildung 5.6:** Während der Beschallung einer Phenollösung ( $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) aufgezeichnete HPLC-Chromatogramme, in Abhängigkeit von der Beschallungszeit; Detektionswellenlänge 200 nm.

In Abbildung 5.6 sind drei HPLC-Chromatogramme, die nach unterschiedlichen Beschallungszeiten aufgezeichnet wurden, dargestellt. Im folgenden wird der Verlauf kurz beschrieben:

Zu Beginn ist nur das Signal des Ausgangsaromaten zu erkennen (Abbildung 5.6, durchgezogene Linie, Retentionszeit  $t_R = 7,04 \text{ min}$ ). Die Elimination des Phenols ist deutlich zu verfolgen, nach 2 Stunden ist die Fläche unter dem Signal um zwei Drittel verringert (Abbildung 5.6, gestrichelte Linie). Auch die Bildung und das Verschwinden der Zwischenverbindungen ist gut zu beobachten. Es bilden sich zweiwertige (Retentionszeiten:  $t_R = 3,34 \text{ min}$ ,  $t_R = 4,22 \text{ min}$ ,  $t_R = 4,68 \text{ min}$ ) und dreiwertige Phenole (Retentionszeiten  $t_R = 2,51 \text{ min}$ ,  $t_R = 3,00 \text{ min}$ ). Nach 7 Stunden ist kein Phenol mehr nachweisbar und nur noch geringe Men-

gen der zweiwertigen, aber deutliche Mengen der dreiwertigen Phenole sind vorhanden (Abbildung 5.6, gepunktete Linie). Parallel zum Abbau des Phenols ist die Bildung polarer Abbauprodukte und vor allem von Wasserstoffperoxid zu verfolgen. Bei einer Retentionszeit von  $t_R = 1,54$  min ist eine deutliche Zunahme der Höhe und Breite des unaufgelösten Signals zu beobachten.

### **Organische Säuren**

Betrachtet man Abbildung 5.1 (Kapitel 5.1), so fällt auf, daß nach 2 Stunden etwa 70 % des Ausgangsaromaten abgebaut sind, aber nur etwa 36 % als phenolische Zwischenverbindungen vorliegen. Aufgrund des aufgezeigten Defizits von 34 % und der Tatsache, daß

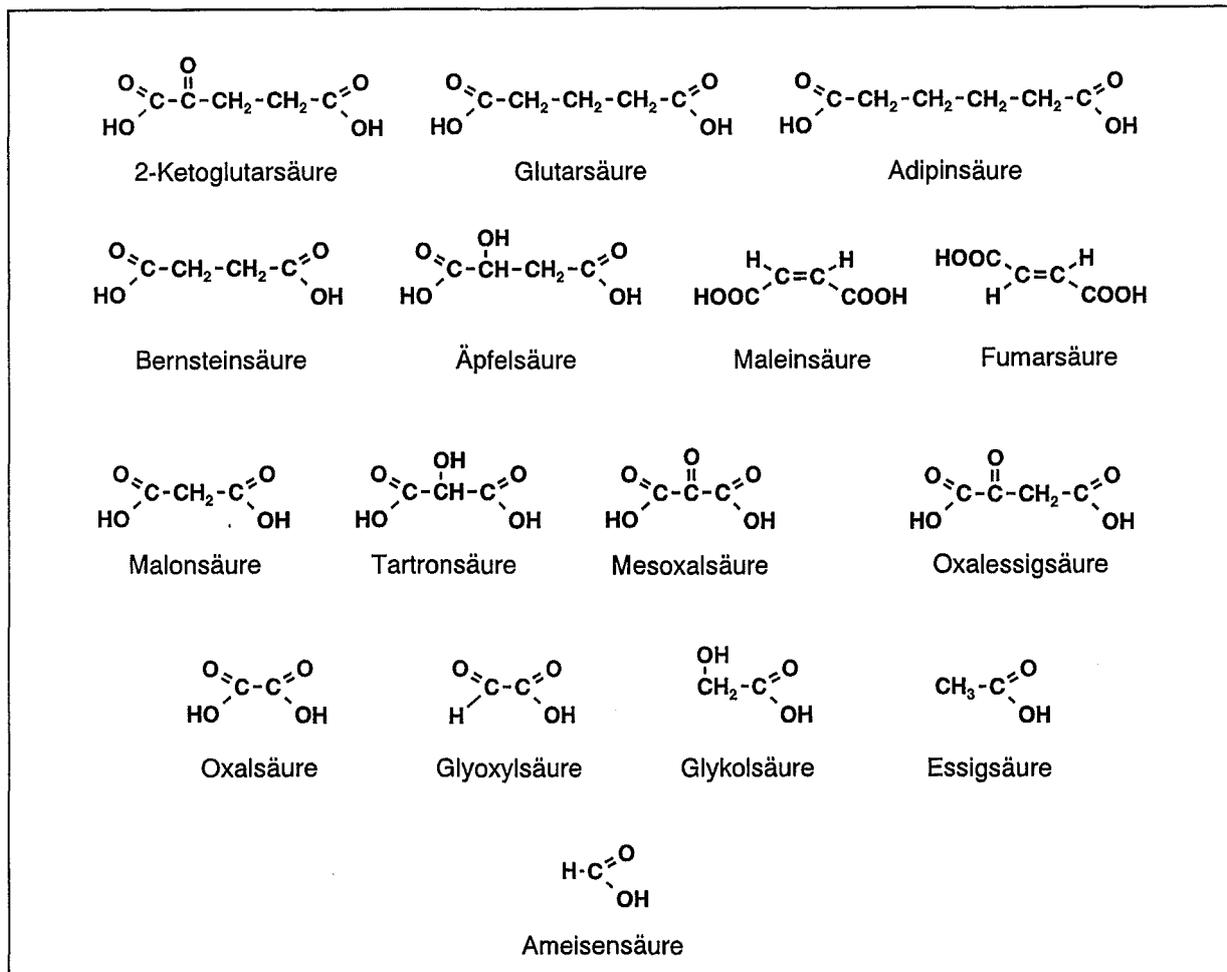
- schon geringe Mengen an chinoiden Oxidationsprodukten der Phenole genügen, um in Form von Charge-Transfer-Komplexen eine intensive Färbung hervorzurufen (s. Kapitel 5.1.4),
- der pH-Wert sinkt und
- das CSB/DOC-Verhältnis abfällt,

müssen aliphatische oxidierte Verbindungen, z.B. organische Säuren entstanden sein. Um diese Produkte aufzuklären, wurden drei unabhängige analytische Verfahren eingesetzt, über die eine Identifizierung und teilweise Quantifizierung von sechzehn Säuren möglich war, deren Strukturformeln in Abbildung 5.7 dargestellt sind.

Die Bestimmungen erfolgten

- direkt mittels HPLC (Ionenausschlußchromatographie) mit UV-Detektion bei zwei unterschiedlichen pH-Werten,
- mit Hilfe der Isotachophorese bzw.
- über die Derivatisierung mit 1-Propanol als Propylester mittels GC/MS.

Die ersten beiden Verfahren erlauben eine direkte Bestimmung ohne weitere Zwischenschritte, dafür aber nur die Identifizierung anhand der Retentionszeiten (HPLC) bzw. Potentialgradienten (Isotachophorese) im Vergleich mit Standards. Ein weiterer Nachteil beider Verfahren ist die relativ schlechte Trennleistung und die hohe Bestimmungsgrenze, die bei der Isotachophorese für komplexe Mischungen bei etwa  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  liegt und bei der Ionenausschlußchromatographie je nach UV-Absorptionsvermögen der einzelnen Verbindungen zwischen  $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (z.B. Fumarsäure) und  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (z.B. Essigsäure) variiert.



**Abbildung 5.7:** Strukturformeln der während der Phenolbeschallung nachgewiesenen organischen Säuren mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen.

Das gaschromatographische Verfahren erfordert zusätzlich eine chemische Umsetzung der freien Carbonsäurefunktionen. Es ermöglicht allerdings eine eindeutige Identifizierung durch die erhaltenen Massenspektren. Doch auch dieses Verfahren ist nicht unproblematisch. Je nach funktionellen Gruppen können Mono- und Dicarbonsäuren während der Gefrier-trocknung, der Derivatisierung und auch während der gaschromatographischen Bestimmung eine Reihe von Reaktionen eingehen, die eine eindeutige Zuordnung verhindern. Dies soll im folgenden anhand der einzelnen Verfahrensschritte näher erläutert werden:

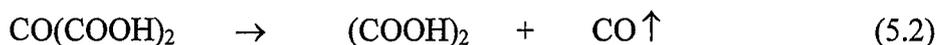
- 1) Gefriertrocknung: Vor der eigentlichen Derivatisierung werden die wässrigen Proben durch Zusatz von Lauge alkalisch gemacht und anschließend gefriergetrocknet. Hierbei können Aldehyde ohne  $\alpha$ -Wasserstoffatome bimolekular nach *Cannizarro* disproportionieren. Dies wurde anhand der Glyoxylsäure, der einfachsten Aldehydcarbonsäure, nachgewiesen. Nach *Cannizarro* reagiert Glyoxylsäure im Alkalischen zu Oxalsäure und Glykolsäure [Reaktion (5.1)].



Wurde das trockene Dinatriumsalz der Glyoxylsäure direkt (ohne den Zwischenschritt der Gefriertrocknung) der Derivatisierung unterzogen, so konnte sie gaschromatographisch erfaßt werden. Bei der Gefriertrocknung einer wäßrigen alkalischen Lösung der Glyoxylsäure mit anschließender Derivatisierung hingegen wurde gaschromatographisch keine Glyoxylsäure mehr gefunden, dafür aber Oxalsäure. Das zweite Produkt der Disproportionierung, die Glykolsäure, ist so nicht erfaßbar und wurde deshalb nicht mehr gefunden.

Es sind aber noch andere basenkatalysierte Reaktionen denkbar.  $\beta$ -Ketocarbonsäuren können im Basischen in zwei Carbonsäuren zerfallen. So wurde anhand von Standards nachgewiesen, daß 3-Ketoglutarinsäure ( $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) nicht erfaßbar ist, sondern nur die Produkte der Disproportionierung Essigsäure und Malonsäure.

Desweiteren kann es auch zu Decarbonylierungen und Decarboxylierungen kommen. Dies konnte an der Mesoxalsäure (Ketomalonsäure,  $\text{HOOC-CO-COOH}$ ) gezeigt werden. Ähnlich wie bei der Glyoxylsäure konnte nach einer Gefriertrocknung des wäßrigen Standards nur noch das Decarbonylierungsprodukt Oxalsäure [Reaktion (5.2)] nachgewiesen werden. Über eine direkte Derivatisierung des trockenen Dinatriumsalzes ohne Gefriertrocknung war die Mesoxalsäure erfaßbar.



2) Derivatisierung: Um die gaschromatographische Bestimmung der Carbonsäuren zu ermöglichen, werden die Säurefunktionen verestert. Dazu werden die gefriergetrockneten Proben mit einem Gemisch von n-Propanol und konzentrierter Schwefelsäure (im Verhältnis 10:1 v/v) in der Wärme umgesetzt. Es kann in diesem Teilschritt zu säurekatalysierten Reaktionen kommen. Dehydratisierungsreaktionen wie die Wasserabspaltung aus  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren z.B. können nicht ausgeschlossen werden. Ebenso kommt es in der Wärme zu Isomerisierungsreaktionen, wie etwa die Umwandlung von Malein- in Fumarsäure.

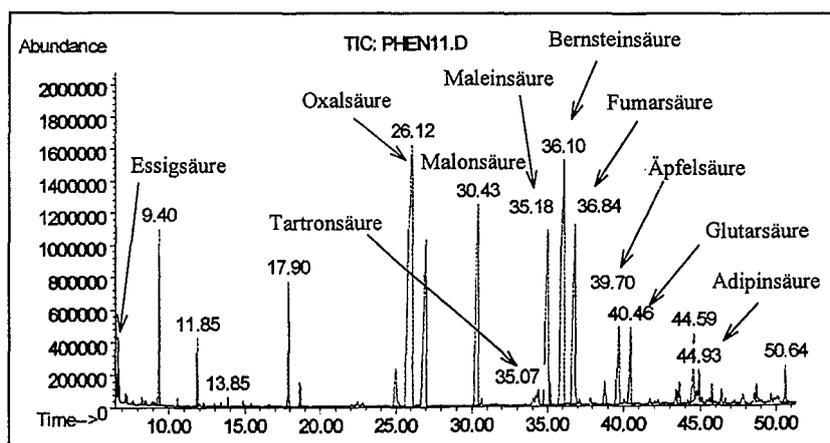
3) Gaschromatographische Bestimmung: Bei der Probenaufgabe sind thermische Reaktionen im Injektorblock denkbar, wie z.B. die Decarbonylierung von  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren. Dies kann jedoch durch den Einsatz eines Kaltaufgabesystems verhindert werden. Vergleichende Untersuchungen ergaben anhand der beschallten Proben jedoch keine ersichtlichen Unterschiede, so daß im wesentlichen das konventionelle Injektionsverfahren (Split/Splitless) angewandt wurde.

Thermische Reaktionen im Massenspektrometer schließlich können dafür sorgen, daß das Massenspektrum nicht mehr dem der gesuchten Verbindung entspricht, sondern dem thermisch gebildeten Produkt. Anhand der Retentionszeit ist es möglich, zu entscheiden, ob die dem Massenspektrum entsprechende Verbindung vorliegt oder ursprünglich eine andere, aus der sie hervorgegangen ist. Dazu sind Standards erforderlich. Ein Beispiel, um dies zu illustrieren, ist die Mesoxalsäure, die bei einer höheren Retentionszeit als die Oxalsäure eluiert wird, dabei aber das gleiche Massenspektrum aufweist [Reaktion (5.2) läuft im Massenspektrometer ab]. Generell bleibt festzuhalten, daß die Ester organischer Säuren im

Massenspektrometer stark fragmentieren, so daß bei der normalen Elektronenstoßionisation (EI) keine Molekülpeaks erhalten werden. Eine spezielle, schonendere Methode der Ionisation, die sogenannte chemische Ionisation (CI) wurde deshalb zum Verifizieren der Ergebnisse angewandt. Sie ermöglicht es mit wenigen Ausnahmen Molekülpeaks zu erhalten.

Aufgrund der geschilderten Reaktionen kann es bei der Probenaufbereitung und der gaschromatographischen Bestimmung zu gravierenden Veränderungen in der Zusammensetzung der Probe kommen. Trotzdem ist das Verfahren unverzichtbar, da es als einziges der hier geschilderten wirklich Aufschluß über die Struktur einer unbekanntem Verbindung geben kann, mit gewissen Einschränkungen, wie z.B. Cis-trans-Isomere, die anhand ihrer Massenspektren nur mit Hilfe von Standards unterschieden werden können. Deshalb ist es sinnvoll alle drei Verfahren einzusetzen und die Ergebnisse durch den Vergleich abzusichern.

Ein typisches Gaschromatogramm der veresterten Carbonsäuren aus einer beschallten Phenolprobe ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Es wird deutlich, daß ein Großteil der mit diesem Verfahren erfaßbaren Verbindungen identifiziert werden konnten. Die unbeschrifteten Signale im Retentionszeitfenster zwischen 5 und 20 Minuten waren auch im Blindwert vorhanden, ebenso die Signale bei 26,9 und 50,6 Minuten.



**Abbildung 5.8:** Gaschromatogramm der Propylester der bei der Phenolbeschallung gebildeten organischen Säuren.

Es ist nicht zu entscheiden, ob auch Mesoxalsäure (Ketomalonsäure) gebildet wird. Mit den angewandten analytischen Trennungsmethoden ist sie von Oxalsäure nicht zu unterscheiden (s. Diskussion der analytischen Bestimmungsverfahren). Ihre Bildung ist jedoch durchaus denkbar. Bei Untersuchungen zur  $\gamma$ -Radiolyse von Benzol wurde Ketopropandialdehyd, der durch OH-Radikale zur Mesoxalsäure oxidiert werden kann, nachgewiesen [PAN ET AL.].

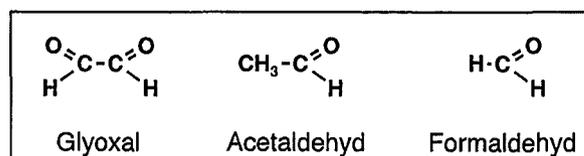
Die Essigsäure konnte anhand ihres Massenspektrums eindeutig identifiziert werden, die Quantifizierung bereitete jedoch Schwierigkeiten. Die beschriebenen Nebenreaktionen bei der Derivatisierung für die gaschromatographische Bestimmung und die Koelution mit anderen Intermediaten bei der flüssigkeitschromatographischen Auftrennung verhindern eine Quantifizierung.

Genauere Beschreibungen der Durchführungen der analytischen Bestimmungen sind in Anhang A, Kapitel A 15 bis 17 wiedergegeben. Welches Verfahren im Einzelfall zur Bestimmung der Säuren herangezogen wurde, ist in Anhang B, Tabelle B-47 zusammengefaßt.

### Carbonylverbindungen

Bei den gefundenen Carbonylverbindungen handelt es sich um Formaldehyd, Acetaldehyd und den einfachsten Dialdehyd Glyoxal. Die Strukturformeln der drei Aldehyde sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

Die bei der Beschallung von Phenol entstandenen Carbonylverbindungen wurden zunächst als 2,4-Dinitrophenylhydrazone (DNPH-Derivate) gefällt, gewaschen und getrocknet und anschließend in Essigsäureethylester gelöst. Nach dünn-schicht-chromatographischer Auftrennung ergab sich eine Zone, die im Alkalischen eine deutliche Blaufärbung zeigt. In der Literatur [STEIN UND WEISS; DANIELS ET AL.; LOEFF UND STEIN, GETOFF UND LUTZ; NICKELSEN ET AL.] wurde diese Beobachtung auch zahlreich bei den radiolytischen Untersuchungen mit Benzol und Phenol gemacht. Es ist also anzunehmen, daß es sich um dieselbe oder eine ähnliche Verbindung bzw. Gruppe von Verbindungen handelt. Als erstes aliphatisches Zwischenprodukt wurde dabei immer der Mucondialdehyd (cis,cis-Hexa-2,4-diendialdehyd) diskutiert, jedoch ohne einen direkten analytischen Nachweis. In neueren Untersuchungen zur Benzolradiolyse [BALAKRISHNAN UND REDDY] wurde hingegen eindeutig *kein* Mucondialdehyd gefunden. Statt dessen wurde ein hydroxylierter Mucondialdehyd, der  $\beta$ -Hydroxymucondialdehyd, postuliert. Bei der Radiolyse von Phenol [SATO ET AL.] wurde ein Produkt gefunden, bei dem es sich um  $\beta,\gamma$ -Dihydroxymucondialdehyd handeln könnte.



**Abbildung 5.9:** Strukturformeln der bei der Phenolbeschallung gebildeten identifizierten und quantifizierten Aldehyde.

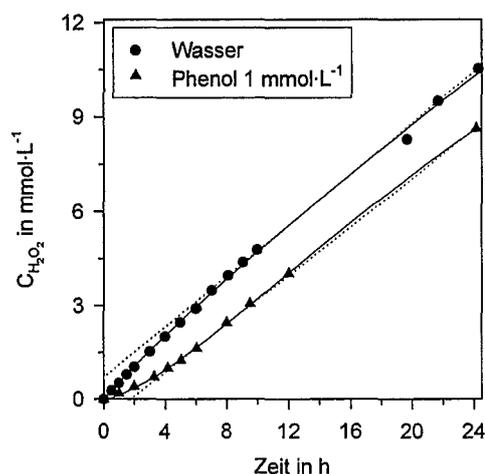
Zur weiteren Aufklärung wurden die entstandenen Carbonylverbindungen deshalb mit Pentafluorbenzylhydroxylamin in die entsprechenden Oxime überführt und mittels GC/MS identifiziert und quantifiziert. Die genaue Durchführung des Verfahrens ist im Anhang A, Kapitel A 18 beschrieben. Auf diese Weise wurden die drei Carbonylverbindungen in geringen Mengen als Produkte der Phenolbeschallung ermittelt.

Weitere Carbonylverbindungen konnten mit der angewandten Methode nicht detektiert werden. Legt man den im noch folgenden Kapitel 5.1.5 vorgeschlagenen Mechanismus zugrunde, so müssen intermediär auch langkettige Aldehyde, wie der bereits erwähnte  $\beta,\gamma$ -Dihydroxymucondialdehyd, entstanden sein. Sie sind jedoch unter den gegebenen Bedingungen gaschromatographisch nicht erfassbar.

### 5.1.4 Die zeitlichen Verläufe der Produkte der Phenolbeschallung und ihre Interpretation

#### *Die Bildung von Wasserstoffperoxid während der Phenolbeschallung*

Wie in reinem Wasser wird auch bei der Beschallung einer Phenollösung (Anfangskonzentration  $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) die Bildung von Wasserstoffperoxid beobachtet. In Abbildung 5.10 sind beide zeitlichen Konzentrationsverläufe dargestellt. Im Vergleich zu reinem Wasser setzt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung in Gegenwart von Phenol etwas verzögert ein. Nach dem nicht-linearen Verlauf in den ersten 5 Stunden liegen die Meßdaten für längere Beschallungszeiten auf einer Geraden mit einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit von  $6,4 (\pm 0,1) \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dies geht einher mit dem Verschwinden des Ausgangsaromaten, der nach 5 Stunden bereits zu 99 % abgebaut ist. In reinem Wasser beträgt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit in einem Zeitraum von 7 bis 24 Stunden  $6,7 (\pm 0,1) \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Die bei Abbruch der Beschallung nach 24 Stunden erreichten Wasserstoffperoxidkonzentrationen liegen bei  $10,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  in reinem Wasser und bei  $8,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  im Falle der Phenolbeschallung (also nur etwa 18 % weniger).



**Abbildung 5.10:** Vergleich der Bildung von Wasserstoffperoxid während der Beschallung von reinem Wasser und von einer wässrigen Phenollösung ( $C_{\text{Ph},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) im Kreislaufreaktor; 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1. [Meßwerte s. Tabelle B-17 und B-23, Anhang B]

Diese Beobachtung erlaubt einige Rückschlüsse:

- Wasserstoffperoxid entsteht bei der Sonolyse von reinem Wasser vornehmlich durch die bereits in Kapitel 2 und 3.2 geschilderten Rekombinationsreaktionen der in den Kavitationsblasen thermisch gebildeten Radikale. Vermutlich erfolgt die Bildung hauptsächlich in der Gasphase oder in der kühleren Grenzschicht zwischen Kavitationsblase und umgebendem Medium. Aufgrund des hydrophoben aromatischen Ringes reichert sich das Phenol vor allem in der Grenzschicht, vielleicht auch in der Kavitationsblase an. Dort kann es mit den gebildeten Hydroxylradikalen reagieren, was zu einer Reduzierung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Ausbeute führt. Dies läßt sich an dem anfänglich parabelförmigen zeitlichen Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentration in Gegenwart von Phenol erkennen.

- Nach 5 Stunden ist der Ausgangsaromat fast vollständig abgebaut unter Freisetzung hydrophiler Abbauprodukte. Der weitere Abbau dieser Zwischenprodukte erfolgt in der umgebenden Flüssigkeit und hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Wasserstoffperoxidbildung. Dies ist daraus ersichtlich, daß die ermittelte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildungsrate fast der in reinem Wasser gleicht. Dieser Befund deckt sich mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Einfluß unterschiedlicher Radikalfänger auf die sonochemische Wasserstoffperoxidbildung.

Der beobachtete Verlauf bestätigt die Annahme der Existenz unterschiedlicher Reaktionszonen, die bei sonochemischen Reaktionen eine Rolle spielen. Gleichzeitig belegt er die Bedeutung der hydrophoben Eigenschaften organischer Verbindungen für ihre Abbaubarkeit durch Ultraschall.

Eine andere Deutungsmöglichkeit für die verzögerte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung wäre die intermediäre Entstehung organischer Peroxyverbindungen. Sie können über mehrere Zwischenschritte durch die Reaktion von Hydroxylradikalen mit den organischen Substraten entstehen und zerfallen langsam unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid, wie in Gleichung (5.3) am Beispiel der Peroxyessigsäure dargestellt ist.



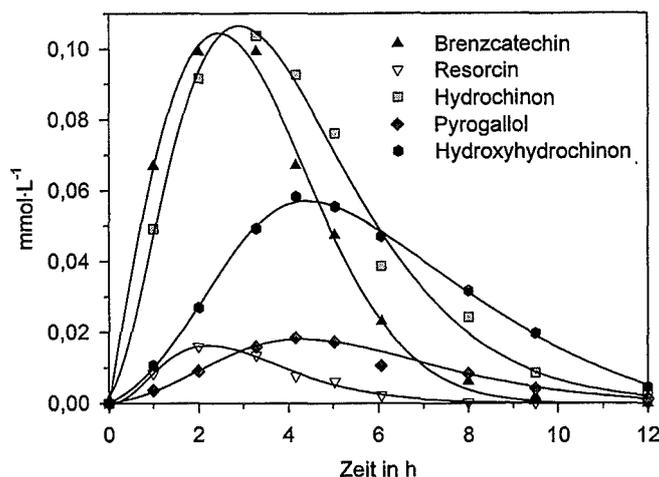
Mit Hilfe der Titanylulfatmethode (s. A 2, Anhang A) konnten jedoch keine organischen Peroxyverbindungen nachgewiesen werden. Folglich ist dieser Reaktionsweg als unbedeutend anzusehen und kann nicht zur Erklärung des beobachteten zeitlichen Konzentrationsverlaufes herangezogen werden.

### ***Die Bildung mehrwertiger Phenole***

Der zeitliche Verlauf der Bildung und des Abbaus der phenolischen Zwischenprodukte kann Abbildung 5.11 entnommen werden.

Zuerst bilden sich die drei isomeren zweiwertigen Phenole. Die Hauptprodukte sind Brenzcatechin (2-Hydroxyphenol) und Hydrochinon (4-Hydroxyphenol), die beide nach etwa 2 bis 3 Stunden ein Maximum durchlaufen (Maximalkonzentration 0,1 mmol·L<sup>-1</sup>). Die Anfangsbildungsrate  $r_B$  beträgt für beide Verbindungen 0,8 µmol·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>. In wesentlich geringeren Mengen entsteht das dritte Isomer Resorcin (3-Hydroxyphenol) mit 0,1 µmol·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>. Nach etwa 2 Stunden durchläuft die Resorcinkonzentration mit 0,015 mmol·L<sup>-1</sup> ein Maximum.

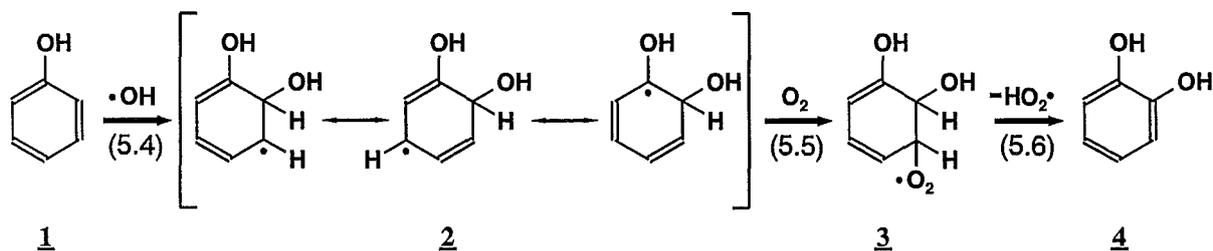
Als Folgeprodukte konnten Hydroxyhydrochinon (2,4-Dihydroxyphenol) und vergleichsweise wenig Pyrogallol (2,3-Dihydroxyphenol) identifiziert werden. Die Dihydroxyphenole durchlaufen bei einer Beschallungszeit von 4 Stunden ein Maximum. Die erreichten Konzentrationen betragen 0,06 bzw. 0,02 mmol·L<sup>-1</sup> bei einer Anfangsbildungsrate von 0,2 bzw. 0,08 µmol·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup> innerhalb dieses Zeitintervalls. Flüssigkeitschromatographisch konnte kein Phloroglucin (3,5-Dihydroxyphenol) nachgewiesen werden, gaschromatographisch nur in Spuren.



**Abbildung 5.11:** Verlauf der Bildung und des Abbaus der phenolischen Zwischenprodukte während der Beschallung von Phenol im Kreislaufreaktor bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-26, Anhang B].

Die Hauptprodukte sind somit Brenzcatechin, Hydrochinon und Hydroxyhydrochinon. Nebenprodukte sind Resorcin und Pyrogallol, Phloroglucin wird nur in Spuren gebildet. Im Zuge der Reaktionen werden alle phenolischen Zwischenverbindungen vollständig wieder abgebaut.

Der vermutete Mechanismus der Hydroxyphenolbildung ist in Abbildung 5.12 anhand der Bildung von Brenzcatechin dargestellt. Die Mono- (bzw. Di-) hydroxyphenolbildung verläuft wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Di- (bzw. Tri-) hydroxycyclohexadienylradikals. Der erste Schritt ist die Addition eines OH-Radikals an den aromatischen Ring (**1**) zum mesomerie-stabilisierten 1,2-Dihydroxycyclohexadienylradikal **2** [Reaktion (5.4)], gefolgt von der Reaktion mit gelöstem Sauerstoff [Reaktion (5.5)] unter Bildung des entsprechenden Peroxylradikals **3**. Anschließend wird gemäß Reaktion (5.6) ein Hydroperoxylradikal eliminiert unter Re-aromatisierung zur hydroxylierten Verbindung (**4**) [KARTASHEVA UND PIKAEV; HASHIMOTO ET AL.; VON SONNTAG 1987].



**Abbildung 5.12:** Postulierter Mechanismus der Hydroxylierung von Phenol.

Nach 12 h sind die Hydroxyphenole fast vollständig wieder abgebaut. Es verbleibt aber noch eine Gelbfärbung (Abbildung 5.3, Kapitel 5.1.2). Selbst nach 24 h konnte noch eine Restabsorption von  $0,012 \text{ cm}^{-1}$  bei 410 nm gemessen werden (dies entspricht noch etwa 13 % des Maximalwertes).

Eingehendere Untersuchungen zur Ursache der Farbe und der Vergleich mit Literaturdaten ergaben folgendes:

- Untersuchungen zur Extrahierbarkeit der farbigen Verbindungen<sup>9</sup> mit organischen Lösungsmitteln zeigten, daß sie sich in Toluol, Hexan und Diethylether nicht merklich lösen. Mit n-Butanol war eine Extraktion möglich. Dies läßt auf relativ polare, gefärbte Verbindungen schließen. Bei einer gaschromatographischen Analyse des Extraktes ohne Derivatisierung konnten keine aromatischen Verbindungen gefunden werden. Dies deutet auf phenolische Strukturen hin, die aufgrund von Adsorptionseffekten im Einlaßsystem des Gaschromatographen nicht underivatisiert erfaßbar sind.
- Die Mono- und Dihydroxyphenole sind farblos. Jedoch sind sie sehr leicht oxidierbar und neigen zur Autoxidation. Die Oxidationsprodukte absorbieren im sichtbaren Bereich, so daß schon geringe Mengen zu einer deutlichen Färbung der sonst farblosen wäßrigen Lösung führen. Die Produkte der Autoxidation, welche im wesentlichen über die mesomeriestabilisierten Phenoxyradikale verläuft, bewirken z.B. im Falle des Brenzcatechins eine braunrote Farbe, ebenso beim Hydrochinon. Es handelt sich dabei um komplexe Gemische verschieden stark oxidiertes Verbindungen [CHRISTEN UND VÖGTLE]. Dabei entstehen vor allem chinoiden Strukturen (o-Benzochinon z.B. hat eine rote Farbe und p-Benzochinon ist goldgelb).
- Beim Stehenlassen an der Luft (etwa eine Stunde) ergibt sich im Chromatogramm des Hydroxyhydrochinon-Standard ein Signal bei einer Retentionszeit von  $t_R = 4,44$  min. Die flüssigkeitschromatographischen Untersuchungen der beschallten Proben ergaben ebenfalls ein schwaches Signal bei dieser Retentionszeit (in Abbildung 5.6, Kapitel 5.1.3, als Schulter zu erkennen). Bei einer Beschallungszeit von 4 Stunden ist die Fläche unter dem Signal bei  $t_R = 4,44$  min maximal. Dies entspricht genau dem Zeitpunkt zu dem Hydroxyhydrochinon, das relativ schnell weiter oxidiert wird (z.B. zum Chinon), seine Maximalkonzentration erreicht.

Die intensive goldgelbe Farbe der Lösung nach etwa 300 Minuten kann also mit der Bildung komplexer Verbindungen mit chinoiden Anteilen erklärt werden. Es können sich Strukturen ausbilden, ähnlich dem Chinhydrin, dem Charge-Transfer-Komplex aus p-Benzochinon und Hydrochinon, der bekanntlich eine starke Färbung aufweist.

p-Benzochinon selbst konnte nicht nachgewiesen werden. Es ist deshalb zu vermuten, daß in den beschallten Proben in geringen Mengen 2-Hydroxy-p-benzochinon vorliegt. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Oxidationsprodukt des Hydroxyhydrochinons, das im Standard durch die beschriebenen Autoxidationsvorgänge entstehen kann. Als Chinon ist es in der Lage, Charge-Transfer-Komplexe zu bilden. Das Signal bei  $t_R = 4,44$  min im Hydroxyhy-

---

<sup>9</sup> Dazu wurde eine Phenollösung bei 353 kHz bis zum Farbmaximum [gemessen als SAK(410)], das bei etwa 7 Stunden liegt, beschallt.

drochinon-Standard weist ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei 260 nm auf. Laut Angaben in der Literatur [MASON 1949] weist 2-Hydroxy-p-benzochinon ein *Absorptionsmaximum bei 260 nm* auf. Dasselbe UV-Spektrum (190 - 400 nm) ergibt sich bei derselben Retentionszeit für die beschallten Proben. Aufgrund der niedrigen Retentionszeit kann es sich auch um kein Dimer, Trimer oder Polymer handeln. Ein weiteres Maximum im Absorptionsspektrum des 2-Hydroxy-p-benzochinon liegt im Bereich von 480 bis 485 nm. Eine Zunahme der Absorption bei 250 bis 270 nm und oberhalb von 400 nm konnte auch im Gesamt-UV/VIS-Spektrum, das für jede der während der Beschallung entnommenen Proben aufgezeichnet wurde, festgestellt werden (s. Kapitel 5.1.2).

Noch deutlicher detektierbar war dieses Signal während der Phenolbeschallung in einer phosphatgepufferten Lösung bei einem pH-Wert von 8,8. Im Vergleich zur Beschallung ohne pH-Wert-Beeinflussung betrug die Fläche unter dem Signal etwa das Doppelte (s. Kapitel 5.2.2).

Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Farbe auf chinoide hydroxylierte Verbindungen wie das 2-Hydroxy-p-Benzochinon zurückgeht.

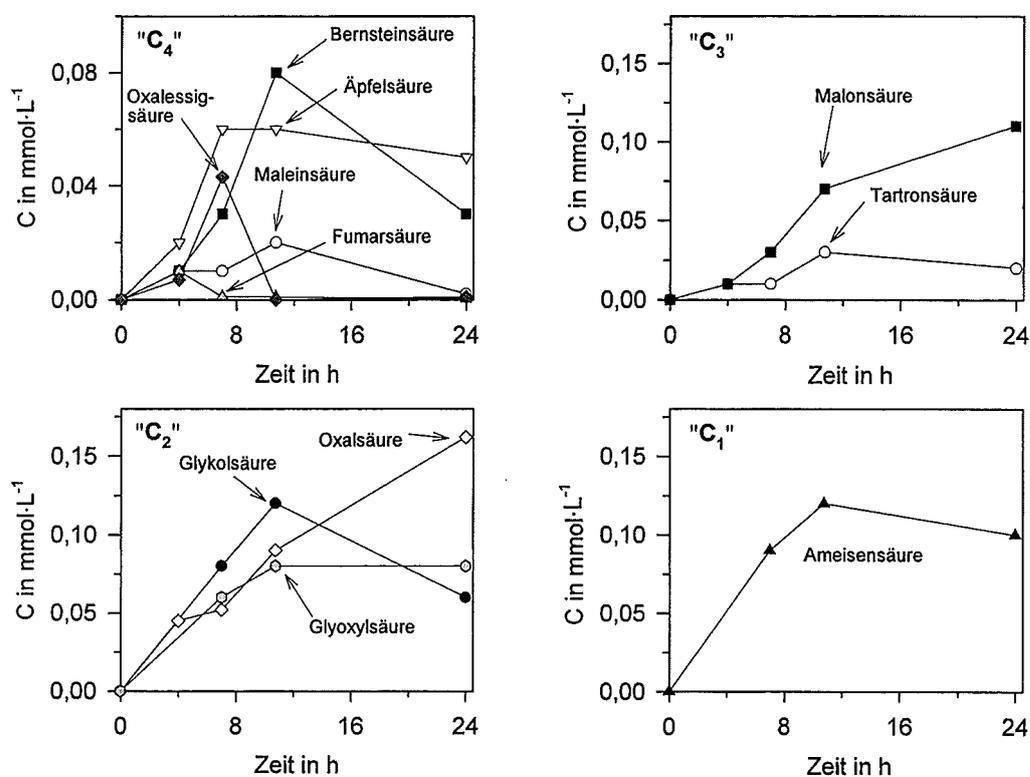
Verschiedene Autoren [CHROSTOWSKI ET AL.; DUGUET ET AL.] beobachteten bei der Ozonisierung von Phenolen auch das intermediäre Auftreten einer Absorption im Bereich oberhalb von 400 nm. Sie führten die Farbe ebenfalls auf chinoide Zwischenprodukte zurück. Jedoch beobachteten sie zusätzlich die Bildung höhermolekularer Strukturen durch eine oxidative Kupplung über die Reaktion mit OH-Radikalen. Dabei ergab sich, daß nach der Ozonisierung 30 bis 40 % des Ausgangs-DOC in Form von Polymeren im Molmassenbereich von 1000 bis 5000 Dalton vorlag und etwa 10 % mit mehr als 5000 Dalton.

Aus pulsradiolytischen Untersuchungen bzw. Experimenten mit  $\gamma$ -Bestrahlungen [SPINKS UND WOODS; BARELKO ET AL.; MANTAKA ET AL.] geht hervor, daß es in Gegenwart von Sauerstoff weniger zu Kupplungsreaktionen, sondern zur Hydroxylierung bzw. Ringöffnung kommt. Durch die während der Beschallung herrschenden Bedingungen sollte eine genügende Versorgung mit Sauerstoff gewährleistet sein. Deshalb wurden auch Untersuchungen zur Molmassenverteilung in den beschallten Proben durchgeführt, deren genaue Durchführung im Anhang A (A 14) beschrieben ist.

Dazu wurden Phenollösungen nach unterschiedlichen Beschallungszeiten [7 h (Farbmaximum), 8 h und 12 h] filtriert. Für alle Proben und beide verwendeten Membrantypen (nominelle Trenngrenzen 500 und 1000 Dalton) lag die Wiederfindung zwischen 94 und 104 %. Da diese Abweichungen im Fehlerbereich liegen, also nicht signifikant sind, ist die Bildung größerer Mengen höhermolekularer Verbindungen nicht nachweisbar. Lediglich di- oder trimere Kupplungsprodukte, die Molmassen deutlich unterhalb von  $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  aufweisen, sind nicht auszuschließen.

## Die Bildung von organischen Säuren und Carbonylverbindungen

Von den sechzehn identifizierten organischen Säuren konnten elf mit Hilfe eines oder mehrerer der in Kapitel 5.1.3 genannten Verfahren (HPLC, Isotachophorese, GC/MS) quantifiziert werden. Die Konzentrationsverläufe der Produkte sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Dabei wurden die gefundenen Säuren je nach Länge der Kohlenstoffkette in vier Abbildungen eingeordnet. Oben links sind die Verläufe für die Verbindungen mit vier Kohlenstoffatomen dargestellt, oben rechts für solche mit drei Kohlenstoffatome, unten links für eine Kettenlänge von zwei C-Atomen und unten rechts für Ameisensäure als Säure mit nur einem Kohlenstoffatom. Die Strukturformeln aller identifizierten Säuren mit maximal vier Kohlenstoffatomen sind in Abbildung 5.7 zusammengefaßt.



**Abbildung 5.13:** Die zeitlichen Konzentrationsverläufe der beim Phenolabbau gebildeten, identifizierten und quantifizierten organischen Säuren, aufgeteilt in vier Abbildungen je nach Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül: "C<sub>4</sub>" = 4 C-Atome, "C<sub>3</sub>" = 3 C-Atome, "C<sub>2</sub>" = 2 C-Atome und "C<sub>1</sub>" = 1 C-Atom [Meßwerte, s. Anhang B, Tabelle B-27].

Als Zwischenprodukte wurden vor allem langkettige Verbindungen detektiert. Die Konzentrationsverläufe der beiden ungesättigten C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren Malein- und Fumarsäure, ihrer gesättigten Homologen, der Bernsteinsäure, und der Oxalessigsäure (Hydroxymalein- bzw. Hydroxyfumarsäure) durchlaufen bei einer Beschallungszeit zwischen vier und zehn Stunden ein Konzentrationsmaximum und werden im weiteren Verlauf wieder abgebaut.

Als stabilere Produkte der Ringöffnung des Phenols entstehen vor allem Äpfelsäure [Hydroxybernsteinsäure ( $C_4$ )], Malonsäure, Glykolsäure (Hydroxyessigsäure), Glyoxylsäure (die einfachste Aldehydcarbonsäure), Oxalsäure und Ameisensäure ( $C_3$  bis  $C_1$ ). Sie erreichen Maximalkonzentrationen zwischen  $0,06$  und  $0,16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dabei sind zwei Gruppen zu unterscheiden, zum einen Oxal- und Malonsäure, deren Konzentrationen über den gesamten untersuchten Zeitraum ansteigen, und zum anderen die vier übrigen Säuren Äpfel-, Glykol-, Glyoxyl- und Ameisensäure, deren Bildung stagniert oder sogar ein Maximum durchläuft. Diese Verläufe lassen sich mit der Weiteroxidation der Glykolsäure über die Glyoxylsäure zur stabileren Oxalsäure interpretieren bzw. der Oxidation der Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasser. Die in geringeren Mengen gebildete Tartronsäure (Hydroxymalonsäure) durchläuft nach etwa 11 Stunden ein Maximum ( $0,03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und wird langsam wieder abgebaut.

Nach 24 Stunden sind die bei der Bestimmung der Essigsäure störenden Intermediate (s. Kapitel 5.1.3) abgebaut und es sind noch  $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  nachweisbar.

In verhältnismäßig geringen Mengen wurden die Dicarbonsäuren 2-Ketoglutarinsäure ( $C_5$ ), deren geschätzte Konzentration unter  $0,03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  liegt, Glutarinsäure ( $C_5$ ) und die höhere Homologe der Glutarinsäure, die Adipinsäure ( $C_6$ ), je in Konzentrationen unter  $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , nachgewiesen. Sie sind jedoch die einzigen identifizierten Produkte der Phenolbeschallung mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen.

Bei der Bestimmung der Carbonylverbindungen konnte das Glyoxal als Intermediat mit einer Konzentration von  $0,004 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  nach einer Beschallungszeit von etwa 11 Stunden ermittelt werden. Eine Weiteroxidation führt zur Glyoxyl- bzw. Oxalsäure (s. Abbildung 5.13). Nach 24 Stunden ist kein Glyoxal mehr nachweisbar. Acetaldehyd und Formaldehyd werden deutlich langsamer wieder abgebaut. Nach etwa 11 Stunden Beschallung liegt Acetaldehyd mit einer Konzentration von  $0,002 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  und Formaldehyd mit  $0,033 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  vor. Bei Abbruch der Beschallung waren sie noch mit  $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  bzw.  $0,019 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  detektierbar.

In Tabelle 5-1 sind die identifizierten aliphatischen Produkte der Phenolbeschallung und die zugehörigen Konzentrationen nach 24 Stunden zusammengestellt.

Bei Abbruch der Beschallung nach 24 Stunden wurde ein Restgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff von  $44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  gemessen (s. Kapitel 5.1.2). Davon ist es gelungen  $19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  in Form der identifizierten und quantifizierten organischen Säuren und Carbonylverbindungen aufzuklären. Dies entspricht 43 %.

**Tabelle 5-1:** Zusammenfassung der identifizierten aliphatischen Produkte der Phenolbeschallung, ihrer Summenformeln, der gemessenen Konzentrationen  $C_{24h}$  nach 24 Stunden Beschallung und der sich daraus ergebenden Beiträge zum DOC ( $DOC_{ber.}$ ) und ihre berechneten CSB/DOC-Verhältnisse. a = als Oxalsäure erfasst, da die Trennung nicht möglich ist, – = zu diesem Zeitpunkt nicht mehr nachweisbar.

Verbindung	Summenformel	$C_{24h}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$DOC_{ber.}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	CSB/DOC [-]
Formaldehyd	CH <sub>2</sub> O	0,019	0,019	2,7
Ameisensäure	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,10	0,10	1,3
Acetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	< 0,001	0,001	3,3
Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0,01	0,02	2,7
Glykolsäure (Hydroxyessigsäure)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,12	2,0
Glyoxal	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	–	2,0
Glyoxylsäure	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,16	1,3
Oxalsäure	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,16	0,32	0,7
Malonsäure	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,11	0,33	1,8
Tartronsäure (Hydroxymalonsäure)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,06	1,3
Mesoxalsäure (Ketomalonsäure)	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	a	a	0,9
Bernsteinsäure	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	0,03	0,12	2,3
Maleinsäure	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,002	0,008	2,0
Fumarsäure	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,0003	0,0012	2,0
Äpfelsäure (Hydroxybernsteinsäure)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,24	2,0
Oxalessigsäure (Hydroxymalein- bzw. Hydroxyfumarsäure)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	0,001	0,004	1,7
Glutarsäure	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	0,001	0,005	2,7
2-Ketoglutarsäure	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,05	2,1
Adipinsäure	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	0,0003	0,0018	2,9

Summe des organischen Kohlenstoffs:

$$\Sigma = 1,56 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

entspricht:

$$\underline{19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ „C“}}$$

### ***Diskussion des zeitlichen Verlaufes aller Produkte anhand des CSB/DOC-Verhältnisses***

Mit Ausnahme der aliphatischen Verbindungen mit fünf oder sechs Kohlenstoffatomen sind alle identifizierten Produkte der Phenolbeschallung in Tabelle 5-2 in der Reihenfolge sinkender, theoretisch berechneter CSB/DOC-Verhältnisse dargestellt. Zusätzlich wurde aus den ermittelten Konzentrationen der Einzelverbindungen und den zugehörigen CSB/DOC-Verhältnissen nach 24 Stunden (s. Tabelle 5-1) das Gesamtverhältnis, das sich aus allen gefundenen Verbindungen ergibt, berechnet und an das Tabellenende gesetzt.

**Tabelle 5-2:** Aus der chemischen Zusammensetzung berechnete CSB/DOC-Verhältnisse einzelner Verbindungen, geordnet nach abnehmendem chemischen Sauerstoffbedarf, und experimentell ermittelte Werte in Abhängigkeit von der Beschallungszeit.

Verbindung bzw. Probe	CSB/DOC
	berechnet
Phenol	3,1
Hydroxyphenol	2,9
Dihydroxyphenol, Formaldehyd, Essigsäure	2,7
„β,γ-Dihydroxymucondialdehyd?“	2,4
Bernsteinsäure	2,3
Glyoxal, Glykolsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure	2,0
Malonsäure	1,8
Oxalessigsäure	1,7
Tartronsäure, Glyoxylsäure, Ameisensäure	1,3
Mesoxalsäure	0,9
Oxalsäure	0,7
	<i>gemessen</i>
<i>beschallte Probe (4 h)</i>	<i>2,3</i>
<i>beschallte Probe (7 h)</i>	<i>1,6</i>
<i>beschallte Probe (12 h)</i>	<i>1,4</i>
<i>beschallte Probe (24 h)</i>	<i>1,0</i>
<u><i>Berechnet nach 24 Stunden Beschallung</i></u>	<u><i>1,6</i></u>

Im folgenden Text wurde versucht, die gemessenen CSB/DOC-Werte in berechnete Werte für die reinen Komponenten der identifizierten Zwischen- und Endprodukte einzureihen:

Nach einer Beschallungszeit von 4 Stunden ist der Ausgangsaromat zu 96 % abgebaut und das Maximum der Summe der phenolischen Zwischenprodukte durchlaufen (s. Abbildung 5.1, Kapitel 5.1.1). Das gemessene CSB/DOC-Verhältnis von 2,3 setzt sich zusammen aus den noch vorhandenen Phenolen und ersten aliphatischen oxidierten Verbindungen, wie z.B. der Maleinsäure oder auch den ersten langkettigen Ringöffnungsprodukten mit fünf oder sechs C-Atomen [CSB/DOC = 2,9 - 2,0]. Das bereits erwähnte β,γ-Dihydroxymucondialdehyd steht exemplarisch für die ersten Ringöffnungsprodukte und wurde nicht nachgewiesen. Die Diskussion eines möglichen Mechanismus der Öffnung des aromatischen Ringes erfolgt im nächsten Unterkapitel (Kapitel 5.1.5).

Mit fortschreitender Beschallungszeit lassen sich die gemessenen Werte von 1,6 nach 7 Stunden und 1,4 nach 12 Stunden in die Liste der kurzkettingen gefundenen Säuren einordnen (vier bis ein C-Atom mit CSB/DOC = 2,3 - 0,7). Nach 24 h ergibt sich ein CSB/DOC-Verhältnis von 1,0. Dies ist ein Hinweis auf einen großen Anteil hochoxidierten Verbindungen wie z.B.

