

Bildungs– und Abbaumechanismen (oxy)chlorierter Aromaten in chlordotierten brennstoffreichen Benzol/Sauerstoff– Niederdruckflammen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor–Ingenieurs (Dr.–Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom–Ingenieur Jens Burfeindt
aus Ulm/Donau

Berichterstatter: Prof. Dr. K.–H. Homann
Mitberichterstatter: Prof. Dr. J. J. Veith
Tag der Einreichung: 12. Mai 2000
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 2000

Darmstadt 2000

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis April 2000 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Professor Dr. K.-H. Homann angefertigt.

Herrn Professor Dr. K.-H. Homann danke ich für die Anregung sowie für die beispielhafte Betreuung dieser Arbeit.

Auch allen anderen, die durch ihre Hilfsbereitschaft, durch ihre Kollegialität, durch konstruktive Kritik oder in irgendeiner anderen Form – vielleicht auch unbewußt – ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Inhalt

Zusammenfassung	iii
1 Einleitung	1
1.1 Chlorierte Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen.....	1
1.2 Laminare vorgemischte Niederdruckflammen – Modellsysteme zum Studium von Flammenreaktionen.....	5
1.3 Brennstoffabbau und Bildung der Folgeprodukte in brennstoffreichen Benzolflammen – Überblick	7
1.4 Einflüsse des Chlors auf die Chemie brennstoffreicher Kohlenwasserstoff- flammen	11
1.5 Zielsetzung und Prinzip der Methode	14
2 Experimenteller Teil	16
2.1 Apparativer Aufbau.....	16
2.2 Vormischung des Brenngases	18
2.2.1 Benzol/Sauerstoff.....	18
2.2.2 Chlorierte Additive	18
2.3 Durchgeführte Experimente.....	19
2.3.1 Ablauf eines Flammenexperiments.....	19
2.3.2 Beschreibung der untersuchten Flammen.....	20
2.4 Charakterisierung der Radikalfangmethode.....	25
2.4.1 Allgemeines	25
2.4.2 Die Abfangreaktion.....	26
2.4.3 Nebenreaktionen in der Kühlfalle.....	27
2.5 Analyse der Flammenprobe	27
2.5.1 GC/MS–Kopplung	27
2.5.2 Qualitative Analyse.....	29
2.5.3 Quantitative Analyse.....	33

Ergebnisse und Diskussion

3	Benzol/Chlorbenzol–Flammen (Flammen A_1, A_2, A_3)	37
3.1	Abbau des Brennstoffs	37
3.2	Chemie unchlorierter Aromaten	49
3.3	Bildung und Abbau chlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe	54
3.4	Vergleich mit einer brennstoffärmeren Flamme	79
4	Benzol/Alkylchlorid–Flammen (Flammen B und C)	84
4.1	Überblick	84
4.2	Benzol/Chlormethan–Flamme (Flamme B)	87
4.3	Benzol/ <i>t</i> -Butylchlorid–Flamme (Flamme C)	96
5	Benzol/Chloroform–Flamme (Flamme D)	108
5.1	Abbau des Additivs	108
5.2	Chemie unchlorierter Aromaten	112
5.3	Bildung und Abbau chlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe	114
6	Benzol/Chlor–Flamme (Flamme E)	136
6.1	Abbau des Additivs	136
6.2	Chemie unchlorierter Aromaten	139
6.3	Bildung und Abbau chlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe	152
7	Zusammenfassende Diskussion	163

*Literatur**Abkürzungs– und Symbolverzeichnis**Anhang*

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung von Bildungs- und Abbaumechanismen von (oxy)chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen unter homogenen Flammenbedingungen. Zu diesem Zweck werden chlordotierte, brennerstabilisierte, vorgemischte, flache, laminare, brennstoffreiche Benzol/Sauerstoff-Niederdruckflammen ($C/O = 0.80$, $p = 27$ mbar, $v_u = 45$ cm s⁻¹) hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Brennerabstand h charakterisiert. Das Chlor wird dem Brenngas dieser Flammen entweder in Form eines chlorierten organischen Additivs (Chlorbenzol, Chlormethan, *t*-Butylchlorid, Chloroform) oder als elementares Chlor in Anteilen von maximal 10 Mol-% am Gesamtbrennstoff zugesetzt, entsprechend einem maximalen Cl/C- bzw. Cl/H-Verhältnis von 0.02.

Zur Probenahme werden die über eine Quarzglassonde abgesaugten Flammengase in einer hohlkugelförmigen Kühlfalle bei $p \approx 5 \cdot 10^{-4}$ mbar und $T = 77$ K in einer festen Matrix des simultan zudosierten Radikalfängers Dimethyldisulfid (DMDS) kondensiert. Radikale R• aus der Flamme reagieren mit dem DMDS bereits in der festen Phase in Form der Abfangreaktion



wodurch sie in stabile Methylthioverbindungen R-SCH₃ überführt werden. Die nach dem Erwärmen der Kühlfalle auf Zimmertemperatur erhaltene flüssige Lösung von stabilen Flammenprodukten und Abfangprodukten der Radikale in DMDS wird mittels GC/MS sowohl qualitativ als auch quantitativ analysiert. Durch systematische Probenahme bei verschiedenen Abständen h vom Brenner werden die Konzentrations/Brennerabstandsprofile der in der Flamme auftretenden Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffradikale aufgenommen.