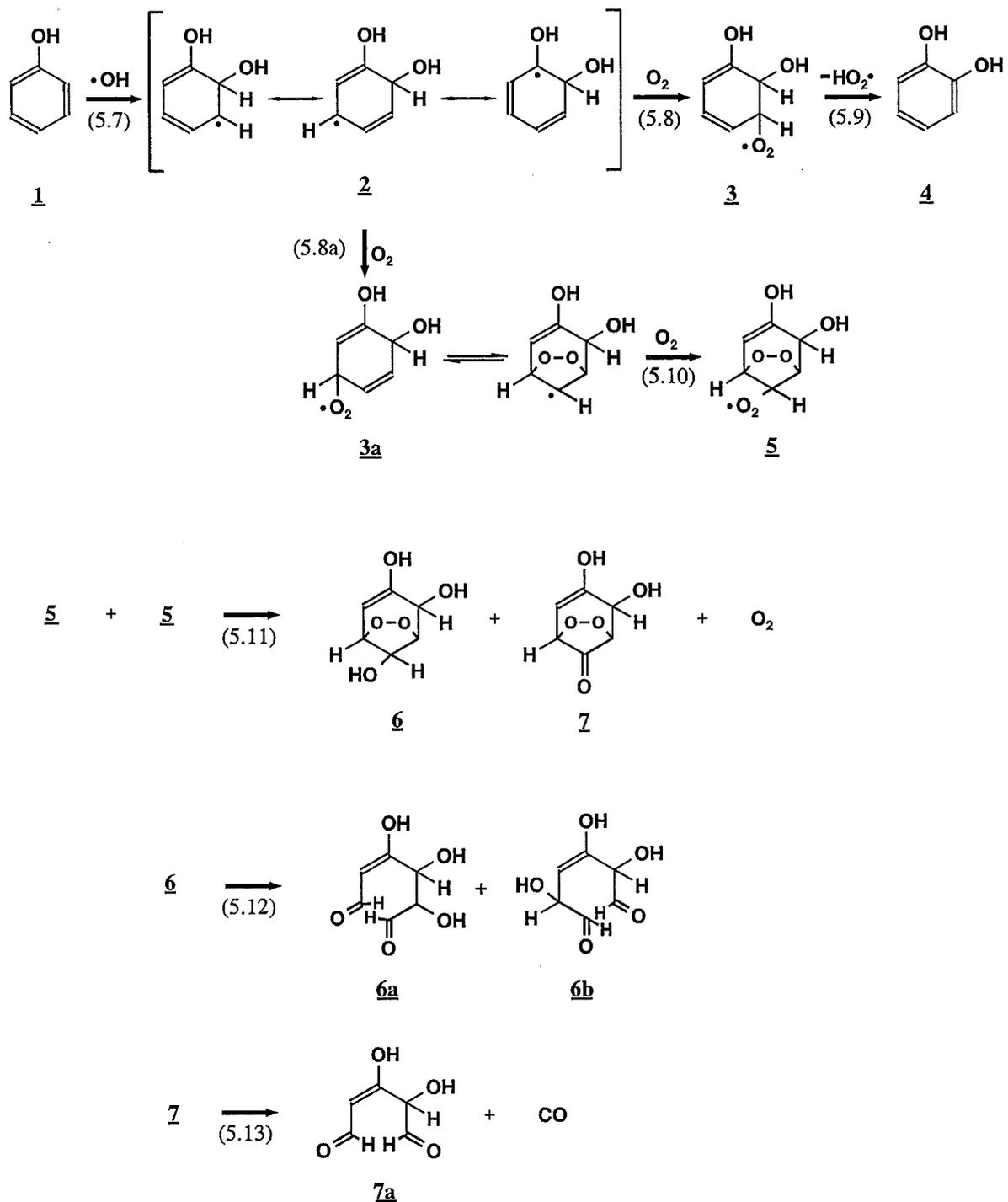
der Oxalsäure, der ein berechneter Wert von 0,7 für die reine Verbindung entspricht, oder Mesoxalsäure mit einem rechnerischen CSB/DOC-Verhältnis von 0,9. Aus den Konzentrationen der ermittelten Produkte ergibt sich rechnerisch ein CSB/DOC-Verhältnis von 1,6, was darauf schließen läßt, daß sich der ungeklärte Anteil des Rest-DOC vornehmlich aus höher oxidierten Verbindungen als Oxalessigsäure oder Malonsäure zusammensetzen muß. Dafür kommen nur mehrfach hydroxylierte Dicarbonsäuren in Frage, die sich gaschromatographisch nicht erfassen lassen [z.B. die Dihydroxyweinsäure  $\text{HO}_2\text{C}(\text{C}(\text{OH})_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ , CSB/DOC 1,0].

### 5.1.5 Diskussion eines möglichen Ringöffnungsmechanismus auf der Basis der identifizierten aliphatischen Abbauprodukte

In der Literatur – meistens handelt es sich um radiolytische Untersuchungen – werden verschiedene Verbindungen als erste aliphatische Hauptintermediate beim Abbau von Phenol und Benzol durch OH-Radikale diskutiert. Dies wurde bereits in Kapitel 5.1.3 angesprochen. Da die Voruntersuchungen (s. Kapitel 3) gezeigt haben, daß der sonochemische Phenolabbau im untersuchten Konzentrationsbereich vornehmlich durch die Reaktion mit OH-Radikalen erfolgt, sind die gleichen Zwischenprodukte wie bei strahlenchemischen Untersuchungen zu erwarten.

In Anlehnung an PAN ET AL., die sich mit der Radiolyse von Benzol befaßt haben, wird im folgenden ein Ringöffnungsmechanismus für das Phenol in Gegenwart von Sauerstoff formuliert. Er ist in Abbildung 5.14 am Beispiel eines Hydroxylradikalangriffes in ortho-Position dargestellt.

Durch den Angriff des OH-Radikals an der ortho-Position des Aromaten (**1**) entsteht das mesomerie-stabilisierte Dihydroxycyclohexadienylradikal **2** [Reaktion (5.7)]. Alternativ zur Addition von Sauerstoff an die ipso- oder die meta-Position mit nachfolgender Eliminierung eines Hydroperoxylradikals unter Re-aromatisierung [Reaktionen (5.8), (5.9)] kann dies auch in para-Position erfolgen. Es bildet sich die Verbindung **3a**, die im Gleichgewicht mit einem  $\alpha,\alpha'$ -Endoperoxylalkylradikal steht und bei Anwesenheit von genügend Sauerstoff nach Reaktion (5.10) zum Peroxylradikal **5** weiter reagieren kann. Das Peroxylradikal **5** kann dann bimolekular terminieren unter Bildung der Endoperoxide **6** und **7** [Reaktion (5.11)]. Da diese Zwischenverbindungen instabil sind, reagieren sie schnell unter Ringöffnung weiter [Reaktion (5.12) bzw. (5.13), FISH]. Die Verbindungen **6a**, **6b** und **7a** bzw. ihre entsprechenden Keto-Enol-Tautomere sind damit die postulierten ersten aliphatischen Intermediate mit sechs bzw. fünf C-Atomen. Im Falle des Benzols konnten PAN ET AL. diese ersten Produkte eindeutig identifizieren [Reaktion (5.12) erzeugt dann nur ein Produkt]. Die Verbindung **6a** steht dem von SATO ET AL. postulierten  $\beta,\gamma$ -Dihydroxyomucondialdehyd strukturell sehr nahe. Sie könnte theoretisch durch die Eliminierung von Wasser in diese überführt werden.



**Abbildung 5.14:** Vorgeschlagerener Mechanismus der Ringöffnung bei der Phenoloxidation über OH-Radikale [übertragen vom Mechanismus für Benzol nach PAN ET AL.]

Die Verbindungen mit fünf bzw. sechs Kohlenstoffatomen werden im Verlauf der weiteren Oxidation in kurzkettinge Verbindungen gespalten. Da bevorzugt Aldehyd- oder endständige Alkoholgruppen durch OH-Radikale angegriffen werden, werden diese zuerst oxidiert, und es entstehen im Zuge der weiteren Oxidation unterschiedliche Mono- und Dicarbonsäuren bzw. Aldehydcarbonsäuren, wie sie auch in den Ultraschallexperimenten nachgewiesen wer-

den konnten. Sekundäre Alkoholfunktionen werden entweder zu Ketonen oxidiert oder es kommt zum Bindungsbruch [SPINKS UND WOODS].

Die Entstehung der meisten bei der Phenolbeschallung identifizierten aliphatischen Produkte läßt sich auf der Basis des formulierten Mechanismus erklären. Jedoch gibt es auch Ausnahmen. Acetaldehyd und Essigsäure z.B. tragen eine endständige Methylgruppe als Strukturelement. Diese Anordnung kann nicht unmittelbar aus den Verbindungen **6a**, **6b** oder **7a** hervorgehen. Es müssen beim Aufbrechen der langkettigen Zwischenprodukte H-Shifts stattgefunden haben, die eine Ausbildung der CH<sub>3</sub>-Gruppen ermöglichen. Die weiterführende Oxidation dieser Verbindungen in Gegenwart von Sauerstoff führt zu Produkten wie Glykolsäure, Formaldehyd, Ameisensäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure [SPINKS UND WOODS; ALLEN].

Andere bei der Phenolbeschallung entstandene Verbindungen können nur durch Reduktionsvorgänge gebildet werden. So konnten die gesättigten Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, 2-Ketoglutarsäure und Adipinsäure nachgewiesen werden. Sie tragen alle mindestens zwei unmittelbar benachbarte Methylengruppen. Auch diese Strukturelemente lassen sich mit dem beschriebenen Mechanismus nicht erklären. Es ist nicht auszuschließen, daß die genannten Verbindungen aus der thermischen Zersetzung von Phenol in den Kavitationsblasen bzw. in der Grenzschicht hervorgehen. DEVLIN UND HARRIS konnten bei der Oxidation von Phenol in der Wasserphase bei erhöhten Temperaturen und extremen Drücken (150 bis 225°C und 2·10<sup>4</sup> kPa) ebenfalls Bernsteinsäure nachweisen.

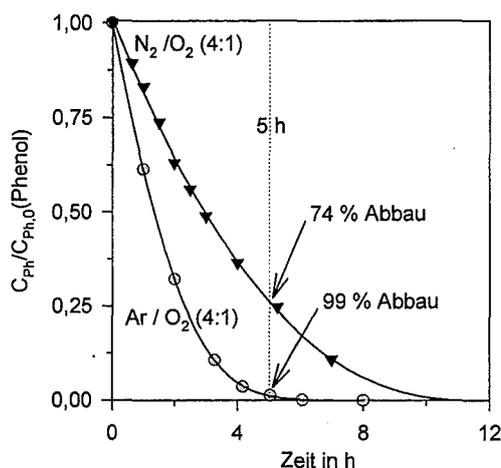
Auf der Basis der Ergebnisse kann keine vollständige Aussage über den Reaktionsverlauf getroffen werden. Eine weitere Aufklärung der Reaktionsprodukte ist mit erheblichem Aufwand verbunden. Nur die Kombination von mehreren Derivatisierungsschritten, z.B. unter Einbeziehung von Reduktionsschritten (um die zu analysierenden Verbindungen in stabilere, leichter erfaßbare Komponenten zu überführen) und Isotopenmarkierungen (deuterierte Reduktionsmittel oder Lösungsmittel), ermöglicht eine weitergehende Aufklärung mittels Massenspektrometrie nach gaschromatographischer Auftrennung (GC/MS) der komplexen Produktmischungen. Gleichzeitig muß jedes Ergebnis durch den Einsatz von Standards verifiziert werden, soweit diese überhaupt verfügbar sind. Andernfalls müssen sie erst synthetisiert werden. Dies war jedoch nicht Gegenstand der Aufgabenstellung.

## 5.2 Weitere Untersuchungen zur Phenol-Elimination

### 5.2.1 Die Phenol-Elimination bei Begasung mit Luft

Neben dem Abbau von Phenol bei Begasung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 wurden auch Untersuchungen mit Luftbegasung<sup>10</sup> durchgeführt. Das ermittelte Eliminationsverhalten ist in Abbildung 5.15 zusammen mit dem schon zuvor beschriebenen zeitlichen Verlauf bei Sättigung mit Argon/Sauerstoff dargestellt.

Bei den Messungen stellte sich heraus, daß die Elimination von Phenol auch in luftbegastem Wasser erfolgt, allerdings um den Faktor 2 langsamer als bei Begasung mit Argon/Sauerstoff. Nach 5 h sind im Gegensatz zur Argon/Sauerstoff-Begasung erst 74 % des Phenols verschwunden (dort waren es 99 % nach 5 h). Nach 7 Stunden wurden noch  $0,11 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  detektiert. Dies entspricht einem Abbau von 89 %. Zu diesem Zeitpunkt war im Falle der Argon/Sauerstoff-Sättigung kein Phenol mehr nachweisbar. Innerhalb der ersten drei Stunden ergibt sich eine Anfangsreaktionsrate von  $r_A = 3,1 (\pm 0,2) \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  [im Vergleich dazu betrug  $r_A$  bei Argon/Sauerstoff-Begasung  $5,7 (\pm 0,5) \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ].



**Abbildung 5.15:** Der zeitliche Verlauf der relativen Phenolkonzentration  $C_{Ph}/C_{Ph,0}$  ( $C_{Ph,0} \approx 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) während der Beschallung in luftbegastem Wasser im Vergleich zur Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 im Kreislaufreaktor bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung [Meßwerte, s. Tabelle B-28, Anhang B].

Es konnte die Bildung der gleichen phenolischen Zwischenverbindungen wie bei den Untersuchungen zum Phenolabbau in Argon/Sauerstoff-begastem Wasser beobachtet werden (s. Kapitel 5.1.3). Die Untersuchungen erfolgten jedoch nur qualitativ. Zusätzlich konnte in den HPLC-Chromatogrammen (Abbildung B.1, Anhang B) die Bildung und der Abbau weiterer unbekannter Intermediate mit Signalen bei höheren Retentionszeiten verfolgt werden. Die

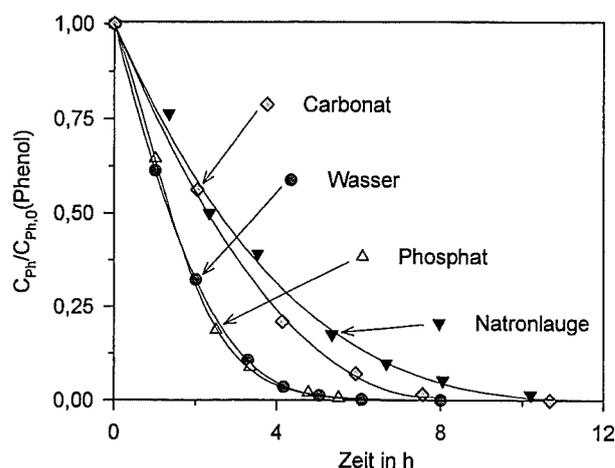
<sup>10</sup>Unter der Begasung mit Luft wird in diesem Zusammenhang die Verwendung einer Stickstoff-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 verstanden.

Fläche unter dem größten Signal ( $t_R = 7,73$  min, Phenol:  $t_R = 7,06$  min) beträgt im Durchschnitt etwa 20 % der Peakfläche des Brenzcatechins (1,2-Dihydroxyphenol), welches neben Hydrochinon (1,4-Dihydroxyphenol) als Hauptintermediat auftritt. Diese unbekannte Verbindung durchläuft ihr Maximum zur gleichen Zeit wie das Brenzcatechin.

Da bei der Beschallung von luftgesättigtem Wasser Stickoxide entstehen (s. Kapitel 3.2.3 und 4.2.3), kann es durchaus in den Kavitationsblasen oder in der Grenzschicht zur Nitrierung des Aromaten kommen. Eine mögliche Interpretation ist deshalb die Bildung von mehrwertigen Nitrophenolen. Die ermittelte Retentionszeit des unbekannten Intermediats ( $t_R = 7,73$  min) stimmt überein mit der des 4-Nitrobrenzcatechins (2-Hydroxy-4-nitrophenol), das auch bei der Beschallung von 3-Nitrophenol nachgewiesen werden konnte (s. Kapitel 6). Dieser Befund wurde jedoch nicht eingehender untersucht, so daß keine Quantifizierung vorliegt.

## 5.2.2 Einzeluntersuchungen bei unterschiedlichen pH-Werten

In Kapitel 3.3.2 wurden bereits Ergebnisse zum pH-Wert-Einfluß auf den Phenolabbau im Satzreaktor beschrieben. Aufgrund dessen, daß sich unter den Bedingungen, die bei diesem Versuchsaufbau herrschen, kein konstanter Gasgehalt im Reaktor einstellt, sondern ein kontinuierliches Ausgasen stattfindet, ist es von Interesse einzelne Experimente bei konstanten Gasgehalten im Kreislaufreaktor zu wiederholen. Zu diesem Zweck wurde eine Phenollösung (Anfangskonzentration  $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) vor der Beschallung durch Zusatz von  $6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Hydrogenphosphat auf einen pH-Wert von 8,8, von  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Carbonat auf pH 11 bzw. durch Zugabe von Natronlauge auf pH 12,0 eingestellt und beschallt. Die zeitlichen Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 5.16 dargestellt.



**Abbildung 5.16:** Zeitlicher Verlauf der relativen Phenolkonzentration  $C_{Ph}/C_{Ph,0}$  während der Beschallung in reinem Wasser, in einer Lösung mit  $6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (pH 8,8) bzw.  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 11) oder  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  (pH 12), bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1, Anfangskonzentration des Phenols  $C_{Ph,0} \approx 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  [Meßwerte s. Tabelle B-29, Anhang B].

Bei den entsprechenden Experimenten im Satzreaktor in Kapitel 3.3.2 war nicht zu entscheiden, ob bei einem Anfangs-pH-Wert von 8,6 bereits eine Verlangsamung eintrat. Im Kreislaufreaktor zeigt sich bei einem Anfangs-pH-Wert von 8,8 noch kein Einfluß auf die Geschwindigkeit der Phenol-Elimination, während sich die Reaktion bei einer Erhöhung des pH-Wertes auf pH 11 bzw. pH 12 deutlich verlangsamt. Diese Beobachtung wurde zuvor schon im Satzreaktor gemacht. Die ermittelten Anfangsreaktionsraten  $r_A$  über den Zeitraum  $t_A$  sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt.

**Tabelle 5-3:** Unter Zusatz der angegebenen Chemikalien und bei unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten  $pH_A$  für die Geschwindigkeit des Phenolabbaus ermittelte Anfangsreaktionsrate  $r_A$  bis zur Beschallungszeit  $t_A$ .

Vor der Beschallung zugesetzte Chemikalien	$pH_A$ (15,7 ± 0,3°C)	$r_A$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$t_A$ [h]
-	6,5	5,7 ± 0,5	2
0,006 mol·L <sup>-1</sup> NaHPO <sub>4</sub>	8,8	5,4 ± 0,2	2,5
0,01 mol·L <sup>-1</sup> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11	3,2 ± 0,2	4
0,01 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	12	2,9 ± 0,3	6,5

Die Geschwindigkeit der Phenol-Elimination in Gegenwart von *Hydrogenphosphat* entspricht der Geschwindigkeit in reinem Wasser. Nach 5½ Stunden sind mehr als 99 % des Phenols abgebaut (Restkonzentration 0,006 mmol·L<sup>-1</sup>). Der pH-Wert sinkt innerhalb von 14 Stunden langsam von 8,8 auf 8,4 und bleibt dann bis zum Ende des Experimentes nach 24 Stunden konstant. Trotz des identischen Abbauverhaltens des Ausgangsaromaten ergibt sich hinsichtlich der Bildung und des Abbaus der phenolischen Zwischenprodukte ein Unterschied zum Verlauf in reinem Wasser. Die zwei sich bildenden dreiwertigen Phenole konnten nur mit Maximalkonzentrationen von 0,011 mmol·L<sup>-1</sup> (Hydroxyhydrochinon) bzw. 0,004 mmol·L<sup>-1</sup> (Pyrogallol) gefunden werden. Dies entspricht nur etwa 18 bzw. 20 % der Maximalkonzentrationen, die bei der Beschallung einer reinen Phenollösung nachgewiesen werden konnten (s. Kapitel 5.1.4). Der Grund hierfür liegt in der geringeren Oxidationsstabilität der Trihydroxybenzole in alkalischer Lösung. Dies bestätigt sich auch in dem Befund, daß das vermutete Intermediat *2-Hydroxy-p-benzochinon* (HPLC-Signal bei  $t_R = 4,44$  min, s. Kapitel 5.1.4), ein Oxidationsprodukt des dreiwertigen Phenols Hydroxyhydrochinon, in deutlich größeren Mengen (Faktor 2) entsteht als bei der Beschallung einer reinen wäßrigen Phenollösung. Ein Chromatogramm ist im Anhang B, Abbildung B.2 dargestellt.

Bei höheren pH-Werten ergibt sich eine deutliche Verlangsamung. Wie schon im Satzreaktor wird die Anfangsreaktionsrate im Vergleich zum Phenolabbau in reinem Wasser bzw. in Gegenwart von Hydrogenphosphat halbiert. Bei pH 11 war erst nach 11 Stunden die Totalelimination des Phenols erreicht, bei pH 12 ergab sich nach 10 Stunden immer noch eine Phenol-Restkonzentration von 0,015 mmol·L<sup>-1</sup> (98 % Elimination). Die phenolischen Zwischen-

produkte sind im Gegensatz zum Abbau in reinem Wasser während des gesamten Experiments nur in Spuren nachweisbar (in Konzentrationen unterhalb von  $0,004 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Dies ermöglicht folgende Interpretationen:

- Wie schon in Kapitel 3 beschrieben wurde, kann die Beobachtung der verlangsamten Elimination auf die verringerte Akkumulationsfähigkeit des Phenols an der Grenzfläche zwischen Kavitationsblase und Wasserphase zurückgeführt werden. Bei pH 12 liegen 99 % des Phenols als Phenolat anion vor.
- Durch eine Deprotonierung erhöht sich die Elektronendichte am Kern und die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion mit OH-Radikalen nimmt der Theorie zufolge zu. Die hingegen beobachtete Verlangsamung des Phenolabbaus durch die pH-Wert-Erhöhung beweist die Bedeutung der Grenzschicht als Reaktionszone.
- Aufgrund ihrer besseren Wasserlöslichkeit reichern sich die mehrwertigen Phenole im Gegensatz zum Phenol auch bei niedrigeren pH-Werten nicht an der Grenzfläche an, sondern ihr Abbau erfolgt überwiegend in der homogenen Wasserphase durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen.
- Bei einer pH-Wert-Erhöhung erfolgt der Abbau des Phenols ebenfalls vornehmlich durch Hydroxylradikale in homogener Wasserphase. Die gebildeten phenolischen Intermediate treten mit dem Ausgangsaromaten in Konkurrenz um die Hydroxylradikale und sind somit nur in geringen Konzentrationen nachweisbar.

Diese Annahme mit Zahlen zu belegen ist sehr schwierig. Die Angaben in der Literatur bezüglich des pH-Wert-Einflusses auf die homogenen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten sind sehr lückenhaft. Bei pH 9 liegt die homogene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit dem OH-Radikal für die drei isomeren Hydroxyphenole bei ungefähr  $1\cdot 10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  und entspricht damit in etwa dem anderthalbfachen der Konstante für die Reaktion des Phenols [FARHATAZIZ UND ROSS].

Zusätzlich zum beschriebenen pH-Wert-Effekt kann das Carbonat auch als Radikalfänger fungieren. Die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Hydroxylradikals mit Carbonat beträgt  $k(\text{CO}_3^{2-}) = 3,8\cdot 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (s. Kapitel 3.3.1). Die Literaturangaben zur Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des OH-Radikals mit Phenolat  $k(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)$  bei pH 11 liegen zwischen  $6,2\cdot 10^9$  und  $9,6\cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [ANBAR UND NETA; BUXTON ET AL.; FARHATAZIZ UND ROSS]. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $[k(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)/k(\text{CO}_3^{2-})]$  liegt zwischen 16 und 25, so daß ein zehnfacher Überschuß an Carbonat zu einer deutlichen Konkurrenz führt. Welcher Effekt letztendlich überwiegt ist nicht zu entscheiden.

### 5.3 Resümee

Bei der Beschallung von Phenol konnten fünfundzwanzig Produkte identifiziert werden, wovon neunzehn Verbindungen quantifiziert wurden. Die gefundenen Produkte umfassen fünf mehrwertige Phenole (und ein sechstes in Spuren), sechzehn organische Säuren und drei Carbonylverbindungen.

Bei Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 verläuft die Elimination doppelt so schnell wie bei Luftbegasung. Ein Einfluß des pH-Wertes machte sich erst oberhalb von pH 8,8 bemerkbar. Bei pH 12 war eine Halbierung der Geschwindigkeit zu beobachten.

Nach einer Beschallungszeit von 24 Stunden war bei Begasung mit Argon/Sauerstoff eine DOC-Verminderung um 40 % erreicht. Die Zusammensetzung des Rest-DOC konnte zu 43 % aufgeklärt werden. Aus dem Vergleich des gemessenen CSB/DOC-Verhältnisses mit dem aus den ermittelten Verbindungen und ihren Konzentrationen berechneten läßt sich ableiten, daß es sich bei dem unbekanntem Anteil des DOC um höher oxidierte, mehrfach hydroxylierte Dicarbonsäuren, wie z.B. Dihydroxyweinsäure  $[\text{HO}_2\text{C}(\text{C}(\text{OH})_2)_2\text{CO}_2\text{H}]$ , handeln muß.

Während der Beschallung erreicht die anfänglich farblose Phenollösung eine intensive goldgelbe Farbe. Das Farbmaximum wurde nach der vollständigen Elimination des Ausgangsaromaten und nachdem das Maximum in der Summenkonzentration der phenolischen Zwischenprodukte bereits durchlaufen war, gefunden. Diese Beobachtungen werden auf die intermediäre Bildung komplexer Verbindungen mit chinoiden Anteilen zurückgeführt. Durch die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen mit noch vorhandenen Phenolen können geringe Mengen eine intensive Farbe hervorrufen. Ein vermutliches Intermediat ist das 2-Hydroxy-p-benzochinon. Die Bildung von höhermolekularen Verbindungen mit mittleren molaren Massen über  $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  wurde nicht beobachtet.

Auch in Gegenwart von Phenol, kam es zur Bildung von Wasserstoffperoxid. Der beobachtete Unterschied zum zeitlichen Verlauf in reinem Wasser bestätigt die Annahme der Existenz unterschiedlicher Reaktionszonen, die bei sonochemischen Reaktionen eine Rolle spielen, ebenso unterstreicht es die Bedeutung der Hydrophobizität organischer Verbindungen für ihre Abbaubarkeit durch Ultraschall.

Ein vorgeschlagener Reaktionsweg, auf dem die identifizierten organischen Aliphaten erzeugt werden können, beruht auf der intermediären Bildung von instabilen cyclischen Endoperoxiden bei der Phenoloxidation durch Hydroxylradikale in Gegenwart von Sauerstoff, die schnell unter Ringöffnung weiter reagieren. Nicht alle gefundenen Produkte der Phenolbeschallung lassen sich mit dem postulierten radikalischen Mechanismus erklären. Einige können nur aus Reduktionsreaktionen hervorgegangen sein. Es ist nicht auszuschließen, daß sie auf thermischem Wege durch die Zersetzung des Phenols in den Kavitationsblasen bzw. in der Grenzschicht entstehen.

## 6. Der Abbau von Nitroaromaten im Kreislaufreaktor

Für die weiteren Untersuchungen zum Abbau organischer Schadstoffe durch Ultraschall wurde die Gruppe der nitrierten Aromaten ausgewählt. Bereits in der Einleitung (Kapitel 1) wurde die Problematik dieser Schadstoffgruppe erläutert. Aufgrund ihrer breiten Anwendung in der chemischen Industrie, z.B. zur Synthese von Farbstoffen und Explosivstoffen, dem Einsatz von Schädlingsbekämpfungsmitteln auf der Basis von nitrierten Aromaten in der Landwirtschaft und ihrem Vorkommen in Rüstungsaltslasten gelangen diese Verbindungen in Grund- und Oberflächenwasser und gefährden potentiell die lokale Trinkwasserversorgung.

Ziel war es, festzustellen, inwieweit sich nitrierte Aromaten sonochemisch abbauen lassen, welche Produkte entstehen und vor allem, ob unerwünschte, toxische nitrogruppenhaltige Aliphaten gebildet werden. Zusätzlich ist es nach den Untersuchungen mit Phenol von Interesse, wie sich die Einführung eines weiteren oder mehrerer Substituenten auf die sonochemische Abbaubarkeit auswirkt.

Als einfachste Vertreter der Verbindungsklasse der Nitrophenole wurden zunächst Mononitrophenole, insbesondere das 3-Nitrophenol, ausgewählt. Die Untersuchungen wurden dann ausgeweitet auf die Gruppe der mehrfach nitrierten Verbindungen. Dazu wurde das 1,3-Dinitrobenzol, welches am häufigsten Anwendung in der chemischen Industrie findet und in der sogenannten „26er Liste“, einer Aufstellung der toxikologisch relevanten Verbindungen aus der Gruppe der in Rüstungsaltslasten anfallenden Nitroaromaten [HOLLAND UND HOLLIGHAUS], enthalten ist, und das 2,4-Dinitrophenol ausgewählt. Bei 3-Nitrophenol handelt es sich um einen potentiellen Metaboliten des 1,3-Dinitrobenzols, der beim bakteriellen Abbau im Boden entstehen kann (der biologische Abbau bedingt in erster Linie die Umwandlung der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe [SCHNEIDER UND THOMÉ-KOZMIENSKY]).

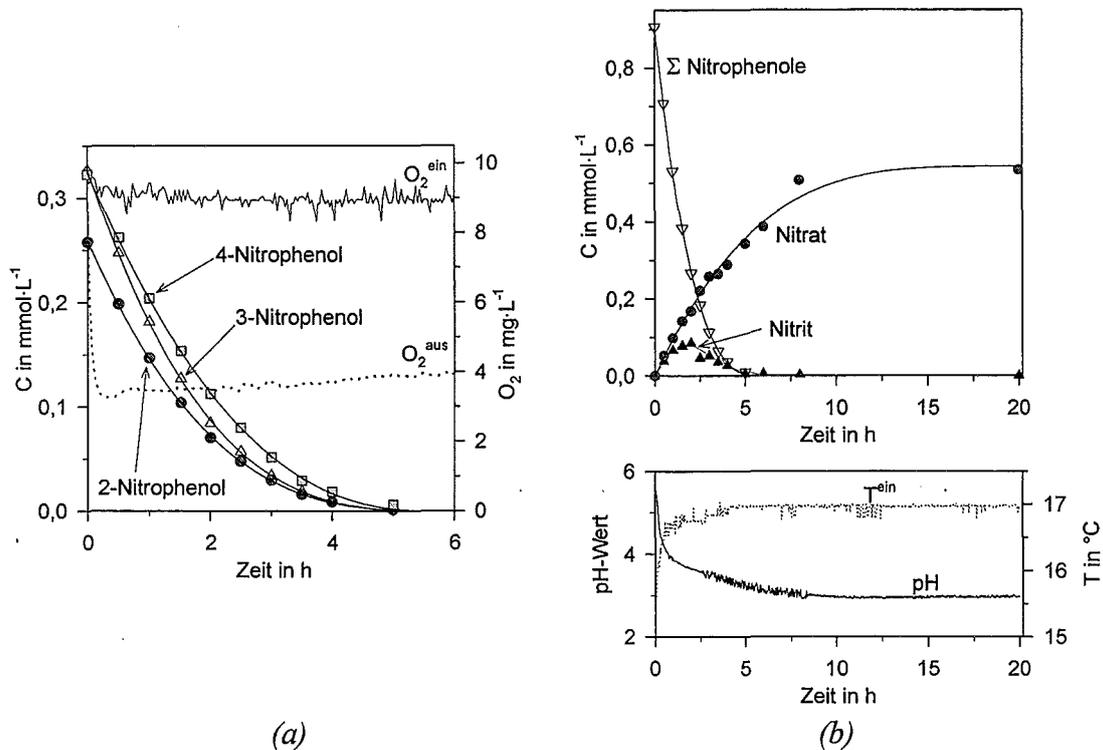
### 6.1 Mononitrophenole

#### 6.1.1 Der Vergleich des Verhaltens der drei isomeren Mononitrophenole

Eine wässrige Lösung aller drei isomeren Nitrophenole (2-, 3- und 4-Nitrophenol) nebeneinander mit einem Gesamtvolumen von 1,2 Liter und einem Gesamtgehalt von etwa  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Aromat (genaue Konzentrationsangaben sind Tabelle 6-1 zu entnehmen) wurde bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 im Kreislaufreaktor über einen Zeitraum von 20 Stunden beschallt.

Neben dem Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter (Sauerstoffkonzentrationen  $\text{O}_2^{\text{ein}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{aus}}$ , pH-Wert und Temperatur  $T^{\text{ein}}$ ), wurde nur die Elimination der Ausgangsverbindungen

und die Bildung von Nitrit und Nitrat verfolgt. In Abbildung 6.1 ist das Ergebnis dargestellt. Die Quantifizierung der Nitrophenole erfolgte mittels HPLC mit UV-Detektion. Die genauen Bedingungen sind Kapitel A 10 im Anhang A zu entnehmen. Nach Abbruch der Beschallung wurde der verbliebene Gesamtstickstoffgehalt nach *Kjeldahl* bestimmt [Durchführung s. Kapitel A 19, Anhang A].



**Abbildung 6.1:** Zeitlicher Konzentrationsverlauf (a) der drei isomeren Mononitrophenole und der Sauerstoffkonzentrationen  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$  und (b) des Nitrits, des Nitrats, der Summe der Mononitrophenole und der Parameter pH und  $T^{\text{ein}}$  während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit  $\text{Ar}/\text{O}_2$  4:1 im Kreislaufreaktor [Meßwerte s. Tabellen B-30 und B-31, Anhang B].

Die jeweiligen Anfangskonzentrationen  $C_0$  der Mononitrophenole und die ermittelten Anfangsreaktionsraten  $r_A$  für die Elimination der Einzelverbindungen und ihrer Summe bis zu einer Beschallungszeit von  $1\frac{1}{2}$  Stunden sind in Tabelle 6-1 aufgeführt.

Die drei isomeren Nitrophenole unterscheiden sich wenig in ihren Abbaugeschwindigkeiten. Die Anfangsreaktionsraten für die einzelnen Verbindungen liegen zwischen  $1,7$  und  $2,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . 3-Nitrophenol wurde am schnellsten abgebaut, 2-Nitrophenol am langsamsten. Nach 5 Stunden sind die Edukte nur noch in geringen Mengen nachweisbar, ihre Summe beträgt  $0,009 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Die Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure (kurz: Nitrit, Nitrat) erfolgt zu Beginn etwa gleich schnell (Abbildung 6.1b). Die Nitritbildung stagniert jedoch im weiteren Verlauf, die Konzentration durchläuft nach zwei Stunden mit  $0,09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ein Maximum. Nach fünf Stunden wurden nur noch  $0,006 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Nitrit nachgewiesen. Die Nitratkonzentration steigt weiter an, es ergibt sich bis zu einer Beschallungszeit von drei Stunden eine Anfangsbildungs-

rate  $r_B$  von  $1,4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Nach 20 Stunden konnten  $0,534 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Nitrat, aber kein Nitrit mehr, detektiert werden.

**Tabelle 6-1:** Die Anfangskonzentrationen  $C_0$  der Nitrophenole, die bis zur Beschallungszeit  $t_A$  ermittelten Anfangsreaktionsraten  $r_A$  der einzelnen Verbindungen (*kursiv*), ihrer Summe und der Nitratbildung bei der Beschallung bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung im Vergleich zum Phenolabbau.

Verbindung	$C_0$ [ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$r_A$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$t_A$ [h]
<i>2-Nitrophenol</i>	0,258	$1,7 \pm 0,1$	1,5
<i>3-Nitrophenol</i>	0,327	$2,2 \pm 0,1$	1,5
<i>4-Nitrophenol</i>	0,323	$1,9 \pm 0,1$	1,5
Nitrat	-	$1,4 \pm 0,1$	3
Nitrophenolsumme	0,908	$5,3 \pm 0,3$	2
Phenol	1,000	$6,0 \pm 0,3$	2

Die aus der Auftragung des zeitlichen Verlaufes der Summe der drei Isomere (Abbildung 6.1b) berechnete Anfangsreaktionsrate (s. Tabelle 6-1) unterscheidet sich etwas von der zuvor für die Phenol-Elimination ermittelten (Kapitel 5). Es konnte aber keine ausgeprägte Verringerung der Abbaugeschwindigkeit durch den weiteren Substituenten am aromatischen Kern festgestellt werden.

Der pH-Wert sinkt innerhalb von 10 Stunden von 5,6 auf 3,0 und bleibt bis zum Abbruch der Beschallung nach 20 Stunden konstant. Gleichzeitig mit dem Erreichen dieses stabilen pH-Wertes strebt die Nitratkonzentration einem Plateau zu. Der im Vergleich zur Phenolbeschallung etwas niedrigere pH-Wert erklärt sich aus der Bildung von Salpetersäure. Die Protonenkonzentration ist mit  $1,10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  doppelt so hoch wie bei der Phenolbeschallung (Protonenkonzentration:  $0,56 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Kapitel 5.1). Die Differenz von  $0,54 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  entspricht innerhalb des analytischen Fehlers der gebildeten Nitratmenge.

Wie schon bei den vorangegangenen Experimenten blieben die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen an Reaktorein- und -ausgang nahezu konstant, ebenso die Temperatur.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verbindungsklasse der Nitroaromaten ist der *Verbleib des Stickstoffes aus der Nitrogruppe*. Die Bildung toxischer nitrogruppenhaltiger Aliphaten ist unerwünscht. Unter oxidierenden Bedingungen sollte der Stickstoff als Nitrit bzw. Nitrat freigesetzt werden.

Die Stickstoffbilanz zeigt, daß 59 % des Anfangsgehaltes (als Nitrogruppe am Aromaten) in Nitrat überführt wurden. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes nach *Kjeldahl* in der beschallten Lösung ergab einen Gehalt von  $11,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Stickstoff entsprechend 88 % der Ausgangsmenge nach 20 Stunden, d.h.,

- 12 % ( $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  N) sind in Form flüchtiger Verbindungen ausgetrieben worden,

- 59 % ( $7,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ N}$ ) liegen als Nitrat vor und
- 29 % ( $3,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ N}$ ) in Form andere unbekannter Stickstoffverbindungen.

Der Gehalt an Ammoniumstickstoff lag bei etwa 0,2 %. Bei den unbekanntem Stickstoffverbindungen muß es sich um relativ oxidationsstabile Produkte handeln. Es ist nicht auszuschließen, daß nitrierte Aliphaten vorliegen, da sich nach 20 Stunden weder gas- noch flüssigkeitschromatographisch Aromaten nachweisen ließen.

### 6.1.2 Zeitlicher Verlauf der Elimination von 3-Nitrophenol und Überblick über die Untersuchungen

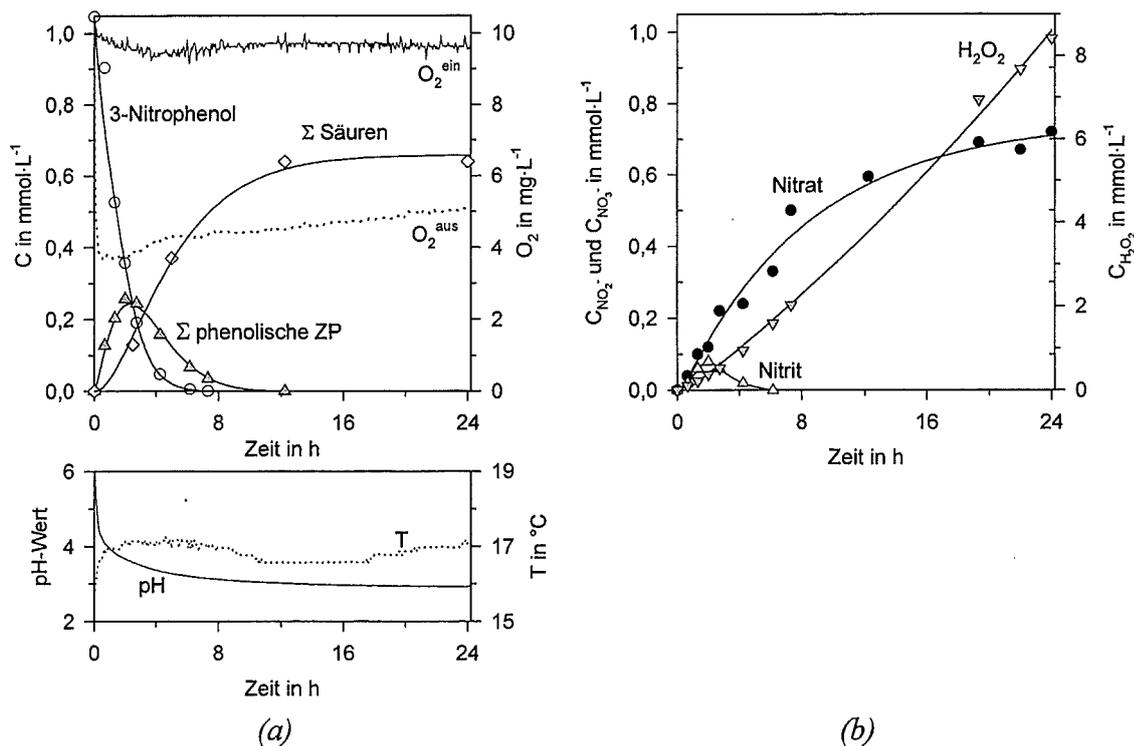
Für die weiteren Untersuchungen wurde das 3-Nitrophenol ausgewählt. Eine wäßrige Lösung mit einer Konzentration von etwa  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  und einem Gesamtvolumen von 1,2 Liter wurde bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 über einen Zeitraum von 24 Stunden beschallt. Der ermittelte zeitliche Konzentrationsverlauf des 3-Nitrophenols ist in Abbildung 6.2a dargestellt, ebenso die zeitlichen Verläufe der kontinuierlich erfaßten Parameter (Sauerstoffkonzentrationen  $\text{O}_2^{\text{ein}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{aus}}$ , pH-Wert und Temperatur  $T^{\text{ein}}$ ).

Die zeitlichen Verläufe folgender Meßgrößen wurden außerdem während der Beschallung erfaßt:

- die Änderung des UV/VIS-Spektrums, der Farbe und der spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 und 410 nm [SAK(254), SAK(410)] (s. Kapitel 6.1.3),
- der Verlauf des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes (DOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), s. Kapitel 6.1.3, und
- des Gesamtstickstoffgehaltes nach *Kjeldahl* (s. Kapitel 6.1.6).

Als Produkte wurden Wasserstoffperoxid, Nitrit und Nitrat nachgewiesen, auf deren zeitliche Verläufe im folgenden Text eingegangen wird, sowie fünf mehrwertige Phenole (vier Nitrophenole und ein nitrogruppenfreies Phenol), sechzehn organische Säuren und drei Carbonylverbindungen, deren Identifikation und zeitliche Verläufe in Kapitel 6.1.4 und 6.1.5 ausführlich besprochen werden. In Spuren wurden noch weitere nitrogruppenfreie Phenole gefunden (s. Kapitel 6.1.4). Die Konzentrationen des Wasserstoffperoxids, Nitrits und Nitrats und die Summe der Konzentrationen der identifizierten phenolischen Zwischenprodukte und der organischen Säuren sind in Abbildung 6.2 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

Wie bei der Phenolbeschallung konnten keine flüchtigen Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Es wurden nur Spuren von 3-Nitrophenol und Nitrat ( $<10^{-3} \text{ mmol}$ ) in den Kühlfallen detektiert. Der Austrag der Ausgangsverbindung lag deutlich unter 0,1 %.



**Abbildung 6.2:** Zeitlicher Verlauf (a) der Konzentrationen des 3-Nitrophenols, der Summe der phenolischen Zwischenverbindungen (ZP) und organischen Säuren und der Parameter  $O_2^{\text{ein}}$ ,  $O_2^{\text{aus}}$ , pH und  $T^{\text{ein}}$  und (b) der Nitrit-, Nitrat- und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 im Kreislaufreaktor [Messwerte s. Tabelle B-32, B-33 und B-34, Anhang B].

Gemittelt aus zwei unabhängigen Experimenten ergibt sich in den ersten zwei Stunden eine Anfangsreaktionsrate der 3-Nitrophenol-Elimination von  $r_A = 6,1 \pm 0,5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Mit zunehmender Beschallungszeit tritt eine Verlangsamung ein. Nach sechs Stunden ist der Ausgangsaromat zu 99,5 % abgebaut.

Das Maximum in der Summe der phenolischen Zwischenprodukte ist mit  $0,26 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  nach etwa 2 Stunden erreicht. Die ermittelte Anfangsbildungsrate  $r_B$  innerhalb der ersten  $1\frac{1}{2}$  Stunden beträgt  $2,5 \pm 0,4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , was – wie schon im Falle des unsubstituierten Phenols – weniger als der Hälfte der Eliminationsrate des Nitrophenols entspricht. Dies ist auf die Bildung weiterer Primärprodukte, zu denen die nachgewiesenen organischen Säuren und Carbonylverbindungen gehören, zurückzuführen.

Die Konzentrationsverläufe des Intermediats salpetrige Säure und der gebildeten Salpetersäure (Abbildung 6.2b) entsprechen den bereits in Kapitel 6.1.1 beschriebenen. Das Maximum in der Nitritkonzentration ist nach  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden erreicht (Konzentration  $0,08 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden ist der pH-Wert auf 3,8 gesunken, so daß die gebildete salpetrige Säure bereits zu 25 % undissoziiert vorliegt. Die freie Säure wird vermutlich durch das sonochemisch erzeugte Wasserstoffperoxid (Abbildung 6.2b) über die Zwischenstufe der peroxysalpetrigen

Säure zur Salpetersäure oxidiert (s. auch Kapitel 3.3.1 und 4.2.2). Nach 5 Stunden sind nur noch  $0,007 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Nitrit nachweisbar.

Auch die Nitratkonzentration steigt zu Beginn nahezu proportional mit einer Geschwindigkeit von  $1,1 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  an. Nach dem Verschwinden der phenolischen Intermediate nimmt sie jedoch nur noch langsam zu und erreicht bei Abbruch der Beschallung nach 24 Stunden  $0,72 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Der zeitliche Verlauf der Wasserstoffperoxidbildung (Abbildung 6.2b) während der Beschallung entspricht vollkommen dem bereits für den Fall des Phenols in Kapitel 5.1.2 geschilderten. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit im Zeitraum von 4 bis 24 Stunden beträgt  $6,5 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Die erreichte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration betrug bei Abbruch des Experimentes  $8,4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Bei der Phenolbeschallung ergab sich eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit von  $6,4 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  und eine Endkonzentration von  $8,6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Dies ist ein vergleichbares Ergebnis.

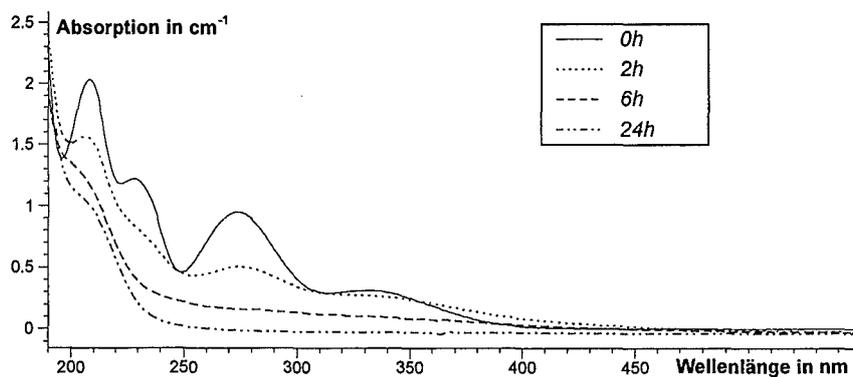
Der pH-Wert-Verlauf (Abbildung 6.2a) entspricht dem zuvor bei der Beschallung der Isomerenmischung (Kapitel 6.1.1) beschriebenen. Er fällt zu Beginn innerhalb von 6 Stunden stark ab von pH 5,7 auf pH 3,3. Nach 24 Stunden ist ein pH-Wert von 2,9 erreicht.

Die Sauerstoffkonzentration am Rektorausgang liegt über den beobachteten Zeitraum zwischen  $3,5$  und  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Über den gesamten Verlauf des Experimentes wurde eine Temperatur von  $T^{\text{ein}} = 16,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$  gemessen.

### 6.1.3 Charakterisierung des 3-Nitrophenolabbaus anhand von Summenparametern

#### *UV/VIS-Spektrum und spektrale Absorptionskoeffizienten*

In Abbildung 6.3 ist die Änderung des UV/VIS-Spektrums [190 bis 450 nm, Verdünnung mit Wasser 1:5 (v/v)] während der Beschallung dargestellt.

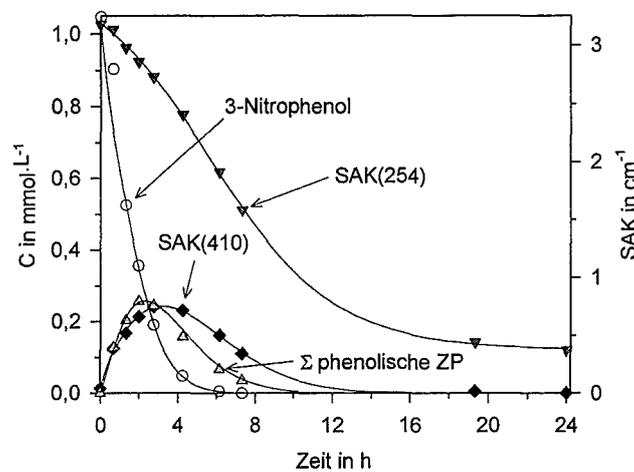


**Abbildung 6.3:** Die Änderung des UV/VIS-Spektrums (190 - 450 nm) während der Beschallung einer wässrigen 3-Nitrophenol-Lösung,  $C_{3\text{-NP},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  [Verdünnung 1:5 (v/v)].

Im Zuge des Abbaus der aromatischen Strukturen verschwinden die charakteristischen Absorptionsmaxima (Aromatenbanden) des 3-Nitrophenols bei 208 nm ( $\epsilon = 12400$ ), 229 nm

( $\epsilon = 7600$ ), 272 nm ( $\epsilon = 6000$ ) und 333 nm ( $\epsilon = 1950$ ). In Klammern ist jeweils der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  angegeben (Einheit:  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Nach 24 Stunden sind die Banden im UV/VIS-Spektrums verschwunden. Es bleibt nur noch ein uncharakteristisches Absorptionsmaximum unterhalb von 200 nm und eine Schulter bei etwa 205 nm, was auf eine Mischung entstandener unterschiedlicher Aliphaten zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zum unsubstituierten Phenol haben bereits die Mononitrophenole eine Eigenfarbe. Die wäßrige Lösung des 3-Nitrophenols zeigt vor der Beschallung eine sehr schwach hellgelbe Farbe. Schon nach 30 Minuten Beschallung geht sie in eine intensive Gelbfärbung über und nach einer weiteren Stunde ist die Lösung intensiv orange. Nach 24 Stunden ist die Lösung farblos. Die beobachtete Farbänderung ist anhand des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 410 nm [kurz SAK(410)] in Abbildung 6.4 dargestellt.



**Abbildung 6.4:** Zeitlicher Verlauf des SAK(410), SAK(254) [je in  $\text{cm}^{-1}$ ], der 3-Nitrophenolkonzentration und der Summe der Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-32 und B-33, Anhang B].

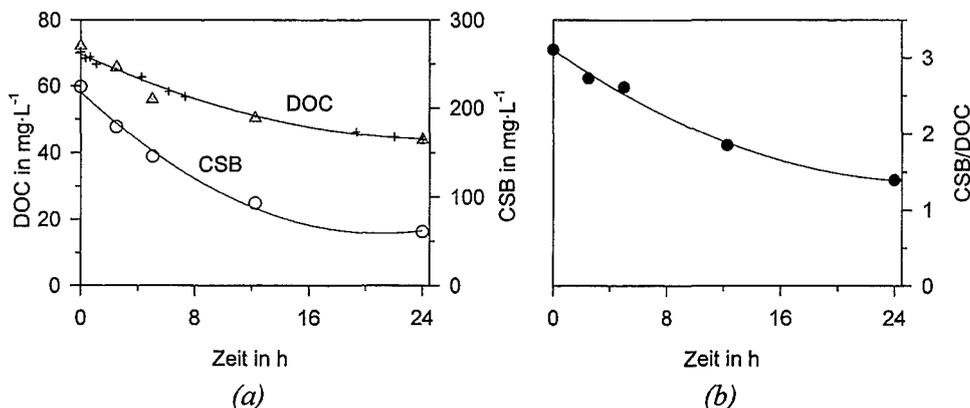
Anders als bei der Phenolbeschallung wird das Farbmaximum nach zwei bis drei Stunden fast gemeinsam mit der Summe der identifizierten phenolischen Zwischenprodukte erreicht. Dies liegt darin begründet, daß schon das Edukt farbig ist und die zusätzliche OH-Funktion eine Farbvertiefung, d.h. eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellenlängen, mit sich bringt. Im Gegensatz dazu sind im Falle des unsubstituierten Phenols alle phenolischen Zwischenprodukte farblos und erst das Auftreten komplexerer Folgeprodukte (Chinone) führt zu einer farbigen Lösung.

Anhand des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm [SAK(254)] läßt sich der Abbau der aromatischen Strukturen verfolgen, da die Anwesenheit konjugierter Systeme zu einer starken Absorption im Bereich zwischen 200 und 300 nm führt. Der SAK(254) ist zu Beginn der Beschallung maximal ( $3,179 \text{ cm}^{-1}$ ) und nimmt bis zum Verschwinden des Ausgangsaromaten kontinuierlich ab. Im weiteren Verlauf stagniert die Abnahme des SAK(254 nm) und nach 24 Stunden verbleibt eine Restabsorption von  $0,440 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Restabsorption ist auf

die entstandenen organischen Verbindungen, vornehmlich Carbonylverbindungen und Carbonsäuren, zurückzuführen.

### *Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)*

Die Untersuchung der Änderung des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes (DOC) und des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) während der Beschallung ergab den in Abbildung 6.5a dargestellten Verlauf. Der zusätzliche Beitrag des erzeugten Wasserstoffperoxids zum CSB wurde rechnerisch abgezogen. Die Meßwerte stammen zum einen aus Einzelexperimenten, die nach der entsprechenden Beschallungszeit abgebrochen wurden (Symbole: DOC  $\Delta$ , CSB O, Meßwerte s. Tabelle B-35, Anhang B), zum anderen, im Falle der DOC-Meßwerte, zusätzlich noch aus *einem* Experiment mit Probenahmen in regelmäßigen Intervallen (Symbol: +, Meßwerte s. Tabelle B-33, Anhang B). In Abbildung 6.5b ist das errechnete CSB/DOC-Verhältnis in Abhängigkeit von der Beschallungszeit für die Ergebnisse der Einzelexperimente aufgetragen.



**Abbildung 6.5:** Zeitlicher Verlauf (a) des DOC und des CSB, (b) des CSB/DOC-Verhältnisses während der Beschallung einer 3-Nitrophenollösung ( $C_{3-NP,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 im Kreislaufreaktor.

Die in Abbildung 6.5 aufgezeigten Verläufe entsprechen weitgehend den in Kapitel 5.1.1 für den Abbau von Phenol beschriebenen. Der DOC fällt von  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  auf  $44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  nach 24 Stunden, was einer Verminderung um 38 % entspricht (beim unsubstituierten Phenol waren es 40 %). Für die Abbaugeschwindigkeit des DOC über den gesamten Beschallungszeitraum ergibt sich in erster Näherung  $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dies entspricht den Ergebnissen für das Phenol. Innerhalb des untersuchten Zeitraumes von 24 Stunden sinkt der CSB von  $235 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  auf  $61 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ O}_2$ .

Das CSB/DOC-Verhältnis beträgt für die reine 3-Nitrophenollösung vor der Beschallung 3,1 und erreicht nach 24 Stunden einen Wert von 1,4. Damit ist die Oxidation des 3-Nitrophenols nach 24 Stunden Beschallung nicht so weit fortgeschritten wie beim Phenol. Hier wurde ein CSB/DOC-Verhältnis von 1,0 nach 24 Stunden erreicht.

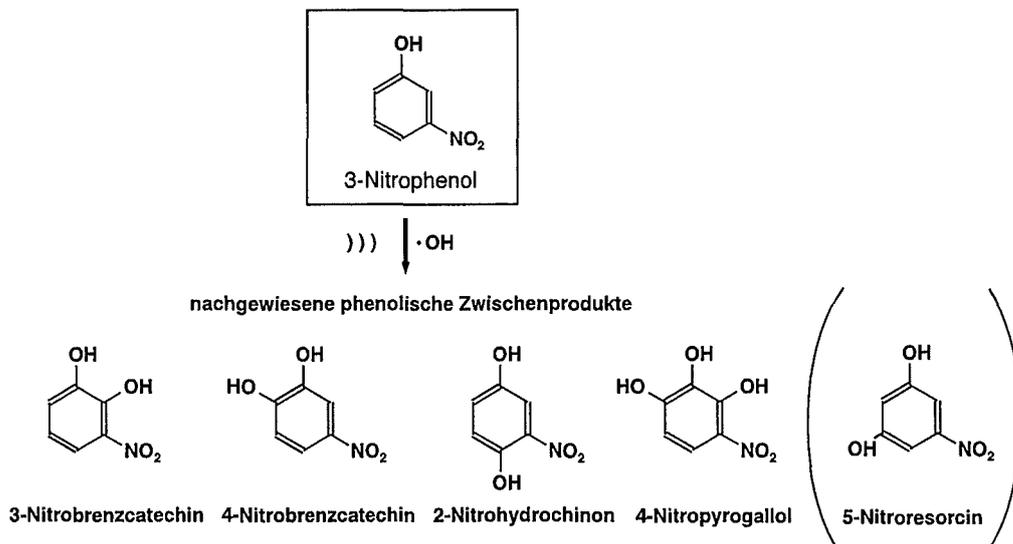
Angesichts der Tatsache, daß die Verläufe in beiden Fällen sehr ähnlich sind, sind vergleichbare Zwischen- und Endprodukte zu erwarten. Die Beschreibung der gefundenen Produkte erfolgt im folgenden Kapitel 6.1.4.

#### 6.1.4 Die Identifizierung der Produkte der 3-Nitrophenolbeschallung

##### *Phenolische Zwischenprodukte*

Theoretisch können bei der Beschallung von 3-Nitrophenol intermediär vier isomere Hydroxynitrophenole und fünf isomere Dihydroxynitrophenole entstehen. Davon konnten drei zweiwertige Nitrophenole (und ein viertes in Spuren) und ein dreiwertiges Nitrophenol identifiziert und quantifiziert werden. Ihre Strukturformeln sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

Als weiteres Primärprodukt wurde ein nitrogruppenfreies Phenol, das Hydroxyhydrochinon (2,4-Dihydroxyphenol, Strukturformel s. Abbildung 5.5) gefunden.



**Abbildung 6.6:** Strukturformeln der identifizierten nitrophenolischen Zwischenprodukte bei der Beschallung einer wäßrigen Lösung des 3-Nitrophenols.

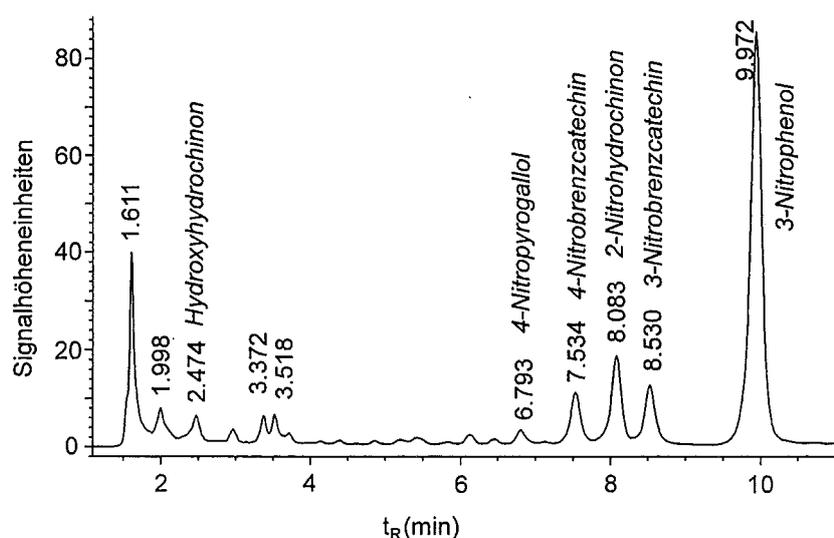
Gaschromatographisch (GC/MS) erfolgte eine erste Identifizierung. Anhand der Massenspektren konnten drei isomere Hydroxynitrophenole als Hauptprodukte ermittelt werden. Ein viertes Isomer wurde in Spuren gefunden. Die gebildeten dreiwertigen Nitrophenole konnten gaschromatographisch nicht erfaßt werden. Das Bestimmungsverfahren ist in Kapitel A 9, Anhang A beschrieben.

Im SIM-Modus<sup>11</sup> konnten bei den entsprechenden Retentionszeiten auch geringe Mengen weiterer nitrogruppenfreier Phenole gefunden werden (etwas Phenol, Brenzcatechin, Resorcin

<sup>11</sup> SIM = *Selected Ion Monitoring*; in diesem Modus werden nicht alle Massenfragmente erfaßt, sondern nur selektiv einzelne Massen, in der Regel drei (maximal vier), so daß eine Steigerung der Empfindlichkeit um den Faktor 1000 erzielt werden kann. Dies ist jedoch kein „identifizierender“ Modus, sondern die Retentionszeiten müssen bekannt sein (z.B. durch den Einsatz von Standards), um das Ergebnis zu verifizieren.

und Hydrochinon [jeweils  $\leq 0,005 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] und wenig Pyrogallol und Phloroglucin [ $< 0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]), die weder im Blindwert noch vor der Beschallung in der 3-Nitrophenollösung nachgewiesen werden konnten [Strukturformeln s. Abbildung 5.5].

Mittels HPLC mit UV-Detektion erfolgte eine Identifizierung und Quantifizierung der hauptsächlich gebildeten phenolischen Zwischenprodukte anhand der Retentionszeiten und der zugehörigen UV/VIS-Spektren durch den Vergleich mit Standards bzw. mit Literaturspektren. In Abbildung 6.7 ist das HPLC-Chromatogramm einer wässrigen 3-Nitrophenol-Lösung ( $C_{3\text{-NP},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) nach einer Beschallungszeit von 2 Stunden abgebildet. Die identifizierten phenolischen Zwischenprodukte sind als solche gekennzeichnet.



**Abbildung 6.7:** HPLC-Chromatogramm einer wässrigen 3-Nitrophenollösung nach einer Beschallungszeit von 2 Stunden, Detektionswellenlänge 210 nm.

Bei 4-Nitrobrenzcatechin (2-Hydroxy-4-nitrophenol,  $t_R = 7,53 \text{ min}$ ) und 4-Nitropyrogallol (2,3-Dihydroxy-4-nitrophenol,  $t_R = 6,79 \text{ min}$ ) erfolgte die Identifizierung und Quantifizierung anhand von Standards. Die den Retentionszeiten entsprechenden UV/VIS-Spektren und die Vergleichsspektren der Standards sind in Abbildung B.3 und B.4, Anhang B dargestellt.

Das 2-Nitrohydrochinon (4-Hydroxy-2-nitrophenol,  $t_R = 8,08 \text{ min}$ ) wurde durch den Vergleich mit Literaturdaten und einem Literaturspektrum identifiziert [SMITH; STAUDE UND TEUPEL]. Für die Lage der vier Absorptionsmaxima und deren Höhen ergibt sich eine gute Übereinstimmung von den Literaturdaten für das undissoziierte Nitrohydrochinon mit den Daten, die aus dem bei der HPLC-Bestimmung (pH 1,7) erhaltenen UV/VIS-Spektrum entnommen wurden (s. Abbildung B.5, Anhang B). Eine Gegenüberstellung ist in Tabelle 6-2 dargestellt.

Eine erste Identifizierung des 3-Nitrobrenzcatechins (2-Hydroxy-3-nitrophenol,  $t_R = 8,53 \text{ min}$ ) erfolgte anhand seines charakteristischen Absorptionsmaximums bei 298 nm [BEILSTEIN]. Eine Verifizierung dieses Ergebnisses erfolgte wiederum durch den Vergleich mit ausführlicheren Literaturdaten (s. Tabelle 6-2). Sowohl die Lage der vier Absorptionsmaxima als auch deren Höhen stimmen gut überein. Das bei der HPLC-Bestimmung erhaltene UV/VIS-Spektrum ist im Anhang B, Abbildung B.6, abgebildet.

**Tabelle 6-2:** Die Lage der Absorptionsmaxima (Wellenlänge  $\lambda_{\max}$ ) und die korrespondierenden Höhen  $H$  relativ zur Höhe des ausgeprägtesten Maximums in den bei der HPLC-Bestimmung erhaltenen UV/VIS-Spektren von 2-Nitrohydrochinon ( $t_R = 8,08$  min) und 3-Nitrobrenzcatechin ( $t_R = 8,53$  min). In Klammern sind jeweils die Literaturdaten angegeben [SUNKEL UND STAUDE].

2-Nitrohydrochinon		3-Nitrobrenzcatechin	
$\lambda_{\max}$ [nm]	$H$	$\lambda_{\max}$ [nm]	$H$
217 (215)	1 (1)	217 (216)	1 (1)
247 (248)*	0,39 (0,40)	241 (238)*	0,43 (0,38)
283 (285)	0,40 (0,41)	298 (299)	0,51 (0,46)
395 (395)	0,17 (0,20)	~367 (370)**	0,08 (0,12)

\* Schulter, \*\* breites Maximum

Das vierte zu erwartende isomere Hydroxynitrophenol 5-Nitroresorcin (3-Hydroxy-5-nitrophenol) konnte flüssigkeitschromatographisch nicht und gaschromatographisch nur in Spuren nachgewiesen werden.

Da mit Ausnahme des 4-Nitrobrenzcatechins keine Standards der zweiwertigen Nitrophenole verfügbar waren, mußten die übrigen wie im folgenden beschrieben quantifiziert werden:

- Die den Absorptionsmaxima des 2-Nitrohydrochinons, 3-Nitrobrenzcatechins und 4-Nitrobrenzcatechins entsprechenden Extinktionskoeffizienten konnten in der Literatur gefunden werden [SUNKEL UND STAUDE]. Aus den Verhältnissen der Signalhöhen der Absorptionsmaxima zur Absorption bei 210 nm (Detektionswellenlänge bei der HPLC-Bestimmung) in den gemessenen UV-Spektren konnten die Extinktionskoeffizienten bei 210 nm abgeschätzt werden. Zur Absicherung der Ergebnisse wurde dies mit mehreren aufgenommenen Spektren und sämtlichen verfügbaren Daten (Absorptionsmaxima, Extinktionskoeffizienten) durchgeführt.
- Aus diesem Vergleich der Literaturdaten mit den experimentell ermittelten Daten konnten die Extinktionskoeffizienten bei 210 nm  $\epsilon_{210}$  für das undissoziierte 2-Nitrohydrochinon ( $\epsilon_{210} = 11900 \pm 400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und das undissoziierte 3-Nitrobrenzcatechin ( $\epsilon_{210} = 12400 \pm 400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) in wäßriger Lösung berechnet werden.
- Das undissoziierte 4-Nitrobrenzcatechin weist ein Absorptionsmaximum bei 210 nm auf. Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{210}$  beträgt  $11620 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [SUNKEL UND STAUDE]. Aufgrund der annähernden Übereinstimmung der berechneten Extinktionskoeffizienten für das 2-Nitrohydrochinon und das 3-Nitrobrenzcatechin mit dem des 4-Nitrobrenzcatechins, war es möglich alle gefundenen Hydroxynitrophenole über die Kalibrierung des 4-Nitrobrenzcatechins (Detektionswellenlänge 210 nm) mit einem Fehler von etwa 6 % zu quantifizieren.

Neben den bereits beschriebenen identifizierten Zwischenprodukten existieren im HPLC-Chromatogramm noch einige Signale bei niedrigeren Retentionszeiten (s. Abbildung 6.7). Das intensive, unaufgelöste Signal bei der Retentionszeit  $t_R = 1,61$  min ist auf sonochemisch ge-

gebildetes Wasserstoffperoxid und Nitrat, die vom unpolaren Säulenmaterial nicht zurückgehalten werden, zurückzuführen.

Im Bereich zwischen  $t_R = 1,6$  min und  $t_R = 6,0$  min werden vor allem das Hydroxyhydrochinon ( $t_R = 2,47$  min) und die anderen in geringen Mengen gebildeten nitrogruppenfreien Phenole, aber auch weitere nicht identifizierte polare Abbauprodukte eluiert. Im Retentionszeitfenster zwischen 5 und 7,5 Minuten konnten einige kleinere Signale nicht zugeordnet werden, so daß es aufgrund ihrer Lage wahrscheinlich ist, daß noch weitere dreiwertige Nitrophenole gebildet werden. Eine Identifizierung war jedoch nicht möglich, da weder Standards erhältlich, noch UV/VIS-Spektren bzw. Angaben über die Absorptionsmaxima in der Literatur zu finden sind. Da 4-Nitropyrogallol zwar als Folgeprodukt der zweiwertigen Phenole 3- und 4-Nitrobrenzcatechin, nicht aber aus 2-Nitrohydrochinon entstehen kann, ist es sehr wahrscheinlich, daß alternativ zur Ringöffnung auch Produkte entstehen, wie z.B. das 2-Nitrohydroxyhydrochinon (3,4-Dihydroxy-2-nitrophenol) oder das 5-Nitrohydroxyhydrochinon (2,4-Dihydroxy-5-nitrophenol).

### ***Organische Säuren und Carbonylverbindungen***

Es wurden dieselben Verbindungen wie bei der Phenolbeschallung gefunden. Sie wurden mit den analytischen Verfahren identifiziert und quantifiziert, die bereits in Kapitel 5.1.3 beschrieben wurden. Nitrogruppenhaltige Aliphaten konnten nicht nachgewiesen werden. Alle identifizierten aliphatischen Zwischenprodukte der 3-Nitrophenolbeschallung und die ermittelten Konzentrationen bei Abbruch der Beschallung nach 24 Stunden sind in Tabelle 6-3 zusammengefaßt. Die zugehörigen Strukturformeln sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Aufgrund der bereits in Kapitel 5.1.3 diskutierten Schwierigkeiten bei den analytischen Bestimmungen ist nicht zu entscheiden, ob neben Oxalsäure auch Mesoxalsäure gebildet wird. Ebenso war die quantitative Bestimmung der Essigsäure erst am Ende der Beschallung möglich.

Bei der Aufsummierung der gefundenen Konzentrationen der organischen Säuren und Carbonylverbindungen, jeweils unter Berücksichtigung der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül, ergeben sich die in Tabelle 6-3 dargestellten berechneten Beiträge zum Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC). Der daraus *berechnete* Gesamt-DOC beträgt  $18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Gleichzeitig wurde nach 24 Stunden ein DOC von  $43,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  *gemessen* (s. Kapitel 6.1.3). Damit liegen 41 % des gemessenen organischen Kohlenstoffgehaltes in Form der identifizierten und quantifizierten aliphatischen Verbindungen vor. Es verbleibt das gleiche Defizit wie bei der Phenolbeschallung, wo es gelungen war 43 % des DOC aufzuklären. Die analytisch erfaßten Aliphaten ergaben sich in vergleichbaren Konzentrationen.

Um eine Voraussage über die Identität der unaufgeklärten Produkte der 3-Nitrophenolbeschallung machen zu können, wurde wie im Falle des unsubstituierten Phenols ein CSB/DOC-Verhältnis aus den ermittelten Konzentrationen der identifizierten und quantifizierten Produkte nach 24 Stunden Beschallung berechnet. Dabei ergab sich der gleiche Wert von 1,6. Das gemessene CSB/DOC-Verhältnis lag bei der Nitrophenolbeschallung höher als im Falle des unsubstituierten Phenols. Es betrug nach 24 Stunden immer noch 1,4. Im Vergleich dazu war

es bei der Phenolbeschallung auf 1,0 gesunken. Der Meßwert und der berechnete Wert liegen für das 3-Nitrophenol näher beieinander.

Da der chemische Sauerstoffverbrauch einer Nitrogruppe rechnerisch dem eines Wasserstoffatoms entspricht, kann die Nitrogruppe nicht direkt für diese Beobachtung verantwortlich sein. Vielmehr scheinen die entstehenden Produkte etwas oxidationsstabiler zu sein. Angesichts des gemessenen CSB/DOC-Verhältnisses muß es sich um gesättigte, mehrfach hydroxylierte Dicarbonsäuren oder Aldehydicarbonsäuren handeln, ähnlich der Tartronsäure oder Glyoxylsäure, aber mit mehr als drei Kohlenstoffatomen, oder um nitrierte Homologe der analytisch erfaßten Verbindungen mit einem CSB/DOC-Verhältnis zwischen eins und zwei.

**Tabelle 6-3:** Zusammenfassung der identifizierten aliphatischen Produkte der 3-Nitrophenolbeschallung, ihrer Summenformeln, der gemessenen Konzentrationen  $C_{24h}$  nach 24 Stunden und der sich daraus ergebenden Beiträge zum DOC ( $DOC_{ber.}$ ) und ihre berechneten CSB/DOC-Verhältnisse. a = als Oxalsäure erfaßt, da die Trennung nicht möglich ist, – = zu diesem Zeitpunkt nicht mehr nachweisbar.

Verbindung	Summenformel	$C_{24h}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$DOC_{ber.}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	CSB/DOC [-]
Formaldehyd	CH <sub>2</sub> O	0,011	0,011	2,7
Ameisensäure	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,14	0,14	1,3
Acetaldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	–	–	3,3
Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0,03	0,06	2,7
Glykolsäure (Hydroxyessigsäure)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,18	2,0
Glyoxal	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,001	0,002	2,0
Glyoxylsäure	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,12	1,3
Oxalsäure	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,17	0,34	0,7
Malonsäure	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,11	0,33	1,8
Tartronsäure (Hydroxymalonsäure)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	0,004	0,012	1,3
Mesoxalsäure (Ketomalonsäure)	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	a	a	0,9
Bernsteinsäure	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	0,02	0,08	2,3
Maleinsäure	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,003	0,012	2,0
Fumarsäure	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0,0003	0,0012	2,0
Äpfelsäure (Hydroxybernsteinsäure)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,16	2,0
Oxalessigsäure (Hydroxymalein- bzw. Hydroxyfumarsäure)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	0,005	0,020	1,7
Glutarsäure	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	0,0005	0,0025	2,7
2-Ketoglutarsäure	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	–	–	2,1
Adipinsäure	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	0,0002	0,0012	2,9

Summe des organischen Kohlenstoffs:

$$\Sigma = 1,47 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

entspricht:

$$\underline{18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ „C“}}$$

Berechnetes CSB/DOC-Verhältnis:

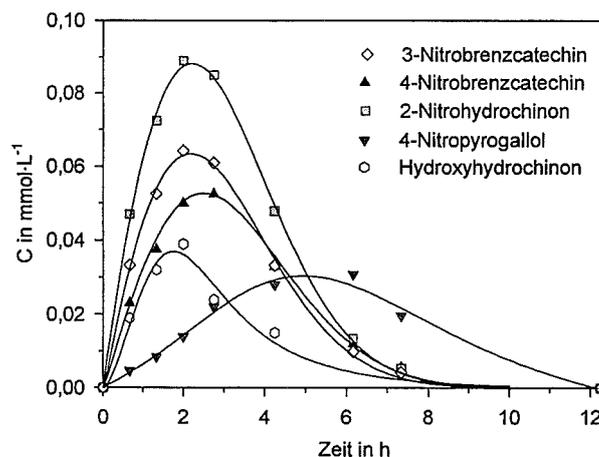
1,6

### 6.1.5 Die zeitlichen Verläufe der Produkte der 3-Nitrophenolbeschallung und ihre Interpretation

#### Die Bildung mehrwertiger Phenole

Die Bildung und der Abbau der identifizierten phenolischen Zwischenprodukte während der Beschallung ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Ähnlich wie bei der Phenolbeschallung bilden sich zuerst die zweiwertigen Nitrophenole 4-Nitrobrenzcatechin, 3-Nitrobrenzcatechin und 2-Nitrohydrochinon. Die Maxima in den Konzentrationen werden nach einer Beschallungszeit von 2 Stunden durchlaufen und betragen für das 4-Nitrobrenzcatechin  $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , für das 2-Nitrohydrochinon  $0,09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  und für das 3-Nitrobrenzcatechin  $0,06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . In den ersten 80 Minuten entstehen die drei Verbindungen mit einer Anfangsbildungsrate  $r_B$  von  $0,5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , bzw.  $0,9 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , bzw.  $0,6 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Gleichzeitig entsteht auch das nitrogruppenfreie dreiwertige Phenol Hydroxyhydrochinon mit einer Maximalkonzentration von  $0,04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  und einer Anfangsbildungsrate von  $0,4 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Als Folgeprodukte bilden sich dreiwertige Nitrophenole, von denen nur das Produkt 4-Nitropyrogallol identifiziert und quantifiziert wurde. Das Maximum in der 4-Nitropyrogallolkonzentration von  $0,03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  wird nach etwa 5 Stunden durchlaufen. Die Bildungsgeschwindigkeit beträgt bis zu einer Beschallungszeit von 3 Stunden  $0,1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Abbildung 6.8:** Verlauf der Bildung und des Abbaus der phenolischen Zwischenprodukte während der Beschallung von 3-Nitrophenol ( $C_{3\text{-NP},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) im Kreislaufreaktor bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 [Messwerte s. Tabelle B-32, Anhang B].

Alle drei isomeren Hydroxynitrophenole, die durch eine Substitution an den verfügbaren ortho- und para-Positionen entstehen können, konnten bei der 3-Nitrophenolbeschallung nachgewiesen werden. Nach kurzen Beschallungszeiten (bis maximal zwei Stunden) ergab sich ein Produktverhältnis von 1,4 : 2,0 : 1 für die Substitution in den Positionen 2, 4 und 6 relativ zur Hydroxylgruppe des 3-Nitrophenols. Es kommt somit zur bevorzugten Substitution in 2er- und 4er-Position in direkter Nachbarschaft zur Nitrogruppe. Dies erklärt sich aus der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen der Nitrogruppe und der zur Nitrogruppe ortho-ständigen

Hydroxylfunktion. Außerdem bildet sich das Hydroxyhydrochinon als Produkt der Hydroxylierung in 4er-Position und dem Ersatz der Nitrogruppe durch einen Hydroxylsubstituenten.

Die geschilderten Ergebnisse lassen sich anhand von theoretischen Überlegungen zur Produktbildung auf folgende Weise interpretieren:

Beim Abbau des 3-Nitrophenols kann ein Mechanismus zu Grunde gelegt werden, wie er bereits in Kapitel 5.1 für das Phenol geschildert wurde. Demzufolge ist der erste Schritt wieder der Angriff des Hydroxylradikals am aromatischen Kern unter Ausbildung eines Dihydroxynitrocyclohexadienylradikals. Auch wenn die dirigierenden Effekte von Substituenten bei der radikalischen aromatischen Substitution nicht so ausgeprägt sind, so spielen sie doch eine Rolle. Dabei begünstigen im Gegensatz zur elektrophilen aromatischen Substitution *alle* Substituenten den Angriff in ortho- und para-Position, da eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons sowohl über elektronenliefernde als auch elektronenziehende Gruppen erfolgen kann [SYKES]. Die Tatsache, daß bei der 3-Nitrophenolbeschallung viel 3- und 4-Nitrobrenzcatechin sowie 2-Nitrohydrochinon gefunden wurde, jedoch das vierte mögliche einfach hydroxylierte Zwischenprodukt 5-Nitroresorcin nur in Spuren nachgewiesen werden konnte, belegt diese Interpretation. Entsprechend ergab sich bei der Phenolbeschallung eine geringere Resorcinausbeute (3-Hydroxyphenol) und die Bildung von Pyrogallol (3,5-Dihydroxyphenol) nur in Spuren.

Die Bildung von Hydroxyhydrochinon gleichzeitig mit den zweiwertigen Nitrophenolen deutet darauf hin, daß es nicht aus 4-Nitrobrenzcatechin durch Substitution der Nitrogruppe hervorgegangen sein kann, sondern direkt aus 3-Nitrophenol entstanden ist. In der Literatur zur Radiolyse von Nitrophenolen [EIBEN ET AL., O'NEILL ET AL.] wurde etwas Derartiges nicht beschrieben. Nur die Substitution der Nitrogruppe wurde beobachtet. Das dabei intermediär entstehende Semichinonradikal wiesen O'NEILL ET AL. bei der Pulseradiolyse von alkalischen Lösungen des 2- und des 4-Nitrophenols ESR-spektroskopisch nach, jedoch konnten sie beim 3-Nitrophenol kein Semichinon detektieren. Die aus der ipso-Substitution resultierende Nitritbildung war deutlich kleiner als bei den Isomeren (um den Faktor 0,5 bis 0,3).

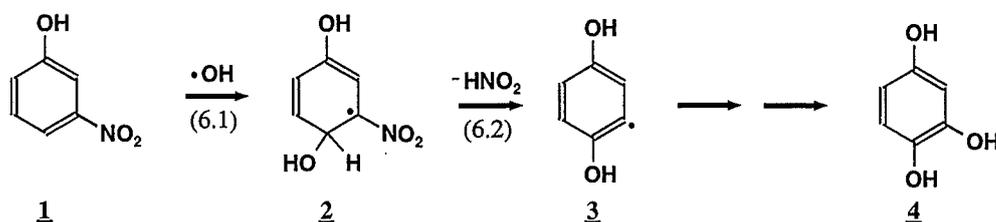


Abbildung 6.9: Vorgeschlagener Reaktionsweg zur Bildung von Hydroxyhydrochinon.

Bei der Beschallung von 3-Nitrophenol konnte das Produkt der ipso-Substitution, das Resorcin, ebenfalls nur in geringen Mengen (ungefähr  $0,002 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) nachgewiesen werden. Die Bildung des Hydroxyhydrochinons gleichzeitig mit den Hydroxynitrophenolen kann auf diese Weise nicht erklärt werden. Ein denkbarer Reaktionsweg wäre der Angriff eines Hydroxylradikals an der Position 4 des 3-Nitrophenols **1** [Reaktion (6.1) in Abbildung 6.9] mit anschließender Eliminierung von salpetriger Säure zum Radikal **3** (anstatt der Addition von Sauerstoff

und der Eliminierung eines HO<sub>2</sub>-Radikals), aus welchem dann oxidativ Hydroxyhydrochinon **4** hervorgehen kann.

Die Bildung von Phenol und Brenzcatechin ist oxidativ weder aus Hydroxyhydrochinon noch aus Resorcin möglich. Ein möglicher Reaktionsweg, über den diese Verbindungen gebildet werden könnten, ist die thermische Spaltung der C-NO<sub>2</sub>-Bindung des Nitrophenols an der Grenzfläche zwischen Kavitationsblase und Flüssigkeit und anschließend z.B. die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einem Wassermolekül. TSANG ET AL. konnten in „shock-tube“-Experimenten (kurzzeitiges Aufheizen auf 1100 K) mit Nitrobenzol und Mononitrotoluolen zeigen, daß der erste Reaktionsschritt bei der thermischen Zersetzung der Bruch der C-NO<sub>2</sub>-Bindung ist. Unter der Berücksichtigung, daß Nitrophenole thermisch instabiler sind als Nitrobenzol und schon bei 220°C eine thermische Zersetzung von 3-Nitrophenol meßbar ist [DEASON ET AL.], ist die thermische Spaltung der C-NO<sub>2</sub>-Bindung an der Grenzschicht durchaus denkbar und könnte die Bildung von Phenol und Brenzcatechin erklären. Dies setzt natürlich voraus, daß der Mechanismus der thermischen Zersetzung des Nitrophenols derselbe ist, wie im Falle des Nitrobenzols bzw. der Mononitrotoluole. Der abgesehen von Hydroxyhydrochinon geringe Anteil an denitrierten Produkten bei der 3-Nitrophenolbeschallung deutet jedoch darauf hin, daß die thermische Zersetzung, falls sie stattfindet, bei den herrschenden Versuchsbedingungen eine untergeordnete Rolle spielt.

### *Die Bildung von organischen Säuren und Carbonylverbindungen*

In Abbildung 6.10 sind die zeitlichen Verläufe der Säurekonzentrationen von elf der sechzehn identifizierten organischen Säuren, geordnet nach Kettenlänge, dargestellt. Die zeitlichen Verläufe ähneln denen bereits für das unsubstituierte Phenol beschriebenen.

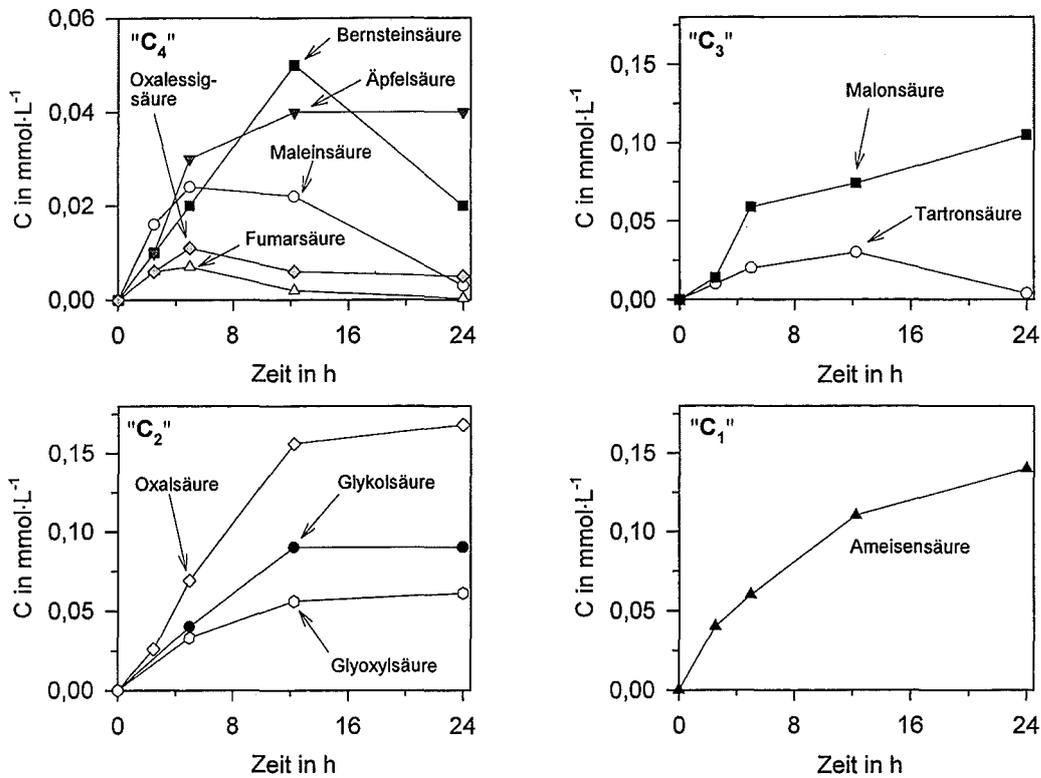
Als Zwischenprodukte konnten die C<sub>4</sub>-Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, und Oxalessigsäure (Abbildung 6.10, oben links) sowie die Tartronsäure (C<sub>3</sub>) identifiziert und quantifiziert werden. Sie durchlaufen nach einer Beschallungszeit von fünf bis maximal 12 Stunden ein Maximum und sind nach 24 Stunden fast vollständig wieder abgebaut.

Als stabilere Produkte, deren Konzentrationen über den gesamten Zeitraum ansteigen, bilden sich die Äpfelsäure mit einer Kettenlänge von 4 Kohlenstoffatomen, die Malonsäure mit drei Kohlenstoffatomen (Abbildung 6.10, oben rechts), Glykolsäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure mit je 2 C-Atomen (Abbildung 6.10, unten links) und die Ameisensäure mit nur einem C-Atom (Abbildung 6.10, unten rechts).

Alle erreichten Konzentrationen nach einer Beschallungszeit von 24 Stunden sind in Tabelle 6-3, Kapitel 6.1.4 wiedergegeben. Die Essigsäure, deren Quantifizierung zeitweise durch andere Intermediate gestört wurde (s. Kapitel 5.1.3), war nach 24 Stunden mit einer Konzentration von 0,03 mmol·L<sup>-1</sup> vorhanden, was dem Dreifachen der bei der Phenolbeschallung gebildeten Menge entspricht.

Auch die entsprechenden Verbindungen mit fünf bzw. sechs Kohlenstoffatomen wurden erfaßt. Die 2-Ketoglutar säure konnte in etwas größeren Mengen als bei der Phenolbeschallung detektiert werden. Die ermittelte Maximalkonzentration nach einer Beschallungszeit von 5

Stunden lag bei ca.  $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nach 24 Stunden war sie nicht mehr nachweisbar. Die Adipin- und Glutarsäure wurden in vergleichbaren Mengen von maximal  $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  gebildet.



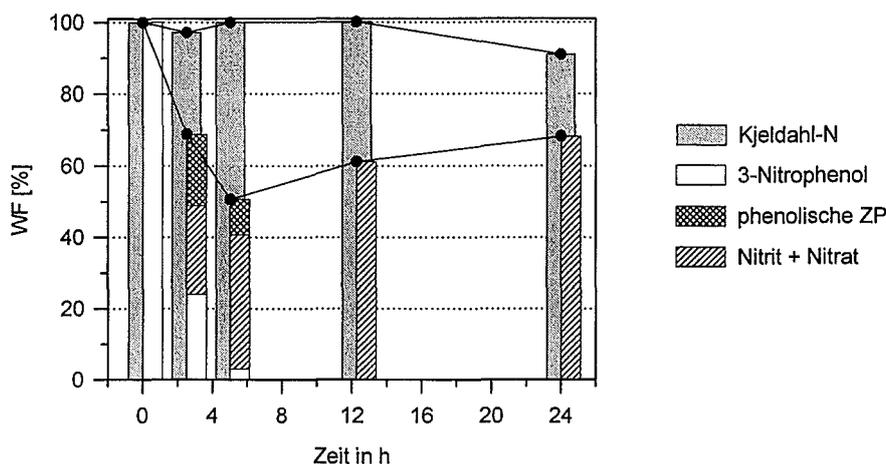
**Abbildung 6.10:** Zeitliche Konzentrationsverläufe der identifizierten und quantifizierten organischen Säuren bei der Beschallung von 3-Nitrophenol bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung, aufgeteilt in vier Abbildungen je nach Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül: "C<sub>4</sub>" = 4 C-Atome, "C<sub>3</sub>" = 3 C-Atome, "C<sub>2</sub>" = 2 C-Atome und "C<sub>1</sub>" = 1 C-Atom [Meßwerte s. Tabelle B-37, Anhang B].

Wie bei der Phenolbeschallung wurde neben den beschriebenen organischen Säuren auch die Bildung von Formaldehyd, Acetaldehyd und Glyoxal beobachtet. Alle drei gefundenen Carbonylverbindungen konnten nur in verhältnismäßig geringen Mengen als Zwischenprodukte detektiert werden. Die jeweiligen Maximalkonzentrationen waren nach einer Beschallungszeit von 5 Stunden erreicht. Sie betragen  $0,021 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  für das Formaldehyd,  $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  für den Acetaldehyd und  $0,002 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  für das Glyoxal. Nach 24 Stunden war der Acetaldehyd nicht mehr nachweisbar. Für das Formaldehyd und das Glyoxal sind die ermittelten Konzentrationen nach 24 Stunden Beschallung in Tabelle 6-3 wiedergegeben. Weitere Carbonylverbindungen wurden nicht detektiert.

### 6.1.6 Die Stickstoffbilanz bei der Beschallung einer wässrigen 3-Nitrophenollösung

Zur Bilanzierung des Stickstoffgehaltes wurde die Beschallung einer wässrigen 3-Nitrophenollösung ( $C_{3\text{-NP},0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 nach verschiedenen Zeiten (genau: nach 2½,

5, 12¼ und 24 Stunden) abgebrochen und der Gesamtgehalt an Stickstoff nach *Kjeldahl* [Durchführung s. Kapitel A 19, Anhang A] sowie die Konzentrationen des 3-Nitrophenols, der nitrophenolischen Zwischenprodukte und des Nitrats bestimmt. Die Wiederfindungen in Prozent bezogen auf den Anfangsgehalt an Stickstoff sind in Abbildung 6.11 in Abhängigkeit von der Beschallungszeit aufgetragen. Der Anteil des Ammoniumstickstoffes wurde in Abbildung 6.11 nicht berücksichtigt. Er lag für kurze Beschallungszeiten unter 5 % und nach 24 Stunden deutlich unter 1 %.



**Abbildung 6.11:** Die Stickstoffbilanz in Abhängigkeit von der Beschallungszeit. Aufgetragen ist die Wiederfindung WF in Prozent<sup>12</sup> bezogen auf die Ausgangsmenge an 3-Nitrophenol für den Gesamtstickstoff nach *Kjeldahl* (Kjeldahl-N) und die analytisch erfaßten Stickstoffspezies [das 3-Nitrophenol, die nitrophenolischen Zwischenprodukte (phenolische ZP), Nitrit und Nitrat] [Meßwerte, s. TabelleB-36, Anhang B].

Der Gesamtstickstoffgehalt nimmt über den beobachteten Zeitraum nur um 9 % ab. Zu Beginn der Beschallung entspricht er der 3-Nitrophenolkonzentration. Bis zu einer Beschallungszeit von 12 Stunden ist keine Verringerung meßbar. Der Anteil der unaufgeklärten Stickstoffverbindungen nimmt mit der Beschallungszeit erst zu, dann wieder ab. Nach fünf Stunden ist er mit 50 % maximal. Nach 24 Stunden setzt sich die ermittelte Stickstoffwiederfindung von 91 % aus 68 % Nitrat-Stickstoff (sowohl Nitrit als auch Aromaten sind zu diesem Zeitpunkt nicht mehr vorhanden) und 23 % unbekanntes Stickstoffspezies zusammen.

Die zwischenzeitlich verminderte Wiederfindung (97 %) nach 2½ Stunden Ultraschalleinwirkung ist auf die intermediäre Bildung von Nitrit zurückzuführen, dessen Konzentration zu diesem Zeitpunkt etwa  $0,07 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (entsprechend 7 %) beträgt. Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes nach *Kjeldahl* von reinen Nitritlösungen ergab sich nur eine mittlere Wiederfindung von 4 %, so daß sich hieraus das beobachtete Defizit nach 2,5 h erklären ließe. Nach 5 Stunden Beschallung ist die Nitritkonzentration wieder unter  $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  gesunken und die Wiederfindung in der beschallten Lösung erreicht erneut etwa 100 %.

<sup>12</sup>Die an Standardsubstanzen ermittelten Wiederfindungen für 3-Nitrophenol, Nitrat und mehrwertige Nitrophenole wurden berücksichtigt.

Der große Anteil nicht identifizierter Stickstoffspezies legt die Vermutung nahe, daß stickstoffhaltige organische Verbindungen entstanden sind. Nach dem Abbau der phenolischen Zwischenverbindungen nach etwa 12 Stunden kommt es nur noch in geringem Maße zu einer Mineralisierung des organisch gebundenen Stickstoffes (s. Abbildung 6.2). Aus den Kenntnissen über den Verlauf von Radikalreaktionen in Gegenwart von Sauerstoff läßt sich schließen, daß polare, hydrophile Verbindungen entstehen. Im Zuge der weiteren Oxidation werden die nicht identifizierten organischen stickstoffhaltigen Spezies nur langsam abgebaut.

Die Abnahme des Gesamtstickstoffes nach längeren Beschallungszeiten ist auf die Bildung flüchtiger Stickstoffverbindungen zurückzuführen. Dieser Schluß gilt unter der Voraussetzung, daß sich die gebildeten stickstoffhaltigen Verbindungen bei einer Bestimmung nach Kjeldahl vollständig erfassen lassen. Anhand von ausgewählten Standards (s. Anhang A, A 19) wurde für nitrogruppenhaltige Aliphaten eine Wiederfindung von 99 % ermittelt, unabhängig davon, ob es sich um eine endständige Nitrogruppe handelt oder nicht. Auch mögliche Produkte wie aliphatische Amine und einfache Aminosäuren sind vollständig erfaßbar [UGRINOVITS].

Bei Nitrat handelt es sich um ein stabiles Endprodukt. Dies wurde durch die Beschallung einer ein millimolaren Nitratlösung in Gegenwart von Phenol ( $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) unter denselben Bedingungen nachgewiesen. Innerhalb der beobachteten 7 Stunden blieb die Nitratkonzentration unverändert.

### 6.1.7 Der Abbau von 3-Nitrophenol in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration

Schon in Kapitel 2 wurden die unterschiedlichen Reaktionszonen bei sonochemischen Umsetzungen behandelt. In der Literatur werden grundsätzlich drei Reaktionsräume diskutiert:

- die Gasphase innerhalb der Kavitationsblase,
- die hydrophobe wasserseitige Grenzschicht und
- die die Kavitationsblase umgebende Wasserphase.

Diskutiert man die drei Reaktionszonen für den Fall des 3-Nitrophenolabbaus, so ist der Gasphase, ebenso wie beim Phenol, als Ort der direkten thermischen Zersetzung aufgrund der niedrigen Henry-Konstante des 3-Nitrophenols von  $1,03 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  im untersuchten Konzentrationsbereich keine größere Bedeutung beizumessen<sup>13</sup>. Eine Anreicherung an der hydrophoben Grenzschicht zwischen Blasenwand und Wasserphase hingegen ist angesichts des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $\log(K_{OW}) = 2,0$  von 3-Nitrophenol durchaus denkbar. 3-Nitrophenol ist sogar etwas hydrophober als das unsubstituierte Phenol [ $\log(K_{OW}) = 1,46$ ; Eine vollständige Aufstellung der physikalischen Daten für die relevanten Verbindungen ist in Tabelle B-47, Anhang B zu finden]. Welcher Natur die Reaktionen beim Nitrophenolabbau in der Grenzschicht sind – ob thermische Zersetzungen stattfinden oder

---

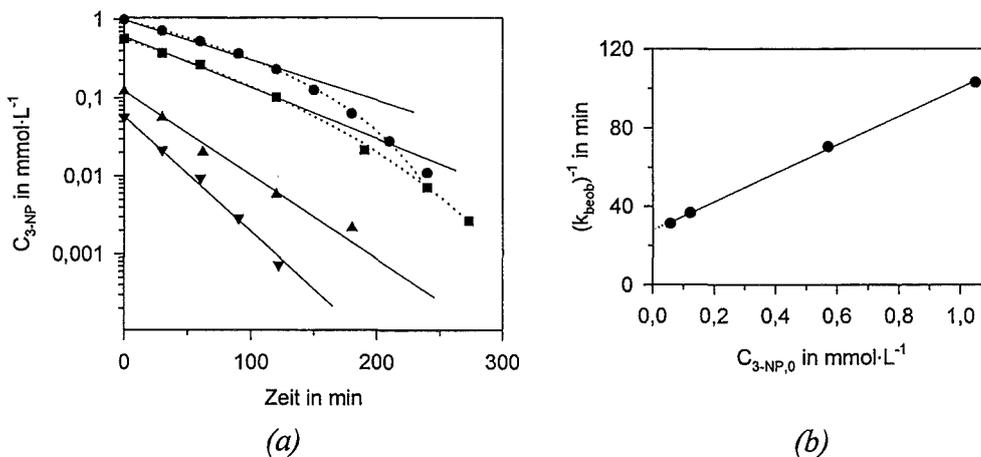
<sup>13</sup>Im Vergleich dazu beträgt die Henry-Konstante des Tetrachlorkohlenstoffs, von dem man annimmt, daß er vornehmlich in den Kavitationsblase abgebaut wird, etwa  $3000 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

vornehmlich Reaktionen mit Hydroxylradikalen, deren Geschwindigkeiten durch die in der Grenzschicht herrschenden hohen Temperaturen beeinflusst werden, den Abbau bedingen – ist schwer zu entscheiden. Reaktionen mit OH-Radikalen, die rein in der Wasserphase ablaufen, müßten sich nach homogenkinetischen Aspekten behandeln lassen.

Spielt mehr als ein Reaktionsort eine Rolle bei chemischen Abbaureaktionen im Schallfeld, so könnte sich eine Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsordnung ergeben.

Aus diesen Gesichtspunkten heraus wurde der Einfluß der Anfangskonzentration im Bereich zwischen  $0,05$  und  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  im Kreislaufreaktor untersucht. Dazu wurden wäßrige Lösungen mit den entsprechenden Anfangskonzentrationen von 3-Nitrophenol hergestellt und bis zum vollständigen Abbau des Ausgangsaromaten bei  $353 \text{ kHz}$  und  $100 \text{ W}$  Wirkleistung beschallt.

Für hohe Konzentrationen liegen die Meßwerte über einen Zeitraum von zwei Stunden praktisch auf einer Geraden. Bei geringer Anfangskonzentration läßt sich der Abbau von 3-Nitrophenol mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben. Die erhaltenen Abbaukurven sind in Abbildung 6.12a halblogarithmisch dargestellt. Trägt man die Reziproken der so ermittelten beobachteten Anfangsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung  $k_{\text{beob}}$  in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration  $C_{3\text{-NP},0}$  auf, so liegen die Meßpunkte wie sich in Abbildung 6.12b zeigt auf einer Geraden.



**Abbildung 6.12:** (a) Zeitlicher Verlauf des 3-Nitrophenolabbaus bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen in halblogarithmischer Auftragung und (b) Darstellung des Reziprokwertes der beobachteten Anfangsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung des Abbaus in Abhängigkeit von der 3-Nitrophenol-Anfangskonzentration [Meßwerte s. Tabelle B-38, Anhang B].

Aus der Geradengleichung läßt sich ein Ausdruck herleiten, der für  $k_{\text{beob}}$  in das Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung eingesetzt werden kann und folgenden Ansatz zur Beschreibung der Anfangsgeschwindigkeit  $r_0$  des Abbaus in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration ergibt:

$$r_0 = -\frac{dC_{3-NP,0}}{dt} = k_{\text{beob}} \cdot C_{3-NP,0} = k' \cdot \frac{C_{3-NP,0}}{1 + k'' \cdot C_{3-NP,0}} \quad (6.4)$$

wobei  $C_{3-NP,0}$  die Anfangskonzentration des Aromaten ist,  $k_{\text{beob}}$  die zugehörige, experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung,  $k'$  der Reziprokwert des Achsenabschnittes  $a$  der ermittelten Geraden (Gleichung  $y=a+bx$ ) und  $k''$  der Quotient aus Steigung  $b$  und Achsenabschnitt  $a$  der Geraden.

Aus der graphischen Auftragung in Abbildung 6.12b ergibt sich  $k' = 0,036 \text{ min}^{-1}$  und  $k'' = 2,56 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ . Bei sehr niedrigen Anfangskonzentrationen ergibt sich aus Gleichung (6.4) näherungsweise  $r_0 \approx k' \cdot C_{3-NP,0}$  als Zeitgesetz erster Ordnung, bei hohen Konzentrationen geht Gleichung (6.4) mit  $r_0 \approx k'/k''$  in ein Zeitgesetz nullter Ordnung über.

Im folgenden wird eine Modellvorstellung der Reaktionsrate entwickelt, die auf zwei hauptsächlich wirksamen Reaktionszonen basiert: der *wasserseitigen Grenzschicht* und der *Wasserphase* in der Nähe der Blase. Es wird dabei davon ausgegangen, daß die Gasphase als Reaktionsort kaum von Bedeutung ist:

(a) Betrachtet man den Extremfall einer *hohen Nitrophenolkonzentration*, so verläuft der Abbau vornehmlich in der *wasserseitigen Grenzschicht*. Mit wachsender Nitrophenolkonzentration in der wäßrigen Lösung reichert sich der Aromat auch in der hydrophoben, wasserseitigen Grenzschicht zwischen Blasenwand und Wasserphase verstärkt an. Geht man weiter davon aus, daß der Abbau vornehmlich über OH-Radikale verläuft, so gilt:

$$-\frac{dC_{NP}}{dt} = k \cdot C_{NP} \cdot C_{OH} \quad (6.5)$$

Die Änderung der Konzentration  $C_{OH}$  der OH-Radikale in der wasserseitigen Grenzschicht ist unter den geschilderten Versuchsbedingungen hauptsächlich bestimmt durch:

- Die Radikalbildung in der Kavitationsblase durch die homolytische Spaltung von Wasser, die unter den gegebenen Bedingungen konstant und nur eine Funktion der eingestrahnten Leistung ist (Konstante  $k_L$  im Geschwindigkeitsgesetz für eine gleichbleibende Leistung  $L$ ; sie umfaßt auch die Rekombinationsreaktionen in der Gasphase bevor die gebildeten Radikale in die wasserseitige Grenzschicht diffundieren).
- Die Rekombinationsreaktionen von  $HO_2$ - und OH-Radikalen zu Wasser ( $r = k_I \cdot C_{HO_2} \cdot C_{OH}$ ) bzw. zweier OH-Radikale zu Wasserstoffperoxid ( $r = k_{II} \cdot C_{OH}^2$ ) in der wasserseitigen Grenzschicht.
- Den Verbrauch der OH-Radikale durch die Reaktion mit 3-Nitrophenol ( $r = k \cdot C_{NP} \cdot C_{OH}$ ) in der wasserseitigen Grenzschicht.

Es ergibt sich somit folgender Ansatz:

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = k_L - k_I \cdot C_{HO_2} \cdot C_{OH} - k_{II} \cdot C_{OH}^2 - k \cdot C_{NP} \cdot C_{OH} \quad (6.6)$$

Bei kontinuierlicher Beschallung stellt sich nach einer kurzen Anlaufphase hinsichtlich der Hydroxylradikalkonzentration in der wasserseitigen Grenzschicht ein stationärer Zustand ein, so daß  $C_{OH}$  zeitlich konstant ist. Mit dieser Bedingung kann Gleichung (6.6) gleich Null gesetzt und nach  $C_{OH}$  aufgelöst werden. Das Einsetzen dieses Ausdrucks in die Gleichung (6.5) ergibt<sup>14</sup>:

$$-\frac{dC_{NP}}{dt} = \frac{k_L \cdot k \cdot C_{NP}}{k_I \cdot C_{HOO} + k_{II} \cdot C_{OH} + k \cdot C_{NP}} \quad (6.7)$$

Unter der Annahme, daß für hohe Nitrophenolkonzentrationen gilt  $k \cdot C_{NP} \gg k_I \cdot C_{HOO} + k_{II} \cdot C_{OH}$  geht Gleichung (6.7) näherungsweise über in:

$$-\frac{dC_{NP}}{dt} \approx k_L \quad (6.8)$$

Damit ergibt sich als Näherung ein Zeitgesetz nullter Ordnung für den Abbau in der Grenzschicht, wie zuvor für sehr hohe Konzentrationen aus den Experimenten extrapoliert wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur noch von der eingestrahelten Leistung ab. Als Konsequenz daraus ergibt sich, daß es eine Anfangskonzentration geben muß, oberhalb der es keine Veränderung der experimentell ermittelten Anfangsreaktionsrate mehr geben darf. Die Beobachtung, daß der Abbau für hohe Konzentrationen ein Zeitgesetz nullter Ordnung befolgt, wurde schon von CHEN ET AL. am Beispiel des Phenols gemacht. Sie stellten fest, daß der Abbau im Konzentrationsbereich oberhalb von  $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Phenol dem Verlauf einer Geraden mit konstanter Steigung folgt.

(b) Bei sehr *niedriger Nitrophenolkonzentration* läuft die Reaktion hauptsächlich in der *Wasserphase* in der direkten Umgebung der Kavitationsblase ab. Die Konzentration des Aromaten in der wasserseitigen Grenzschicht zwischen Blasenwand und Wasserphase ist aufgrund des Verbrauchs durch die Reaktion sehr klein. Die in der Blase gebildeten Radikale diffundieren nun radial zur Blasenwand durch die Grenzschicht hindurch in die Wasserphase. Ihre Konzentration sinkt aufgrund der Reaktionen mit zunehmender Entfernung von der Blasenrenzfläche. Nach kurzer Zeit ist aufgrund der kontinuierlichen Nachlieferung der sonchemisch gebildeten Hydroxylradikale die Konzentration in einer definierten Entfernung zeitlich konstant. Mit zunehmender Entfernung von der Blasenwand nimmt die Nitrophenolkonzentration zu. Es bildet sich für die Reaktion des OH-Radikals mit 3-Nitrophenol eine weitere, dynamische Reaktionszone in Form einer Kugelschale aus. Mit abnehmender Nitrophenolkonzentration entfernt sich die Zone von der Blase.

Experimentell hatte sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration ergeben. Betrachtet man Gleichung (6.7), so muß nun gelten  $k \cdot C_{NP} \ll k_I \cdot C_{HOO} + k_{II} \cdot C_{OH}$ . Bis auf  $C_{NP}$  läßt sich alles zu einem konstanten Faktor  $\hat{k}$  zusammenfassen:

<sup>14</sup> Einen vergleichbaren kinetischen Ansatz machten auch SERPONE ET AL., allerdings ohne die Entwicklung einer geeigneten Modellvorstellung zur Erklärung der beobachteten Phänomene.

$$-\frac{dC_{\text{NP}}}{dt} = k \cdot C_{\text{OH}} \cdot C_{\text{NP}} \approx \hat{k} \cdot C_{\text{NP}} \quad (6.9)$$

Damit ergibt sich für niedrige Nitrophenolkonzentrationen der experimentell beobachtete exponentielle Verlauf gemäß einem Zeitgesetz erster Ordnung.

Die beschriebene Modellvorstellung umfaßt also neben den bereits in der Literatur beschriebenen Reaktionszonen eine weitere Zone in Form einer Kugelschale in direkter Umgebung der Kavitationsblase, deren Abstand von der Blasengrenzfläche konzentrationsabhängig ist. Mit höherer Nitrophenolkonzentration rückt diese Zone immer näher an die wasserseitige Grenzschicht heran und geht für hohe Konzentrationen in diese über. Somit erklärt sich der kontinuierliche Übergang von einer Reaktion erster Ordnung mit  $k_1 = k' = 0,036 \text{ min}^{-1}$  in eine Reaktion nullter Ordnung mit  $k_0 = k'/k'' = 14,1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

An dieser Stelle ist es wichtig zu betonen, daß dies nur eine vereinfachte Modellvorstellung ist, die andere Reaktionen wie eine eventuelle thermische Zersetzung des Aromaten in der Grenzschicht oder Kavitationsblase unberücksichtigt läßt. Sie ermöglicht es jedoch, die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu beschreiben. Ebenso sind im Realfall bei hohen 3-Nitrophenol-Konzentrationen auch Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften des Wassers, wie z.B. der Viskosität oder der Oberflächenspannung, nicht auszuschließen.

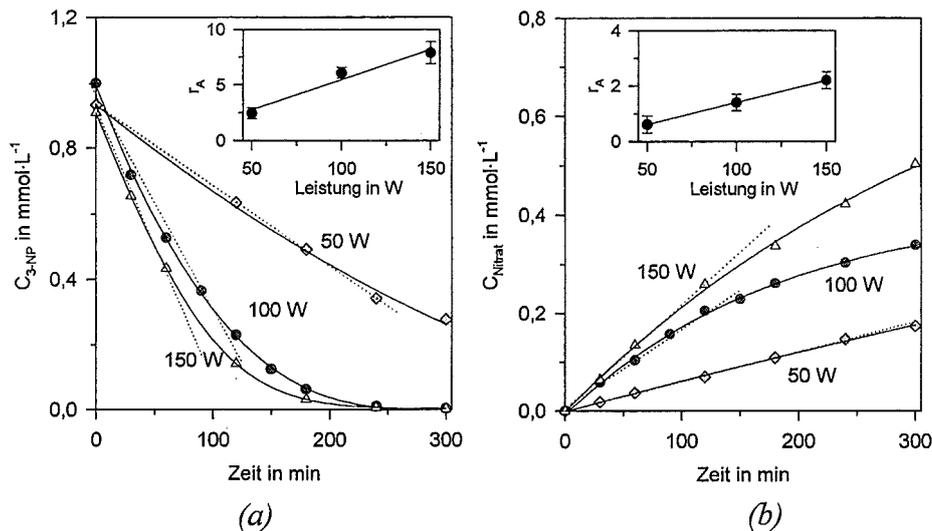
### 6.1.8 Der Einfluß der Leistung auf die 3-Nitrophenol-Elimination

Der Einfluß der Leistung auf die Elimination von 3-Nitrophenol bei 353 kHz und Begasung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 wurde bei drei unterschiedlichen Leistungen im Kreislaufreaktor überprüft. Aus den Versuchen im Satzreaktor (Kapitel 3.2.2) ging hervor, daß die Geschwindigkeit sowohl der Wasserstoffperoxidbildung als auch der Eisen(II)-Oxidation über einen Bereich der eingetragenen Leistung von etwa 68 bis 210  $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$  (entsprechend einem Wirkleistungsbereich von 50 bis 150 W) nahezu proportional ansteigt. Deshalb wurde die Elimination von 3-Nitrophenol und die Bildung von Nitrat als Folgeprodukt bei 50, 100 und 150 W Wirkleistung über einen Zeitraum von jeweils 300 Minuten (5 Stunden) verfolgt und die Anfangsreaktionsraten für den Abbau bzw. die Bildung ermittelt. Die eingetragene Leistung entspricht  $68 \pm 1 \%$  der Wirkleistung (s. Kapitel A 1, Anhang A) In Abbildung 6.13 ist deutlich zu erkennen, wie sich die Leistung auf die untersuchten Reaktionen auswirkt.

In Abbildung 6.13a ist der zeitliche Verlauf der 3-Nitrophenol-Elimination bei unterschiedlichen Leistungen dargestellt, in Abbildung 6.13b die Nitratbildung. Je nach Leistung liegen die Meßwerte über einen Zeitraum von 1½ bis maximal 4 Stunden annähernd auf einer Geraden. Trägt man die ermittelten Anfangsreaktionsraten  $r_A$  in Abhängigkeit von der Leistung auf, so ergibt sich jeweils eine proportionale Zunahme der Raten mit der Leistung (dargestellt in den kleinen eingefügten Bildern in Abbildung 6.13). Die schon im Satzreaktor gefundene Propor-

tionalität bleibt im Rahmen des analytischen Fehlers bestehen. Dies entspricht auch der in Kapitel 6.1.7 beschriebenen Annahme, daß die Abbaugeschwindigkeit bei genügend hohen Konzentrationen nur noch eine Funktion der Leistung ist.

Bei einer Eingangsleistung von 50 W verläuft der Abbau deutlich langsamer als bei den höheren Leistungen. Nach fünf Stunden Beschallung sind erst 70,1 % des Nitrophenols verschwunden. Bei 100 bzw. 150 W Eingangsleistung ist nach fünf Stunden eine fast vollständige Nitrophenol-Elimination erreicht (97,4 bzw. 99,8 %).



**Abbildung 6.13:** Einfluß der Wirkleistung auf die zeitlichen Konzentrationsverläufe (a) der Elimination der Ausgangsverbindung und (b) der Bildung von Nitrat bei der Beschallung einer 3-Nitrophenollösung ( $C_{3-NP,0} \approx 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) bei 353 kHz und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1. Als Einschübe: Anfangsreaktionsraten  $r_A$  [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ] in Abhängigkeit von der Wirkleistung [Meßwerte s. Tabelle B-39, Anhang B].

Hinsichtlich des DOC-Abbaus ergab sich bei 100 W mit 17 % innerhalb von 5 Stunden im Vergleich zu 3 % bei 50 W ein überproportionaler Abbau. Eine weitere Steigerung der Leistung von 100 W auf 150 W hingegen bewirkt trotz des schnelleren Nitrophenolabbaus keinen zusätzlichen DOC-Abbau mehr. Das CSB/DOC-Verhältnis nach 5 Stunden Beschallung sinkt kontinuierlich mit steigender Leistung von 2,8 [50 W] über 2,6 [100 W] auf 2,3 [150 W].

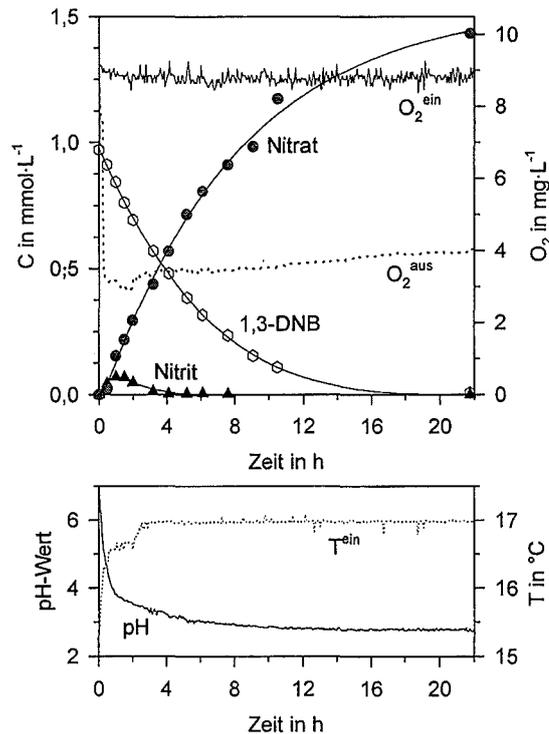
Dieses Verhalten führt zu folgender Hypothese:

Es existieren zwei Reaktionszweige. Bis zum vollständigen Abbau des Ausgangsaromaten kommt es sowohl zu thermischen Reaktionen in der Grenzschicht, welche vornehmlich zum DOC-Abbau führen, als auch zur Hydroxylierung des 3-Nitrophenols. Darüber hinaus erfolgt hinsichtlich der hydrophilen Abbauprodukte nur eine weiterführende Oxidation, aber kaum eine Mineralisierung. Daraus erklärt sich, daß zwar bei einer Steigerung der Eingangsleistung von 100 auf 150 W eine weitere Verringerung des chemischen Sauerstoffbedarfes nach einer Beschallungszeit von fünf Stunden erreicht wird, jedoch keine Reduzierung des organischen Kohlenstoffgehaltes. Bei einer Eingangsleistung von 50 W ist der DOC-Abbau dementsprechend geringer und die Oxidation noch nicht so weit fortgeschritten, so daß der verbleibende chemische Sauerstoffbedarf höher ist.

## 6.2 Dinitrierte Aromaten

### 6.2.1 Der Abbau von 1,3-Dinitrobenzol

Zur Untersuchung des sonochemischen Eliminationsverhaltens von 1,3-Dinitrobenzol<sup>15</sup> wurde eine ein millimolare wäßrige Lösung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 beschallt. Die Verläufe der Konzentrationen des 1,3-Dinitrobenzols und der gebildeten salpetrigen Säure und Salpetersäure (im folgenden angegeben als Nitrit und Nitrat) sind in Abbildung 6.14 wiedergegeben.



**Abbildung 6.14:** Verlauf der 1,3-Dinitrobenzol-Elimination ( $C_{1,3\text{-DNB},0} = 0,971 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), der Nitrit- und Nitratbildung, der Sauerstoffkonzentrationen  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$  und des pH-Wertes während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-40 und B-41, Anhang B].

Als Mittelwert aus zwei unabhängigen Experimenten ergibt sich die Anfangsreaktionsrate  $r_A$  über eine Beschallungszeit von 4 Stunden zu  $1,9 \pm 0,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Damit verläuft der Abbau um den Faktor drei langsamer als bei 3-Nitrophenol. Nach einer Beschallungszeit von

<sup>15</sup> Im 1,3-Dinitrobenzol-Standard (Reinheitsgrad 98-99 %) konnten flüssigkeits- und gaschromatographisch keine Verunreinigungen nachgewiesen werden, außer produktionsbedingt noch etwa 2 % isomeres 1,2-Dinitrobenzol. Bei der Synthese aus Nitrobenzol (Nitrierung) entstehen etwa 10 % ortho-Isomer und 2 % para-Isomer. Im Allgemeinen wird im Herstellungsprozeß über einen weiteren Aufreinigungsschritt eine Reinheit von bis zu 99 % erreicht [ULLMANN]. Das 1,3-Dinitrobenzol wurde für die Experimente ohne weitere Reinigung eingesetzt.

10½ Stunden war das 1,3-Dinitrobenzol erst zu 89 % verschwunden. Nach 22 Stunden wurden immer noch  $0,008 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  1,3-Dinitrobenzol (entsprechend 1 %) detektiert.

Phenolische Zwischenprodukte ließen sich nach einer Beschallungszeit von einer Stunde detektieren, aber nur in geringen Mengen (s. auch Kapitel 6.2.3). Die Maximalkonzentrationen der einzelnen Verbindungen lagen unter  $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Auch der Verlauf der Nitrit- und Nitratbildung ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Nitrit wurde als Intermediat mit einer Maximalkonzentration nach einer Stunde von  $0,071 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ermittelt und war bis zu einer Beschallungszeit von 9 Stunden nachweisbar (Konzentration  $0,002 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Die Nitratbildung erfolgt in den ersten vier Stunden mit  $2,3 \pm 0,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ , was etwas mehr ist als der Abbau des 1,3-Dinitrobenzols. Die Erklärung liegt darin, daß das Edukt zwei Nitrosubstituenten enthält. Bei Abbruch der Beschallung nach 22 Stunden konnten  $1,43 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Nitrat detektiert werden, bei einem erreichten End-pH-Wert von 2,74. Diese Nitratkonzentration entspricht 74 % der Menge, die sich theoretisch bei vollständiger Umsetzung des Stickstoffes des Ausgangsaromaten zu Nitrat bilden kann.

Die Gesamtstickstoff-Bestimmung nach *Kjeldahl* ergab nach 7 Stunden einen Restgehalt von 97 % und nach 22 Stunden von 87 % bezogen auf den Anfangsgehalt. Die Differenz zur Nitratausbeute nach 22 h macht 13 % aus und setzt sich zusammen aus 2 % Stickstoff in Form von nicht umgesetztem 1,3-Dinitrobenzol und 11 % unbekanntem Stickstoffverbindungen. Der Austrag der Ausgangsverbindung mit dem Gasstrom lag bei einem Prozent. Genau wie in den vorangegangenen Experimenten wurden in der Kühlfalle (eisgekühlt) mit den angewandten analytischen Bestimmungsmethoden außer 1,3-Dinitrobenzol keine anderen Verbindungen gefunden. Das verbleibende Stickstoffdefizit von 13 % muß in Form von anderen flüchtigen Stickstoffverbindungen mit dem Abgas ausgetragen worden sein.

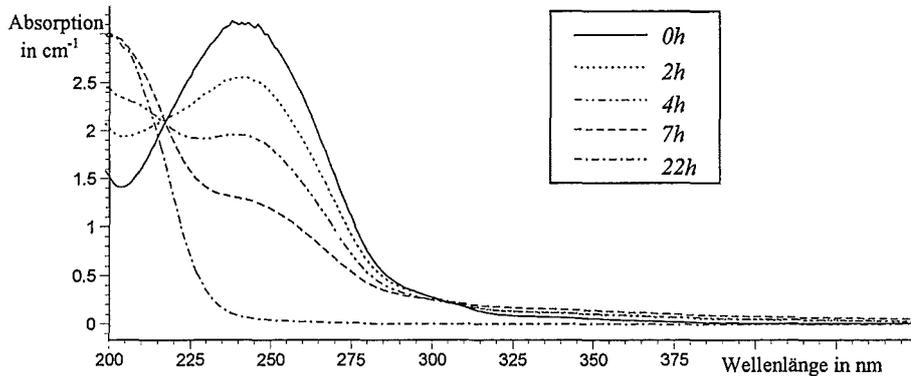
Die Sauerstoffkonzentrationen und die Temperatur zeigen die bereits beschriebenen typischen Verläufe. Dasselbe gilt auch für den pH-Wert-Verlauf. Er fällt zu Beginn aufgrund der Nitrit- und Nitratbildung schnell ab, nach 4 Stunden ist pH 3,14 erreicht. Danach sinkt er nur noch langsam bis auf pH 2,74 bei Abbruch der Beschallung nach 22 Stunden.

## 6.2.2 Charakterisierung des 1,3-Dinitrobenzolabbaus anhand von Summenparametern

### *UV/VIS-Spektrum und spektrale Absorptionskoeffizienten*

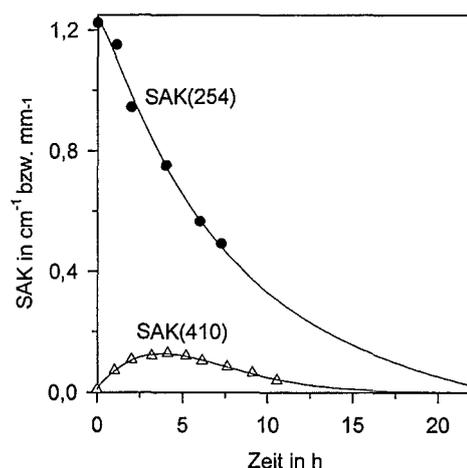
Die zeitliche Veränderung des gesamten UV/VIS-Spektrums während der Beschallung ist Abbildung 6.15 zu entnehmen. Das Spektrum der reinen wäßrigen Lösung des 1,3-Dinitrobenzols zeichnet sich aus durch ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 242 nm. Im Zuge der Beschallung verliert das Maximum an Intensität. Gleichzeitig steigt die Absorption im Bereich zwischen 200 und 220 nm, wo das UV/VIS-Spektrum der reinen wäßrigen 1,3-Dinitrobenzollösung ein Minimum aufweist. Nach einer Beschallungszeit von 7 Stunden ist das Absorptionsmaximum des 1,3-Dinitrobenzols nur noch als Schulter erkennbar. Nach

22 Stunden verbleibt nur das breite Absorptionsmaximum bei etwa 200 nm, was auf gebildete Aliphaten zurückgehen dürfte.



**Abbildung 6.15:** Die zeitliche Veränderung des UV/VIS-Spektrums (200 - 450 nm) während der Beschallung von 1,3-Dinitrobenzol (Verdünnung 2:9 v/v).

Der Verlauf der spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 und 410 nm ist in Abbildung 6.16 aufgetragen. Die wässrige 1,3-Dinitrobenzollösung hat eine blaßgelbe Farbe. Sofort nach dem Einschalten des Ultraschallgenerators tritt eine Farbintensivierung ein. Dies ist auf die gebildeten phenolischen Zwischenprodukte (s. Kapitel 6.2.3) zurückzuführen. Die wässrige Lösung eines identifizierten Hauptintermediates, dem 2,4-Dinitrophenol z.B. ist intensiv gelb gefärbt. Die Verstärkung der gelben Farbe ist auch deutlich anhand des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 410 nm zu erkennen [SAK(410) in Abbildung 6.16]. Die Absorption steigt zu Beginn an und erreicht ein Maximum nach einer Beschallungszeit von 4 Stunden, sie beträgt zu diesem Zeitpunkt  $0,13 \text{ cm}^{-1}$ . Danach nimmt sie langsam wieder ab. Nach 22 Stunden ist die Lösung farblos, ersichtlich auch aus dem spektralen Absorptionskoeffizienten bei 410 nm.

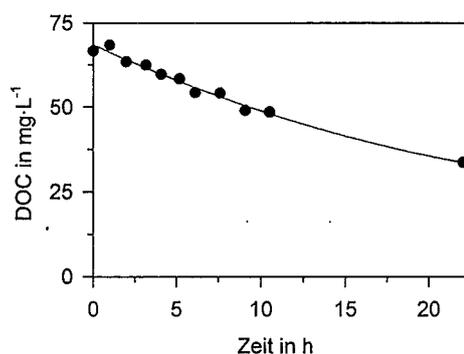


**Abbildung 6.16:** Zeitlicher Verlauf der spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm [SAK(254) in  $\text{mm}^{-1}$ ] und 410 nm [SAK(410) in  $\text{cm}^{-1}$ ] während der Beschallung von 1,3-Dinitrobenzol [Meßwerte s. Tabelle B-41, Anhang B].

Während der Beschallung erfolgt ein kontinuierlicher Abbau der organischen Inhaltsstoffe mit konjugierten Systemen. Dies ist ersichtlich aus dem Verlauf des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm [SAK(254) in Abbildung 6.16], zu dessen Bestimmung 2:9 (v/v) verdünnt wurde. Diese Verdünnung wurde in Abbildung 6.16 berücksichtigt. Der SAK(254) nimmt exponentiell ab von  $12,24 \text{ cm}^{-1}$  vor der Beschallung auf  $0,186 \text{ cm}^{-1}$  nach 22 Stunden.

### ***Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)***

Während der Beschallung sinkt der DOC kontinuierlich von seinem Anfangswert von  $67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  auf  $34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  bei Abbruch nach 22 Stunden (s. Abbildung 6.17). Daraus ergibt sich eine DOC-Reduzierung von 50 %. Damit ist der DOC-Abbau merklich größer als bei der 3-Nitrophenolbeschallung, wo nur knapp 40 % entfernt worden waren.



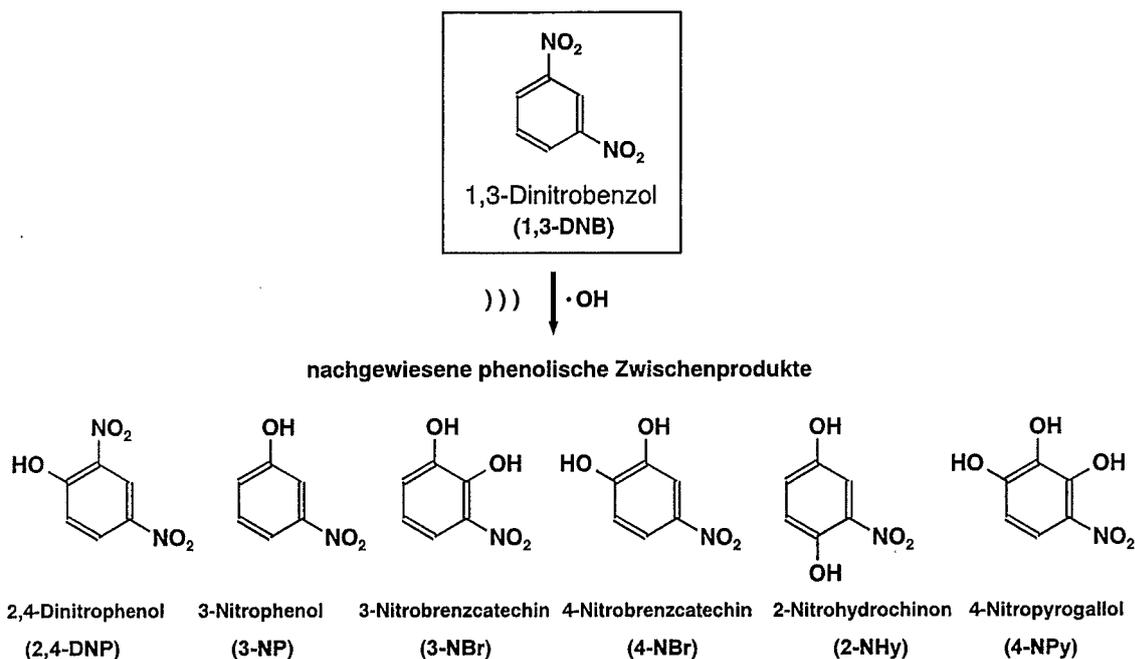
**Abbildung 6.17:** Zeitlicher Verlauf des DOC während der Beschallung einer wässrigen Lösung des 1,3-Dinitrobenzols ( $C_{1,3\text{-DNB},0} = 0,971 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

In erster Näherung sinkt der DOC im beobachteten Zeitraum mit einer Geschwindigkeit von  $0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dabei fällt der CSB von anfänglich  $233 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  auf  $32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Sauerstoff bei Abbruch der Beschallung. Dies entspricht einer Änderung des CSB/DOC-Verhältnisses von 3,3 auf 0,9. Damit ergibt sich für das 1,3-Dinitrobenzol eine sonochemische Oxidierbarkeit, die deutlich über der des 3-Nitrophenols und nahe bei der des unsubstituierten Phenols liegt. Hier wurde nach einer Beschallungszeit von 24 Stunden ein CSB/DOC-Verhältnis von 1,4 im Falle des 3-Nitrophenols und von 1,0 im Falle des Phenols erhalten.

### **6.2.3 Die Bildung phenolischer Zwischenverbindungen bei der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung**

Die Produkte der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung<sup>16</sup> sind in Tabelle 6-4 zusammengestellt. Es wurden fünf Mononitrophenole und ein Dinitrophenol nachgewiesen (s. Abbildung 6.18). Es kommt sowohl zur Abspaltung einer Nitrogruppe als auch zur Hydroxylierung (zu 2,4-DNP).

<sup>16</sup> Das Verhältnis der Signalfächen des als Verunreinigung enthaltenen ortho-Isomers ( $RI_{3\text{-NP}} = 1,349$ ) zu 1,3-Dinitrobenzol blieb während des Beschallungsexperimentes konstant, so daß die Produkte des Abbaus des ortho-Isomers aufgrund ihrer niedrigen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze liegen.



**Abbildung 6.18:** Strukturformeln der bei der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung identifizierten phenolischen Produkte.

Die Identifizierung erfolgte mit Ausnahme des 4-Nitropyrogallols mittels GC/MS, die Quantifizierung über HPLC mit UV-Detektion (Durchführung s. A 9 bzw. A 10, Anhang A). Eine Verifizierung anhand der UV-Spektren war aufgrund der geringen Konzentrationen nicht möglich. Gaschromatographisch ergab sich aus den Retentionszeiten und zugehörigen Massenspektren eindeutig, daß intermediär die gleichen Hydroxynitrophenole wie bei der 3-Nitrophenolbeschallung gebildet werden (s. auch Kapitel 6.1.4).

**Tabelle 6-4:** Zusammenstellung der bei der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung nachgewiesenen Produkte, ihrer stationären Konzentrationen  $C$  über den Zeitraum  $t$ , ihrer experimentellen Retentionszeitindices relativ zu 3-Nitrophenol  $RI_{3-NP}$  (HPLC-Bestimmung) und die Methode der Identifizierung.

Verbindung	$C$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$t$ [h]	$RI_{3-NP}$ [-]	Identifizierung über
1,3-DNB	0,971	0	1,180	-
2,4-DNP	0,004 ± 0,001	1-6	1,087	GC/MS
3-NP	0,005 ± 0,001	1-6	1,002	GC/MS
<i>A</i>	~ 0,005	1-6	0,921	-
3-NBr	0,002 ± 0,001	1-6	0,857	GC/MS
2-NHy	0,004 ± 0,001	1-6	0,812	GC/MS
4-NBr	0,003 ± 0,001	1-6	0,758	GC/MS
4-NPy	0,002 ± 0,001	4-6	0,685	$RI_{3-NP}$ (HPLC)

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen wurden die phenolischen Intermediate nur in verhältnismäßig geringen Mengen detektiert. Dabei blieben die Konzentrationen über einen Zeitraum von 2 oder mehr Stunden nahezu stationär. Die gefundenen Konzentrationen und die Zeiträume über die sie konstant waren, sind ebenfalls in Tabelle 6-4 aufgelistet. Zusätzlich wird der relative Retentionszeitindex  $RI_{3-NP}$  angegeben. Er entspricht der Retentionszeit  $t_R$  einer Verbindung relativ zur Retentionszeit des 3-Nitrophenols bei der flüssigkeitschromatographischen Auftrennung. Eine Liste aller anhand von Standards ermittelten Retentionszeitindizes ist in Tabelle B-48, Anhang B zusammengestellt.

Im HPLC-Chromatogramm konnte nach kurzen Beschallungszeiten die Bildung einer weiteren nicht-identifizierte Verbindung *A* ( $RI_{3-NP} = 0,921$ ), vermutlich aromatischer Struktur, in mit den anderen Produkten vergleichbaren Mengen verfolgt werden. Die Konzentration wurde mit der 2,4-Dinitrophenolkalibrierung abgeschätzt.

Aufgrund der Retentionszeit und der Tatsache, daß *A* schon nach einer Stunde detektiert werden konnte, ließe sich vermuten, daß ein Isomer des 2,4-Dinitrophenols vorliegt. In Frage hierfür kommen das 2,6- und das 3,5-Dinitrophenol als weitere mögliche Produkte der Hydroxylierung des 1,3-Dinitrobenzols, wobei sich Ersteres wegen der bereits in Kapitel 6.1.5 diskutierten dirigierenden Effekte der Ersts substituenten in ortho- und para-Position bevorzugt bilden sollte. Das 2,6-Dinitrophenol ließ sich jedoch ausschließen, da der Retentionszeitindex des Standards zu 1,025 ermittelt wurde. Zusätzlich konnte im Gaschromatogramm außer 2,4-Dinitrophenol kein weiteres Dinitrophenol nachgewiesen werden.

In den bisherigen Experimenten hat sich gezeigt, daß Produkte, bei denen der Zweit- bzw. Drittsubstituent in meta-Position zu den anderen steht, nur in sehr geringen Mengen gebildet wird. Im 3,5-Dinitrophenol stehen alle Substituenten in meta-Position zueinander, so daß es wahrscheinlich nicht mit *A* identisch ist.

Eine Alternative wäre, daß es sich bei der Verbindung *A* um ein Chinon handelt. Diese Möglichkeit wurde bereits im Zusammenhang mit der Phenolbeschallung in Kapitel 5.1.4 diskutiert.

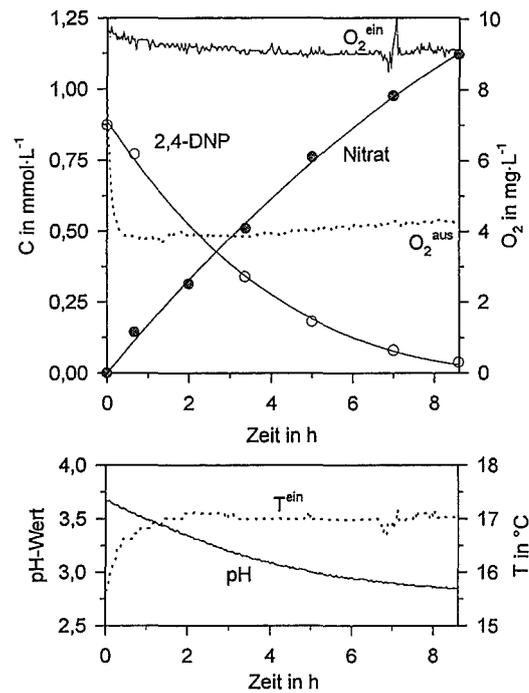
Die Tatsache, daß mononitrierte Verbindungen, nämlich 3-Nitrophenol und die drei isomeren Hydroxynitrophenole intermediär gebildet werden, spricht für die bereits in Kapitel 6.1.4 für das 3-Nitrophenol angesprochene ipso-Substitution der Nitrogruppe durch den Angriff eines OH-Radikals an einem der beiden Kohlenstoffatome, welche die Nitrogruppen tragen.

Der Befund, daß phenolische Zwischenverbindungen nur in geringen Mengen nachweisbar sind, ließe sich daraus erklären, daß diese Verbindungen fast ebenso schnell abgebaut werden, wie sie entstehen.

#### 6.2.4 Der Abbau von 2,4-Dinitrophenol

Zur Überprüfung der Schlußfolgerung aus Kapitel 6.2.3, daß die Eliminationsgeschwindigkeit der bei der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung gebildeten Intermediate deutlich höher ist, als die

des 1,3-Dinitrobenzols, wurde der Abbau des Zwischenproduktes 2,4-Dinitrophenol unter sonochemischen Bedingungen (entsprechend den vorangegangenen Experimenten) untersucht. Dazu wurde eine wäßrige etwa ein millimolare Lösung<sup>17</sup> eingesetzt und einer Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit einer Argon-Sauerstoffmischung im Verhältnis 4:1 unterzogen. Der ermittelte Verlauf ist in Abbildung 6.19 zu sehen. Der untersuchte Zeitraum betrug 8½ Stunden. Bei Abbruch der Beschallung war der Abbau des Ausgangsaromaten zu 96 % erreicht. Der Austrag der Ausgangsverbindung mit dem Abgas betrug weniger als 0,1 %. Im gleichen Zeitraum hatte der Abbau des 1,3-Dinitrobenzols nur 83 % betragen.



**Abbildung 6.19:** Zeitlicher Verlauf des Abbaus von 2,4-Dinitrophenol ( $C_{2,4\text{-DNP},0} = 0.873 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), der Nitratbildung und der Parameter  $O_2^{\text{ein}}$ ,  $O_2^{\text{aus}}$ , pH und  $T^{\text{ein}}$  während der Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Sättigung mit Argon/Sauerstoff 4:1 [Meßwerte s. Tabelle B-43, Anhang B].

Die Elimination des 2,4-Dinitrophenols erfolgte in den ersten vier Stunden mit einer Anfangsreaktionsrate  $r_A$  von  $2,6 \pm 0,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  (im Vergleich dazu für das 1,3-Dinitrobenzol:  $r_A = 1,9 \pm 0,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Zusammen mit der im Vergleich zu 1,3-Dinitrobenzol vollständigeren Elimination belegt dies zwar die Annahme, daß die phenolischen Zwischenprodukte bei der 1,3-Dinitrophenolbeschallung schneller abgebaut werden als der Ausgangsaromat, jedoch ist der Unterschied nicht allzu groß.

Die Nitratbildung erfolgte in den ersten 4 Stunden mit einer Anfangsbildungsrate  $r_A$  von  $2,5 \pm 0,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  und ist somit vergleichbar mit der Dinitrobenzolbeschallung.

<sup>17</sup> Die Reinheit des 2,4-Dinitrophenols betrug 96-98 %. Flüssigkeitschromatographisch konnte nur ein Isomer des 2,4-DNP nachgewiesen werden, das 2,6-Dinitrophenol (< 5%). Es entsteht als Nebenprodukt (ca. 10 %) bei der Nitrierung und anschließenden alkalischen Hydrolyse mit 2-Chlornitrobenzol als Edukt, das alternativ zur nebenproduktfreien Synthese aus 4-Chlornitrobenzol eingesetzt wird [ULLMANN].

Aufgrund der Acidität der phenolischen OH-Funktion im 2,4-Dinitrophenol ( $pK_s = 3,94$ ) stellt sich zu Beginn der Beschallung ein pH-Wert von 3,67 ein. Bis zum Abbruch der Beschallung nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden ist er auf pH 2,85 gesunken.

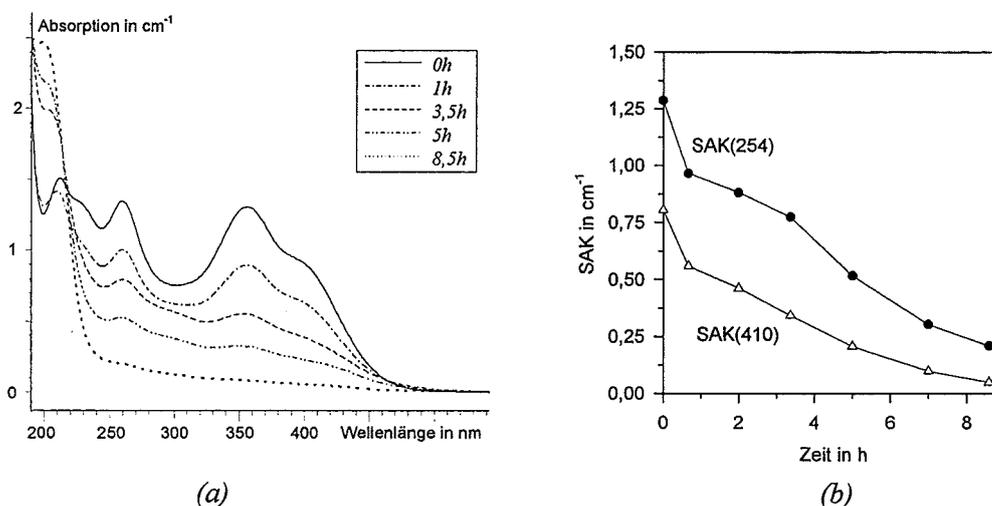
Der Verlauf der Sauerstoffkonzentrationen entspricht dem bereits bei anderen Experimenten beschriebenen<sup>18</sup>, ebenso gilt dies bezüglich des Temperaturverlaufes.

Die Gesamtstickstoff-Bestimmung nach *Kjeldahl* bei Abbruch der Beschallung ergab eine Wiederfindung von 103 %. In Form von Nitrat wurden 53 % des vor der Beschallung als Dinitrophenol vorliegenden Stickstoffes wiedergefunden, 1 % lag als nicht umgesetzter Ausgangsaromat vor. Daraus ergibt sich ein Stickstoff-Defizit in Form von nicht identifizierten Stickstoffspezies von 43 % nach einer Beschallungszeit von  $8\frac{1}{2}$  Stunden.

## 6.2.5 Charakterisierung des 2,4-Dinitrophenolabbaus anhand von Summenparametern

### UV/VIS-Spektrum und spektrale Absorptionskoeffizienten

In Abbildung 6.20a ist das UV/VIS-Spektrum im Bereich von 190 bis 550 nm zu verschiedenen Beschallungszeiten dargestellt. Die charakteristischen Absorptionsmaxima des Ausgangsaromaten bei 260 nm und 357 nm verlieren langsam an Intensität und sind bei Abbruch der Beschallung nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden verschwunden. Gleichzeitig bildet sich genauso wie bei den zuvor beschriebenen UV/VIS-Spektren eine breite Bande bei 200 nm.



**Abbildung 6.20:** (a) Das UV/VIS-Spektrum (190-550 nm) der beschallten Lösung zu verschiedenen Beschallungszeiten [Verdünnung 1:5 (v/v)], (b) zeitlicher Verlauf der spektralen Absorptionskoeffizienten SAK(410) und SAK(254) während der Beschallung einer wässrigen 2,4-Dinitrophenollösung [Verdünnung 1:5 (v/v)].

Die wässrige Lösung des 2,4-Dinitrophenols ist intensiv gelb gefärbt. Während der Beschallung wird die Farbe langsam schwächer. Dies ist auch deutlich am Verlauf des spektralen Ab-

<sup>18</sup>Die kleine Spitze in der Konzentration am Reaktoreingang ( $\text{O}_2^{\text{ein}}$ ) bei einer Beschallungszeit von 7 Stunden ist auf den kurzzeitigen Ausfall des Meßgerätes zurückzuführen.

sorptionskoeffizienten bei 410 nm [SAK(410)] in Abbildung 6.20b zu erkennen. Er wurde nach einer Verdünnung der Ausgangslösung mit Wasser im Verhältnis 1:5 (v/v) gemessen.

Vor der Beschallung betrug der SAK(410)  $0,806 \text{ cm}^{-1}$ . Bei Abbruch des Experimentes nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden war die Lösung nur noch schwach gefärbt [SAK(410) =  $0,050 \text{ cm}^{-1}$ ]. Ebenso nimmt der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm [SAK(254), Verdünnung 1:5 (v/v)] kontinuierlich während der Beschallung ab, von  $1,287 \text{ cm}^{-1}$  für die reine wäßrige 2,4-Dinitrophenollösung auf  $0,210 \text{ cm}^{-1}$  nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden (Abbildung 6.20b). Dies ist auf den Abbau des aromatischen Grundgerüsts zurückzuführen.

#### ***Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)***

Die Bestimmung des DOC nach der Beschallung ergab einen Gehalt von  $47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , was einer Reduzierung um 25 % entspricht. Gleichzeitig sank der CSB von  $196 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  auf  $93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und damit das CSB/DOC-Verhältnis von anfänglich 3,1 auf 2,0 nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden Beschallung. Vergleicht man dies mit dem 1,3-Dinitrobenzolabbau, so ergibt sich im selben Zeitraum eine vergleichbare DOC-Verminderung um etwa 23 %.

### **6.2.6 Die Bildung phenolischer Zwischenverbindungen bei der Beschallung von 2,4-Dinitrophenol**

Wie bei den bisherigen Untersuchungen entstehen bei der 2,4-Dinitrophenolbeschallung<sup>19</sup> phenolische Produkte (s. Tabelle 6-5, Strukturformeln s. Abbildung 6.21).

Es wurden nur mononitrierte Aromaten (Konzentrationen s. Tabelle B-44, Anhang B) gefunden, allerdings waren zwei weitere Signale im HPLC-Chromatogramm nicht zuzuordnen. Eines davon, als Verbindung *B* in Tabelle 6-5 bezeichnet, wies eine hohe Intensität auf. Die Fläche unter dem Signal des Intermediates *B* im HPLC-Chromatogramm betrug etwa das vierfache der jeweiligen Flächen unter den Signalen der beiden identifizierten isomeren Hydroxynitrophenole. Quantifiziert über die 2,4-Dinitrophenolkalibrierung ist *B* das Hauptprodukt (s. Tabelle 6-5).

Die Identifizierung erfolgte bei der HPLC-Bestimmung (Durchführung s. A 10, Anhang A) anhand des Retentionszeitindex  $RI_{3\text{-NP}}$  und des zugehörigen UV-Spektrums.

---

<sup>19</sup> Das Verhältnis der Signalflächen des als Verunreinigung enthaltenen 2,6-Dinitrophenols ( $RI_{3\text{-NP}} = 1,025$ ) zu 2,4-Dinitrophenol blieb während des Beschallungsexperiments konstant, so daß die Produkte des Abbaus des Isomers aufgrund ihrer niedrigen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze liegen sollten.

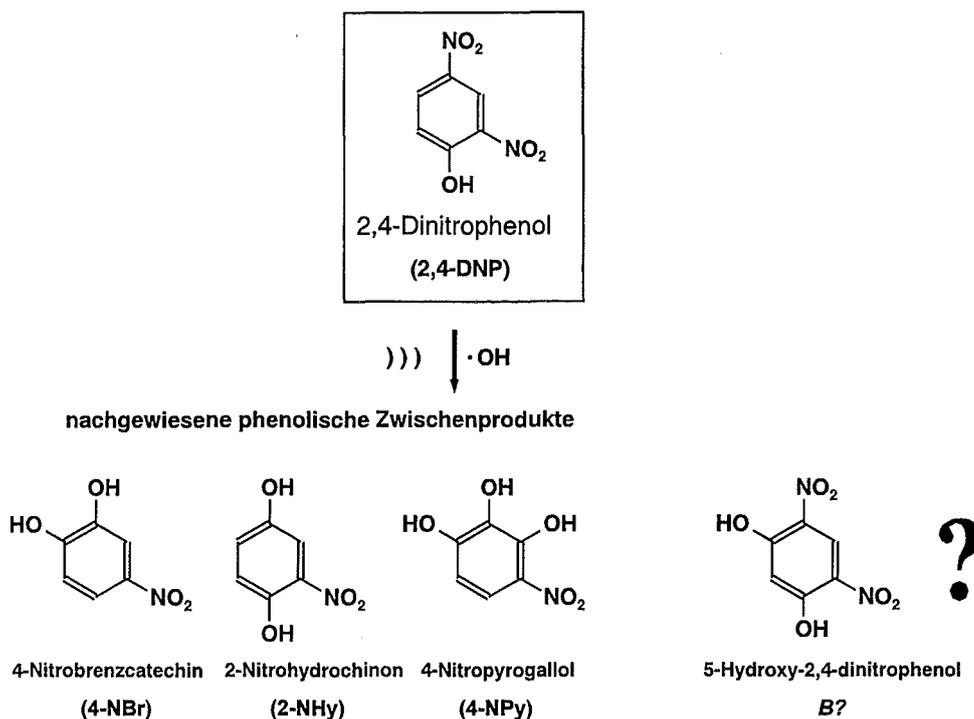


Abbildung 6.21: Strukturformeln der bei der 2,4-Dinitrophenolbeschallung identifizierten phenolischen Produkte.

Die Menge des nicht identifizierten Produktes *A* bleibt über einen längeren Zeitraum nahezu konstant. Eine Verbindung mit dem gleichen Retentionszeitindex wurde schon bei der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung in vergleichbaren Mengen gefunden (s. Kapitel 6.2.3). Es ist nicht zu entscheiden, ob es sich bei *A* um dieselbe Verbindung handelt, aber aufgrund der strukturellen Verwandtschaft von 1,3-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrophenol ist es sehr wahrscheinlich. Ein Vergleich der UV-Spektren war wegen der niedrigen Konzentrationen nicht möglich.

Tabelle 6-5: Zusammenstellung der bei der 2,4-Dinitrophenolbeschallung nachgewiesenen Produkte, ihrer maximalen Konzentrationen *C* zur Zeit *t*, ihrer experimentellen Retentionszeitindices relativ zu 3-Nitrophenol  $RI_{3-NP}$  (HPLC-Bestimmung) und die Methode der Identifizierung.

Identifizierte Verbindung	<i>C</i> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	<i>t</i> [h]	RI (HPLC) [-]	Identifizierung über
2,4-DNP	0,873	0	1,086	-
<i>B</i>	~ 0,06	3,4	1,002	-
<i>A</i>	~ 0,006	1-3,4	0,922	-
2-NHy	0,011 ± 0,001	3,4	0,813	UV-Spektrum
4-NBr	0,013 ± 0,001	3,4	0,756	UV-Spektrum
4-NPy	0,008 ± 0,001	5	0,685	UV-Spektrum

Da das Konzentrationsmaximum der unbekanntes Verbindung *B* gleichzeitig mit den identifizierten Substitutionsprodukten durchlaufen wird und sie bei einer höheren Retentionszeit als die mononitrierten Verbindungen eluiert wird, könnte man vermuten, daß es sich um ein Hydroxydinitrophenol, beispielsweise das 2-Hydroxy-4,6-dinitrophenol als Produkt des Hydroxylradikalangriffes an der Position 5 des 2,4-Dinitrophenols in direkter Nachbarschaft zur Nitrogruppe, handelt.

### 6.3 Resümee

Beim Abbau der drei isomeren Nitrophenole (kurz: NP) ergab sich, daß sie sich nur wenig in ihrer Eliminationsgeschwindigkeit unterscheiden. Sie nimmt in der Reihenfolge 3-NP > 4-NP > 2-NP ab.

Bei den weiterführenden Untersuchungen zum 3-Nitrophenolabbau wurde im Vergleich zum Phenolabbau keine Verlangsamung der Elimination des Ausgangsaromaten beobachtet. Für das unsubstituierte Phenol ergab sich eine Elimination von 68 % nach zwei Stunden, wobei 21 % bezogen auf die Ausgangsmenge als zweiwertige Phenole vorlagen. Beim 3-Nitrophenol wurden im selben Zeitraum 66 % eliminiert, wovon etwa 19 % bezogen auf die Anfangskonzentration des 3-Nitrophenols als zweiwertige Nitrophenole und 5 % als Hydroxyhydrochinon vorlagen.

Es wurden dreiunddreißig Produkte identifiziert, davon einundzwanzig quantitativ erfaßt. Auch die Bildung von Wasserstoffperoxid wurde beobachtet.

Als Primärprodukte wurden Nitrit, Nitrat sowie ein nitrogruppenfreies und vier nitrierte phenolische Zwischenprodukte nachgewiesen und deren Konzentrationsverläufe während der Beschallung verfolgt. In Spuren wurden ein fünftes Nitrophenol und sechs weitere nitrogruppenfreie Aromaten gefunden. Neben der Hydroxylierung kommt es zur Abspaltung der Nitrogruppe während des Abbaus.

Die neunzehn identifizierten aliphatischen Produkte entsprechen den bei der Phenolbeschallung gefundenen, ebenso werden sie in vergleichbaren Mengen gebildet. Damit konnten 41 % des verbliebenen DOC-Gehaltes nach 24 Stunden Beschallung aufgeklärt werden. Nitrierte aliphatische Produkte wurden nicht nachgewiesen.

Die Stickstoffbilanz ergab, daß der Anteil unbekannter stickstoffhaltiger Verbindungen mit 50 % nach fünf Stunden Beschallung maximal war und danach langsam mit zunehmender Beschallungszeit wieder sank. Gleichzeitig verlangsamte sich die Nitratbildung. Aus theoretischen Überlegungen läßt sich schließen, daß im Zuge des Abbaus hydrophile stickstoffhaltige Produkte entstehen, die nur langsam unter Nitratbildung abgebaut werden. Nach 24 Stunden Beschallung ergab sich eine Stickstoff-Wiederfindung von 91 %, was zu Dreivierteln auf das gebildete Nitrat zurückging. Das verbleibende Viertel lag vermutlich in Form nitrierter Aliphaten vor.

Auf der Basis der beobachteten Abhängigkeit der Reaktionsordnung von der Anfangskonzentration des 3-Nitrophenols wurde eine Modellvorstellung der Reaktionsrate entwickelt, welche die Beteiligung von zwei Reaktionszonen - der wasserseitigen Grenzschicht und einer Zone innerhalb der Wasserphase in Form einer Kugelschale um die Kavitationsblase - einschließt. Auf diese Weise wurde das in der Literatur diskutierte Modell der drei Reaktionszonen Gasphase, Grenzschicht und Wasserphase um eine zusätzliche Zone erweitert. Die Lage dieser Zone ist konzentrationsabhängig, sie geht für hohe Konzentrationen in die Grenzschicht über, für niedrige Konzentrationen in die homogene Wasserphase.

Der Abbau dinitrierter Aromaten verläuft um den Faktor zwei bis drei langsamer als der Mononitrophenolabbau, wobei 2,4-Dinitrophenol schneller abgebaut wird als 1,3-Dinitrobenzol. Phenolische Zwischenprodukte waren nur in geringen Mengen nachweisbar. Dabei wurden sowohl mono- als auch dinitrierte Aromaten detektiert (sechs Verbindungen im Falle des 1,3-Dinitrobenzols, davon drei auch bei 2,4-Dinitrophenol, welches ebenfalls ein Produkt der 1,3-Dinitrobenzolbeschallung ist).

Es kommt wie bei den Mononitrophenolen zur Abspaltung der Nitrogruppe und zur Bildung von Nitrat. Nach 22 Stunden betrug die Stickstoff-Wiederfindung für 1,3-Dinitrobenzol 87 %, wovon der größte Teil in Form von Nitrat vorlag. Nur ein Achtel war auf unbekannte Stickstoffverbindungen zurückzuführen.

Der DOC-Abbau war mit 50 % beim 1,3-Dinitrobenzols deutlich höher als bei Phenol oder 3-Nitrophenol mit jeweils etwa 40 %.

## 7. Zusammenfassende Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

### 7.1 Die verwendeten Reaktoren und allgemeine Reaktionsbedingungen

In der ersten Phase der Untersuchungen wurde ein einfacher Satzreaktor eingesetzt. Die entgaste Reaktionslösung wurde vor der Ultraschallbehandlung mit dem entsprechenden Gas bzw. der Gasmischung gesättigt. Zur Probenahme wurde die Beschallung in regelmäßigen Abständen unterbrochen. Während des Experimentes verarmte der Reaktorinhalt zunehmend an gelösten Gasen.

Demgegenüber stand in der zweiten Phase der Kreislaufreaktor mit einem größeren Flüssigkeits-Füllvolumen, aber unverändertem Reaktionsvolumen innerhalb des Reaktors, dem kontinuierlichen Nachführen der gelösten Gase und der Möglichkeit der störungsfreien Probenahme ohne Unterbrechung des Versuches.

Die im Satzreaktor beobachteten zeitlichen Konzentrationsverläufe der Produkte bzw. Edukte zeichneten sich typischerweise durch einen anfänglich steilen Anstieg bzw. Abfall aus, gefolgt von einer nicht-linearen Verlangsamung. Nach längeren Beschallungszeiten ergab sich ein linearer Verlauf mit deutlich verminderter Reaktionsgeschwindigkeit.

Im Kreislaufreaktor konnte die im Satzreaktor nur anfänglich zu beobachtende Reaktionsgeschwindigkeit dauerhaft oder zumindest über einen weitaus längeren Zeitraum aufrecht erhalten werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß das Austreiben der gelösten Gase durch die Ultraschalleinwirkung, welches in erster Linie für die Verlangsamung oder sogar Stagnation der untersuchten Reaktionen verantwortlich ist, mit Hilfe der kontinuierlichen Wiederbegasung kompensiert wird.

Für die generellen Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen haben sich der Satzreaktor und die Auswertung über die Anfangsreaktionsrate als geeignet erwiesen. Die einfache Handhabung und kurze Beschallungszeiten sind hierbei von Vorteil. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß es im untersuchten Frequenzbereich zwischen 200 und 1100 kHz ein Optimum für chemische Reaktionen gibt. Unter den vier zur Verfügung stehenden Frequenzen ergaben sich die größten Umsätze bei 353 kHz. Für die weiteren Untersuchungen erwies sich eine Argon-Sauerstoffmischung mit einem Anteil von 20 Vol.-% Sauerstoff als gelöstes Gas und eine eingestrahlte Schalleistung zwischen 50 und 150 W als geeignet. Die Grenzen bei der Verwendung des Satzreaktors liegen in der mit dem Aufbau erzielbaren Genauigkeit. Dies zeigte sich bei Untersuchungen zum pH-Wert-Einfluß und zur Abhängigkeit von der Schalleistung.

Nur im Kreislaufreaktor war es möglich die organischen Edukte vollständig zu eliminieren. Er bietet die Möglichkeit, pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperatur und die Sauerstoffkonzentrationen

am Reaktorein- und -ausgang kontinuierlich zu erfassen und damit stoffliche Umsätze verlässlich zu quantifizieren. So lassen sich detaillierte Aussagen über die Abbaugeschwindigkeiten unterschiedlicher aromatischer Verbindungen, das Produktspektrum, den Einfluß der Schalleistung, pH-Wert- oder Konzentrationsabhängigkeiten erhalten. Seine deutlich bessere Reproduzierbarkeit erlaubte es, Tendenzen, die sich im Satzreaktor gezeigt hatten, zu bestätigen und näher zu quantifizieren oder zu widerlegen. Dazu gehört die Beobachtung, daß die Wasserstoffperoxid-Bildungsgeschwindigkeit nicht, wie aus den Versuchen im Satzreaktor geschlossen werden konnte, proportional mit der Leistung zunimmt, sondern der Anstieg mit zunehmender Leistung sinkt.

## 7.2 Die untersuchten organischen Verbindungen und ihr Eliminationsverhalten

Die Strukturformeln der eingesetzten Aromaten sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Basierend auf den Ergebnissen der Phenolbeschallung wurde die Auswirkung von einem und zwei Nitrosubstituenten untersucht. Dazu wurden zuerst die Reaktivitätsunterschiede der drei isomeren Mononitrophenole betrachtet und das 3-Nitrophenol in Hinblick auf die gezielte Untersuchung von Substituenteneinflüssen ausgewählt.

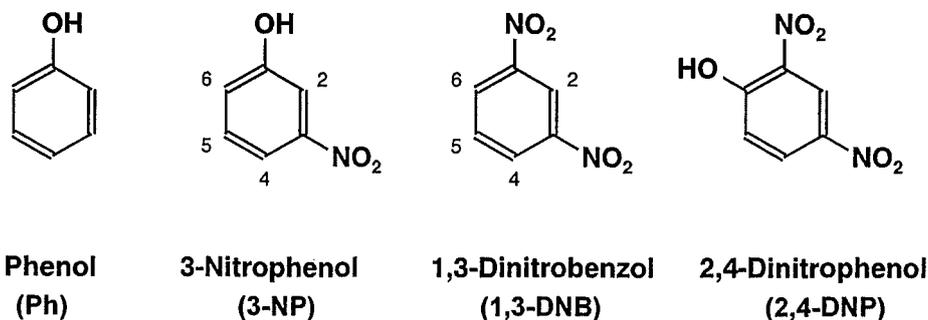


Abbildung 7.1: Strukturformeln der wichtigsten untersuchten Aromaten.

In Kapitel 6.1.1 wurde das Abbauverhalten der drei Mononitrophenole beschrieben. Es hat sich herausgestellt, daß sie sich wenig in ihrer Eliminationsgeschwindigkeit unterscheiden. Sie nimmt in der Reihenfolge 3-NP > 4-NP > 2-NP ab.

Im Gegensatz zu dem Schritt vom unsubstituierten Phenol zum Mononitrophenol, bei dem keine Veränderung feststellbar war, bewirkt der Ersatz der Hydroxylgruppe im 3-Nitrophenol durch einen Nitrosubstituenten einen deutlichen Rückgang in der Eliminationsgeschwindigkeit. Dies läßt sich aus den Beschallungsexperimenten mit 1,3-Dinitrobenzol erkennen. Die ermittelte Anfangsreaktionsrate der 1,3-Dinitrobenzol-Elimination ist in Tabelle 7-1 wiedergegeben.

Die Elimination von 3-Nitrophenol erfolgt um den Faktor 3,2 schneller als die des 1,3-Dinitrobenzols. Diese deutliche Verlangsamung durch den zweiten Nitrosubstituenten war aus homogenkinetischer Sicht zu erwarten, da die Nitrogruppe einen stark desaktivierenden Einfluß hat und somit die Elektronendichte am Kern herabgesetzt wird. Entsprechend bewirkt die Einführung einer zusätzlichen Hydroxylfunktion wie im 2,4-Dinitrophenol eine Beschleunigung um den Faktor 1,4 relativ zum 1,3-Dinitrobenzol. Allerdings erklärt dies nicht die unverminderte Eliminationsgeschwindigkeit des 3-Nitrophenols im Vergleich zum Phenol. Diese Beobachtung wird in Kapitel 7.6 im Zusammenhang mit den Reaktionszonen näher diskutiert.

**Tabelle 7-1:** Zusammenfassung der ermittelten Anfangsreaktionsraten  $r_A$  während des Zeitraumes  $t_A$  für den Abbau der untersuchten Verbindungen mit der Anfangskonzentration  $C_0$  und die über den Zeitraum  $t_B$  ermittelten Bildungsraten  $r_B$  der Summe der phenolischen Zwischenprodukte.

Verbindung	$C_0$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$r_A$ [μmol·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	$t_A$ [h]	$r_B$ [μmol·L <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> ]	$t_B$ [h]
Phenol	1,000	6,0 ± 0,3	2	2,0 ± 0,2	2
3-Nitrophenol	1,023	6,1 ± 0,5	2	2,5 ± 0,4	1,5
1,3-Dinitrobenzol	0,971	1,9 ± 0,2	4	-	-
2,4-Dinitrophenol	0,873	2,6 ± 0,2	4	-	-

### 7.3 Die Produktbildung bei der Beschallung

Bei allen Experimenten und in beiden Reaktortypen konnte Wasserstoffperoxid als Primärprodukt nachgewiesen werden, unabhängig davon, ob organische Verbindungen anwesend waren oder nicht. Erstaunlich war, daß in den Experimenten mit Aromaten eine verminderte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung nur solange zu beobachten war, bis die Ausgangsverbindung abgebaut war. Die Schlußfolgerung, die sich daraus für den Abbau organischer Verbindungen durch Ultraschall ergibt, wird in Kapitel 7.6 im Zusammenhang mit den Reaktionszonen diskutiert.

Weitere anorganische Produkte, speziell salpetrige Säure und Salpetersäure, wurden während der Beschallung von reinem Wasser bei der Begasung mit Luft (anstelle einer Argon-Sauerstoffmischung) sowie von wäßrigen Lösungen nitrierter Aromaten in Abwesenheit von molekularem Stickstoff (N<sub>2</sub>) gefunden. Es ergaben sich demzufolge zwei unterschiedliche Quellen für Nitrit und Nitrat:

- In Gegenwart von Luft kommt es in den Kavitationshohlräumen zur Spaltung des Stickstoffs unter Bildung von Stickoxiden, welche mit Wasser zu den nachgewiesenen Produkten reagieren.

- Die Beschallung von nitroaromaten-haltigen Lösungen führt teilweise zur Abspaltung der Nitrogruppe des Aromaten.

Mit der Produktbildung verbunden ist immer ein deutlicher Abfall des pH-Wertes auf etwa pH 3. Ebenso war eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten.

Auffällig ist, daß die Nitratkonzentration stetig ansteigt während die Nitritkonzentration ein Maximum durchläuft. Dies dürfte daran liegen, daß Nitrit in saurer Lösung mit dem gebildeten Wasserstoffperoxid zu peroxysalpetriger Säure reagiert, welche zum überwiegenden Teil schnell in Salpetersäure umlagert. In allen untersuchten Fällen in ungepufferten Systemen lag die gemessene Nitrit-Maximalkonzentration unter  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

In hydrogencarbonathaltigem Wasser (pH 8,4) sahen die Verläufe anders aus. Hier wurden Nitritkonzentrationen bis  $0,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  erreicht, da nur die undissoziierte salpetrige Säure mit Wasserstoffperoxid zur peroxysalpetrigen Säure reagiert. Gleichzeitig wurde entsprechend weniger Nitrat detektiert.

Die Bildung von Nitrit bei der Beschallung in Gegenwart von Luft ist ein eindeutiger Nachteil des Verfahrens, der hinsichtlich der Anwendung von Ultraschall in der Trinkwasseraufbereitung berücksichtigt werden muß. Schon nach einer Beschallungszeit von fünf Minuten bei 100 W Wirkleistung lag die Nitritkonzentration im Satzreaktor bei etwa  $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Leistungseintrag  $136 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Der Nitrit-Grenzwert liegt laut Trinkwasserverordnung bei  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $0,002 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Im Kreislaufreaktor ergibt sich interpoliert auf kurze Beschallungszeiten, daß bereits nach zehn Minuten (Leistungseintrag  $57 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) dieselbe Nitritkonzentration erreicht ist, die um den Faktor fünf über dem Grenzwert liegt, bei einem Energieeintrag von  $34 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Bei allen eingesetzten organischen Verbindungen wurden als Zwischenprodukte des Abbaus hydroxylierte Aromaten identifiziert und quantifiziert. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu dem gängigen Oxidationsverfahren der Ozonung, wo Phenole höchstens in Spuren nachgewiesen wurden.

Bei den gefundenen Mengen zeigten sich abhängig vom Edukt deutliche Unterschiede. Phenol und Mononitrophenol ergaben in der Summe bis zu  $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  hydroxylierte Produkte (in der Hauptsache jeweils fünf verschiedene Verbindungen), bei den dinitrierten Aromaten waren es unter  $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (bis zu sechs unterschiedliche Verbindungen). Es haben sich Hinweise auf eine Chinonbildung ergeben, durch welche die gelbe Farbe der Phenollösung während der Beschallung erklärt werden könnte.

Die Substitutionsmuster der gebildeten Produkte entsprachen den anhand des bevorzugten ortho/para-Dirigismus bei der radikalischen Substitution vorhersagbaren Verbindungen. Produkte der meta-Substitution wurden nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen detektiert.

Die Produktspektren der Nitroaromaten während der Beschallung waren geprägt von zwei unterschiedlichen Reaktionszweigen:

- zum einen die auch beim unsubstituierten Phenol beobachtete direkte Hydroxylierung des Aromaten,
- zum anderen die Substitution der Nitrogruppe durch eine Hydroxylgruppe.

Nicht nur durch die Nitratbildung reagiert die Lösung schon nach kurzen Beschallungszeiten sauer, auch der Abbau von Phenol führt zur Bildung organischer Säuren und einem Absinken des pH-Wertes. Die Differenz der bei der Beschallung von Phenol und 3-Nitrophenol nach 24 Stunden gemessenen Protonenkonzentrationen entsprach der gebildeten Nitratmenge.

Bei allen untersuchten Verbindungen<sup>20</sup> konnte die Bildung von bis zu sechzehn verschiedenen organischer Säuren und drei Carbonylverbindungen nachgewiesen werden. Es traten dieselben Säuren in vergleichbaren Konzentrationen auf, ebenso die Carbonylverbindungen. Nitrierte Aliphaten wurden nicht detektiert. Als stabilere Produkte entstehen vor allem Oxalsäure, Ameisensäure, Malonsäure und Glykolsäure. Eine Mineralisierung zu 40 bis 50 % wurde nach 24 Stunden Beschallung erreicht.

Über die Bilanzierung der gefundenen aliphatischen Produkte der Phenol- und 3-Nitrophenolbeschallung (nach 24 Stunden) gelang es, jeweils 40 % des verbliebenen organischen Kohlenstoffgehaltes aufzuklären. Anhand des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) und des daraus resultierenden CSB/DOC-Verhältnisses läßt sich voraussagen, daß es sich bei den unbekanntem Produkten der Beschallung um mehrfach hydroxylierte, gesättigte Dicarbonsäuren handeln sollte. Die CSB/DOC-Verhältnisse nach 24 Stunden Beschallung lagen experimentell zwischen 1,0 und 1,4. Aromatische Verbindungen wurden zu diesem Zeitpunkt nicht mehr gefunden. Dies ließ sich auch anhand der UV-Spektren und des zeitlichen Verlaufes des SAK(254) erkennen.

Die meisten der gefundenen Produkte konnten mit dem vorgeschlagenen radikalischen Mechanismus (s. Kapitel 5.1.5) erklärt werden. Es wurden in geringeren Konzentrationen auch fünf gesättigte Dicarbonsäuren gefunden, die auf diese Weise nicht entstanden sein können. Ihre Bildung erfolgt möglicherweise thermisch und wird in Kapitel 7.5 diskutiert.

## **7.4 Die Stickstoffbilanz beim sonochemischen Abbau stickstoffhaltiger Aromaten**

Die unterschiedliche Zwischenproduktbildung und die Stickstoffbilanz für kurze Beschallungszeiten erlauben einige interessante mechanistische Rückschlüsse und werden deshalb im folgenden näher betrachtet. Eine Zusammenfassung der im weiteren Text geschilderten Bilanzierungen ist in Tabelle 7-2 zu finden.

---

<sup>20</sup> Bei der 2,4-Dinitrophenolbeschallung wurden bis auf Summenparameter keine Untersuchungen zu den gebildeten aliphatischen Produkten durchgeführt.

Die Stickstoffbilanz setzt voraus, daß der Gesamtstickstoffgehalt für kurze Beschallungszeiten unverändert bleibt. Da sich im Experiment gezeigt hat, daß erst nach langen Beschallungszeiten (über 12 Stunden) eine Stickstoffelimination eintrat (s. Kapitel 6.1.6, 6.2.1 und 6.2.4), ist diese Annahme zulässig.

### *3-Nitrophenol*

Bei der 3-Nitrophenolbeschallung erfolgte in den *ersten 40 Minuten* eine Elimination von 14 % (s. Kapitel 6.1.2). Davon konnten

- etwa 75 % ( $X_{NP}$ ) des bereits abgebauten Mononitrophenols als hydroxylierte nitrierte Zwischenprodukte nachgewiesen werden,
- die verbleibenden 25 % entsprechen im Rahmen des analytischen Fehlers der Summe aus den ermittelten Nitrit- und Nitratkonzentrationen ( $X_{NON}$ ). Es sind also neben den identifizierten nitrierten Phenolen ausschließlich stickstofffreie Aromaten bzw. Aliphaten gebildet worden.

Nach *80 Minuten* war bereits die Hälfte des Ausgangsaromaten abgebaut, aber nur noch 64 % des Stickstoffverbleibs konnten aufgeklärt werden. Die verbleibende Differenz von 37 % umfaßt unbekannte stickstoffhaltige Aliphaten und Aromaten, die wahrscheinlich aus den nitrophenolischen Zwischenprodukten hervorgehen.

Nach *zwei Stunden* ist nur noch ein Drittel der Ausgangskonzentration des 3-Nitrophenols vorhanden. Der Anteil unbekannter stickstoffhaltiger Verbindungen bleibt gegenüber der kürzeren Beschallungszeit in etwa gleich.

### *Dinitrierte Verbindungen*

Ähnliche Überlegungen wie beim 3-Nitrophenol hinsichtlich der Bilanzierung über die Nitrit- und Nitratkonzentrationen sind für *dinitrierte Aromaten* schwieriger, da neben der Abspaltung *einer* Nitrogruppe, auch noch die *zweite* freigesetzt werden kann. Die identifizierten phenolischen Zwischenprodukte können durch die Hydroxylierung des Aromaten bzw. Substitution der Nitrogruppe entstanden sein, s. Kapitel 6.2.3 bzw. 6.2.6.

Deshalb wurde auf die im folgenden beschriebene Weise versucht zu bilanzieren:

Im ersten Schritt wurde der Anteil der Stickstoffmineralisierung  $X_{NON}$ , d.h. die Summe aus dem entstanden Nitrit und Nitrat, am Abbau des Ausgangsaromaten  $\Delta C_t$ , berechnet. Es zeigte sich, daß es schon nach kurzen Beschallungszeiten zum Teil zur Abspaltung *beider* Nitrosubstituenten kommt. Addiert man noch die Konzentration der gebildeten Dinitrophenole als zweite Reaktionsvariante hinzu, so sind die beiden möglichen Reaktionszweige, also Hydroxylierung und Substitution vollständig erfaßt (um keinen Reaktionsweg doppelt zu berücksichtigen, werden die mononitrierten Produkte nicht mitgerechnet, da sie als Substitutionsprodukte mit der Nitrit und Nitratbildung erfaßt sind).

Die Bilanzierung basiert nun auf der Annahme, daß außer den nachgewiesenen dinitrierten Zwischenprodukten keine weiteren Aromaten oder Aliphaten mit zwei Nitrogruppen vorlie-

gen. Sind alle Produkte erfaßt worden, so ergibt die Bilanzierung 100 % bezogen auf das abgebaute Edukt entsprechend der Abspaltung von *maximal einer* Nitrogruppe. Unter diesen Voraussetzungen spiegelt der Prozentsatz, der über 100 % liegt, die Abspaltung beider Nitrogruppen wider, also den Anteil des dinitrierten Edukts, der ausschließlich in *stickstofffreie* Verbindungen umgesetzt wird ( $X_{\text{frei}}$ ).

Zieht man diesen Anteil  $X_{\text{frei}}$ , zusammen mit dem Anteil der analytisch erfaßten dinitrierten und mononitrierten Aromaten,  $X_{\text{NP}}$  und  $X_{\text{DNP}}$ , von 100 % ab, so erhält man den Anteil am Abbau  $X_{\text{NA}}$ , der in unbekannte, bezogen auf die Ausgangsverbindung mononitrierte Aromaten, Alicyclen und Aliphaten überführt wurde.

Diese Bilanzierung wurde für 1,3-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrophenol durchgeführt und ist zusammen mit der Bilanz des 3-Nitrophenols in Tabelle 7-2 dargestellt.

**Tabelle 7-2:** Bilanzierung der Zwischenproduktbildung bei der Beschallung (nähere Erläuterung s. Kontext). [Zur Abschätzung des Fehlers wurden die mittleren Abweichungen der Kalibrierfaktoren mit eingerechnet. Im Falle der dinitrierten Ausgangsaromaten waren die Konzentrationen der Produkte so niedrig, daß für die Einzelmeßwerte mit einem Fehler von  $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\geq 10\%$ ) gerechnet wurde. Angaben für X in %.]

Ausgangsverbindung $C_0$ [ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	3-NP 1,048			1,3-DNB 0,971			2,4-DNP 0,873	
	t [min]	40	80	120	30	60	120	40
$\Delta C_t$ [ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	0,144	0,522	0,692	0,059	0,128	0,279	0,102	0,534
$\Delta C_t / C_0 \cdot 100$ [%]	$14 \pm 1$	$49,8 \pm 0,5$	$66,0 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,2$	$13,2 \pm 0,2$	$28,7 \pm 0,2$	$11,7 \pm 0,1$	$61,1 \pm 0,1$
$X_{\text{NO}_n} = (C_{\text{NO}_n} / \Delta C_t) \cdot 100$	$28 \pm 7$	$31 \pm 2$	$29 \pm 1$	$112 \pm 5$	$120 \pm 5$	$122 \pm 4$	$141 \pm 4$	$96 \pm 2$
$X_{\text{NP}} = (\Sigma C_{\text{NP}} / \Delta C_t) \cdot 100$	$75 \pm 4$	$33 \pm 2$	$31 \pm 2$	$15 \pm 4$	$9 \pm 2$	$4 \pm 1$	$22 \pm 2$	$6 \pm 1$
$X_{\text{DNP}} = (C_{\text{DNP}} / \Delta C_t) \cdot 100$	-	-	-	$2 \pm 1$	$3 \pm 1$	$2 \pm 1$	$20 \pm 4$	$11 \pm 2$
$\Sigma: X_{\text{DNP}} + X_{\text{NO}_n}$ <sup>a</sup>	$103 \pm 8$	$64 \pm 3$	$60 \pm 2$	$114 \pm 5$	$123 \pm 5$	$124 \pm 4$	$161 \pm 6$	$107 \pm 3$
$X_{\text{frei}} = X_{\text{DNP}} + X_{\text{NO}_n} - 100$ <sup>b</sup>	$28 \pm 7$	$31 \pm 2$	$29 \pm 1$	$14 \pm 5$	$23 \pm 5$	$24 \pm 4$	$61 \pm 6$	$7 \pm 3$
$X_{\text{NA}} = 100 - (X_{\text{DNP}} + X_{\text{NP}} + X_{\text{frei}})$	$0$ $(-3 \pm 8)$	$36 \pm 3$	$40 \pm 2$	$69 \pm 6$	$65 \pm 5$	$69 \pm 4$	$0$ $(-3 \pm 7)$	$76 \pm 4$

<sup>a</sup> für 3-NP wird die Summe  $X_{\text{NP}} + X_{\text{NO}_n}$  gebildet, <sup>b</sup> für 3-NP gilt:  $X_{\text{frei}} = X_{\text{NO}_n}$

Beim Abbau von *1,3-Dinitrobenzol* wurden deutlich geringere Mengen phenolischer Zwischenverbindungen gefunden als beim 3-Nitrophenolabbau (s. Kapitel 6.2.3). Nur etwa 17 % des bereits verschwundenen 1,3-Dinitrobenzols, nach *30 Minuten* Beschallung, wurden in Form von 2,4-Dinitrophenol oder mononitrierten Phenolen wiedergefunden (1,3-DNB-Elimination: 6 %). Der Anteil der Stickstoffmineralisierung liegt etwas über 100 %.

Auf die beschriebene Weise bilanziert ergibt sich die Schlußfolgerung, daß nur bei 14 % des nach 30 Minuten abgebauten 1,3-Dinitrobenzols beide Nitrogruppen abgespalten wurden. Es verbleibt ein Defizit von 69 % in Form von *unbekannten stickstoffhaltigen* Verbindungen. Auch bei höheren Beschallungszeiten bleibt dieser Anteil konstant (s. Tabelle 7-2).

Dies gilt unter der Voraussetzung, daß keine weiteren dinitrierten Aliphaten oder Aromaten, außer dem identifizierten 2,4-Dinitrophenol vorliegen. Flüssigkeitschromatographisch konnten keine weiteren Verbindungen detektiert werden, außer einem unbekanntem Primärprodukt, das - sollte es dinitriert sein - in einer Konzentration in der gleichen Größenordnung wie die des 2,4-Dinitrophenols vorliegt und somit einen Anteil von ca. 2 % an  $X_{NA}$  hat .

Bei der Analyse der Ergebnisse zum *2,4-Dinitrophenolabbau* stellte sich heraus, daß nach einer Beschallungszeit von 40 Minuten (Gesamtabbau 12 %) etwa 40 % des abgebauten Ausgangsaromaten in Form phenolischer Zwischenprodukte (Hydroxylierung oder Substitution) wiedergefunden werden (s. Kapitel 6.2.6) und der Anteil der Stickstoffmineralisierung mit 141 % deutlich mehr als 100 % des Abbaus ausmacht. Dabei wurde die flüssigkeitschromatographisch ermittelte Verbindung, von der angenommen wird, daß es sich um 5-Hydroxy-2,4-dinitrophenol (ein Hydroxylierungsprodukt des Edukts) handelt, mit der Kalibrierung des 2,4-Dinitrophenols quantifiziert. Sie macht den Anteil  $X_{DNP}$  aus. Für die Konzentration wurde ein Fehler von 20 % angenommen, da sich aus allen für die Nitroaromaten ermittelten Kalibrierfaktoren nur eine Abweichung vom Mittelwert von 15 % ergab.

Die Bilanzierung zeigt, daß etwa 60 % ausschließlich unter Abspaltung beider Nitrogruppen in Form von Nitrit und Nitrat reagiert haben sollten, während die übrigen 40 % als Nitrophenole vorliegen. Es sind also *keine nachweisbaren unbekanntes stickstoffhaltigen* Aliphaten oder Aromaten entstanden.

Nach gut 3 Stunden beträgt der Abbau über 60 % und nur noch 17 % davon lassen sich auf die Bildung phenolischer Zwischenprodukte zurückführen. Es zeigt sich, daß nur noch aus etwa 7 % des zu diesem Zeitpunkt abgebauten Ausgangsaromaten beide Nitrogruppen abgespalten wurden. Die phenolischen Zwischenverbindungen müssen zum großen Teil zu *stabileren nitrierten Folgeprodukte* reagieren, so daß 76 % bezogen auf den Abbau des Ausgangsaromaten als stickstoffhaltige Verbindungen vorliegen.

## 7.5 Mechanistische Diskussion auf der Basis der Stickstoffbilanz

Bei der Betrachtung der im vorangegangenen Kapitel aufgestellten Bilanz fällt vor allem auf:

- Im Gegensatz zum 1,3-DNB ist bei 3-NP und 2,4-DNP der Anteil  $X_{NA}$  für kurze Beschallungszeiten praktisch *Null* (nach 40 Minuten). Der Stickstoff läßt sich hier also entweder als Nitrophenol oder in mineralisierter Form wiederfinden. Es gibt keine nitrierten Aliphaten.

Ein Ansatz für die Interpretation dieses Befundes ist die unterschiedliche thermische Stabilität der untersuchten Verbindungen. Sie nimmt in der Reihe 1,3-DNB > 3-NP > 2,4-DNP ab [DEASON ET AL.]<sup>21</sup>. 2,4-DNP ist am thermolabilsten und zersetzt sich noch vor Erreichen des Siedepunktes explosionsartig [ULLMANN].

2,4-DNP besitzt zwar ein geringeres Anreicherungsvermögen an der hydrophoben Grenzschicht als das 3-NP ( $K_{OW}$  s. Tabelle B-46, Anhang B), aber dafür zeichnet es sich durch eine geringere thermische Stabilität aus. Als Resultat aus dieser Thermolabilität ist der stickstofffreie Anteil  $X_{frei}$  nach kurzen Beschallungszeiten beim 2,4-DNP sogar mehr als doppelt so groß wie im Falle des 3-NPs (s. Tabelle 7-2).

Diese Beobachtung läßt sich mit der Existenz zweier möglicher Reaktionswege für 2,4-DNP und 3-NP interpretieren. Zum einen

- die Reaktion mit OH-Radikalen unter Bildung mehrwertiger Phenole (Substitution oder Hydroxylierung), zum anderen
- die thermische Zersetzung unter vollständiger Mineralisierung des Nitro-Stickstoffes und gegebenenfalls Zerstörung des aromatischen Grundgerüsts.

Auf diese Weise wäre die Bildung der gesättigten Dicarbonsäuren möglich, die mit dem in Kapitel 5.1.5 vorgestellten radikalischen Mechanismus nicht erklärbar waren. Sie könnten thermisch durch das Aufbrechen des aromatischen Systems entstehen.

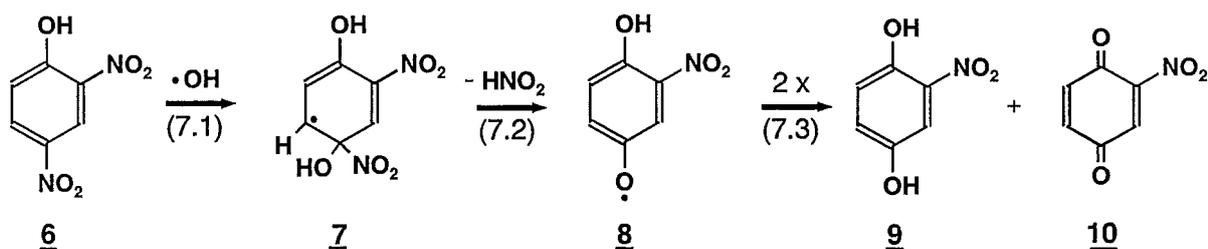
Im Falle des 3-NPs kann es sowohl zur in Kapitel 6.1.5 beschriebenen Elimination von salpetriger Säure nach Angriff eines Hydroxylradikals kommen als auch zur thermischen Spaltung der C-N-Bindung unter Bildung von nicht-nitrierten Phenolen. Ihr Anteil am Abbau nach 40 Minuten beträgt ca. 14 % und ist in  $X_{frei}$  enthalten, welches sonst die gebildeten nitrogruppenfreien Aliphaten umfaßt.

Bei 2,4-DNP waren nitrogruppenfreie Phenole kaum nachweisbar, so daß ihr Anteil am Abbau weit unter 10 % liegen muß. Der stickstofffreie Anteil  $X_{frei}$  muß also ausschließlich auf nicht-aromatische Verbindungen zurückgehen.

Mononitrierte Phenole konnten jedoch nachgewiesen werden. Ein möglicher Reaktionsweg, auf dem sie entstehen könnten, ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Er wurde in Anlehnung an den von EIBEN ET AL. für die Abspaltung der Nitrogruppe aus 4-Nitrophenol postulierten Mechanismus formuliert:

---

<sup>21</sup>Eine Zersetzung des 2,4-DNPs konnte bereits bei einer Temperatur von 158°C registriert werden, während dies bei 3-NP und 1,3-DNB erst bei 220 bzw. 275°C der Fall war.



**Abbildung 7.2:** Vorgeschlagener Reaktionsweg für die Bildung von 2-Nitrohydrochinon 9 aus 2,4-Dinitrophenol 6 [in Anlehnung an EIBEN ET AL.].

Durch Angriff eines Hydroxylradikals am nitro-substituierten 4er-Kohlenstoffatom des 2,4-Dinitrophenols entsteht das Cyclohexadienylradikal 7 [Reaktion (7.1)]. Dieses eliminiert nach Gleichung (7.2) salpetrige Säure unter Bildung des Phenoxyradikals 8, welches dann zu 2-Nitrohydrochinon 9 abreagiert. Bei genügend hohen Konzentrationen terminiert 8 nach EIBEN ET AL. bimolekular unter Ausbildung des Produktes 9 und des entsprechenden para-Chinons 10 [Reaktion 7.3]. Dies ist jedoch im betrachteten Konzentrationsbereich eher unwahrscheinlich.

Die Reaktion wird im Gegensatz zur 3-Nitrophenolbeschallung, bei der das Produkt der ipso-Substitution (zum Resorcin) im Vergleich zu den anderen Zwischenprodukten nur zu einem sehr geringen Anteil entsteht, zusätzlich durch die dirigierende Wirkung der phenolischen OH-Gruppe gefördert.

Die Hydroxylierung durch OH-Radikale führt bei 3-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol zu hydrophilen (schlecht an der Grenzschicht anreicherbaren) und vermutlich thermisch stabileren Produkten, die ausschließlich durch die Weiterreaktion mit Hydroxylradikalen abgebaut werden. Aus ihnen resultiert der mit zunehmender Beschallungszeit wachsende Anteil nicht identifizierter mononitrierter Aliphaten. Die Entfernung des Stickstoffes aus diesen Verbindungen erfolgt wesentlich langsamer, was an den jeweiligen Verläufen der Nitratkonzentration erkennbar war (s. die den Verbindungen entsprechenden Unterkapitel von Kapitel 6).

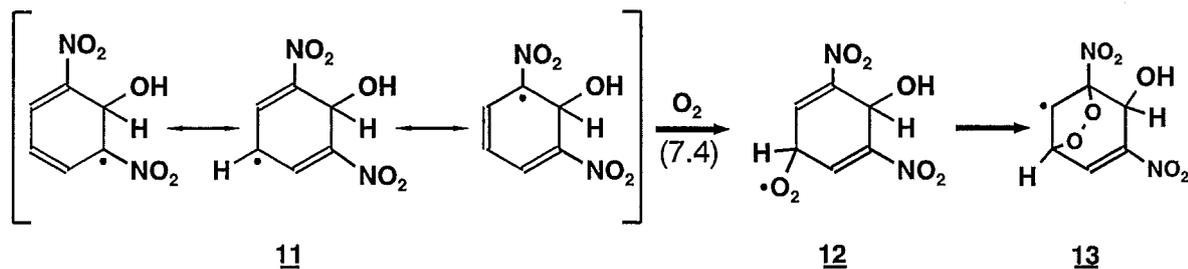
Das deutliche andere Verhalten des 1,3-DNBs ist vermutlich auf seine vergleichsweise hohe thermische Stabilität zurückzuführen. Der vorherrschende Reaktionsweg ist der Angriff durch OH-Radikale. Der Abbau verläuft deshalb nur langsam.

Für den Oktanol/Wasserverteilungskoeffizienten  $K_{OW}$  des 1,3-Dinitrobenzols wird in der Literatur ein Wert von 1,49 angegeben [HADERLEIN]. Damit weist es eine Hydrophobizität vergleichbar mit der des Phenols und des 2,4-Dinitrophenols auf (s. Tabelle B-46, Anhang B). Es reichert sich demzufolge ebenfalls in der Grenzschicht an, wird jedoch nicht thermisch zersetzt.

Dies erklärt nicht, daß selbst für kurze Beschallungszeiten kaum nitrophenolische Zwischenprodukte (nur etwa 20 % des Gesamtbaus) nachgewiesen werden konnten. Es ergibt sich daher die hypothetische Schlußfolgerung, daß der OH-Radikalangriff zum großen Teil sofort zur Ringöffnung nach dem in Kapitel 5.1.5 geschilderten Mechanismus führt.

Auf der Basis des bevorzugten ortho/para-Dirigismus bei der radikalischen Substitution kommen bei 1,3-DNB nur die Positionen 2, 4 und 6 für den OH-Radikalangriff in Frage (s. Abbildung 7.1). Die Substitution in Position 4 bzw. 6 führt zu demselben bei den Experimenten gefundenen Intermediat 2,4-DNP. Die Substitution in 2er Position führt zu dem vermuteten Zwischenprodukt 2,6-Dinitrophenol, was jedoch experimentell nicht nachweisbar war.

Betrachtet man in Abbildung 7.3 das zugehörige Hydroxycyclohexadienylradikal **11**, so ist die Ausbildung des entsprechenden Peroxyradikals durch die Reaktion mit Sauerstoff in ortho-Position zum Hydroxylsubstituenten ungünstiger, da beide ortho-Positionen durch die großen Nitrosubstituenten belegt sind. Ein Angriff des Sauerstoffes in para-Position zu **12** [Reaktion (7.4)], welcher die Voraussetzung für die Ausbildung der in Kapitel 5.1.5 beschriebenen Endoperoxide aus dem Peroxyradikal **13** und der anschließenden Ringöffnung ist, ist somit wahrscheinlicher. Bei der Ringöffnung könnte dann eine Stabilisierung der gebildeten Aliphaten durch Eliminierung von salpetriger Säure erfolgen, da sich auf diese Weise primär Verbindungen mit einer Nitro- und einer OH-Funktion am selben Kohlenstoffatom ergäben. Dies würde den großen Anteil mononitrierter Aliphaten und Alicyclen  $X_{MNA}$  am abgebauten 1,3-DNB erklären.



**Abbildung 7.3:** Die Reaktion des 1-Hydroxy-2,6-dinitrocyclohexadienylradikals mit Sauerstoff.

Der Unterschied zum 2,4-DNP ließe sich somit erklären. Im Falle des 1,3-DNB kommt es nicht bevorzugt zur Bildung phenolischer Zwischenprodukte, sondern gleich zur Ringöffnung. Der Abbau verläuft zwar aufgrund der desaktivierenden Wirkung der zwei Nitrosubstituenten langsam aber „direkter“. Dies spiegelt sich auch in dem größeren DOC-Abbau bei der 1,3-DNB-Beschallung wider. Nach 22 Stunden betrug der Abbau dort 50 %, während im Falle des Phenols und 3-NPs nur etwa 40 % innerhalb von 24 Stunden abgebaut wurden.

## 7.6 Bewertung der Bedeutung der unterschiedlichen Reaktionszonen für den Abbau organischer Verbindungen

Die Experimente zum Abbau aromatischer Verbindungen lassen die Beteiligung mehrerer Reaktionszonen als Interpretation zu. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- Der pH-Wert hat einen unerwarteten Einfluß auf die Eliminationsgeschwindigkeit des Phenols. Bei pH 12 ergab sich eine Halbierung der Reaktionsrate relativ zur Reaktion ohne pH-Wert-Beeinflussung.
- Die hydrophilen Produkte werden wesentlich langsamer abgebaut, ersichtlich aus dem zeitlichen Konzentrationsverlauf der phenolischen Intermediate.
- Der DOC-Abbau erfolgt zu Beginn schneller und verlangsamt sich mit fortlaufender Beschallungszeit.
- Die Bildung von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Aromaten ist im Vergleich zu reinem Wasser verlangsamt. Nach Abbau des Ausgangsaromaten entspricht die Wasserstoffperoxidbildung der in reinem Wasser.
- Wie am Beispiel des 3-Nitrophenols gezeigt werden konnte, ist die Eliminationsgeschwindigkeit konzentrationsabhängig.

Als Reaktionsorte kommen die homogene Wasserphase, die wasserseitige Grenzschicht zwischen Wasserphase und Kavitationsblase und das Innere der Kavitationsblase in Frage. Es wurden experimentelle Beobachtungen gemacht, die Rückschlüsse auf die Bedeutung der einzelnen Reaktionszonen zulassen. Dabei fällt auf, daß prinzipiell zwei unterschiedliche Reaktionspfade bestehen:

- Es kommt zur Bildung phenolischer Primärprodukte durch die Reaktion mit OH-Radikalen. Für den radikalischen Mechanismus spricht die beobachtete bevorzugte Substitution in ortho- und para-Position zu dem oder den Ersts substituenten, unabhängig davon, ob er/sie elektronenziehend oder elektronenliefernd wirkt/wirken.
- Es bilden sich in geringeren Mengen auch aromatische (Phenol aus 3-Nitrophenol) und aliphatische Produkte (gesättigte Dicarbonsäuren mit zwei oder mehreren aufeinander folgenden Methylengruppen), die sich mit dem vorgeschlagenen Abbaumechanismus über die Reaktion mit OH-Radikalen nicht erklären lassen. Vielmehr könnten sie auf eine partielle thermische Zersetzung des Aromaten hindeuten.

Die hydrophobe wasserseitige Grenzschicht scheint der Hauptreaktionsort für die Elimination des aromatischen Edukts zu sein, während die wasserlöslicheren Produkte vornehmlich in der umgebenden Wasserphase abgebaut werden. Dafür spricht z.B., daß hydrophile Produkte die Wasserstoffperoxidbildung in der Grenzschicht nicht sehr stören und der DOC-Abbau zu Beginn größer ist.

Der Teil der Produkte, der vermutlich thermisch gebildet wurde, deutet nicht zwingend auf eine Reaktion in der Kavitationsblase hin, sondern sie können durch die Zersetzung des Aromaten in der Grenzschicht entstanden sein. Ebenso könnte ihre Bildung als Hinweis auf einen anderen Mechanismus des Transports in den Gasraum hinein gewertet werden. Denkbar wäre z.B. eine Aerosolbildung während der Implosion oder die Entstehung eines Flüssigkeitsstrahles in das Innere der Blase, wodurch der Aromat in den Gasraum "injiziert" würde (ähnlich dem an Werkstoffoberflächen beobachteten Verhalten, das zu mechanischen Schäden führt).

Die Hypothese, daß die Hauptreaktionszone die wasserseitige Grenzschicht ist, paßt auch zu den folgenden experimentellen Ergebnissen:

1) Es ergab sich ein Unterschied in der Geschwindigkeit des Abbaus der drei isomeren Nitrophenole. Die höchste Eliminationsgeschwindigkeit wurde für das 3-Nitrophenol ermittelt (Reihenfolge: 3-NP > 4-NP > 2-NP). Dies kann wie folgt interpretiert werden:

- Bei der radikalischen Substitution dominiert der dirigierende Effekt der Hydroxylgruppe. Da beim 3-Nitrophenol beide ortho-Positionen sowie die para-Position für den OH-Radikalangriff zur Verfügung stehen, wird es schneller abgebaut als seine Isomeren. Eine zusätzliche Stabilisierung des intermediär gebildeten Dihydroxynitrocyclohexadienylradikals über die Nitrogruppe ist ebenfalls nur beim 3-Nitrophenol möglich.
- Betrachtet man die Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{OW}$ , als Maß für die Fähigkeit von Verbindungen sich in einer unpolaren Matrix anzureichern, so ergibt sich für die drei isomeren Mononitrophenole ein direkter Zusammenhang zwischen hydrophoben Eigenschaften und Eliminationsgeschwindigkeit. Mit steigendem  $K_{OW}$  entsprechend einer zunehmenden Hydrophobizität nimmt die experimentell ermittelte Geschwindigkeit zu (Zusammenstellung der wichtigsten  $K_{OW}$ , s. Tabelle B-46, Anhang B).
- Bezieht man die Gasphase innerhalb der Kavitationsblase als Reaktionszone in die Betrachtungen mit ein und nimmt die Henry-Konstante  $K_H$  (s. Tabelle B-46, Anhang B) als Maß für die Anreicherung in der Gasphase, so ist bei gleicher Konzentration in der Wasserphase der Anteil des 3-Nitrophenols in der Gasphase dreimal so hoch wie der des 2-Nitrophenols und mehr als dreihundertmal so hoch wie der des 4-Nitrophenols. Experimentell hat sich jedoch gezeigt, daß 4-Nitrophenol sogar etwas schneller eliminiert wird als 2-Nitrophenol. Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß die Gasphase als Reaktionszone im betrachteten Konzentrationsbereich von untergeordneter Bedeutung zu sein scheint.

2) Die Einführung der Nitrogruppe in meta-Position bewirkt trotz ihrer desaktivierenden elektronenziehenden Wirkung keine Verlangsamung des Abbaus im Vergleich zum unsubstituierten Phenol<sup>22</sup>. Es scheint, daß die desaktivierende Wirkung der Nitrogruppe kompensiert wird:

- Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{OW}$  von 3-Nitrophenol ist vierzehnmal größer als von Phenol.
- Aus den Henry-Konstanten  $K_H$  [s. Tabelle B-46, Anhang B] ergibt sich, daß 3-Nitrophenol etwa dreißigmal mehr in der Gasphase angereichert wird als Phenol.

---

<sup>22</sup> Aus den Angaben in der Literatur [BUXTON UND GREENSTOCK] zu den homogenkinetischen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der Phenole mit dem Hydroxylradikal läßt sich abschätzen, daß das unsubstituierte Phenol etwa dreimal so schnell reagiert wie die Nitrophenole.

Beide experimentellen Beobachtungen haben den Bezug zu den hydrophoben Eigenschaften der Nitrophenole gemeinsam, so daß die vorherrschende Reaktionszone die wasserseitige Grenzschicht zwischen Kavitationshohlraum und Wasserphase sein muß. Eine Beteiligung der Gasphase ist nicht auszuschließen, ließ sich jedoch anhand der Ergebnisse im untersuchten Konzentrationsbereich nicht nachweisen. Das in Kapitel 6.1.7 beschriebene kinetische Modell der 3-Nitrophenol-Elimination beschränkt sich daher auf die homogene Wasserphase und die hydrophobe wasserseitige Grenzschicht.

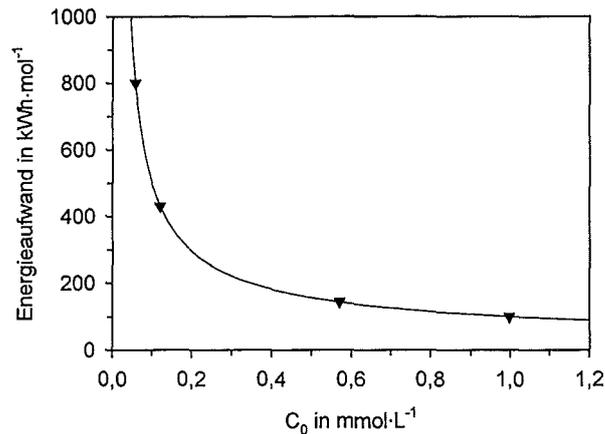
Wie schon in Kapitel 2 dargelegt wurde, kamen HENGLEIN UND KORMANN ebenfalls zu diesem Ergebnis, als sie verschiedene organische Verbindungen auf ihre Effizienz als Radikalfänger anhand der sonochemischen Wasserstoffperoxiderzeugung untersuchten. Ihre Beobachtungen ließen sich unter homogenkinetischen Gesichtspunkten nicht erklären. Das Fazit der Arbeiten war, daß die Grenzschicht zwischen Kavitationshohlraum und Wasserphase hydrophobe Eigenschaften aufweist und diejenigen Radikalfänger am effizientesten sind, die sich aufgrund ihrer Hydrophobizität am stärksten in der Grenzschicht anreichern.

## 7.7 Ausblick

Aus den geschilderten Versuchsergebnissen geht klar hervor, daß sich die Ultraschallbehandlung als Verfahren zum oxidativen Abbau anthropogener Schadstoffe mit phenolischer und nitroaromatischer Struktur grundsätzlich eignet. Die praktische Einsetzbarkeit muß aber bezüglich der Energiebilanz relativiert werden. Selbst unter der Voraussetzung, daß für den Leistungsverstärker ein Wirkungsgrad von 100% gelten würde, so läge der Energieaufwand (allein für die Schallerzeugung), der notwendig ist, um einen 90%igen Abbau der Ausgangsverbindung ( $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) zu erreichen, bei über  $100 \text{ kWh pro m}^3$  inklusive der Energieverluste im Resonator (ca. 30 %, s. auch A1, Anhang A). Erschwerend kommt hinzu, daß sich die Effizienz mit sinkender Schadstoffkonzentration drastisch verschlechtert. Dies ist aus Abbildung 7.4 am Beispiel des 3-Nitrophenols ersichtlich.

Aufgrund der beschriebenen Eigenarten sonochemischer Abbaureaktionen ergibt sich hinsichtlich einer Mineralisierung ebenfalls ein wenig befriedigendes Ergebnis. Die für die untersuchten Phenole erhaltene mittlere DOC-Abbaurrate von  $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  ergibt einen Energieaufwand für die Totalmineralisierung von  $56 \text{ kWh pro Gramm Kohlenstoff}$ .

Die Aussagen sind nicht uneingeschränkt auf andere Substanzklassen übertragbar. Aus der Literatur geht hervor, daß z.B. die Gruppe der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe im Vergleich dazu eine bessere Abbaubarkeit aufweist [BHATNAGAR UND CHEUNG; HUA UND HOFFMANN; NAGATA ET AL. 1993; WU ET AL.]. Dennoch ist auch hier eine Verschlechterung der Effektivität des Abbaus mit sinkender Anfangskonzentration aufgrund der Existenz der unterschiedlichen Reaktionszonen zu erwarten.



**Abbildung 7.4:** Notwendiger Energieaufwand zur Elimination des Edukts pro Mol Aromat (3-Nitrophenol) in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration  $C_0$ , berechnet aus dem Abbau innerhalb der ersten halben Stunde. [ohne Berücksichtigung der Energieverluste im Resonator und bei einem Leistungsverstärker mit einem Wirkungsgrad von 100 %]

Ein möglicher Anwendungsbereich für die Sonochemie wäre im Rahmen der sogenannten erweiterten Oxidationsverfahren (engl. AOP, Advanced Oxidation Processes) in der Trinkwasseraufbereitung bzw. Abwasserreinigung denkbar. Hierzu zählen bereits Kombinationsverfahren wie Ozon und Wasserstoffperoxid, Ozon und UV-Bestrahlung oder Wasserstoffperoxid und UV-Bestrahlung [LEITZKE, SCHULTE UND GILBERT].

Allgemein lässt sich sagen, daß ein unterstützender Einsatz besonders dort denkbar ist, wo herkömmliche Methoden allein versagen.

## 8. Literatur

- ALIPPI, A.; CATALDO, F.; GALBATO, A.; *Ultrasonics* **30** (1992), 148-51
- ALLEN, A. O.; *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*; Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1961
- ANBAR, M.; NETA, P.; *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **18** (1967), 493-523
- ANBAR, M.; PECHT, I.; *J. Phys. Chem.* **68** (1964), 352-5
- <sup>a</sup>ANBAR, M.; PECHT, I.; *J. Phys. Chem.* **68** (1964), 1460-1
- <sup>b</sup>ANBAR, M.; PECHT, I.; *J. Phys. Chem.* **68** (1964), 1462-5
- APFEL, R. E.; *Sci. Am.* **227** (1967), 58-71
- ATKINS, P. W.; *Physikalische Chemie*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1. Auflage, 1987
- BADER, H.; STURZENEGGER, V.; HOIGNÉ, J.; *Water Research* **22** (1988), 1109-1115
- BALAKRISHNAN, I.; REDDY, M. P.; *J. Phys. Chem.* **74** (1970), 850-4
- BARELKO, E. V.; KARTASHEVA, L. I.; NOVIKOV, P. D.; PROSKURIN, M. A.; *Proceedings of the First All Union Conference on Radiation Chemistry, Moscow 1957, Vol. II* (engl. Übers.), Consultant Bureau Inc., New York 1959, S. 81-5
- BEILSTEIN; *IV. Ergänzungsband, Bd. 6/8* (1980), 5626
- BERGMANN, L.; *Der Ultraschall*; S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 6. Auflage, 1954
- BEYER, H.; WALTER, W.; *Lehrbuch der Organischen Chemie*; S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 20. Auflage, 1984, S. 484
- BHATNAGAR, A.; CHEUNG, H. M.; *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994), 1481-6
- BIELSKI, H. J.; CABELLI, D. E.; ARUDI, R. L.; ROSS, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985), 1041-100
- BOČEK, P.; DEML, M.; JANÁK, J.; *Laborpraxis, Mai* (1979), 20-4
- BOUCHER, R. M. G.; *Brit. Chem. Eng.* **15** (1970), 363-7
- BREMNER, D.; Historical Introduction to Sonochemistry; in: Mason, T.J. (Hrsg.); *Advances in Sonochemistry*, Vol. 3, JAI Press Ltd., London, 1990, S. 1-37
- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, G. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1988), 514-769
- CAI, Z.; Untersuchung von aromatischen Nitroverbindungen in Wasser mit GC/MS und GC/MS/SIM, Dissertation Marburg 1990
- CHEN, J. W.; CHANG, J. A.; SMITH, G. V.; *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* **67** (1971), 18-26

- CHENDKE, P. K.; FOGLER, H. S.; *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 1362-9
- CHRISTEN, H. R.; VÖGTLE, F.; *Organische Chemie*, Bd. I, 1. Auflage, Otto Salle Verlag, Frankfurt a. M., Verlag Sauerländer, Aarau, 1988, S. 425
- CHROSTOWSKI, P. C.; DIETRICH, A. M.; SUFFET, I. H.; *Water Research* **17** (1983), 1627-33
- CLASEN, J.; SOBOTTA, R.; *Water Supply* **12** (1994), 243-51
- CURRELL, D. L.; WILHELM, G.; NAGY, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963), 127-30
- CURRELL, D. L.; ZECHMEISTER, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958), 205-8
- DANIELS, M.; SCHOLES, G.; WEISS, J.; *J. Chem. Soc.* (1956), 832-4
- DEASON, W. R.; KOERNER, W.; MUNCH, R. H.; *Ind. Eng. Chem.* **51** (1959), 1001-4
- DEV - DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER-, ABWASSER- UND SCHLAMMUNTERSUCHUNG; DIN 38 409 - H 16
- DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **23** (1984), 387-92
- DORFMAN, L. M.; ADAMS, G. E.; *Reactivity of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions*; National Standard Reference Data System NSDRS-NBS 46, 1973
- DUGUET, J.-P.; BRUCHET, A.; DUSSERT, B.; MALLEVIALLE, J.; Formation of Aromatic Polymers During The Ozonation or Enzymatic Oxidation of Waters Containing Phenolic Compounds; in: Larson, R. A. (Hrsg.); *Biohazards of Drinking Water Treatment*, Bd. 1, Lewis Publishers, Inc., Chelsea (USA), 1989, S.171-84
- EBERLE, S. H.; *Wasserschadstoffe, Teil I*, Institut für Instrumentelle analytische Chemie, Universität Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, WS 96/97
- EIBEN, K.; SCHULTE-FROHLINDE, D.; SUAREZ, C.; ZORN, H.; *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **3** (1971), 409-18
- EISENBERG, G. M.; *Industrial and Engineering Chemistry* **15** (1923), 327-8
- EL'PINER, I.; *Ultrasound: Physical, Chemical and Biological Effects*, Consultant Bureau, New York, 1964
- THE ENCYCLOPAEDIA OF THE CHEMICAL ELEMENTS; Hampel, C. A. (Hrsg.); Reinhold Book Corporation, NY, Amsterdam, Ld., 1968
- FANG, X.; MARK, G.; VON SONNTAG, C.; *Ultrasonics Sonochemistry* **3** (1996), 57-63
- FARHATAZIZ; ROSS, A. B.; *Selected specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions*; National Standard Reference Data System NSRDS-NBS 59, 1977
- FISCHER, CH.-H.; HART, E. J.; HENGLEIN, A.; *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 1954

- FISH, A.; Rearrangement and Cyclization Reactions of Organic Peroxy Radicals; in: Swern, D. (Hrsg.); *Organic Peroxides Vol. I*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970, S. 181
- FRICKE, H.; HART, E. J.; Chemical Dosimetry; in: Attix, F.H.; Roesch, W.G.; Tochilin, E. (Hrsg.); *Radiation Dosimetry Part 2 - Instrumentation*, academic press ,NY, Ld. (2. Auflage), 1968, S.167 ff.
- GETOFF, N.; LUTZ, W.; *Radiat. Phys. Chem.* **25** (1985), 21-6
- GOOBERMAN, G. L.; *Ultrasonics - Theory and Application*, Hart Publishing Company, Inc., New York City, 1969
- GROMBACH, P.; HABERER, K.; MERKL, G.; TRÜEB, E. U., Handbuch der Wasserversorgungstechnik, R. Oldenbourg Verlag, München, 1993, S. 626
- GRIFFING, V.; SETTE, D.; *J. Chem. Phys.* **23** (1955), 503-9
- GUTTIÉRREZ, M.; HENGLEIN, A.; *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 2978-81
- GUITÉRREZ, M.; HENGLEIN, A.; *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 3625-8
- HADERLEIN, S. B.; SCHWARZENBACH, R. P.; *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993), 316-26
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 67 th edition; Weast, R.C. (Hrsg.); CRC Press, Inc., Florida, 1987
- HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL FATE AND EXPOSURE DATA FOR ORGANIC CHEMICALS, Band I; Howard, P. M. (Hrsg.); Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI., 1990
- HANSON, R. K.; SALIMIAN, S.; Survey of Rate Constants in the N/H/O System; in: Gardiner, W. G. (Hrsg.); *Combustion Chemistry*, Springer Verlag, New York, 1984, Kapitel 6, S. 361ff.
- HART, E. J.; FISCHER, CH.-H.; HENGLEIN, A.; *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 5989-91
- HART, E. J.; HENGLEIN, A.; *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 4342-7
- HART, E. J.; HENGLEIN, A.; *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 3061-2
- HASHIMOTO, S.; MITYATA, T.; WASHINO, M.; KAWAKAMI, W.; *Environ. Sci. Technol.* **13** (1979),71-5
- HENGLEIN, A.; *Z. Naturforschg.* **9b** (1954), 20-6
- HENGLEIN, A.; *Die Naturwissenschaften* **43** (1956), 277
- HENGLEIN, A.; *Die Naturwissenschaften* **44** (1957), 179
- HENGLEIN, A.; *Ultrasonics* **25** (1987), 6-16
- HENGLEIN, A.; Contribution to various aspects of cavitation chemistry; in: Mason, T.J. (Hrsg.); *Advances in Sonochemistry*, Vol. 3, JAI Press Ltd., London, 1993, S.17-83
- HENGLEIN, A.; KORMANN, C.; *Int. J. Radiat. Biol.* **48** (1985), 251

- HINE, J.; MOOKERJEE, P. K.; *J. Org. Chem.* **40** (1975), 292-8
- HOLLAND, H.; HOLIGHAUS, U.; Analyseverfahren zur Bestimmung von Nitro-, Aminonitro- und Aminoaromaten in kontaminierten Böden ehemaliger TNT-Fabrikationsstätten, in: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.); *Verfahren zur Sanierung von Rüstungsaltslasten*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin 1992, S. 87
- HOLCMAN, J.; BJERGBAKKE, E.; SEHESTED, K.; *6th Symp. on Radiation Chemistry*, 1986, S. 149f.
- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.; WIBERG, N.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; W. de Gruyter, Berlin, New York, 91.-100. Auflage, 1985, S. 579
- HUA, I.; HOFFMANN, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996), 864-71
- HÜTTER, L. A.; *Wasser- und Wasseruntersuchung*, 3. Auflage, Diesterweg, Frankfurt a. M. 1988
- JANA, A. K.; CHATTERJEE, S. N.; *Ultrasonics Sonochemistry* **2** (1995), 87-91
- KAPUSTINA, O. A.; Degassing of Liquids, in: Rozenberg, L. D. (Hrsg.); *Physical Principles of Ultrasonic Technology*, Vol. 1, Plenum Press, New York, London, 1973, S. 377 ff.
- KARTASHEVA, L. I.; PIKAEV, A. K.; *High Eng. Chem.* **6** (1972), 76-7
- KNAPP, R. T., DAILY, J. W.; HAMMITT, F. G.; *Cavitation*, McGraw-Hill Book Company, NY, 1970, S.343
- KOTRONAROU, A.; MILLS, G.; HOFFMANN, M. R.; *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 3630-8
- KOTRONAROU, A.; MILLS, G.; HOFFMANN, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992), 1460-2
- KRUUS, P.; LAWRIE, J. A. G.; O'NEILL, M. L.; *Ultrasonics* **26** (1988), 352-5
- KÜHN, W.; BALDAUF, G.; *gwf-Wasser Special* **137** (1996), 110-23
- LEITZKE, O.; SCHULTE, P.; GILBERT, E.; *gwf-Wasser Special* **137** (1996), 173-6
- LEPOINT, T.; MULLIE, F.; *Ultrasonics Sonochemistry* **1** (1994), 13-22
- LEPOINT-MULLIE, F.; DE PAUW, D.; LEPOINT, T.; *Ultrasonics Sonochemistry* **3** (1996), 73-6
- LOEFF, I.; STEIN, G.; *J. Chem. Soc.* (1963), 2623-33
- LORD RAYLEIGH; *Phil. Mag., Ser. 6* **34** (1917), 94-8
- LUCHE, J. L. *Ultrasonics* **30** (1992), 156-62
- MAHONEY, L. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970), 6262-3
- MAKINO, K.; MOSSOBA, M. M.; RIESZ, P.; *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 1369-77
- MANTAKA, A.; MARKETOS, D. G.; STEIN, G.; *J. Phys. Chem.* **75** (1971), 3886-9
- MARGULIS, M. A.; *Ultrasonics* **23** (1985), 157-69

- MARGULIS, M. A.; The nature of sonochemical reactions and sonoluminescence; in: Mason, T. J. (Hrsg.); *Advances in Sonochemistry*; Vol. 1, JAI Press Ltd., London, 1990, S. 40-80
- MASON, H. S.; *J. Biol. Chem.* **181** (1949), 803-12
- MASON, T. J.; LORIMER, J. P.; *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*; Ellis Horwood Limited, Chichester (UK), 1988, S. 35 ff.
- MASON, T. J.; LORIMER, J. P.; BATES, D. M.; ZHAO, Y.; *Ultrasonics Sonochemistry* **1** (1994), 91-5
- MATHEWS, R. W.; *Radiat. Res.* **83** (1980), 27-41
- MCKEE, J. R.; CHRISTMAN, C. L.; *Biochemistry* **16** (1977), 4651-4
- MEAD, E. L.; SUTHERLAND, R. G.; VERALL, R. E.; *Can. J. Chem.* **53** (1975), 294-9
- MIETHCHEN, R.; *Ultrasonics* **30** (1992), 173-9
- MIŠÍK, V.; RIESZ, P.; *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 17986-94
- MUES, A.; *gwf-Wasser Special* **137** (1996), 167-72
- MUßMANN, P.; PREIB, A.; LEVSEN, K. WÜNSCH, G.; *Vom Wasser* **82** (1994), 79-90
- NAGATA, Y.; KUROSAKI, Y.; NAKAGAWA, M.; MAEDA, Y.; *Chemistry Express* **8** (1993), 657-60
- NAGATA, Y.; HIRAI, K.; BANDOW, H.; MAEDA, Y.; *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996), 1133-8
- NEPPIRAS, E. A.; *Phys. Rep.* **61** (1980), 160
- NICKELSEN, M. G.; COOPER, W. J.; LIU, K.; KURUCZ, C. N.; WAITE, T. D.; *Wat. Res.* **28** (1994), 1227-37
- NOLTINGK, B. E.; NEPPIRAS, E.A.; *Proc. Phys. Soc. (London)* **63B** (1950), 674-85; **64B** (1951), 1032-38
- OKOUCHI, S.; NOJIMA, O.; ARAI, T.; *Wat. Sci. Technol.* **26** (1992), 2053-6
- OLSON, T.M.; BARBIER, P.F.; *Wat. Res.* **28** (1994), 1383-91
- O'NEILL, P.; STEENKEN, S.; VAN DER LINDE, H.; SCHULTE-FROHLINDE, D.; *Radiat. Phys. Chem.* **12** (1978), 13-7
- PAN, X.-M.; SCHUCHMANN, M. N.; VON SONNTAG, C.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (1993), 289-97
- PARKE, A. V. M.; TAYLOR, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956), 4442-50
- PETRIER, C.; JEUNET, A.; LUCHE, J.-L.; REVERDY, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 3148-50
- PETRIER, C.; LAMY, M.-F.; FRANCONY, A.; BENAHCENE, A.; BERNARD, D.; *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 10514-20
- PETRIER, C.; DAVID, B.; LAGUIAN, S.; *Chemosphere* **32** (1996), 1709-18

- PREUBNER, M.; Einführung zur Standortsicherung bei Rüstungs- und militärischen Altlasten, in: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.); *Verfahren zur Sanierung von Rüstungsaltlasten*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin 1992, S. 316
- PRICE, G. J.; LENZ, E.; *Ultrasonics* **31** (1993), 451-6
- REIMER, A.; Qualitätssicherung bei der Gefährdungsabschätzung von Rüstungsaltlasten - Ein Ringversuch zur Bestimmung von Nitroaromaten und aromatischen Aminen in Sickerwässern, in: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.); *Verfahren zur Sanierung von Rüstungsaltlasten*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin 1992, S. 151-66
- RICHARDS, W. T.; LOOMIS, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927), 3086-3100
- RIESZ, P.; Free radikal generation by ultrasound in aqueous solutions of volatile and non-volatile solutes, in: Mason, T.J. (Hrsg.); *Advances in Sonochemistry*, Vol. 2, JAI Press Ltd., London, 1991, S.23-64
- RIESZ, P.; BERDAHL, D.; CHRISTMAN, C. L.; *Environmental Health Perspective* **64** (1984), 233-52
- RIESZ, P. CHRISTMAN, C. L.; *Federation Proc.* **45** (1986), 2485-92
- SATO, K.; TAKIMOTO, K.; TSUDA, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **12** (1978), 1043-6
- SCHLETT, C.; PFEIFER, B.; *Vom Wasser* **79** (1992), 65-74
- SCHNEIDER, M.; THOMÉ-KOZMIENSKY, K. J.; Biologische Behandlung von Explosivstoffen und explosivstoffbehafteten Böden, in: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.); *Verfahren zur Sanierung von Rüstungsaltlasten*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin 1992, S. 201-3
- SCHWARZENBACH, R. P.; STIERLI, R.; FOLSOM, B.; ZEYER, J.; *Environ. Sci. Technol.* **22** (1988), 83-92
- SCHWEDT, G.; *Taschenatlas der Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1992
- SEHGAL, C. M.; SUTHERLAND, R. G.; VERALL, R. E.; *J. Phys. Chem.* **84** (1980), 2920-22
- SEHGAL, C. M.; WANG, S. Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981), 6606-11
- SERPONE, N.; TERZIAN, R.; COLARUSSO, P.; *Res. Chem. Intermed.* **18** (1992), 183-202
- SMITH, J. N.; *J. Chem. Soc.* (1951), 2861-3
- SOHR, H.; STEINBACH, K.; Untersuchungen zur Analytik von Nitroverbindungen aus Rüstungsaltlasten, in: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.); *Verfahren zur Sanierung von Rüstungsaltlasten*, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin 1992, S. 117-29
- SONTHEIMER, H.; SPINDLER, P. ROHMANN, U.; *Wasserchemie für Ingenieure*, ZfGW-Verlag, Frankfurt a. M., 1980, S. 197
- SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J.; *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York 1964, S. 280 ff.
- STAUDE, H.; TEUPEL; *Z. Elektrochemie Angew. Phys. Chem.* **61** (1957), 181-5

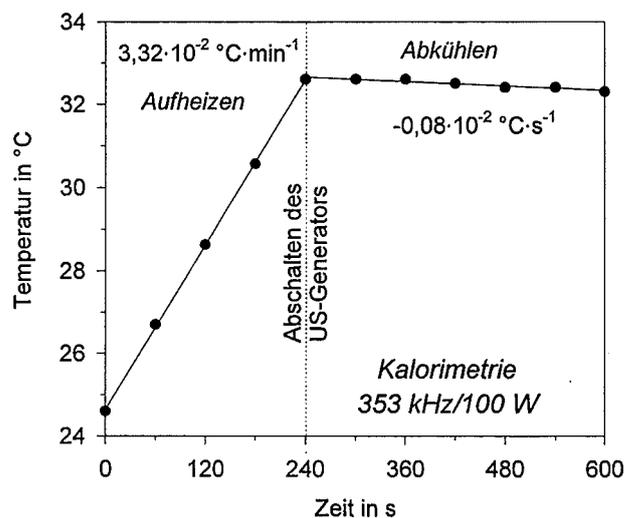
- STEIN, G.; WEISS, J.; *J. Chem. Soc.* (1954), 3265
- SUNKEL, J.; STAUDE, H.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73** (1969), 203-9
- SUSLICK, K. S.; GAWIENOWSKY, J. J.; SCHUBERT, P. F.; WANG, H. H.; *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 2299-2301
- SUSLICK, K. S.; HAMMERTON, D. A.; *IEEE Trans. Ultrasonics Ferroelec. Freq. Contr.* **33** (1986), 143
- SUSLICK, K. S.; HAMMERTON, D. A.; CLINE, JR., R. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 5641-2
- SUSLICK, K. S.; JOHNSON, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984), 6856-8
- SUSLICK, K. S.; DOKTYCZ, S. J.; FLINT, E. B.; *Ultrasonics* **28** (1990), 280-90
- ŠUTILOV, V. A.; *Physik des Ultraschalls*; Springer Verlag; Wien, New York, 1984 (aus d. Russ. übers. u. hrsg. v. P. Hauptmann)
- SVOBODOVÁ, D.; GASPARIČ, J.; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **33** (1968), 42-58
- SYKES, P.; *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie*; VCH Verlag Chemie, Weinheim, 8. Auflage, 1986, S. 375
- SZALAY, A. Z.; *Phys. Chem.* **A164** (1933), 234-40
- SZEKELY, E.; *Isr. J. Chem.* **9** (1971), 13
- TODD, J. H.; *Ultrasonics* **8** (1970), 234-8
- TSANG, W.; ROBAUGH, D.; MALLARD, G.; *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 5968-73
- UHER, G.; *Untersuchungen zum photometrischen Nachweis organischer Hydroperoxide und Peroxysäuren und zum selektiven Nachweis von Wasserstoffperoxid neben organischen Peroxylverbindungen mit der Titanylsulfatmethode nach Eisenberg*, Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Abteilung Wassertechnologie, Fakultät für Chemie, Universität Karlsruhe, September 1988
- ULLMANN'S ENCYCLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage 1972, Band 17, S. 387ff.
- URGRINOVITS, M.; *Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*; Wander AG, Neuenegg, Schweiz, überarbeitete Auflage 1988 (überreicht durch Büchi Laboratoriums-Technik GmbH)
- VON SONNTAG, C.; *The Chemical Basis of Radiation Biology*, Taylor & Francis, LD., NY, 1987, S. 67
- VON SONNTAG, C.; Abschlußbericht zum BMBF Forschungsvorhaben 02WT9364/2, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mühlheim a. d. Ruhr, 1996
- VOGLET, N.; MULLIE, F.; LEPOINT, T.; *New J. Chem.* **17** (1993), 519-21
- WATMOUGH, D. J.; SHIRAN, M. B.; QUAN, K. M.; SARVAZYAN, A. P.; KHIZHNYAK, E. P.; PASHOVKIN, T. N.; *Ultrasonics* **30** (1992), 325-31
- WEISSLER, A.; COOPER, H. W.; SNYDER, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950), 1769-75

- WEISSLER, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959), 1077-81
- WEISSLER, A.; *Nature* **193** (1962), 1070
- WEISSLER, A.; PECHT, I.; ANBAR, M.; *Science*. **150** (1965), 1288-9
- WU; J. M.; HUANG; H. S.; LIVENGOOD, C. D.; *Environmental Progress* **11** (1992), 195-201
- YANG, G.; CANDY, E.G.; BOARO, M.; WILKIN, H. E.; JONES, P.; NAZHAT, N. B.; SAADALLA-NAZHAT, R. A.; BLAKE, D. R.; *Free Radical Biol. Med.* **12** (1992), 327-30
- YOO, Y.; TAKENAKA, N.; BANDOW, H.; NAGATA, Y.; MAEDA, Y.; *Chem. Lett.* (1995), 961-2
- YOUNG, F. R.; *J. Acoust. Soc. Am.* **60** (1976), 100-4
- YOUNG, F. R.; *Cavitation*; McGraw-Hill Book Company (UK) Limited; Maidenhead, Berkshire, England, 1989, S. 6
- YU, J.; JEFFRIES, H. E.; LE LACHEUR, R. M.; *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995), 1923-32
- YU, T. J.; SUTHERLAND, R. G.; VERALL, R. E.; *Can. J. Chem.* **58** (1980), 1909-15
- YU, T. J.; SUTHERLAND, R. G.; VERALL, R. E.; *Can. J. Chem.* **65** (1987), 1162-4
- ZECHMEISTER, L.; MAGOON, E. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956), 2149-50

# Anhang A

## A 1 Kalorimetrische Bestimmung der eingetragenen Leistung

Die Umwandlung der elektrischen in mechanische Schwingungen erfolgt nicht mit einem Wirkungsgrad von 100 %. Ein Teil der Energie wird nicht vom beschallten Medium aufgenommen, sondern geht in Form von Wärme im Resonator verloren. Aufgrund der baulichen Eigenarten der Ultraschallwandler sind diese Verluste nicht zwingend für jede Frequenz gleich groß. Deshalb wurde die vom Medium aufgenommene Energie kalorimetrisch ermittelt. Nur so ist ein Vergleich chemischer Umsetzungen bei unterschiedlichen Frequenzen möglich. Zur Bestimmung des Energieeintrags wurde der Kühlmantel des Reaktors entleert und 500 ml Wasser in den Reaktor eingefüllt. Dann erfolgte eine diskontinuierliche Beschallung in Intervallen von 60 Sekunden. Nach jedem Intervall wurde der Reaktorinhalt durch Rühren durchmischt und die Temperaturerhöhung gemessen. Die Gesamtbeschallungszeit betrug vier Minuten mit Unterbrechungen von 30 bis 40 Sekunden. Beschallungszeiten über 5 Minuten sind nicht mehr sinnvoll, da sich die piezoelektrische Keramik aufgrund der beschriebenen Energieverluste innerhalb des Wandlers ebenfalls erwärmt und einen zusätzlichen Beitrag zur Aufheizung des Wassers leistet. Nach Beendigung der Beschallung wurde der Temperaturverlauf noch für weitere 6 Minuten aufgezeichnet um den Wärmeverlust über die Gefäßwände zu ermitteln. In Abbildung A 1 ist die kalorimetrische Bestimmung bei 1037 kHz und 100 W Wirkleistung im Stehwellenfeld graphisch dargestellt. Entsprechende Messungen wurden bei allen vier Frequenzen durchgeführt. Auch der Einfluß der Feldbeschaffenheit und der Wirkleistung wurden überprüft.



**Abbildung A 1:** Kalorimetrische Bestimmung der eingetragenen Ultraschallenergie

Aus den Steigungen der Aufheiz- und Abkühlgeraden,  $a_1$  und  $a_2$  in  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ , konnte anschließend nach Gleichung (1) die eingetragene Leistung berechnet werden. Die zusätzlichen Wärmeverluste während der Pausen (zur Probenahme) wurden vor der graphischen Auswertung je-

weils zu den Meßwerten addiert. Die experimentell ermittelten Steigungen sind in Tabelle B-1, Anhang B zusammengefaßt.

$$L = \frac{dQ}{dt} = C \cdot m \cdot \frac{dT}{dt} = C \cdot m \cdot (a_1 - a_2) \quad [\text{W}] \quad (1)$$

wobei  $C$  die spezifische Wärmekapazität des Wassers ( $C = 4.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ) und  $m$  die Masse des eingefüllten Wassers ( $m = 500 \text{ g}$ ) ist.

Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Frequenzen sind in Tabelle A 1 zusammengefaßt.

**Tabelle A 1:** Ergebnisse der kalorimetrischen Bestimmungen der eingetragenen Leistungen bei einer Wirkleistung von 100 W (Mittelwerte aus drei Experimenten).

Angaben in W	206 kHz	353 kHz	622 kHz	1037 kHz
Reflektor	$68 \pm 1$	$69 \pm 2$	$66 \pm 1$	$72 \pm 1$
Absorber	-	63	-	-
ohne Einbauten	-	71	-	-

Der Anteil der Wirkleistung, der vom zu beschallenden Medium aufgenommen wird, zeigt im Stehwellenfeld eine geringe Abhängigkeit von der Frequenz, mit 66 % Eintrag im schlechtesten Fall bei 622 kHz und 72 % im besten Fall bei 1037 kHz. Die Unterschiede sind damit wesentlich geringer als z.B. durch VON SONNTAG ET AL. (1996) in einem vergleichbaren Aufbau ermittelt wurde. Mit Reflektor erhielt er bei sechs unterschiedlichen Frequenzen einen effektiven Eintrag zwischen 52 und 78 %.

Wie man sieht ergibt sich bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung der gleiche effektive Eintrag mit und ohne Edelstahlreflektor. Eine Erklärung hierfür ist, daß die Phasengrenzfläche Luft-Wasser als fast idealer Reflektor wirkt (Reflexionsgrad nahezu 100 %). Dies ist aber bei hohen Intensitäten nicht mehr der Fall, da eine Ultraschallfontäne an der Wasseroberfläche als Folge des größeren Schallstrahlungsdruckes entsteht und eine Reflexion unterbunden wird [BOUCHER, BERGMANN S. 208]. Der Absorber, ein Konus aus aufgerauhtem PTFE, nimmt die Ultraschallenergie zum Teil auf und erwärmt sich dabei stark (das Reflexionsvermögen von Kunststoffen ist kleiner 20 %). Folglich ist auch der Energieeintrag deutlich schlechter.

Bei 353 kHz erwies sich der prozentuale Energieeintrag im Bereich zwischen 25 und 150 W Wirkleistung als konstant, bei 175 W betrug er nur noch etwa 60 %.

## A 2 Die photometrische Wasserstoffperoxidbestimmung

*Enzymkatalysierte Bestimmung mit N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamoniumsulfat (DPD)*

### Durchführung:

Die Bestimmung erfolgt nach dem von BADER ET AL. beschriebenen Verfahren. In einer 1 cm-Küvette werden 2,7 mL Probe mit 300 µL Pufferlösung vorgelegt. 45 s nach Zugabe von je

50 µL DPD- und Peroxidase-Lösung (unmittelbar hintereinander und unter gründlichem Durchmischen) wird die Extinktion bei 551 nm gemessen. Störungen durch andere Oxidations- oder Reduktionsmittel können nahezu ausgeschlossen werden, wenn die Messungen nach 30 und 60 Sekunden Reaktionszeit keine größeren Abweichungen zeigen ( $\leq 0,003 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Reagenzlösungen (DPD und Peroxidase) sollten alle 4-6 Tage neu angesetzt werden.

Verwendete Reagenzien:

- 0,1 g N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamoniumsulfat (DPD) gelöst in 10 mL 0,1 N Schwefelsäure, Lagerung bei 5 °C.
- Pufferlösung, bestehend aus 8,07 g Kaliumdihydrogenphosphat und 1,32 g Dinatriumhydrogenphosphat gelöst in 100 mL Millipore-Wasser (pH 6,0)
- 10 mg Peroxidase (Typ II, 100 U·mg<sup>-1</sup>) in 10 mL Millipore-Wasser, Lagerung bei 5 °C.

Konzentrationsbereich:

0,005 - 0,05 mmol·L<sup>-1</sup> bzw. höher durch Verdünnung 1:10 (v/v).

Extinktionskoeffizient:  $\epsilon = 18290 \pm 50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Die Kalibrierung erfolgt durch Herstellung der Wasserstoffperoxid-Stammlösung mit Wasserstoffperoxidharnstoff, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die genaue Konzentration der Stammlösung wird durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt.

Verwendete Geräte:

- Spektralphotometer Uvikon 820 (*Kontron Instruments GmbH*)

*Bestimmung mit Titanylsulfat nach Eisenberg*

Durchführung:

In einer 1 cm-Küvette werden 3 mL Probe mit 300 µL Reagenzlösung gemischt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 2 Minuten wird die Extinktion bei 410 nm gemessen. Der gelbe Komplex ist über einen Zeitraum von mehreren Stunden (abhängig von den Inhaltsstoffen) stabil [EISENBERG, UHER].

Zur Prüfung auf organische Peroxide wird die Änderung der Extinktion der beschallten Lösung über einen Zeitraum von 120 min untersucht. Steigt die Extinktion innerhalb dieses Zeitraumes deutlich an, so ist dies ein Hinweis auf die Anwesenheit organischer Peroxide.

Verwendete Reagenzien:

- 2,4 g Titanylsulfat werden unter Erwärmen in 100 mL konzentrierter Schwefelsäure (98 %) gelöst und nach dem Abkühlen mit Wasser auf 500 mL aufgefüllt.

Konzentrationsbereich:

0,05 - 1,75 mmol·L<sup>-1</sup>

Extinktionskoeffizient:  $\epsilon = 667 \pm 9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

#### Verwendete Geräte:

- Spektralphotometer Uvikon 820 (*Kontron Instruments GmbH*)

### **A 3 Die Ermittlung der Anfangsreaktionsrate der sonochemischen Wasserstoffperoxidbildung ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosimetrie)**

Die Untersuchungen mit dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Dosimeter erfolgten im Satzreaktor.

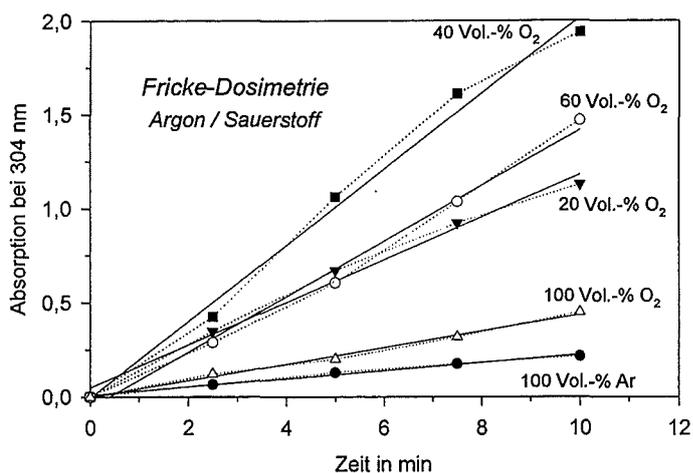
Nach zweimaligem wechselweisen Entgasen des Millipore-Wassers im Vakuum und Begasen mit dem gewünschten Gas oder Gasgemisch (je 10 Minuten) werden 500 mL unter Schutzgas in den Ultraschallreaktor eingebracht und diskontinuierlich beschallt. Die Probenahmen erfolgen vor der Beschallung und nach 5, 10 und 15 Minuten. Die Anfangsreaktionsrate ergibt sich als Steigung einer Geraden durch die Meßwerte bei 0, 5 und 10 Minuten. Jede Reaktionsrate wurde in der Regel als Mittelwert aus drei unabhängigen Experimenten ermittelt.

Die Bestimmung des gebildeten Wasserstoffperoxids erfolgt je nach Konzentration mit *Titanylsulfat* oder mit *DPD* (s. Kapitel A 2).

### **A 4 Fricke-Dosimetrie**

#### Durchführung:

Die Reagenzlösung wird zweimal abwechselnd 10 Minuten im Vakuum entgast und mit dem gewünschten Gasgemisch belüftet. Unter Schutzgas werden 500 mL aus dem Vorratsgefäß in den Ultraschallreaktor eingefüllt und diskontinuierlich beschallt. Die Probenahmen erfolgen vor der Beschallung und nach 2,5 , 5 , 7,5 und 10 Minuten. In 1 cm-Küvetten wird die Extinktion bei 224 und 304 nm gemessen. Zur Auswertung werden meist die Meßwerte bei 304 nm herangezogen, da die Empfindlichkeit ausreichend ist. Die Anfangsgeschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation wird als Geradensteigung innerhalb dieser 10 Minuten ermittelt (s. Abbildung A 2). [allg. Literatur zur Fricke-Dosimetrie s. FRICKE UND HART; TODD; JANA UND CHATTERJEE; SEHGAL UND WANG, SUTHERLAND ET AL.]



**Abbildung A 2:** Die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Eisen(II)-Oxidation bei der Fricke-Dosimetrie anhand der Auftragung der Absorption bei 304 nm in Abhängigkeit von der Beschallungszeit am Beispiel der Beschallung bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung für verschiedene Sauerstoffgehalte in Ar/O<sub>2</sub>-Mischungen.

#### Verwendete Reagenzien:

- 1 mmol Eisen(II)-sulfat werden in 1 L 0,4 N Schwefelsäure unter Zusatz von 1 mmol·L<sup>-1</sup> Natriumchlorid gelöst.

#### Konzentrationsbereich:

0,05 - 0,2 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Extinktionskoeffizienten:  $\epsilon = 4520 \pm 50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei 224 nm und  
 $\epsilon = 2246 \pm 15 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei 304 nm.

Die Kalibrierung erfolgt mit Wasserstoffperoxid, indem zwei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Stammlösungen mit einer Konzentration von 1 bzw. 10 mmol·L<sup>-1</sup> durch die Einwaage von Wasserstoffperoxidharnstoff<sup>1</sup>, (NH<sub>2</sub>)CO·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hergestellt werden. Die entsprechenden Verdünnungen werden durch Entnahme von 0,5 bis 2 mL Stammlösung und Auffüllen mit Reagenzlösung auf 100 mL erzeugt. Die genauen Wasserstoffperoxidkonzentrationen der Stammlösungen werden durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt.

#### Verwendete Geräte:

- Spektralphotometer Uvikon 820 (Kontron Instruments GmbH)

<sup>1</sup> Die Verwendung von Wasserstoffperoxidharnstoff empfiehlt sich aufgrund der im Vergleich zu Perhydrol (30 %ige Wasserstoffperoxidlösung) besseren Handhabbarkeit und der Möglichkeit einer genaueren Einwaage.

## A 5 Die photometrische Bestimmung von Nitrit

### Durchführung:

In einer 1 cm-Küvette werden 500 µL Probe mit 2,5 mL Millipore-Wasser gemischt. Nach Zusatz von 300 µL Reagenzlösung und einer Reaktionszeit von 10 Minuten wird die Extinktion bei 545 nm gemessen [SZEKELY].

### Verwendete Reagenzien:

- 1 g Szechrome NIT Reagenz (Ben-Gurion Universität Negev, Israel) werden in 2-3 mL Millipore-Wasser und 1 mL 5 N Salzsäure, falls notwendig unter Erwärmen, vollständig gelöst. Mit Ethanol p.a. auf 10 mL auffüllen. Bei kühler Lagerung (5 °C) ist die Lösung 1 - 2 Wochen haltbar.

### Konzentrationsbereich:

0,00005 - 0,001 mmol·L<sup>-1</sup> bzw. höher durch Verdünnung 1:5 (v/v).

Extinktionskoeffizient:  $\varepsilon = 7180 \pm 20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

### Verwendete Geräte:

- Spektralphotometer Uvikon 820 (*Kontron Instruments GmbH*)

## A 6 Die photometrische Bestimmung von Nitrat

### Durchführung:

In einer 1 cm-Küvette werden 3 mL Reagenzlösung mit 300 µL Probe gründlich gemischt. Es ist darauf zu achten, daß die Mischung schlierenfrei ist. Nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten wird die Extinktion bei 570 nm gemessen [SZEKELY]. Eine Kalibrierung sollte wöchentlich erfolgen.

### Verwendete Reagenzien:

- 0,5 g Szechrome NAS (Ben-Gurion Universität Negev, Israel) werden in 100 mL einer Mischung aus möglichst nitratfreier konzentrierter Phosphorsäure (85 %) und konzentrierter Schwefelsäure (98 %) im Verhältnis 1:1 (v/v) gelöst. Die Säuremischung sollte mindestens eine Woche stehengelassen werden, bevor das Reagenz zugegeben wird. Die Aufbewahrung und Dosierung erfolgt zweckmäßig in einer Dispensette.

### Konzentrationsbereich:

0,015 - 0,3 mmol·L<sup>-1</sup>

Extinktionskoeffizient:  $\varepsilon = 2450 \pm 80 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

### Verwendete Geräte:

- Spektralphotometer Uvikon 820 (*Kontron Instruments GmbH*)

## A 7 Die ionenchromatographische Bestimmung von Nitrit und Nitrat

Bei der ionenchromatographischen Bestimmung wird eine Anionenaustauscher-Trennsäule mit nachfolgender Suppressor-Säule und ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet. Mit Hilfe der Suppressorsäule ist es möglich die Empfindlichkeit zu erhöhen, da die Grundleitfähigkeit der mobilen Phase weitgehend beseitigt wird. Dabei handelt es sich um ein Kationenaustauscherharz in protonierter Form, das die Natriumionen gegen Wasserstoffionen austauscht und somit den Eluenten (eine Mischung einer schwachen Säure und ihres Natriumsalzes) in die wenig dissoziierte Form überführt. Dies führt zu einer deutlichen Verringerung der Leitfähigkeit. Eine vorgeschaltete Vorsäule mit demselben Trägermaterial wie die Trennsäule erhöht die Lebensdauer der Hauptsäule. Vor der Bestimmung sollten die Proben membranfiltriert werden (0,2 µm) [HÜTTER].

### IC-Bedingungen:

Injektionsvolumen:	100 µL Probe
Säule:	AS 11 ( <i>Dionex</i> )
Vorsäule:	AG 11 ( <i>Dionex</i> )
Eluent:	1:1 (v/v) aus je 22 mmol·L <sup>-1</sup> Natriumtetraborat und Borsäure
Fluß:	1 mL·min <sup>-1</sup>
Säulentemperatur:	31°C
Suppressor:	Regenerent: 50 mmol·L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Fluß: 10 mL·min <sup>-1</sup>

### Konzentrationsbereich:

0,01 - 0,5 mmol·L<sup>-1</sup>

### Verwendete Geräte:

- Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor (*Sykam*)
- Suppressor (*Dionex*)

## A 8 Die Bestimmung des Phenolindex (photometrisch)

### Durchführung:

In einer 1 cm-Küvette werden 2,6 mL Pufferlösung mit 130 µL 4-Aminoantipyridinlösung gemischt und anschließend mit 300 µL Probe und 270 µL Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung gemischt. Um optimale Ergebnisse zu erzielen, sollte die angegebene Reihenfolge der Zugabe eingehalten werden. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird die Extinktion bei 510 nm gemessen [SVOBODOVÁ UND GASPARIČ; DEV, DIN 38409 - H 16].

### Verwendete Reagenzien:

- Boratpuffer: (I) 12,37 g Borsäure werden in 100 mL 1 N Natronlauge gelöst und mit Millipore-Wasser auf 1 L aufgefüllt.

(II) 0,1 N Salzsäure.

607 mL von Lösung (I) werden mit Lösung (II) auf 1 L aufgefüllt.

- Reagenzlösung: 0,02 mmol·L<sup>-1</sup> 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (4-Aminoantipyrin), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O, in Wasser.
- Oxidationsmittel: 0,04 mmol·L<sup>-1</sup> Kaliumhexacyanoferrat(III) in Wasser

Konzentrationsbereich:

0,01 - 0,8 mmol·L<sup>-1</sup>

Die Kalibrierung erfolgt mit einer Phenollösung.

Extinktionskoeffizient:  $\epsilon = 1230 \pm 20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Verwendete Geräte:

- Spektralphotometer Uvikon 820 (*Kontron Instruments GmbH*)

## A 9 Die Bestimmung von Phenolen als Phenolacetate mittels GC/MS

Derivatisierung:

Die Bestimmung erfolgt in Abwandlung der von SCHLETT UND PFEIFER beschriebenen Methode. Dazu werden 5 mL Probe, die Phenole mit Maximalkonzentrationen von je 0,2 mmol·L<sup>-1</sup> enthält, mit 1-2 Spatelspitzen Kaliumcarbonat auf ca. pH 11 eingestellt. Nach Zusatz von 1 mL frisch destilliertem Acetanhydrid p.a. wird 2 Stunden gerührt. Die acetylierten Phenole werden durch Festphasenextraktion aus der wäßrigen Phase entfernt. Dazu werden SPE-Glasleersäulen (Baker) trocken mit 500 mg RP C18-Material befüllt. Die Konditionierung erfolgt zuerst mit 3 Bettvolumina Aceton, dann mit 5 Bettvolumina Methanol und abschließend mit derselben Menge Millipore-Wasser. Es ist darauf zu achten, das die Säulen zu keinem Zeitpunkt trocken laufen. Nach dem Anreichern der Acetate auf dem RP C18-Material werden die Säulen im Stickstoffstrom getrocknet. Die Elution der Phenolacetate erfolgt mit 4 mL Aceton. Im Anschluß an die Trocknung über Natriumsulfat-Säulen (500 mg) wird im Stickstoffstrom auf 1 mL eingengt. Die Identifizierung und teilweise Quantifizierung erfolgt mittels GC/MS.

GC-Bedingungen:

Kapillarsäule: HP1 (*Hewlett Packard GmbH*)

Länge: 60 m

Innendurchmesser: 0,25 mm

Filmdicke: 0,25 µm

Trärgas: Helium 6.0

Temperaturprogramm: 50 °C (Haltezeit 2 min)

Aufheizrate: 20 °C·min<sup>-1</sup> bis 150 °C

5 °C·min<sup>-1</sup> bis 280 °C (Haltezeit 5 min)

Injektionstemperatur: 250°C

Injektionsvolumen: 2  $\mu\text{L}$  (splitless)

Konzentrationsbereich:

0,001 bis 0,2  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Verwendete Geräte:

- Bakerbond SPE-System zur Festphasenanreicherung mit Trockenaufsatz (*Baker*)
- Gaschromatograph HP 5890 mit massenselektivem Detektor MSD 5970 und Split/Splitless-Injektor bzw. Cool-on-Column-Kaltaufgabesystem (*Hewlett Packard GmbH*)

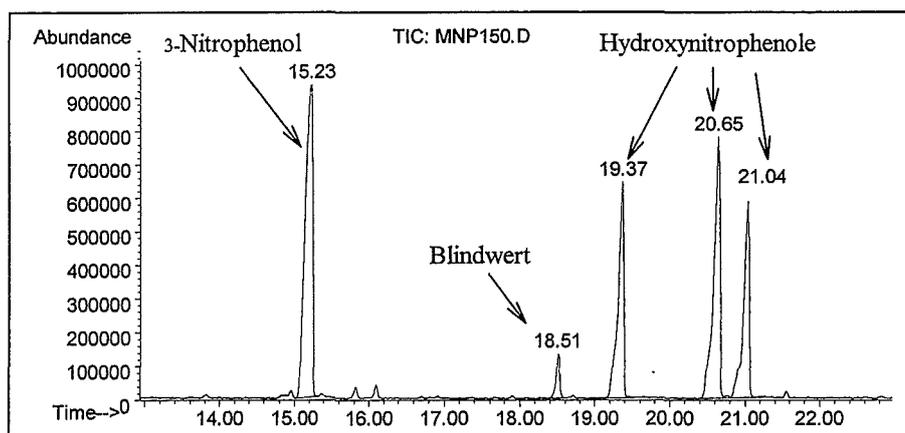


Abbildung A 3: Gaschromatogramm der acetylierten Nitrophenole bei der Beschallung von 3-Nitrophenol.

## A 10 Die Bestimmung der Phenole und Nitroaromaten mittels HPLC

Das Trennverfahren beruht auf dem Prinzip der *Reversed-Phase-Chromatographie*, d.h. dem Vertauschen der Polarität von mobiler und stationärer Phase [SCHWEDT]. Das Säulenmaterial besteht aus porösen Kugeln aus Kieselgel, deren Oberflächen-Silanolgruppen mit monofunktionellen Alkylketten zur Reaktion gebracht wurden, so daß eine Bedeckung der Oberfläche mit unpolaren organischen Molekülketten resultiert (chemisch gebundene Phase, hier Octylketten). Als polare mobile Phase dient verdünnte Schwefelsäure. Zur Verkürzung der Analysezeiten wird eine Gradientenelution durchgeführt, d.h. die Polarität der mobilen Phase wird sukzessiv herabgesetzt, so daß minder wasserlösliche Analyten schneller eluiert werden.

Die Bestimmung erfolgte aufgrund der Labilität der mehrwertigen Phenole gegenüber Sauerstoff unmittelbar nach der Probenahme. Es wurde täglich neu kalibriert. In den untersuchten Konzentrationsbereichen waren die Kalibrierungen linear. Eine Zusammenstellung typischer Geradensteigungen und ihrer Genauigkeit befindet sich in Tabelle B-49, Anhang B. Für die nitrierten Verbindungen sind in Tabelle B-48, Anhang B die Retentionszeitindizes  $RI_{3-NP}$  relativ zum 3-Nitrophenol aufgeführt.

### HPLC-Bedingungen:

Säule: Nucleosil 10 C 8 (*Machery-Nagel GmbH & Co. KG*)

Länge: 250 mm

Innendurchmesser: 4 mm

Partikelgröße: 10 µm

Eluent: Acetonitril (A)

0.01 molare Schwefelsäure (B)

Fluß: 1,5 mL·min<sup>-1</sup>

Gradient: Zeit % B

0,0 100

4,0 90

13,0 65

13,5 100

14,0 100

14,5 0

Temperatur: 40 °C

Detektionswellenlängen: 200 nm (nicht nitrierte Phenole)

210 nm (Nitroaromaten)

Injektionsvolumen: 10 µL bzw. 20 µL

### Konzentrationsbereich:

0,001 bis 1 mmol·L<sup>-1</sup> (Injektionsvolumen 10 µL)

### Verwendete Geräte:

- Hochdruckflüssigkeitschromatograph HP LC 1090 mit Diode Array UV- Detektor (*Hewlett Packard GmbH*)

Flüssigkeitschromatogramme der Auftrennung der Phenole oder Nitrophenole sind in Abbildung 5.6, Kapitel 5.1.3 bzw. Abbildung 6.7, Kapitel 6.1.4 dargestellt.

## **A 11 Die Bestimmung der Anfangsreaktionsrate der Phenol-Oxidation (Phenol-Dosimetrie)**

Die Untersuchungen mit dem Phenol-Dosimeter erfolgten im Satzreaktor.

Nach zweimaligem wechselweisen Entgasen von Millipore-Wasser im Vakuum und Begasen mit dem gewünschten Gas oder Gasmisch (je 10 Minuten) wird die zur Erzeugung der gewünschten Konzentration notwendige Menge an Phenol unter Schutzgas zugegeben und durch Rühren aufgelöst. 500 mL der Lösung werden ebenfalls unter Schutzgas in den Ultraschallreaktor eingebracht und diskontinuierlich beschallt. Proben werden vor der Beschallung und nach 3, 6, 9, 12, 15 und 20 Minuten gezogen. Die Bestimmung der Anfangsreaktionsrate er-

folgt, indem zuerst eine Ausgleichskurve durch die Meßpunkte berechnet wird, auf deren Basis über den Bereich der ersten 10 Minuten weitere Meßpunkte interpoliert werden (Intervall 0,5 min). Aus der Steigung einer Geraden durch alle Meßpunkte bis zu einer Beschallungszeit von etwa 5 Minuten (abhängig von der Dauer der nahezu linearen Anfangsphase) erhält man die Anfangsreaktionsrate des Abbaus. Die Abweichung aus drei unabhängigen Experimenten ergab sich zu  $\pm 5\%$ .

Die Phenolkonzentrationen werden unmittelbar nach der Probenahme mittels HPLC nach dem in Kapitel A 10 beschriebenen Verfahren bestimmt.

## A 12 Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

Unter dem gelösten organischen Kohlenstoffgehalt (DOC = Dissolved Organic Carbon) eines Wassers versteht man den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff, der in Form gelöster, nicht partikulärer (oder an Partikel adsorbierter) Wasserinhaltsstoffe vorliegt und sich nicht durch Membranfiltration (Porendurchmesser 0,45  $\mu\text{m}$ ) entfernen läßt [SONTHEIMER ET AL.].

### Durchführung:

Mit dem zur Bestimmung eingesetzten Meßgerät wird der nicht flüchtige organische Kohlenstoffgehalt des Wassers ermittelt. Die Wasserprobe (5 mL) wird vor der Messung mit 5 molarer Salzsäure (50  $\mu\text{L}$ ) angesäuert. Die Zugabe geschieht automatisch. Danach wird der anorganische Kohlenstoffgehalt in Form von Kohlendioxid im Stickstoffstrom ausgetrieben (Dauer 2 min). Die Bestimmung erfolgt durch die vollständige katalytische Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe in einem Ofen bei 675 °C (Platin-Katalysator) zu Kohlendioxid und Wasser. Die Detektion und Quantifizierung des entstandenen Kohlendioxids erfolgt mit Hilfe eines IR-Gasanalytators.

### Verwendete Reagenzien:

- 5 mol·L<sup>-1</sup> Salzsäure
- 5,25 g Oxalsäure-Dihydrat werden in einem Liter Wasser gelöst ( $C = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und geeignete Verdünnungen hergestellt.

### Konzentrationsbereich:

Bereich I: 10 - 100 mg·L<sup>-1</sup>

Bereich II: 0,1 - 20 mg·L<sup>-1</sup>

Die Kalibrierung mit Oxalsäure erfolgt täglich.

### Verwendete Geräte:

- Meßgerät TOC-5000 mit automatischem Probenehmer ASI 5000 (*Shimadzu*)

## A 13 Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Als chemischen Sauerstoffbedarf (kurz: CSB) wird die volumenbezogene Masse an Sauerstoff bezeichnet, die auf chemischem Wege zur vollständigen Oxidation organischer Stoffe benötigt wird [EBERLE, SONTHEIMER ET AL.]. In den meisten Fällen kommt er dem totalen Sauerstoffbedarf (kurz: TSB) sehr nahe, welcher dem rechnerischen Gesamt-Sauerstoffverbrauch bei der Oxidation eines Stoffes bis zum Kohlendioxid entspricht. Eine Ausnahme bilden manche chlorierten Aromaten und vor allem Heterocyclen.

Als Oxidationsmittel dient Kaliumdichromat in stark schwefelsaurer Lösung. Das zugesetzte Silbersulfat dient als Katalysator, Quecksilber(II)-sulfat wird zur Komplexierung des in der Wasserprobe enthaltenen Chlorids benötigt. Ansonsten würde durch die Bildung des flüchtigen Chromylchlorids ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) ein höherer Sauerstoffverbrauch vorgetäuscht.

### Durchführung:

Die CSB-Bestimmung erfolgt mit einem vorgefertigten Reagenziensatz, der bereits alle notwendigen Chemikalien in der richtigen Zusammensetzung enthält. Dazu werden 2 mL Probelösung in angemessener Verdünnung vorsichtig in die Rundküvette einpipettiert (überschichten). Nach dem Verschließen wird gründlich in einem Sicherheitsgefäß geschüttelt. Nach Ablauf der Reaktionszeit im Thermoblock wird nach einer Abkühlzeit von 10 Minuten photometrisch direkt der CSB ermittelt.

Vor der CSB-Bestimmung wird der Wasserstoffperoxidgehalt des Wassers bestimmt und dessen Beitrag rechnerisch von dem gemessenen CSB abgezogen. Der  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Verbrauch durch Wasserstoffperoxid wurde experimentell überprüft.

### Verwendete Reagenzien:

- Nanocolor<sup>®</sup> CSB 160 Reagenziensatz (*Machery-Nagel GmbH & Co. KG*)

### Reaktionsbedingungen:

Reaktionstemperatur: 148 °C  
Reaktionszeit: 120 min  
Meßwellenlänge: 436 nm (Faktor: 0220.)  
Meßbereich: 15 - 160  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

### Verwendete Geräte:

- beheizbarer Thermoblock
- Spezialphotometer (*WTW GmbH*)

## A 14 Durchführung der Ultrafiltrationsexperimente

Um die Entstehung größerer komplexer Strukturen ausschließen zu können, wurden Ultrafiltrationsexperimente durchgeführt. Dazu wurden Rührzellensysteme (*Amicon Modell 202*) mit einem Maximalvolumen von 200 mL und einem Membrandurchmesser von 62 mm einge-

setzt. Die verwendeten Membranen werden in eine Halterung eingespannt und die Probenlösung mittels Gasdruck durch die Membran gedrückt. Um die Bildung eines Belages auf der Membranoberfläche zu vermeiden, wurde während der Filtration direkt über der Membran gerührt.

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Membranen eingesetzt mit nominellen Trenngrenzen von 500 und 1000 Dalton. Zur Bestimmung des Rückhaltevermögens der Membranen wurden Polyethylenglykole (PEG) unterschiedlichen Polymersationsgrades eingesetzt (PEG 400, Bereich 380 bis 420 D, und PEG 1000, Bereich 950 bis 1050 D). Die Trenngrenze ist hierbei nicht wirklich scharf, da die Porengröße der Membran einer statistischen Verteilung um die angegebene Trenngrenze unterliegt und es sich bei den Werten für die Polyethylenglykole um mittlere molare Massen handelt. In Tabelle A 1 sind die gemessenen Rückhaltegrade für die Polyethylenglykole mit den zwei Membrantypen zusammengefaßt.

**Tabelle A 2:** Bestimmung der Rückhaltegrade der zwei Ultrafiltrationsmembranen mit Polyethylenglykolen (PEG) unterschiedlicher molarer Massen.

Substanz	gemessene Rückhaltegrade der Membranen	
	<i>Trenngrenze 500 Dalton</i>	<i>Trenngrenze 1000 Dalton</i>
PEG 400	43 %	10 %
PEG 1000	100 %	11 %

Die geringfügige Rückhaltung des niedermolekularen Polyethylenglykols (PEG 400) bei der Membran mit einer Trenngrenze von 1000 D ist auf ein zu geringes Spülvolumen oder Adsorptionseffekte zurückzuführen. Kritisch anzumerken ist bei dem Verfahren auch, daß Polyethylenglykole längliche Moleküle sind und deshalb im Vergleich zu komplexeren Strukturen auch durch Poren dringen können, die kleiner sind, als es kugelförmigen Molekülen gleicher molarer Massen entspricht.

Um hinsichtlich der Phenole Adsorptionseffekte an der Membran auszuschließen wurde auch eine Phenollösung mit einem DOC von  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  filtriert. Es ergab sich für beide Membranen eine DOC-Wiederfindung von 97 %.

#### Durchführung:

Vor der eigentlichen Filtration werden die Filter dreimal mit 20 mL Millipore-Wasser gespült (1 bar Überdruck). Danach werden 20 mL Probelösung aufgegeben und mit einem bar Überdruck (Stickstoff) über die Membran filtriert. Nachfolgend wird je einmal zuerst mit 20 mL und dann mit 10 mL Millipore-Wasser nachgespült. Über die DOC-Messung der unverdünnten Lösung vor der Filtration und der vereinten Probe- und Spüllösungen nach der Filtration wird die Rückhaltung ermittelt. Das Volumen der Lösung nach der Filtration wird durch Wägung ermittelt. Die Durchlässigkeit der Ultrafiltrationsmembranen wurde durch Filtrationsexperimente mit Polyethylenglykol-Lösungen unterschiedlicher mittlerer molarer Masse er-

mittelt. Ebenso wurde das Adsorptionsverhalten durch Filtration einer Phenol-Standardlösung bestimmt.

#### Verwendete Reagenzien:

- Polyethylenglykol-Standardlösungen:  
PEG 400 (mittlerer molarer Massenbereich 380 bis 420 D)  
PEG 1000 (mittlerer molarer Massenbereich 950 bis 1050 D)  
je ca. 100 mg·L<sup>-1</sup>
- wäßrige Phenol-Standardlösung (1 mmol·L<sup>-1</sup>)

#### Verwendete Geräte:

- Ultrafiltrationszelle Typ 202 (*Amicon GmbH*)
- Verwendete Membrantypen: YC 05 - nominelle Trenngrenze: 500 Dalton  
YM 2 - nominelle Trenngrenze: 1000 Dalton

## **A 15 Die Bestimmung der organischen Säuren als n-Propylester mittels GC/MS**

#### Derivatisierung:

10 mL einer Wasserprobe, die organische Säuren in Konzentrationen je zwischen 1 und 20 mg·L<sup>-1</sup> enthält, wird in Flaschen (aus PFA oder PTFE) mit 100 µL einer molaren Natronlauge versetzt und gefriergetrocknet. Die trockenen Rückstände werden mit 1 mL der Propanol-Schwefelsäure-Mischung versetzt. Die gut verschlossenen Gefäße werden 3 Stunden bei 75 - 80 °C auf dem Sandbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden je 1 mL n-Hexan und Natronlauge, 1 molar, zugesetzt und gründlich geschüttelt. Die organische Phase wird abgezogen und dreimal mit je 1 mL n-Hexan nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Stickstoffstrom auf 1 mL eingengt und davon 2 µL in den Gaschromatographen injiziert.

#### Verwendete Reagenzien:

- Natronlauge, 1 molar
- Gemisch aus 1-Propanol und konzentrierter Schwefelsäure (98 %) im Verhältnis 10:1 (v/v)

#### GC-Bedingungen:

Kapillarsäule: HP1 (*Hewlett Packard GmbH*)  
Länge: 60 m  
Innendurchmesser: 0,25 mm  
Filmdicke: 0,25 µm  
Trägergas: Helium 6.0

Temperaturprogramm: 50 °C (Haltezeit 2 min)  
 Aufheizrate: 3 °C·min<sup>-1</sup> bis 250 °C  
 Injektionstemperatur: 250°C  
 Injektionsvolumen: 2 µL (splitless bzw. on column)

Konzentrationsbereich:

0,01 - 0,20 mmol·L<sup>-1</sup>

Verwendete Geräte:

- Gaschromatograph HP 5890 mit massenselektivem Detektor MSD 5970 und Split/Splitless-Injektor bzw. Cool-on-Column-Kaltaufgabesystem (Hewlett Packard GmbH)

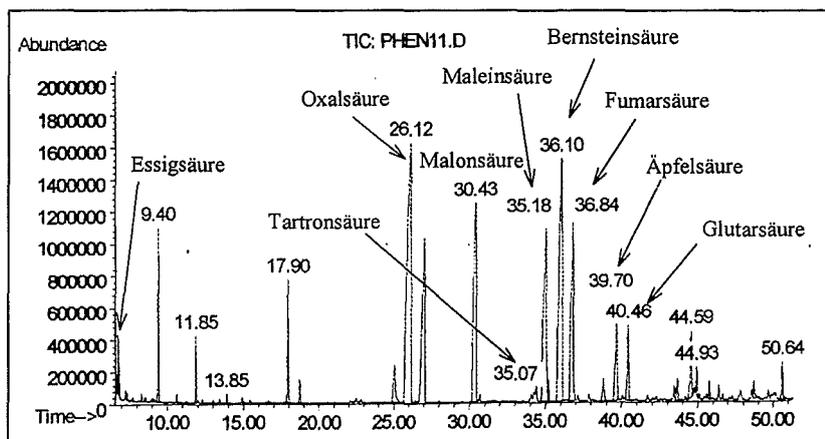


Abbildung A 4: Gaschromatogramm der Propylester der bei der Phenolbeschallung gebildeten Säuren

## A 16 Die Bestimmung der organischen Säuren mittels HPLC

Das Trennverfahren beruht auf dem Prinzip der Ionenausschlusschromatographie gepaart mit hydrophoben Wechselwirkungen. Die stationäre Phase besteht aus einem sulfonierten Divinylbenzol-Styrol-Copolymer. Das Material hat aufgrund der Sulfonsäuregruppen die Eigenschaften eines Kationenaustauschers, dessen funktionelle Gruppen hydratisiert, aber nicht vollständig protoniert sind. Es bildet sich um das Harz eine (gedachte) partiell negativ geladene Membran (*Donnan-Membran*, s. SCHWEDT), die nur für nicht dissoziierte Moleküle passierbar ist. Verstärkt wird der Trenneffekt durch die hydrophoben Eigenschaften des Polystyrols. Anorganische Anionen werden nicht zurückgehalten und damit ausgeschlossen.

Mittels Gefriertrocknung werden die Proben 4:1 und in den Flüssigkeitschromatographen injiziert.

HPLC-Bedingungen:

Säule: Aminex HPX 87H (Biorad)  
 Länge: 300 mm

Innendurchmesser: 7,8 mm

Partikelgröße: 9  $\mu\text{m}$

Eluent: 0.05 molare Schwefelsäure (pH 1) oder  
0.005 molare Schwefelsäure (pH 2)

Fluß: 0,6  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Dauer: 25 min (isokratisch)

Temperatur: 30 °C

Detektionswellenlänge: 210 nm

Injektionsvolumen: 20  $\mu\text{L}$

#### Konzentrationsbereich:

0.001 bis 1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (je nach UV-Absorptionsvermögen)

#### Verwendete Geräte:

- Hochdruckflüssigkeitschromatograph HP LC 1090 mit UV-Detektion DAD (*Hewlett Packard GmbH*)

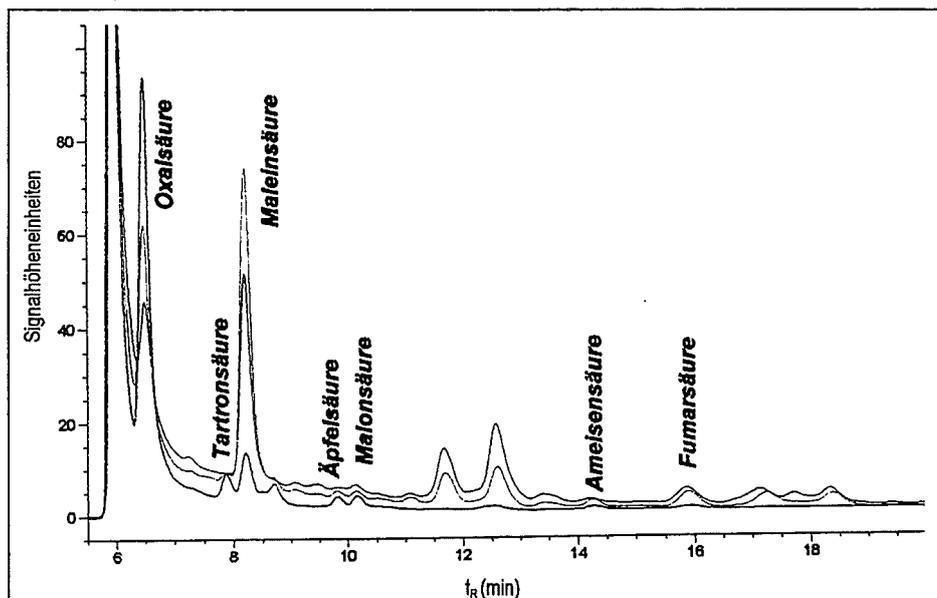


Abbildung A 5: Flüssigkeitschromatogramm der bei der Phenolbeschallung gebildeten organischen Säuren

## A 17 Die Bestimmung der organischen Säuren mittels Isotachophorese

Das Prinzip der *Isotachophorese* beruht auf der unterschiedlichen Ionenbeweglichkeit der Anionen im elektrischen Feld und ist eine Variante der Elektrophorese. Im Gegensatz zur herkömmlichen Elektrophorese, bei der ein homogenes Puffersystem eingesetzt wird, verwendet man bei der Isotachophorese ein diskontinuierliches Puffersystem aus zwei Elektrolyten. Die Ionen wandern im elektrischen Feld, eingeschlossen vom sogenannten Leitelektrolyt, der die größte Mobilität aufweist, und dem langsameren Endelektrolyt. Die Beweglichkeiten der zu

trennenden Ionen müssen also zwischen denen von Leit- und Endelektrolyt liegen. Die Probelösung wird an der Grenzfläche zwischen Leit- und Endelektrolyt aufgegeben. In der Startphase befindet sich im Anodenraum und der Kapillare ausschließlich der Leitelektrolyt und im Kathodenraum der Endelektrolyt. Dazwischen befindet sich die unaufgetrennte Probe. Nach dem Anlegen des elektrischen Feldes ordnet sich jede Ionenart zwischen den beiden Elektrolyten an und es entstehen diskrete Zonen. Die Zonen bewegen sich mit der gleichen Geschwindigkeit durch die Kapillare<sup>2</sup>. Jeder Zone entspricht eine bestimmte Beweglichkeit und Feldstärke, die sich beim Übergang zur nächsten Zone sprunghaft ändert. In der Umgebung des Leitelektrolyten herrscht die geringste, im Bereich des Endelektrolyten die höchste Feldstärke. Ebenso sinkt die Beweglichkeit vom Leitelektrolyten bis zum Endelektrolyten. Zur Detektion wird dieser Potentialgradient herangezogen. Die Höhe des Potentialsprunges ist ein qualitatives Maß für die Art des Ions und wird zur Charakterisierung herangezogen, während die Länge der Zone die Konzentration widerspiegelt [BOÇEK ET AL.; SCHWEDT]. Der Endelektrolyt markiert das Ende der Analyse.

#### Bedingungen für die isotachophoretische Auftrennung:

Maximale Spannung:	20 kV
Maximale Stromstärke:	350 $\mu$ A
Trennkapillare: Material:	Teflon,
Innendurchmesser:	0,7 mm,
Länge:	80 mm
Leitelektrolyt:	10 mmol·L <sup>-1</sup> Salzsäure, 1 g·L <sup>-1</sup> Triton X-100 <sup>®</sup> , mit $\beta$ -Alanin auf pH 3,6 eingestellt.
Hilfselektrolyt:	10 mmol·L <sup>-1</sup> Salzsäure, 1 g·L <sup>-1</sup> Triton X-100 <sup>®</sup> , mit $\beta$ -Alanin auf pH 3,0 - 3,1 eingestellt.
Endelektrolyt:	10 mmol·L <sup>-1</sup> Capronsäure, mit NaOH auf pH 8,4 gebracht.

#### Konzentrationsbereich:

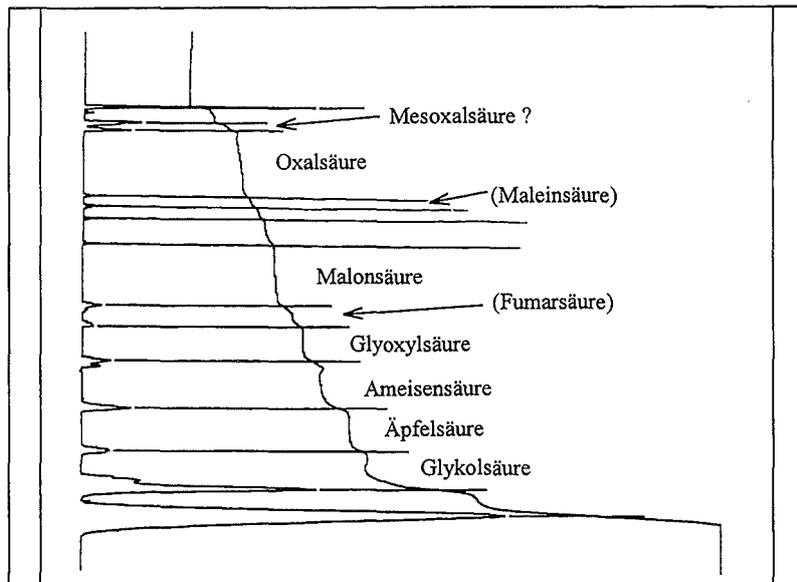
0,1 - 10 mmol·L<sup>-1</sup>

#### Verwendete Geräte:

- Kapillar-Isotachophorese-Analysierer Typ IP - 3A (*Shimadzu*) mit Potentialgradientendetektor

---

<sup>2</sup> 'iso' (griech.) = gleich, 'tacho' (griech.) = Geschwindigkeit.



**Abbildung A 6:** Typisches Isotachophoreogramm einer beschallten Phenollösung. Die Mesoxalsäure war nicht völlig eindeutig zuordenbar. Malein- und Fumarsäure sind in der Probe vorhanden, wurden bei dieser Analyse nicht mit Standards verifiziert. Die Potentialsprünge sind diesen Verbindungen jedoch zuzuordnen.

## A 18 Die Bestimmung der organischen Carbonylverbindungen als Pentafluorbenzyloxime mittels GC/MS

### Derivatisierung:

10 mL einer Wasserprobe, die organische Carbonylverbindungen in Konzentrationen bis  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  enthält, wird mit 1 mL einer wässrigen Pentafluorbenzylhydroxylaminlösung (kurz: PFBAH, Konzentration  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) versetzt und durch Zusatz von zwei Tropfen 37 %iger Salzsäure auf etwa pH 2 gebracht. Nach dem Stehenlassen über einen Zeitraum von 24 h bei Raumtemperatur werden noch weitere fünf Tropfen 37 %iger Salzsäure zugesetzt, direkt bevor dreimal mit je 1 mL n-Hexan p.a. extrahiert wird. Zum Entfernen der Restfeuchte werden ca. 50 mg Natriumsulfat zugesetzt. Die Hexanphase wird abgezogen und nochmals mit 2 bis 3 mL Hexan nachgespült. Im Stickstoffstrom wird auf 1 mL eingengt und davon  $2 \mu\text{L}$  in den Gaschromatographen injiziert [YU, JEFFRIES AND LE LECHEUR].

### GC-Bedingungen:

Kapillarsäule: HP1 (Hewlett Packard GmbH)

Länge: 60 m

Innendurchmesser: 0,25 mm

Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$

Trärgas: Helium 6.0

Temperaturprogramm: 50 °C (Haltezeit 6 min)

Aufheizrate:  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  bis 270 °C (Haltezeit 10 min)

Injektionstemperatur: 250°C

Injektionsvolumen: 2 µL (splitless bzw. on column)

Konzentrationsbereich:

0,001 bis 0,1 mmol·L<sup>-1</sup>

Verwendete Geräte:

- Gaschromatograph HP 5890 mit massenselektivem Detektor MSD 5970 und Split/Splitless-Injektor bzw. Cool-on-Column-Kaltaufgabesystem (*Hewlett Packard GmbH*) [EI]
- Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor Saturn 2000 Iontrap (*Varian*) [CI]

## A 19 Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes nach Kjeldahl

Das Verfahren beruht auf der chemischen Umwandlung des gesamten enthaltenen Stickstoffes in Ammoniak, dessen Gehalt durch Titration ermittelt wird. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes bei Anwesenheit von Nitrit, Nitrat und nitrierten organischen Verbindungen eignet sich der reduktive Aufschluß mit Zinn(II)-chlorid [URGRINOVITS].

Durchführung:

100 mL Probelösung (Ausgangskonzentration 1 mmol·L<sup>-1</sup> Nitroaromat) werden im Aufschlußglas mit 5 mL Zinn(II)-chloridlösung versetzt. Anschließend werden 20 mL konzentrierte Schwefelsäure (98 %), eine Spatelspitze Eisenpulver feinst (*ferrum reductum*) und ein paar Siedesteinchen zugegeben. Der eigentliche Aufschluß erfolgt in einem Spezialofen, mit dem ein Temperaturprogramm gefahren wird. Die Abgase werden im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen. Bei Beendigung des Aufschlusses dürfen die Proben nicht mehr schäumen und haben eine gelb bis dunkelgrüne Farbe. Nach dem Abkühlen werden vorsichtig etwa 25 mL Millipore-Wasser zugesetzt. Die Destillation erfolgt nach Zudosierung von Natronlauge in einer automatischen Destillationseinheit. Als Vorlage dienen 60 mL einer wäßrigen 2 %ige Borsäurelösung. Der Ammoniak wird als Borsäure-Addukt aufgefangen. Die Titration erfolgt mit 0,01 molarer Salzsäure und Methylrot als Indikator.

Verwendete Reagenzien:

- Zinn(II)-chloridlösung: 186 g SnCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O werden in 200 mL 25 %iger Salzsäure gelöst und vorsichtig mit Wasser auf 500 mL aufgefüllt.
- Borsäurelösung: 20 g·L<sup>-1</sup> Borsäure in Wasser (2 %)
- Natronlauge (30 %)

### Aufschluß:

Temperaturprogramm: Aufheizzeit: 10 min (Stufe 9)  
Aufschlußzeit: 60 bis 90 min (Stufe 9) bis das Schäumen aufhört,  
20 bis 50 min (Stufe 10)  
in der Summe 120 min

### Destillation:

Natronlaugezusatz: 100 mL  
Destillationszeit: 6 min

### Konzentrationsbereich und Wiederfindungen einiger Standardsubstanzen:

In der Probe sollte mindestens 2 mg bis maximal 20 mg Stickstoff enthalten sein.

**Tabelle A 3:** Stickstoff-Wiederfindung einiger ausgewählter Standardsubstanzen bei der Bestimmung nach Kjeldahl

Verbindung	eingesetzte Probe [mg N]	Wiederfindung [%]
Nitrit	5	4
Nitrat	3	95 ± 2
2-Nitroethanol	4	99,3 ± 0,3
2-Nitro-2-methyl-1,3-propandiol	5	99,6 ± 0,3
3-Nitrophenol	14	97 ± 5
2-Nitroresorcin	5	100 ± 11
1,3-Dinitrobenzol	1,5	96 ± 4
2,4-Dinitrophenol	28	102 ± 1

In Tabelle A 3 sind die Wiederfindungen für einige Standardsubstanzen wiedergegeben. Es handelt sich durchweg um Doppelbestimmungen. Die Erfassung von Nitrit-Stickstoff ist mit dem beschriebenen Verfahren nicht möglich. Die Wiederfindung betrug nur 4 %. Alle anderen Standardsubstanzen ergaben Wiederfindungen von nahezu 100 %. Die in den Experimenten eingesetzten Probevolumina enthalten zwischen 2,5 und 5 mg Stickstoff, so daß der Stickstoffgehalt mit einem Fehler kleiner 5 % erfaßt werden kann.

### Verwendete Geräte:

- 300 mL Aufschlußglas B-323
- Aufschlußgerät B-453/B-426 (*Büchi Laboratoriums-Technik AG*)
- Destillationseinheit B-339/B-316 (*Büchi Laboratoriums-Technik AG*)
- Titroprozessor (*Metrohm GmbH*)

## Anhang B

**Tabelle B-1:** Steigungen von Aufheiz- und Abkühlgeraden  $a_1$  und  $a_2$  bei der kalorimetrischen Bestimmung der eingetragenen Leistung  $L_E$  in 500 mL Wasser in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  und der eingestrahlenen Leistung  $L_W$  (Wirkleistung).

$\nu$ [kHz]	$L_W$ [W]	$a_1$ [°C·s <sup>-1</sup> ]	$a_2$ [°C·s <sup>-1</sup> ]	$L_E$ [W]	MW	Reaktor- einbauten
206	100	3,23 ± 0,03	-0,10	69	68 ± 1	Reflektor
		3,18 ± 0,03	-0,08	68		
		3,18 ± 0,05	-0,08	68		
353	25	0,83 ± 0,02	-0,08	19	-	Reflektor
353	50	1,55 ± 0,03	-0,08	34	-	Reflektor
353	75	2,35 ± 0,03	-0,08	51	-	Reflektor
353	100	3,13 ± 0,03	-0,10	68	69 ± 2	Reflektor
		3,28 ± 0,05	-0,08	71		
		3,12 ± 0,03	-0,08	67		
353	100	3,32 ± 0,03	-0,08	71	-	indifferent
353	100	2,95 ± 0,03	-0,08	63	-	Absorber
353	150	4,8 ± 0,1	-0,1	103	-	Reflektor
353	175	4,9 ± 0,2	-0,3	108	104 ± 6	Reflektor
		4,7 ± 0,2	-0,3	106		
		4,5 ± 0,1	-0,3	97		
622	100	3,07 ± 0,03	-0,08	66	66 ± 1	Reflektor
		3,08 ± 0,05	-0,08	66		
		3,12 ± 0,03	-0,08	67		
1037	100	3,32 ± 0,03	-0,08	71	72 ± 1	Reflektor
		3,40 ± 0,10	-0,08	73		
		3,40 ± 0,03	-0,08	73		

**Tabelle B-2:** Die Zunahme der Wasserstoffperoxidkonzentration  $C_{H_2O_2}$  in reinem Wasser (500 mL), die Zunahme der  $Fe^{3+}$ -Konzentration  $C_{Fe^{3+}}$  in schwefelsaurer Lösung [Fricke-Dosimetrie] und die Abnahme der Phenolkonzentration  $C_{Ph}$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Sättigung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1.

Zeit [min]	$C_{H_2O_2}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Zeit [min]	$C_{Fe^{3+}}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Zeit [min]	$C_{Ph}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]
0	0,000	0	0,000	0	1,006
5	0,090	2,5	0,155	3	0,951
10	0,169	5	0,299	6	0,888
15	0,252	7,5	0,411	9	0,849
20	0,316	10	0,503	12	0,824
30	0,393	15	0,583	15	0,804
-		20	0,659	20	0,770
-		25	0,704	25	0,752

**Tabelle B-3:** Die Anfangsreaktionsraten  $r_A$ , der  $H_2O_2$ -Bildung in reinem Wasser, der  $Fe^{2+}$ -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie) und des Phenolabbaus und der prozentuale Abbau  $\Delta C_{Ph}$  nach 20 Minuten in Abhängigkeit von der Schallfrequenz  $\nu$  [Wirkleistung 100 W, Ar/O<sub>2</sub> 4:1, Volumen 500 mL].

$\nu$ [kHz]	$r_A(H_2O_2)$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$r_A(Fe^{3+})$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$r_A(\text{Phenol})$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$\Delta C_{Ph}$ [%]
199	6,2 ± 0,3	-	-	-
206	-	37 ± 2	13 ± 1*	11,3 ± 0,1*
324	15 ± 1	-	-	-
353	-	65 ± 9	20 ± 1	19,0 ± 0,1
612	10,7 ± 0,5	-	-	-
622	-	63 ± 2	20 ± 1*	16,8 ± 0,1*
1033	7,50 ± 0,4	-	-	-
1037	-	44 ± 2	14 ± 1*	12,4 ± 0,1*

\*Abw. Phenol übernommen aus Experiment bei 353 kHz (gemittelt aus 3 Einzelmessungen)

**Tabelle B-4:** Die Anfangsreaktionsraten,  $r_A$ , der  $H_2O_2$ -Bildung in reinem Wasser und der  $Fe^{2+}$ -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie) in Abhängigkeit von der eingetragenen Leistung  $L_E$  bezogen auf die Wassermenge [353 kHz, Ar/O<sub>2</sub> 4:1].

$L_E$ [W·kg <sup>-1</sup> ]	$L_W$ [W]	$r_A(H_2O_2)$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$r_A(Fe^{3+})$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
13,6	10	0,7 ± 0,5	-
34,5	25	4 ± 1	13 ± 1
69	50	10 ± 1	35 ± 3
103,5	75	15 ± 2	52 ± 4
138	100	17 ± 1	66 ± 9
165,6	120	21 ± 3	83 ± 9
207	150	28 ± 4	95 ± 3
241,5	175	34 ± 4	87 ± 9

**Tabelle B-5:** Die Anfangsreaktionsraten,  $r_A$ , der  $H_2O_2$ -Bildung in reinem Wasser und der  $Fe^{2+}$ -Oxidation in schwefelsaurer Lösung (Fricke-Dosimetrie) in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im gelösten Gas bei 353 kHz (Sättigung mit Ar/O<sub>2</sub> in verschiedenen Anteilen, Volumen 500 mL).

O <sub>2</sub> [Vol%]	$r_A(H_2O_2)$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$r_A(Fe^{3+})$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	O <sub>2</sub> [Vol%]	$r_A(H_2O_2)$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$r_A(Fe^{3+})$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
0	3 ± 1	10 ± 3	40	15 ± 1	84 ± 6
10	11 ± 1	33 ± 3	50	13 ± 1	80 ± 3
20	17 ± 1	51 ± 3	60	-	65 ± 3
25	18 ± 1	-	65	8 ± 1	-
30	18 ± 1	63 ± 3	80	-	36 ± 3
35	16 ± 1	-	100	3 ± 1	20 ± 3

**Tabelle B-6:** Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen C in Abhängigkeit von der Beschallungszeit in reinem luftgesättigten Wasser (Volumen 500 mL) bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.

Zeit [min]	$C_{H_2O_2}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$C_{Nitrit}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$C_{Nitrat}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]
0	0,000	0,000	0,000
10	0,029	0,025	0,034
20	0,058	0,053	0,069
40	0,093	0,087	0,114
60	0,116	0,089	0,151
80	0,126	0,092	0,194
100	0,145	0,098	0,212
120	0,153	0,096	0,229
150	0,161	0,098	0,255
180	0,170	0,094	0,265
210	0,156	0,091	0,279
240	0,163	0,092	0,293
270	0,164	0,089	0,307
300	0,163	0,089	0,318

**Tabelle B-7:** Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentrationen,  $CH_2O_2$ , und Sauerstoffkonzentrationen,  $O_2$ , in reinem Wasser und in einer ein millimolaren Phenollösung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Volumen 500 mL und Sättigung mit Ar/ $O_2$  4:1; Verlauf des Phenolabbaus.

Zeit [min]	$CH_2O_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$O_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Zeit [min]	$C_{Ph}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$CH_2O_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$O_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]
0	0,000	0,291	0	1,087	0,000	0,284
5	0,093	0,175	5	-	0,038	0,181
10	0,173	0,117	10	-	0,066	0,108
15	0,236	0,097	15	-	0,065	0,089
20	0,285	0,075	25	0,736	0,070	0,065
30	0,355	0,048	35	-	0,088	0,044
40	0,377	0,041	46	-	0,080	0,038
60	0,420	0,041	60	0,646	0,074	0,035
90	0,479	0,034	90	-	0,081	0,031
120	0,518	0,031	125	0,573	0,073	0,033
180	0,577	0,034	185	0,515	0,067	0,036
240	0,641	0,041	252	0,512	0,051	0,029
300	0,698	0,031	300	0,496	0,038	0,030

**Tabelle B-8:** Die beobachteten Anfangsreaktionsraten des Phenolabbaus  $r_A$ , die relative Phenolkonzentration  $C_{Ph}/C_{Ph,0}$  und der prozentuale Phenolabbau  $\Delta C_{Ph}$  nach 20 Minuten Beschallung in Abhängigkeit vom Hydrogencarbonatgehalt [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Volumen 500 mL, Ar/O<sub>2</sub> 4:1].

$C_{NaHCO_3}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$r_A (\pm 1)$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$C_{Ph}/C_{Ph,0}$ [-]	$\Delta C_{Ph} (\pm 0,1)$ [%]
0	20	0,765	23,5
0,0005	20	0,761	23,9
0,01	18	0,769	23,1
0,1	14	0,799	20,1
1	0	1,000	0,0

**Tabelle B-9:** Zusammenstellung der Literaturdaten zur bimolekularen Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion des Phenols mit dem Hydroxylradikal bei unterschiedlichen pH-Werten.

pH-Wert [-]	$k$ [L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Literaturstelle
6 - 7	$1,8\cdot 10^{10}$	DORFMAN
7	$1,2\cdot 10^{10}$ $1,1\cdot 10^{10}$ - $1,8\cdot 10^{10}$ $6,6\cdot 10^9$ - $1,8\cdot 10^{10}$	ANBAR, NETA FARHATAZIZ, ROSS BUXTON ET AL.
7,4 - 7,7	$1,4\cdot 10^{10}$	DORFMAN
9	$8,5$ - $8,6\cdot 10^9$	FARHATAZIZ, ROSS
10,7	$6,2\cdot 10^9$ $9,1\cdot 10^9$ $9,2\cdot 10^9$ $9,6\cdot 10^9$	ANBAR, NETA DORFMAN FARHATAZIZ, ROSS BUXTON ET AL.

**Tabelle B-10:** Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen C und der pH-Wert ( $20 \pm 1$  °C) in reinem luftgesättigten Wasser (500 mL) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.

Zeit [min]	$\text{CH}_2\text{O}_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\text{C}_{\text{Nitrat}}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\text{C}_{\text{Nitrit}}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\Sigma(\text{C}_{\text{Nitrat}}+\text{C}_{\text{Nitrit}})$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	pH <sup>20°C</sup> [-]
0	0,000	0,000	0,000	0,000	6,79
10	0,029	0,034	0,025	0,059	4,61
20	0,058	0,069	0,053	0,122	4,16
40	0,093	0,114	0,087	0,201	3,92
60	0,116	0,151	0,089	0,240	3,79
80	0,126	0,194	0,092	0,286	3,71
100	0,145	0,212	0,098	0,310	3,68
120	0,153	0,229	0,096	0,325	3,65
150	0,161	0,255	0,098	0,353	3,60
180	0,170	0,265	0,094	0,359	3,56
210	0,156	0,279	0,091	0,370	3,55
240	0,163	0,293	0,092	0,385	3,53
270	0,164	0,307	0,089	0,396	3,51
300	0,163	0,318	0,089	0,407	3,49

**Tabelle B-11:** Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen C in einer luftgesättigten drei millimolaren Natriumhydrogencarbonatlösung (Volumen 500 mL) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung.

Zeit [min]	$\text{CH}_2\text{O}_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\text{C}_{\text{Nitrat}}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\text{C}_{\text{Nitrit}}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\Sigma(\text{C}_{\text{Nitrat}}+\text{C}_{\text{Nitrit}})$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]
0	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,009	0,018	0,011	0,029
10	0,023	0,038	0,033	0,071
15	0,035	0,036	0,053	0,089
20	0,043	0,052	0,072	0,124
30	0,060	0,068	0,103	0,171
40	0,069	0,089	0,127	0,216
50	0,079	0,093	0,148	0,241
60	0,086	0,105	0,148	0,253
80	0,106	0,134	0,172	0,306
100	0,112	0,144	0,190	0,334
120	0,120	0,118	0,203	0,321
135	0,124	0,170	0,207	0,377
150	0,127	0,174	0,209	0,383
180	0,136	0,184	0,214	0,398
210	0,142	0,214	0,211	0,425
240	0,149	0,220	0,214	0,434
270	0,157	0,234	0,205	0,439
300	0,168	0,258	0,214	0,472

**Tabelle B-12:** Der pH-Wert einer Phenollösung ( $C_{Ph,0} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen 500 mL) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 175 W Wirkleistung und Sättigung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1.

Zeit [min]	pH <sup>23°C</sup> [-]	Zeit [min]	pH <sup>23°C</sup> [-]
0	5,81	60	4,33
5	4,95	90	4,30
10	4,69	131	4,26
15	4,58	170	4,21
20	4,52	252	4,17
35	4,43	300	4,07
46	4,38		

**Tabelle B-13:** Die beobachteten Anfangsreaktionsraten des Phenolabbaus  $r_A$ , die relative Phenolkonzentration  $C_{Ph}/C_{Ph,0}$  und der prozentuale Phenolabbau  $\Delta C_{Ph}$  nach 20 Minuten Beschallung bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Sättigung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1 in Abhängigkeit vom Anfangs-pH-Wert ( $C_{0,Ph} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , Volumen 500 mL).

pH <sup>20°C</sup> [-]	$r_A (\pm 1)$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$C_{Ph}/C_{Ph,0}$ [-]	$\Delta C_{Ph} (\pm 0,1)$ [%]
2,04	17	0,794	20,6
7,08	19	0,769	23,1
8,56	16	0,786	21,4
12,08	11	0,889	11,1

**Tabelle B-14:** Wasserstoffperoxid- und Nitratkonzentration C in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei pH 2 und pH 12 in luftgesättigtem Wasser (500 mL) bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung).

Zeit [min]	pH 2		pH 12	
	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Nitrat</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Nitrat</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,01	0,02	0,01	0,01
10	0,02	0,05	-	0,04
20	0,02	0,10	0,02	0,06
40	0,02	0,18	0,06	0,12
60	0,03	-	0,05	0,15
90	0,03	0,29	0,05	-
120	0,03	0,35	0,04	0,20
180	0,04	0,43	0,06	0,24
240	0,03	0,50	0,06	0,30
300	0,03	0,57	0,05	0,34
360	0,05	0,58	0,06	0,37

**Tabelle B-15:** Die Wasserstoffperoxidkonzentration  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , der pH-Wert, die Sauerstoffkonzentrationen am Reaktorein- und -ausgang,  $\text{O}_2^{\text{ein}}$  und  $\text{O}_2^{\text{aus}}$ , und die Temperatur  $T^{\text{ein}}$  am Reaktoreingang in Abhängigkeit von der Beschallungszeit im Kreislaufreaktor [Volumen 1,2 L, 353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1]. Bis auf  $\text{CH}_2\text{O}_2$  wurden alle Parameter mit einem Meßintervall von 1 Minute erfasst und nur gekürzt in der Tabelle aufgeführt.

Zeit [min]	$\text{CH}_2\text{O}_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	pH [-]	$\text{O}_2^{\text{ein}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$\text{O}_2^{\text{aus}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]
0	0,000	7,29	9,0	8,1	16,0
5	-	7,24	8,8	5,7	16,2
10	0,061	7,31	8,7	5,1	16,6
15	-	7,19	8,7	4,9	16,6
20	0,141	7,22	8,6	4,8	16,8
25	-	7,14	8,6	4,9	16,8
30	0,214	7,10	8,4	4,9	16,7
40	0,283	6,98	8,5	4,9	16,9
50	0,360	6,89	8,5	4,8	16,9
60	0,425	6,93	8,6	4,8	17,0
70	-	6,79	8,6	4,7	17,1
80	0,570	6,81	8,1	4,9	16,8
90	-	6,68	8,5	4,8	17,0
100	0,706	6,73	8,4	4,9	16,9
110	-	6,63	8,6	4,9	17,2
120	0,842	6,63	8,4	4,9	17,0
130	-	6,60	8,6	4,9	17,2
140	-	6,56	8,4	4,8	16,9
150	1,065	6,52	8,4	4,9	16,9
160	-	6,50	8,4	4,9	16,9
170	-	6,55	8,6	4,9	17,1
180	1,280	6,57	8,2	4,9	17,1

**Tabelle B-16:** Die gebildeten Wasserstoffperoxid-Stoffmengen  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$  in reinem Wasser in Abhängigkeit von der Beschallungszeit im Satzreaktor und im Kreislaufreaktor [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1].

	<i>Satzreaktor</i>	<i>Kreislaufreaktor</i>		<i>Satzreaktor</i>	<i>Kreislaufreaktor</i>
Zeit [min]	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [mmol]	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [mmol]	Zeit [min]	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [mmol]	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [mmol]
0	0,000	0,000	60	0,210	0,510
5	0,047	-	80	-	0,684
10	0,087	0,072	90	0,240	-
15	0,118	-	100	-	0,847
20	0,143	0,169	120	-	1,010
30	0,178	0,257	122	0,259	-
40	0,189	0,339	150	-	1,278
50	-	0,432	180	0,289	1,535

**Tabelle B-17:** Die Wasserstoffperoxidkonzentration  $\text{CH}_2\text{O}_2$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit in reinem Wasser und in einer verdünnten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung [353 kHz, 100 W Wirkleistung,  $\text{Ar}/\text{O}_2$  4:1, Kreislaufreaktor].

<i>reines Wasser</i>				<i>31 millimolare <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>-Lösung</i>			
Zeit [h]	$\text{CH}_2\text{O}_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Zeit [h]	$\text{CH}_2\text{O}_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Zeit [d]	$\text{CH}_2\text{O}_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Zeit [d]	$\text{CH}_2\text{O}_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]
0	0,000	8,1	3,97	0	31,2	1,22	36,5
0,5	0,276	9,1	4,39	0,02	33,2	1,88	39,4
1	0,512	10,0	4,78	0,06	31,6	1,94	39,0
1,5	0,792	19,7	8,30	0,13	31,1	2,05	38,6
2	1,035	21,7	9,51	0,21	31,5	2,14	38,6
3	1,529	24,3	10,53	0,28	31,8	2,25	39,3
4	2,022			0,88	35,2	2,87	41,4
5	2,468			0,96	35,7	2,92	41,5
6	2,907			1,05	35,4	2,97	41,6
7	3,485			1,13	35,7	3,03	41,5

**Tabelle B-18:** Einfluß der Umwälzgeschwindigkeit  $v$  auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungsrate  $r_B(\text{H}_2\text{O}_2)$ , die Sauerstoffkonzentrationen  $\text{O}_2^{\text{ein}}$  und  $\text{O}_2^{\text{aus}}$  ( $\pm 0,1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und die Temperaturen  $T^{\text{ein}}$  und  $T^{\text{aus}}$  ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) im Kreislaufreaktor. VWZ = mittleren Verweilzeit eines Volumenelementes im Reaktor unter der Annahme laminarer Strömungsverhältnisse [353 kHz, 100 W Wirkleistung].

$v$ ( $\pm 2\%$ ) [mL·min <sup>-1</sup> ]	VWZ [min]	$r_B(\text{H}_2\text{O}_2)$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$\text{O}_2^{\text{ein}}$ * [mg·L <sup>-1</sup> ]	$\text{O}_2^{\text{aus}}$ * [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]	$T^{\text{aus}}$ [°C]
21	21,5	$5,7 \pm 0,2$	8,7 (9,1)	3,3 (7,6)	15,7	18,3
43	10,5	$6,7 \pm 0,2$	8,4 (8,9)	4,0 (7,8)	16,3	20,6
54	8,4	$7,1 \pm 0,1$	8,5 (9,1)	4,8 (8,0)	17,1	20,6
63	7,2	$6,9 \pm 0,2$	9,0 (9,5)	4,7 (8,3)	16,9	-
72	6,3	$7,0 \pm 0,3$	9,0 (9,5)	4,8 (9,0)	16,8	-
77	5,9	$6,8 \pm 0,2$	8,7 (9,2)	5,0 (7,9)	16,9	20,8
100	4,5	$6,7 \pm 0,2$	8,3 (9,1)	4,9 (7,8)	17,6	21,6

\*in Klammern: Wert bei  $t=0$ .

**Tabelle B-19:** Wasserstoffperoxid-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen  $C$  und der pH-Wert in reinem, mit Luft begastem Wasser in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz und 100 W Wirkleistung [Kreislaufreaktor]. Bis auf  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{Nitrit}}$ ,  $C_{\text{Nitrat}}$  wurden alle Parameter mit einem Meßintervall von einer Minute erfasst und nur gekürzt in der Tabelle aufgeführt.

Zeit [h]	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$C_{\text{Nitrit}}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$C_{\text{Nitrat}}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	pH <sup>20°C</sup> [-]	$O_2^{\text{aus}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$O_2^{\text{ein}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]
0	0,000	0,000	0,000	0,576	(8,40)	7,1	8,9	15,3
5	-	-	-	0,577	(8,30)	4,6	9,2	15,7
10	-	-	-	0,582	(7,29)	4,2	9,0	16,1
15	-	-	-	0,589	(4,58)	4,1	8,8	16,3
20	0,039	0,033	0,048	0,595	4,35	4,1	8,6	16,4
25	-	-	-	0,600	4,17	4,2	8,6	16,4
30	-	-	-	0,605	4,10	4,3	8,6	16,4
40	0,078	0,061	0,092	0,612	3,97	4,3	8,5	16,6
50	-	-	-	0,619	3,87	4,3	8,4	16,5
60	0,118	0,089	0,136	0,625	3,83	4,3	8,6	16,7
70	-	-	-	0,632	3,74	4,3	8,6	16,6
80	0,155	0,114	0,182	0,639	3,70	4,4	8,9	16,8
90	-	-	-	0,646	3,63	4,4	8,7	16,6
100	0,187	0,130	0,217	0,652	3,59	4,4	8,6	16,6
110	-	-	-	0,658	3,59	4,4	8,7	16,6
120	0,218	0,139	0,276	0,665	3,58	4,4	8,3	16,6
130	-	-	-	0,671	3,56	4,4	8,5	16,6
140	-	-	-	0,678	3,47	4,4	8,7	16,6
150	-	0,153	0,331	0,685	3,50	4,4	8,7	16,5
160	-	-	-	0,691	3,42	4,4	8,7	16,6
170	-	-	-	0,698	3,40	4,3	8,7	16,6
180	0,265	0,151	0,396	0,705	3,41	4,3	9,1	16,6

**Tabelle B-20:** Die Wasserstoffperoxidkonzentration  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , die Sauerstoffkonzentrationen  $\text{O}_2^{\text{ein}}$  und  $\text{O}_2^{\text{aus}}$  und die Temperatur  $T^{\text{ein}}$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, drei unterschiedlichen Wirkleistungen  $L_W$  und Begasung mit  $\text{Ar}/\text{O}_2$  4:1 im Kreislaufreaktor. Bis auf  $\text{CH}_2\text{O}_2$  wurden alle Parameter mit einem Meßintervall von einer Minute erfaßt und nur gekürzt in der Tabelle aufgeführt.

$L_W$	Zeit [min]	$\text{CH}_2\text{O}_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\text{O}_2^{\text{aus}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$\text{O}_2^{\text{ein}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]
<i>75 W</i>	0	0,000	8,8	9,2	15,5
	5	-	6,3	9,1	15,7
	10	-	5,7	9,0	16,0
	15	-	5,6	8,9	16,2
	20	0,123	5,5	8,9	16,3
	25	-	5,4	8,9	16,3
	30	-	5,4	8,7	16,5
	40	0,240	5,4	9,1	16,4
	50	-	5,4	8,9	16,5
	60	-	5,5	8,9	16,5
	65	0,368	5,5	9,0	16,5
	70	-	5,5	9,0	16,5
	80	0,478	5,4	8,8	16,6
	90	-	5,5	8,9	16,6
	100	0,595	5,5	8,8	16,6
<i>120 W</i>	110	-	5,5	8,8	16,6
	120	0,710	5,5	8,9	16,6
	130	-	4,6	8,8	17,0
	140	0,891	4,6	8,7	16,9
	150	-	4,6	8,9	16,9
	160	1,067	4,6	8,7	16,8
	170	-	4,7	8,9	17,1
	180	1,245	4,7	8,7	17,1
	190	-	4,7	8,5	17,0
	200	-	4,6	8,7	17,1
<i>100 W</i>	210	-	4,6	8,7	17,0
	220	1,661	4,7	8,8	17,1
	230	1,782	4,7	8,7	17,2
	240	1,866	4,6	8,7	17,2
	250	-	5,0	8,7	17,0
	260	2,038	5,0	8,7	17,0
	270	-	5,2	8,7	16,8
	280	2,166	5,0	8,7	16,9
	290	-	5,0	8,7	17,0
	300	2,330	5,0	8,9	17,0
	310	-	5,0	8,7	17,0
	320	2,470	5,0	8,7	17,0

**Tabelle B-21:** Die Wasserstoffperoxidbildungsrate,  $r_B(\text{H}_2\text{O}_2)$ , in Abhängigkeit von der Wirkleistung  $L_W$  während der Beschallung bei 353 kHz und Begasung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1 im Kreislaufreaktor (Umwälzgeschwindigkeit  $72 \pm 1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

$L_W$ [W]	$r_B(\text{H}_2\text{O}_2)$ [ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$v$ [ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
25	$0,8 \pm 0,5$	72
50	$4,3 \pm 0,4$	73
75	$5,9 \pm 0,3$	71
100	$8,2 \pm 0,3$	72
120	$9,8 \pm 0,3$	72
150	$11,2 \pm 0,4$	72

**Tabelle B-22:** Die Phenolkonzentration  $C_{\text{Ph}}$  bzw. -stoffmenge  $n_{\text{Ph}}$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1 im Kreislaufreaktor und im Satzreaktor.

<i>Kreislaufreaktor</i>			<i>Satzreaktor</i>		
Zeit [min]	$C_{\text{Ph}}$ [ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$n_{\text{Ph}}$ [mmol]	Zeit [min]	$C_{\text{Ph}}$ [ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$n_{\text{Ph}}$ [mmol]
0	1,000	1,200	0	1,087	0,544
60	0,613	0,736	26	0,736	0,368
120	0,322	0,386	60	0,646	0,323
197	0,107	0,128	124	0,573	0,286
250	0,036	0,043	185	0,515	0,258
302	0,013	0,015	270	0,512	0,256
364	0,002	0,002	300	0,496	0,248
480	0,0004	0,001	367	0,482	0,241

**Tabelle B-23:** Die Konzentrationen des Phenols  $C_{Ph}$ , der Summe der phenolischen Zwischenprodukte  $\Sigma C_{ZP}$ , des gebildeten Wasserstoffperoxids  $CH_2O_2$  und des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes DOC und der spektrale Absorptionskoeffizient SAK(410) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor].

Zeit [h]	$C_{Ph}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$\Sigma C_{ZP}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	SAK(410) [10 <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$CH_2O_2$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	DOC [mg·L <sup>-1</sup> ]
0	1,000	0,000	0,00	0,000	73,9
1,0	0,613	0,139	0,08	0,190	73,7
2,0	0,322	0,243	0,18	0,403	69,7
3,3	0,107	0,282	0,49	0,713	65,5
4,2	0,036	0,245	0,63	0,998	65,1
5,0	0,013	0,201	0,70	1,253	-
6,1	0,002	0,122	0,79	1,634	58,8
8,0	0,000	0,070	0,92	2,458	56,5
9,5	n.n.	0,033	0,77	3,067	-
12,0	n.n.	0,008	0,61	4,02	54,9
20,3	n.n.	n.n.	0,17	-	-
24,2	n.n.	n.n.	0,12	8,63	43,8

**Tabelle B-24:** Der pH-Wert, die Sauerstoffkonzentrationen  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$  und die Temperatur  $T^{\text{ein}}$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei der Phenolbeschallung (s. a. Tabelle B-23). Alle Parameter wurden mit einem Meßintervall von vier Minuten erfasst und sind nur gekürzt in der Tabelle aufgeführt.

Zeit [h]	pH [-]	$O_2^{\text{aus}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$O_2^{\text{ein}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]
0	(7,36)	8,5	9,1	15,6
0,3	5,53	3,3	8,8	16,3
0,5	4,98	3,2	9,0	16,6
0,7	4,83	3,2	8,8	16,6
1	4,62	3,2	8,8	16,6
1,3	4,50	3,2	8,7	16,6
1,5	4,39	3,2	8,8	16,7
2	4,27	3,2	8,6	16,7
2,5	4,07	3,5	8,8	17,0
3	3,94	3,6	8,7	17,0
3,5	3,83	3,7	8,6	17,0
4	3,78	3,7	8,6	17,0
4,5	3,70	3,7	8,6	17,0
5	3,60	3,7	8,5	16,9
5,5	3,51	3,7	8,8	17,2
6	3,43	3,6	8,9	17,1
7	3,38	3,8	8,6	17,0
8	3,38	3,9	8,7	16,9
9	3,24	3,9	8,9	17,1
10	3,25	4,0	8,6	17,1
11	3,29	4,0	8,9	17,0
12	3,37	4,0	8,7	17,0
13	3,44	4,0	8,6	17,1
14	3,56	4,0	8,5	17,1
15	3,62	4,1	8,6	17,2
16	3,70	4,2	8,6	17,2
17	3,74	4,2	8,6	17,1
18	3,81	4,2	8,6	17,1
19	3,82	4,2	8,7	17,0
20	3,84	4,3	8,6	17,0
21	3,89	4,2	8,7	17,0
22	3,95	4,3	8,4	17,0
23	3,95	4,5	8,8	17,0
24	3,93	4,5	9,0	17,0

**Tabelle B-25:** Der chemische Sauerstoffbedarf CSB, der gelöste organische Kohlenstoffgehalt DOC und das CSB/DOC-Verhältnis während der Phenolbeschallung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor]. Die dargestellten Meßwerte stammen aus Einzelexperimenten. C<sub>0,Ph</sub> ist die jeweilige Phenol-Anfangskonzentration.

Zeit [h]	C <sub>Ph,0</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	vor der Beschallung			nach der Beschallung		
		CSB [mg·L <sup>-1</sup> ]	DOC [mg·L <sup>-1</sup> ]	CSB/DOC [-]	CSB [mg·L <sup>-1</sup> ]	DOC [mg·L <sup>-1</sup> ]	CSB/DOC [-]
0	1,000	224	72,1	3,1	224	72,1	3,1
4	1,040	233	75,0	3,1	150	64,0	2,3
7	1,023	229	72,7	3,1	82	54,0	1,6
12,4	1,073	240	77,4	3,1	83	59,9	1,4
24,1	1,000	224	72,1	3,1	45	43,8	1,0

**Tabelle B-26:** Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte während der Phenolbeschallung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit (s. a. Tabelle B-23).

Zeit [h]	C [mmol·L <sup>-1</sup> ]				
	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon	Pyrogallol	Hydroxyhydrochinon
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,0	0,067	0,008	0,049	0,004	0,011
2,0	0,099	0,016	0,092	0,009	0,027
3,3	0,099	0,014	0,104	0,016	0,049
4,2	0,067	0,008	0,093	0,019	0,058
5,0	0,047	0,006	0,076	0,017	0,055
6,1	0,023	0,002	0,039	0,011	0,047
8,0	0,006	n.n.	0,024	0,008	0,032
9,5	0,002	n.n.	0,009	0,004	0,020
12,0	n.n.	n.n.	0,002	0,001	0,005
20,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

**Tabelle B-27:** Konzentrationen [in mmol·L<sup>-1</sup>] der während der Phenolbeschallung gebildeten organischen Säuren in Abhängigkeit von der Beschallungszeit. Es handelt sich hierbei um vier Einzelexperimente, die nach den entsprechenden Beschallungszeiten abgebrochen wurden (s. a. Tabelle B-23).

Zeit [h]	0	4	7	10,75	24
Oxalessigsäure	0,000	0,007	0,043	n.n.	0,001
Äpfelsäure	0,00	0,02	0,06	0,06	0,05
Fumarsäure	0,000	0,011	0,001	0,001	0,0003
Maleinsäure	0,000	0,010	0,010	0,016	0,002
Bernsteinsäure	0,00	0,01	0,03	0,08	0,03
Tartronsäure	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02
Malonsäure	0,00	0,01	0,03	0,07	0,11
Oxalsäure	0,000	0,045	0,052	0,090	0,162
Glyoxylsäure	0,00	-	0,06	0,08	0,08
Glykolsäure	0,00	-	0,08	0,12	0,06
Ameisensäure	0,00	-	0,09	0,12	0,10
Σ	0,00	0,12	0,47	0,67	0,62

**Tabelle B-28:** Die relativen Phenolkonzentrationen  $C_{Ph}/C_{Ph,0}$  ( $C_{Ph,0} \approx 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1 bzw. Luft.

Ar/O <sub>2</sub> 4:1			Luft		
Zeit [h]	C <sub>Ph</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Ph</sub> /C <sub>Ph,0</sub> [-]	Zeit [h]	C <sub>Ph</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Ph</sub> /C <sub>Ph,0</sub> [-]
0	1,000	1,000	0	1,057	1,000
1,0	0,613	0,613	0,6	0,946	0,895
2,0	0,322	0,322	1,0	0,880	0,832
3,3	0,107	0,107	1,5	0,780	0,738
4,2	0,036	0,036	2,0	0,667	0,631
5,0	0,013	0,013	2,5	0,593	0,561
6,1	0,002	0,002	3,0	0,517	0,489
8,0	n.n.	n.n.	4,0	0,386	0,365
9,5	n.n.	n.n.	5,25	0,262	0,248
12,0	n.n.	n.n.	7,0	0,115	0,109
20,3	n.n.	n.n.	20,0	n.n.	n.n.

**Tabelle B-29:** Relative Phenolkonzentrationen  $C_{Ph}/C_{Ph,0}$  bei unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Begasung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1 im Kreislaufreaktor.

<i>Wasser</i> <i>pH 6,5</i>		<i>NaOH</i> <i>pH 12</i>		<i>NaHPO<sub>4</sub></i> <i>pH 8,8</i>		<i>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i> <i>pH 11</i>	
Zeit [h]	$C_{Ph}/C_{Ph,0}$ [-]	Zeit [h]	$C_{Ph}/C_{Ph,0}$ [-]	Zeit [h]	$C_{Ph}/C_{Ph,0}$ [-]	Zeit [h]	$C_{Ph}/C_{Ph,0}$ [-]
0	1,000	0	1,000	0,0	1,000	0	1,000
1,0	0,613	1,3	0,764	1,0	0,645		
2,0	0,322	2,3	0,501	2,5	0,188	2,0	0,562
3,3	0,107	3,5	0,392	3,3	0,089		
4,2	0,036			4,8	0,020	4,1	0,210
5,0	0,013	5,3	0,176	5,5	0,006	5,9	0,071
6,1	0,002	6,7	0,099				
8,0	n.n.	8,1	0,054			7,6	0,016
		10,2	0,016			10,7	n.n.
		22,3	n.n.				

**Tabelle B-30:** Die Konzentrationen der drei isomeren Mononitrophenole,  $C_{2-NP}$ ,  $C_{3-NP}$  und  $C_{4-NP}$  in einer Mischung, die Summe der Einzelkonzentrationen  $\Sigma C_{NP}$ , die Nitrit- und Nitratkonzentrationen,  $C_{Nitrit}$  und  $C_{Nitrat}$ , und die Summe der Einzelkonzentrationen,  $C_{NOx}$ , in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor].

Zeit [h]	C [mmol·L <sup>-1</sup> ]						
	$C_{2-NP}$	$C_{3-NP}$	$C_{4-NP}$	$\Sigma C_{NP}$	$C_{Nitrit}$	$C_{Nitrat}$	$C_{NOx}$
0,0	0,258	0,327	0,323	0,907	0,000	0,000	0,000
0,5	0,198	0,247	0,262	0,708	0,038	0,052	0,090
1,0	0,147	0,181	0,204	0,532	0,066	0,098	0,164
1,5	0,104	0,127	0,153	0,384	0,077	0,142	0,219
2,0	0,070	0,084	0,112	0,267	0,086	0,168	0,253
2,5	0,047	0,057	0,080	0,184	0,046	0,221	0,266
3,0	0,029	0,033	0,051	0,114	0,052	0,257	0,309
3,5	0,016	0,019	0,029	0,064	0,036	0,264	0,300
4,0	0,009	0,010	0,018	0,037	0,027	0,288	0,315
5,0	0,001	0,002	0,006	0,010	0,006	0,343	0,349
6,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,006	0,386	0,392
8,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,002	0,507	0,509
20,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,534	0,534

**Tabelle B-31:** Zeitlicher Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter Leitfähigkeit  $\kappa$ , pH-Wert, Sauerstoffkonzentrationen,  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$ , und Temperatur  $T^{\text{ein}}$  bei der Beschallung eines Gemisches der drei isomeren Mononitrophenole (s. a Tabelle B-32). Alle Parameter wurden mit einem Meßintervall von 4 Minuten erfaßt und sind in der Tabelle gekürzt dargestellt.

Zeit [h]	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	pH [-]	$O_2^{\text{aus}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$O_2^{\text{ein}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]
0,0	0,582	5,58	8,9	9,6	15,6
0,3	0,598	4,56	3,3	9,3	16,3
0,5	-	4,17	3,4	9,0	16,5
0,7	-	4,02	3,5	8,7	16,7
1,0	-	3,89	3,5	9,4	16,6
1,5	0,646	3,73	3,5	9,2	16,8
2,0	0,662	3,66	3,5	8,9	16,8
2,5	0,667	3,59	3,6	9,0	16,7
3,0	0,671	3,47	3,7	8,9	16,8
3,5	0,665	3,51	3,7	9,0	16,8
4,0	-	3,29	3,7	8,9	16,9
4,5	-	3,33	3,9	8,9	17,0
5,0	-	3,27	3,9	9,0	17,0
5,5	-	3,17	3,9	8,9	17,0
6,0	-	3,06	3,9	9,1	17,0
7,0	-	3,10	4,0	8,7	16,8
8,0	-	3,15	4,1	8,9	17,0
9,0	0,855	3,02	4,1	9,1	17,0
10,0	0,846	2,96	4,1	9,3	17,0
11,0	0,851	2,97	4,2	9,3	17,0
12,0	0,861	2,98	4,3	9,1	17,0
13,0	0,870	2,95	4,3	9,1	17,0
14,0	0,879	2,94	4,3	9,2	17,0
15,0	0,884	2,96	4,4	9,4	17,0
16,0	0,891	2,95	4,4	9,1	17,0
17,0	0,898	2,96	4,5	9,3	17,0
18,0	0,849	2,99	4,5	8,9	17,0
19,0	0,839	2,97	4,5	9,2	17,0
20,0	0,826	2,96	4,5	9,2	17,0

**Tabelle B-32:** Die Konzentrationen C des 3-Nitrophenols (3-NP) der phenolischen Zwischenprodukte, 3-NBr, 4-NBr, 2-NHy, HH und 4-NPy, und die Summe der Einzelkonzentrationen  $\Sigma C_{ZP}$  bei der Beschallung einer 1 millimolaren 3-Nitrophenollösung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor].

Zeit [h]	C [mmol·L <sup>-1</sup> ]						
	C <sub>3-NP</sub>	C <sub>3-NBr</sub>	C <sub>4-NBr</sub>	C <sub>2-NHy</sub>	C <sub>HH</sub>	C <sub>4-NPy</sub>	$\Sigma C_{ZP}$
0,0	1,048	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,7	0,904	0,033	0,023	0,047	0,019	0,005	0,127
1,3	0,526	0,053	0,038	0,072	0,032	0,008	0,203
2,0	0,356	0,064	0,050	0,089	0,039	0,014	0,256
2,8	0,190	0,061	0,052	0,085	0,024	0,022	0,244
4,3	0,047	0,033	0,033	0,048	0,015	0,028	0,157
6,2	0,005	0,010	0,012	0,013	-	0,031	0,066
7,3	n.n.	0,004	0,006	0,005	-	0,020	0,035
12,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
19,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24,0	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

**Tabelle B-33:** Die Nitrit- Nitrat- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen C, die spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei 254 und 410 nm und der gelöste organische Kohlenstoff DOC in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei der Beschallung von 3-Nitrophenol (s. a. Tabelle B-32).

Zeit [h]	C <sub>Nitrit</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Nitrat</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	SAK(254) [cm <sup>-1</sup> ]	SAK(410) [cm <sup>-1</sup> ]	DOC [mg·L <sup>-1</sup> ]
0,0	0,000	0,000	0,000	3,179	0,022	70,4
0,7	0,02	0,02	0,111	3,136	0,301	68,8
1,3	0,06	0,10	0,217	2,982	0,399	66,6
2,0	0,08	0,12	0,377	2,859	0,495	-
2,8	0,06	0,22	0,526	2,729	0,567	-
4,3	0,02	0,24	0,942	2,406	0,535	62,7
6,2	n.n.	0,33	1,589	1,914	0,382	58,4
7,3	n.n.	0,50	2,029	1,584	0,261	56,8
12,3	n.n.	0,59	-	-	-	-
19,3	n.n.	0,69	6,95	0,440	0,010	46,2
22,0	n.n.	0,67	7,68	-	-	44,7
24,0	n.n.	0,72	8,41	0,372	0,004	43,8

**Tabelle B-34:** Zeitlicher Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter Leitfähigkeit  $\kappa$ , pH-Wert, Sauerstoffkonzentrationen,  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$ , und Temperatur  $T^{\text{ein}}$  bei der Beschallung einer ein millimolaren 3-Nitrophenollösung (s. a Tabelle B-32). Alle Parameter wurden mit einem Meßintervall von 4 Minuten erfaßt und sind in der Tabelle gekürzt dargestellt.

Zeit [h]	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	pH [-]	$O_2^{\text{aus}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$O_2^{\text{ein}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]
0,0	0,564	6,09	9,3	10,1	15,7
0,3	0,574	4,56	3,9	9,9	16,5
0,5	0,575	4,20	3,7	9,8	16,7
0,7	0,605	4,06	3,8	9,8	16,8
0,8	0,603	4,04	3,8	9,9	16,9
1,0	0,601	3,96	3,8	9,7	17,0
1,5	0,593	3,78	3,7	9,6	16,9
2,0	0,594	3,68	3,7	9,5	17,1
2,5	0,611	3,57	3,9	9,5	17,1
3,0	0,627	3,51	3,9	9,6	17,1
3,5	0,644	3,43	4,1	9,6	17,1
4,0	0,656	3,38	4,2	9,4	17,2
4,5	0,668	3,33	4,2	9,5	17,2
5,0	0,679	3,28	4,3	9,3	16,9
5,5	0,686	3,25	4,3	9,4	17,2
6,0	0,692	3,22	4,3	9,8	17,2
7,0	0,831	3,17	4,3	9,5	17,1
8,0	0,853	3,13	4,5	9,5	17,0
9,0	0,875	3,09	4,4	9,6	16,9
10,0	0,894	3,06	4,4	9,7	16,8
11,0	0,908	3,03	4,5	9,7	16,6
12,0	0,921	3,02	4,5	9,6	16,6
13,0	0,935	3,00	4,6	9,7	16,6
14,0	0,938	2,99	4,6	9,7	16,6
15,0	0,948	2,97	4,6	9,7	16,6
16,0	0,952	2,96	4,7	9,7	16,6
17,0	0,950	2,96	4,7	9,4	16,6
18,0	0,951	2,96	4,8	9,7	16,8
19,0	0,965	2,94	4,8	9,7	16,8
20,0	1,017	2,95	4,9	9,7	16,9
21,0	1,019	2,93	5,0	9,7	17,0
22,0	1,020	2,94	5,0	9,6	17,0
23,0	1,021	2,92	5,1	9,6	17,0
24,0	1,044	2,93	5,1	9,6	17,0

**Tabelle B-35:** Der chemische Sauerstoffbedarf CSB, der gelöste organische Kohlenstoffgehalt DOC und das CSB/DOC-Verhältnis während der 3-Nitrophenolbeschallung in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei 353 kHz, 100 W Wirkleistung und Be-gasung mit Ar/O<sub>2</sub> 4:1 im Kreislaufreaktor. Die dargestellten Meßwerte stammen aus Einzelexperimenten. C<sub>0,3-NP</sub> ist die jeweilige 3-Nitrophenol-Anfangskonzentration.

Zeit [h]	C <sub>3-NP,0</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	vor der Beschallung			nach der Beschallung		
		CSB [mg·L <sup>-1</sup> ]	DOC [mg·L <sup>-1</sup> ]	CSB/DOC [-]	CSB [mg·L <sup>-1</sup> ]	DOC [mg·L <sup>-1</sup> ]	CSB/DOC [-]
0,0	1,000	224	72,1	3,1	224	72,1	3,1
2,5	0,981	220	70,6	3,1	179	65,6	2,7
5,0	0,940	211	67,7	3,1	146	56,0	2,6
12,3	0,971	218	69,9	3,1	93	50,3	1,9
24,0	1,048	235	75,5	3,1	61	43,8	1,4

**Tabelle B-36:** Die Stickstoffbilanz in Abhängigkeit von der Beschallungszeit ermittelt aus Einzelexperimenten: wäßrige 3-Nitrophenollösungen mit den Ausgangskonzentra-tionen C<sub>0,3-NP</sub> wurden über einen Zeitraum t beschallt. Zu diesem Zeitpunkt ergab sich die 3-Nitrophenolkonzentration C<sub>t,3-NP</sub>, die Nitratkonzentration C<sub>Nitrat</sub>, die Summe der Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte Σ C<sub>ZP</sub> und der Stickstoffgehalt Kjeldahl-N (aus Doppelbestimmung, Abw. ± 0,01). WF ist die prozentuale Stickstoffwiederfindung nach Kjeldahl.

t [h]	C [mmol·L <sup>-1</sup> ]					WF [%]	C* = C/C <sub>3-NP,0</sub> ·100 [%]		
	C <sub>3-NP,0</sub>	C <sub>3-NP,t</sub>	C <sub>NOx</sub>	Σ C <sub>ZP</sub>	Kjeldahl-N		C* <sub>3-NP</sub>	C* <sub>NOx</sub>	Σ C* <sub>ZP</sub>
0,0	1,000	1,000	0,000	0,000	1,00	100	100,0	0,0	0,0
2,5	0,981	0,236	0,198	0,194	0,94	97	24,1	24,9	19,8
5,0	0,940	0,028	0,356	0,092	0,92	100	3,0	37,9	9,8
12,3	0,971	n.n.	0,594	n.n.	0,94	100	0,0	61,1	0,0
24,0	1,048	n.n.	0,715	n.n.	0,92	91	0,0	68,2	0,0

**Tabelle B-37:** Konzentrationen [in mmol·L<sup>-1</sup>] der während der 3-Nitrophenolbeschallung gebildeten organischen Säuren in Abhängigkeit von der Beschallungszeit. Es handelt sich hierbei um vier Einzelexperimente, die nach den entsprechenden Beschallungszeiten abgebrochen wurden (s. a. Tabelle B-32).

Zeit [h]	0	2,5	5	12,25	24
Oxalessigsäure	0,000	0,006	0,011	0,006	0,005
Äpfelsäure	0,00	0,01	0,03	0,04	0,04
Fumarsäure	0,000	0,006	0,007	0,002	0,0003
Maleinsäure	0,000	0,016	0,024	0,022	0,003
Bernsteinsäure	0,00	0,01	0,02	0,05	0,02
Tartronsäure	0,00	0,01	0,02	0,03	0,004
Malonsäure	0,00	0,01	0,06	0,07	0,11
Oxalsäure	0,000	0,026	0,069	0,156	0,168
Glyoxylsäure	0,00	-	0,03	0,06	0,06
Glykolsäure	0,00	-	0,04	0,09	0,09
Ameisensäure	0,00	0,04	0,06	0,11	0,14
Σ	0,00	0,13	0,37	0,64	0,64

**Tabelle B-38:** Die 3-Nitrophenolkonzentration  $C_{3-NP}$  in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei vier verschiedenen Ausgangskonzentrationen  $C_{3-NP,0}$  und die zugehörigen beobachtete Reaktionsrate erster Ordnung  $k_{beob}$  [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1]

$C_{3-NP,0}$	Zeit [min]	$C_{3-NP}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]	$C_{3-NP,0}$	Zeit [min]	$C_{3-NP}$ [mmol·L <sup>-1</sup> ]
$1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $k_{beob} = 0,0097 \text{ min}^{-1}$	0	0,998	$0,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $k_{beob} = 0,0142 \text{ min}^{-1}$	0	0,571
	30	0,719		30	0,377
	60	0,528		60	0,264
	90	0,365		120	0,102
	120	0,230		190	0,022
	150	0,125		240	0,007
	180	0,063		273	0,003
	210	0,028		-	-
	240	0,011		-	-
	300	n.n.		-	-
$0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $k_{beob} = 0,0270 \text{ min}^{-1}$	0	0,121	$0,06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $k_{beob} = 0,0317 \text{ min}^{-1}$	0	0,057
	30	0,056		30	0,022
	62	0,020		60	0,009
	120	0,006		90	0,003
	180	0,002		122	0,001
	240	n.n.		160	n.n.

**Tabelle B-39:** Die 3-Nitrophenol- (3-NP) und Nitratkonzentration C in mmol·L<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei drei verschiedenen Wirkleistungen und die zugehörigen Anfangsabbaurate r<sub>A</sub> in μmol·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup> [353 kHz, Ar/O<sub>2</sub> 4:1].

Zeit [min]	50 W		100 W		150 W	
	C <sub>3-NP</sub>	C <sub>Nitrat</sub>	C <sub>3-NP</sub>	C <sub>Nitrat</sub>	C <sub>3-NP</sub>	C <sub>Nitrat</sub>
0	0,931	0,000	0,998	0,000	0,908	0,000
30	-	0,018	0,719	0,058	0,655	0,064
60	-	0,037	0,528	0,104	0,435	0,135
90	-	-	0,365	0,157	-	-
120	0,635	0,070	0,230	0,205	0,141	0,259
150	-	-	0,125	0,229	-	-
180	0,493	0,109	0,063	0,261	0,032	0,337
240	0,343	0,147	0,011	0,303	0,006	0,422
300	0,278	0,174	0,004	0,339	0,002	0,503
r <sub>A</sub>	2,45 ± 0,50	0,61 ± 0,30	6,10 ± 0,50*	1,40 ± 0,30*	7,90 ± 1,00	2,20 ± 0,30

\*MW aus 2 unabh. Experimenten

**Tabelle B-40:** Zeitlicher Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter Leitfähigkeit  $\kappa$ , pH-Wert, Sauerstoffkonzentrationen,  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$ , und Temperatur  $T^{\text{ein}}$  bei der Beschallung einer ein millimolaren 1,3-Dinitrobenzollösung (s. a. Tabelle B-41). Alle Parameter wurden mit einem Meßintervall von 4 Minuten erfaßt und sind in der Tabelle gekürzt dargestellt.

Zeit [h]	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	pH [-]	$O_2^{\text{aus}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$O_2^{\text{ein}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]
0,0	0,565	7,12	8,7	9,1	15,4
0,3	0,574	5,13	3,5	9,1	16,3
0,5	0,576	4,42	3,1	9,0	16,4
0,7	0,577	4,06	3,1	8,9	16,5
1,0	-	3,83	3,2	8,9	16,6
1,3	-	3,72	3,0	8,9	16,6
1,5	0,638	3,62	3,0	8,9	16,7
2,0	0,651	3,51	3,2	8,9	16,6
2,5	-	3,47	3,3	8,8	17,0
3,0	-	3,27	3,3	8,9	17,0
3,5	-	3,31	3,4	8,9	17,0
4,0	-	3,22	3,4	8,9	17,0
4,5	0,801	3,17	3,5	8,6	17,0
5,0	0,805	3,14	3,4	8,7	17,0
5,5	0,569	3,06	3,4	8,8	16,9
6,0	0,348	3,01	3,5	9,1	17,0
7,0	0,835	2,94	3,5	8,7	17,0
8,0	0,860	2,90	3,5	8,8	17,0
9,0	0,900	2,88	3,5	8,9	17,0
10,0	0,925	2,88	3,5	8,8	17,0
11,0	0,971	2,86	3,6	8,8	17,0
12,0	0,997	2,80	3,6	8,7	17,0
13,0	1,016	2,81	3,7	8,5	16,9
14,0	1,031	2,82	3,7	8,8	17,0
15,0	1,044	2,79	3,8	8,9	17,0
16,0	1,065	2,80	3,8	8,7	17,0
17,0	1,082	2,79	3,9	8,8	17,0
18,0	1,091	2,75	3,9	8,7	17,0
19,0	1,089	2,81	3,9	8,9	17,0
20,0	1,093	2,81	4,0	8,9	17,0
21,0	1,093	2,75	3,9	9,1	17,0
22,0	1,092	2,78	4,0	8,9	17,0
22,1	1,093	2,77	4,1	8,9	17,0

**Tabelle B-41:** Die 1,3-Dinitrobenzol-, Nitrit- und Nitratkonzentrationen C, die spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei 254 und 410 nm und der gelöste organische Kohlenstoff DOC in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei der Beschallung einer ein millimolaren 1,3-Dinitrobenzollösung [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor].

Zeit [h]	C <sub>1,3-DNB</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Nitrit</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Nitrat</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	SAK(410) [cm <sup>-1</sup> ]	SAK(254) [mm <sup>-1</sup> ]	DOC [mg·L <sup>-1</sup> ]
0,0	0,971	0,000	0,000	0,009	1,224	66,8
0,5	0,912	0,043	0,023	0,071	-	-
1,0	0,843	0,071	0,082	-	1,152	68,5
1,5	0,762	0,068	0,218	-	-	-
2,0	0,692	0,047	0,294	0,107	0,946	63,5
3,2	0,570	0,012	0,437	0,120	-	62,5
4,1	0,480	0,003	0,568	0,129	0,753	59,8
5,2	0,385	0,004	0,716	0,120	-	58,4
6,1	0,317	0,005	0,806	0,104	0,567	54,3
7,6	0,236	0,002	0,911	0,084	0,493	54,1
9,1	0,154	-	0,984	0,064	-	49,0
10,5	0,109	-	1,173	0,040	-	48,5
22,1	0,008	0,000	1,432	0,002	0,019	33,7

**Tabelle B-42:** Die Änderung der 1,3-Dinitrobenzolkonzentration und die Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte ( $\pm 0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit (nur für kurze Beschallungszeiten) [s. a Tabelle B-41].

Zeit [h]	$\Delta C_{1,3-DNB}$	C <sub>2-NHy</sub>	C <sub>3-NBr</sub>	C <sub>4-NBr</sub>	C <sub>3-NP</sub>	C <sub>2,4-DNP</sub>	C <sub>NOx</sub>
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,059	0,002	0,002	0,002	0,003	0,001	0,066
1	0,128	0,003	0,002	0,002	0,005	0,004	0,153
2	0,279	0,003	0,002	0,003	0,004	0,005	0,314
[h]	[mmol·L <sup>-1</sup> ]						

**Tabelle B-43:** Die 2,4-Dinitrophenol- und Nitratkonzentrationen C und die spektralen Absorptionskoeffizienten SAK bei 254 und 410 nm in Abhängigkeit von der Beschallungszeit bei der Beschallung einer ein millimolaren 2,4-Dinitrophenol-lösung [353 kHz, 100 W Wirkleistung, Ar/O<sub>2</sub> 4:1, Kreislaufreaktor].

Zeit	C <sub>2,4-DNP</sub>	C <sub>Nitrat</sub>	SAK(254)	SAK(410)
0,0	0,873	0,001	1,287	0,806
0,7	0,771	0,144	0,966	0,560
2,0	-	0,314	0,881	0,462
3,4	0,339	0,510	0,775	0,343
5,0	0,181	0,760	0,518	0,207
7,0	0,080	0,975	0,304	0,099
8,6	0,038	1,120	0,210	0,050
[h]	[mmol·L <sup>-1</sup> ]		[cm <sup>-1</sup> ] (Verd. 1:5 v/v)	

**Tabelle B-44:** Die Änderung der 2,4-Dinitrophenolkonzentration und die Konzentrationen der phenolischen Zwischenprodukte ( $\pm 0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Beschallungszeit [s. a. Tabelle B-43].

Zeit	$\Delta C_{2,4-DNP}$	C <sub>2-NHy</sub>	C <sub>4-NBr</sub>	C <sub>4-NPy</sub>	C <sub>HDNP</sub> *	C <sub>Nitrat</sub>
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00	0,001
0,7	0,102	0,011	0,009	0,002	0,02	0,144
3,4	0,534	0,011	0,013	0,006	0,06	0,510
5,0	0,692	0,005	0,009	0,009	0,04	0,760
7,0	0,793	n.n.	n.n.	n.n.	0,02	0,975
8,6	0,835	n.n.	n.n.	n.n.	0,01	1,120
[h]	[mmol·L <sup>-1</sup> ]					

\* vermutetes Intermediat (R<sub>I3-NP</sub> = 1,002): 2-Hydroxy-4,6-dinitrophenol; die Quantifizierung erfolgte mit der 2,4-DNP-Kalibrierung

**Tabelle B-45:** Zeitlicher Verlauf der kontinuierlich erfaßten Parameter Leitfähigkeit  $\kappa$ , pH-Wert, Sauerstoffkonzentrationen,  $O_2^{\text{ein}}$  und  $O_2^{\text{aus}}$ , und Temperatur  $T^{\text{ein}}$  bei der Beschallung einer millimolaren 2,4-Dinitrophenollösung (s. a. Tabelle B-43). Alle Parameter wurden mit einem Meßintervall von 4 Minuten erfaßt und sind in der Tabelle gekürzt dargestellt.

Zeit [h]	$\kappa$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	pH [-]	$O_2^{\text{aus}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$O_2^{\text{ein}}$ [mg·L <sup>-1</sup> ]	$T^{\text{ein}}$ [°C]
0,0	0,629	3,67	8,6	9,6	15,7
0,3	0,619	3,62	4,1	9,5	16,4
0,5	0,617	3,58	3,9	9,5	16,6
0,7	0,614	3,54	3,8	9,4	16,7
1,0	0,701	3,49	3,8	9,4	16,8
1,3	0,713	3,44	3,7	9,3	16,9
1,5	0,723	3,43	3,9	9,2	17,0
2,0	0,752	3,34	3,9	9,3	17,1
2,5	0,772	3,27	3,9	9,1	17,1
3,0	0,790	3,19	3,9	9,2	17,1
3,5	0,785	3,15	3,9	9,1	17,0
4,0	0,746	3,08	4,0	9,3	17,0
4,5	0,760	3,04	4,1	9,0	17,0
5,0	0,934	3,01	4,0	9,0	17,1
5,5	0,959	2,98	4,1	9,0	17,0
6,0	0,982	2,95	4,2	9,0	17,0
6,5	1,004	2,93	4,2	9,0	17,0
7,0	1,017	2,90	4,3	9,4	16,9
7,5	1,045	2,88	4,3	9,1	17,0
8,0	1,061	2,86	4,3	9,1	17,0
8,6	1,080	2,85	4,3	9,1	16,9

**Tabelle B-46:** Zusammenstellung der relevanten physikalischen Daten der eingesetzten Verbindungen und von  $CCl_4$  [HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL FATE] <sup>a</sup> Quelle: SCHWARZENBACH ET AL., <sup>b</sup> Quelle: HINE UND MOOKERJEE, <sup>c</sup> Quelle: HADERLEIN UND SCHWARZENBACH, <sup>d</sup> wasserdampfflüchtig.

Verbindung	$\log(K_{ow})$	$K_H$ [Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	$T_S$ [°C]	$L_{25^\circ C}$ [g·L <sup>-1</sup> ]	pKs
2-NP <sup>d</sup>	1,79	0,35	216	2,5	7,23
3-NP	2,0	1,03	197 <sub>70mm</sub>	13,5	8,36
4-NP	1,91	$4,21 \cdot 10^{-5}$ <sup>b</sup>	279	25	7,16
Ph	1,46	0,0402	181,75	87	9,99
$CCl_4$	2,83	$3080 / 2910$ <sup>b</sup>	76,54	0,805	-
2,4-DNP <sup>d</sup>	1,54 1,67 <sup>a</sup>	$8 \cdot 10^{-5}$	-	6	3,94
1,3-DNB <sup>d</sup>	1,49 <sup>c</sup>	?	297	0,808	-
NB	1,85	$2,47 / 2,37$ <sup>b</sup>	210,8	1,9 <sub>20°C</sub>	-

**Tabelle B-47:** Zusammenfassung der als Produkte der Beschallung von Phenol und 3-Nitrophenol analytisch erfaßten organischen Säuren und der im Einzelfall angewandten Bestimmungsmethoden.

Säure \ Methode	HPLC pH 1	pH 2	GC/MS	Isotachophorese	Bemerkungen
Adipinsäure	?	?	(+)	n.n.	zu geringe Konzentrationen (Konz. $\leq 0.03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Glutarsäure	/	/	(+)	n.n.	zu geringe Konzentrationen (Konz. $\leq 0.03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
2-Ketoglutarate.	/	-	(+)	?	zu geringe Konzentrationen (Konz. $\leq 0.03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Bernsteinsäure	-	+	+	?	zu geringe Konzentrationen (Konz. $\leq 0.03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Maleinsäure	+	+	(+)	/	GC: $\Sigma$ (cis, trans) <sup>1</sup>
Fumarsäure	+	+	(+)	/	GC: $\Sigma$ (cis, trans) <sup>1</sup>
Äpfelsäure	+	+	(+)	+	
Oxalessigsäure	/	?	+	?	Isotachophorese: Koelution Malonsäure
Malonsäure	-	?,+	*	+	GC: Disproportionierungsprodukt
Tartronsäure	/	+	+	+	
Mesoxalsäure	/	?	-	?	Koelution Oxalsäure., <i>nicht eindeutig</i>
Essigsäure	(+)	-	*	n.n.	zu geringe Konzentrationen bzw. Koelution (Konz. $\leq 0.03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Glykolsäure	?	?	-	+	
Glyoxylsäure	?	?	(+)	+	
Oxalsäure	+	+	*	+	GC: Disproportionierungsprodukt
Ameisensäure	+	+	-	+	

\* qualitativ  
 + quantitativ  
 n.n. nicht nachweisbar

(+) halb-quantitativ  
 ? Identifizierung nicht eindeutig  
 - mit der angewandten Methode nicht erfaßbar

<sup>1</sup>Isomerisierung

**Tabelle B-48:** Zusammenstellung der für die nitrierten Verbindungen anhand von Standards ermittelten Retentionszeitindices  $RI_{3-NP}$  ( $\pm 0,004$ ) relativ zu 3-Nitrophenol (Quotient aus den Retentionszeiten  $t_R$  der Verbindung und des 3-Nitrophenols) für die flüssigkeitschromatographische Bestimmung nach A 10, Anhang A.

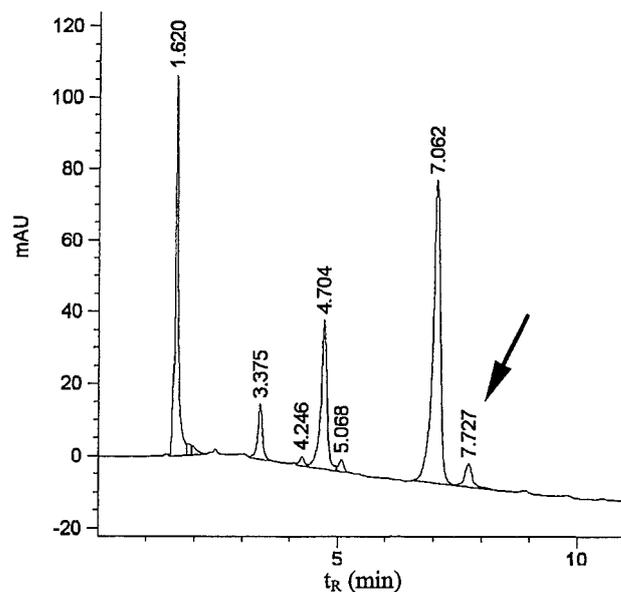
Verbindung	$RI_{3-NP}$	Verbindung	$RI_{3-NP}$
4-Nitropyrogallol (2,3-Dihydroxy-4-nitrophenol)	0,681	2,6-Dinitrophenol	1,025
4-Nitrobrenzcatechin (2-Hydroxy-4-nitrophenol)	0,756	2,4-Dinitrophenol	1,086
2-Nitrohydrochinon (2-Nitro-4-hydroxyphenol)	0,811*	2-Nitrophenol	1,130
3-Nitrobrenzcatechin (2-Hydroxy-3-nitrophenol)	0,855*	1,3-Dinitrobenzol	1,180
4-Nitrophenol	0,964	1,2-Dinitrobenzol	1,349
<i>3-Nitrophenol</i>	<i>1,000</i>		

\*ermittelt aus den Chromatogrammen der 3-Nitrophenolbeschallung.

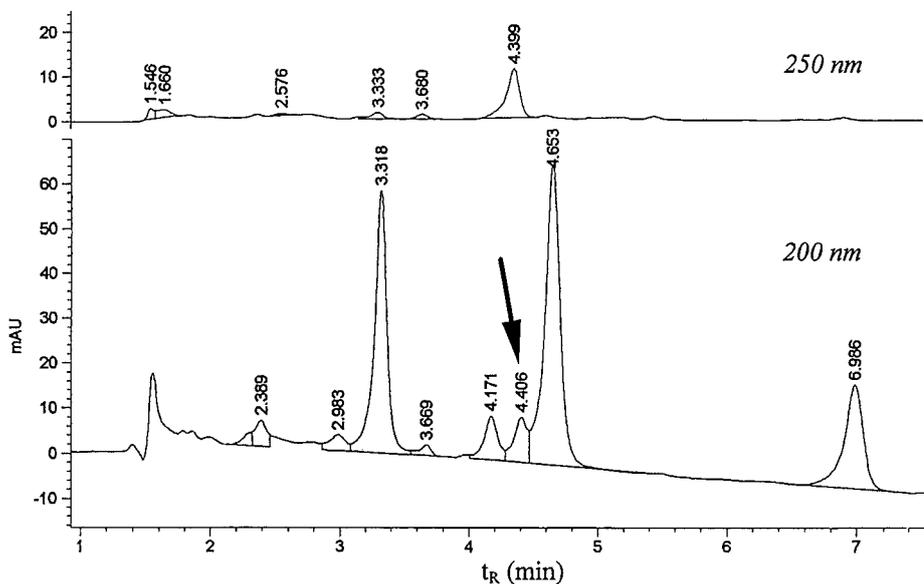
**Tabelle B-49:** Zusammenstellung der typischerweise erhaltenen Geradensteigungen mit Standardabweichung für die Kalibrierung (Detektionswellenlänge  $\lambda$ ) bei der HPLC-Bestimmung der Phenole nach A 10, Anhang A.

Verbindung	$\lambda$ [nm]	Steigung [ $10^{-4} \cdot \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]	Konzentrationsbereich [ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]
Phenol	200	$4,36 \pm 0,04$	0 - 1,0
Brenzcatechin (2-Hydroxyphenol)	200	$1,64 \pm 0,04$	0 - 0,1
Resorcin (3-Hydroxyphenol)	200	$1,60 \pm 0,02$	0 - 0,02
Hydrochinon (4-Hydroxyphenol)	200	$3,00 \pm 0,05$	0 - 0,1
Pyrogallol (2,3-Dihydroxyphenol)	200	$1,07 \pm 0,002$	0 - 0,03
Hydroxyhydrochinon (2,4-Dihydroxyphenol)	200	$2,18 \pm 0,01$	0 - 0,08
2-Nitrophenol	210	$3,59 \pm 0,03$	0 - 1,0
3-Nitrophenol	210	$3,53 \pm 0,05$	0 - 1,0
4-Nitrophenol	200	$4,23 \pm 0,04$	0 - 1,0
4-Nitrobrenzcatechin (2-Hydroxy-4-nitrophenol)	210	$4,26 \pm 0,05$	0 - 0,25
4-Nitropyrogallol 2,3-Dihydroxy-4-nitrophenol)	210	$4,68 \pm 0,05$	0 - 0,05
1,3-Dinitrobenzol	210	$5,39 \pm 0,01$	0 - 1,0
2,4-Dinitrophenol	210	$4,01 \pm 0,02$	0 - 1,0

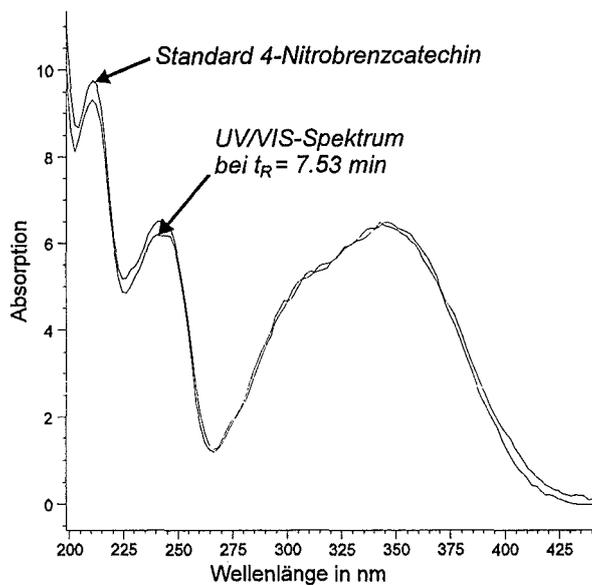
Abbildungen (Chromatogramme und UV-Spektren):



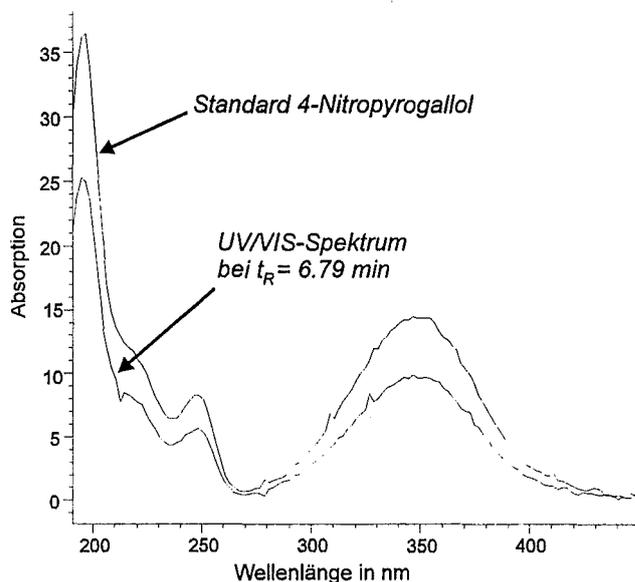
**Abbildung B.1:** HPLC-Chromatogramm einer Phenollösung ( $C_{0,Ph} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) nach einer Beschallungszeit von 150 min bei Begasung mit Luft. Bei  $t_R = 7,73 \text{ min}$  wird das unbekannte Intermediat, bei dem es sich vermutlich um 4-Nitrobenzocatechin handelt, eluiert [mAU = milli-absorption units; Einheit, in der die Intensität des DAD-Signals angegeben wird].



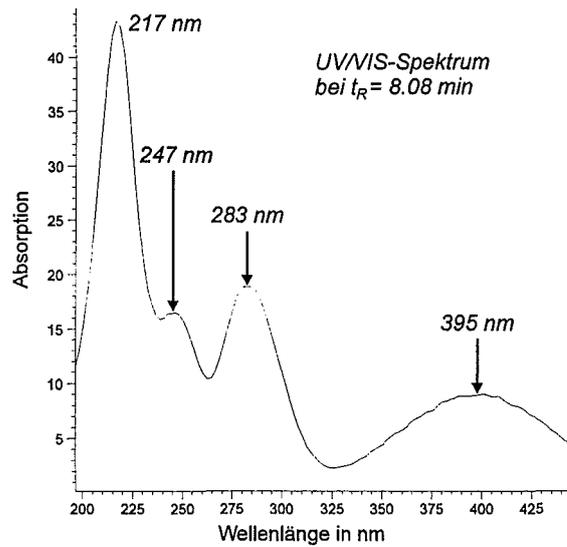
**Abbildung B.2:** HPLC-Chromatogramm (Detektionswellenlängen 200 u. 250 nm) einer beschallten phosphatgepufferten Phenollösung ( $C_{0,Ph} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 8,8) bei Begasung mit Argon/Sauerstoff 4:1. Bei  $t_R = 4,4 \text{ min}$  wird ein Intermediat der Phenolbeschallung eluiert, bei dem es sich um 2-Hydroxy-p-benzochinon handeln könnte. Das Signal ist auch bei 250 nm, wo die Phenole nicht absorbieren, deutlich zu erkennen (2-Hydroxy-p-benzochinon weist ein Absorptionsmaximum bei 260 nm auf) [mAU = milli-absorption units; Einheit, in der die Intensität des DAD-Signals angegeben wird].



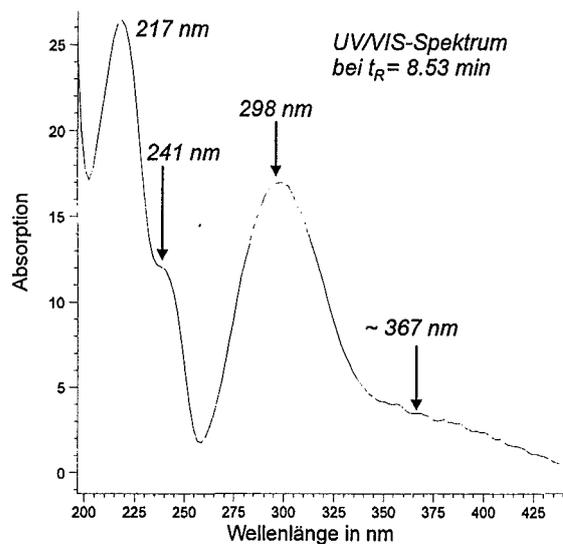
**Abbildung B.3:** Vergleich des UV-Spektrums eines 4-Nitrobrenzcatechin-Standards mit dem UV-Spektrum der Verbindung, die bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung mit einer Retentionszeit von  $t_R = 7,53 \text{ min}$  eluiert wird.



**Abbildung B.4:** Vergleich des UV-Spektrums eines 4-Nitropyrogallol-Standards mit dem UV-Spektrum der Verbindung, die bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung mit einer Retentionszeit von  $t_R = 6,79 \text{ min}$  eluiert wird.



**Abbildung B.5:** UV-Spektrum der anhand von Literaturdaten als 2-Nitrohydrochinon identifizierten Verbindung, die bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung mit einer Retentionszeit von  $t_R = 8,08 \text{ min}$  eluiert wird.



**Abbildung B.6:** UV-Spektrum der anhand von Literaturdaten als 3-Nitrobrenzcatechin identifizierten Verbindung, die bei der flüssigkeitschromatographischen Bestimmung mit einer Retentionszeit von  $t_R = 8,53 \text{ min}$  eluiert wird.