Mit dieser analytischen Methode sind die Flammenkonzentrationen von stabilen Kohlenwasserstoffen ab einer C-Atomzahl von vier bis fünf, sowie von Kohlenwasserstoffradikalen ab zwei C-Atomen bzw. in chlorierter Form ab einem C-Atom bis hin zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 24 C-Atomen bestimmbar (Nachweisgrenze ≈ 0.1 ppm).

Der maximale Umsatz des über das Brenngas in die Flamme eingebrachten Chlors in intermediär gebildete (oxy)chlorierte Aromaten bewegt sich je nach Additiv zwischen einem und drei Prozent. Die absoluten maximalen Konzentrationen der in der Flamme entstandenen Chloraromaten erreichen Werte von 200 ppm (Additiv: *t*-Butylchlorid) bis hin zu 500 ppm (Additiv: Chloroform) bei einem Cl/C-Verhältnis des Brenngases von 0.02. Die Bandbreite der nachweisbaren (oxy)chlorierten Aromaten ist ebenfalls entscheidend von der chemischen

Natur des eingesetzten Additivs abhängig: Die Anzahl der in der jeweiligen Flamme nachweisbaren chlorierten Strukturen bewegt sich zwischen vier für die Additive *t*-Butylchlorid und Chlormethan und 15 im Falle des Additivs Chloroform (jeweils bei $\text{Cl/C} \approx \text{Cl/H} \approx 0.02$, Substitutionsisomere sind hier nicht berücksichtigt). Es handelt sich dabei vorwiegend um monochlorierte Aromaten (Phenole, aliphatisch substituierte Benzole, Biphenyle und polycyclische Aromaten). Zweifach chlorierte Benzole können nur im Ausnahmefall und in sehr geringen Konzentrationen detektiert werden. Verschiedene chlorhaltige Radikale (Cl , CHCl_2 , CCl_3 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) können als Abbauprodukte der Additive über ihre Abfangverbindungen ebenfalls identifiziert und quantifiziert werden.

Die Bildungsmechanismen chlorierter Aromaten in den chlordotierten Benzolflammen sind eng mit den Abbaureaktionen des betreffenden Additivs verknüpft. Neben der Analyse der Strukturen der in der jeweiligen Flamme gebildeten (oxy)chlorierten aromatischen Verbindungen sind vor allem auch die Konzentrations/Brennerabstandsprofile der chlorierten Spezies eine wichtige Diskussionsgrundlage für die Aufklärung ihrer Entstehungsmechanismen. Durch die detaillierte Analyse der Profilformen und der (Maximal-)Konzentrationen der chlorierten Verbindungen sowohl im Vergleich zu den entsprechenden unchlorierten Verbindungen als auch im Vergleich zu anderen chlorierten Aromaten können die Bildungsmechanismen der nachgewiesenen Chloraromaten in den meisten Fällen individuell interpretiert werden. Auch der Vergleich der Chemie der chlorierten Aromaten in den verschiedenen chlordotierten Flammen dieser Arbeit liefert diesbezüglich oftmals entscheidende Hinweise.

In den mit Chloralkanen bzw. mit elementarem Chlor dotierten Benzolflammen erweist sich die direkte Übertragung von Chloratomen vom Additiv auf aromatische Kohlenwasserstoffradikale als wichtigster Bildungsweg chlorierter Aromaten. Daneben können in gewissen Fällen auch radikalische aromatische Substitutionen sowie weitere, für das jeweilige Additiv spezifische Reaktionswege zur Produktbildung führen. Im Falle der mit Chlorbenzol dotierten Flammen sind hingegen unmittelbare Folge- und Wachstumsreaktionen des Additivs maßgeblich für die Bildung der nachgewiesenen (oxy)chlorierten Aromaten verantwortlich. – Näheres hierzu siehe in der zusammenfassenden Diskussion bezüglich der Bildung chlorierter Aromaten in Kapitel 7 am Ende dieser Arbeit.

Daneben können durch die Analyse chlordotierter Benzolflammen auch eine Reihe neuer Erkenntnisse bezüglich der Chemie unchlorierter Aromaten und Radikale in chlorfreien Benzolflammen gewonnen werden, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls vorgestellt werden.

1 Einleitung

1.1 Chlorierte Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen

*Polyhalogenierte Dibenzo-p-dioxine, Dibenzofurane und Biphenyle*¹

Der unter dem Schlagwort „Seveso“ gemeinhin bekannte Unglücksfall, bei dem im Jahre 1976 ein Reaktor zur Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol im genannten Mailänder Vorort außer Kontrolle geriet, explodierte und zu einer erheblichen Kontamination seines weiteren Umkreises mit *Dioxinen* führte, hat die Weltbevölkerung für eine ganze Klasse von Umweltgiften in einem besonderen Maße sensibilisiert. Unter den landläufig nur *Dioxinen* genannten Verbindungen versteht man chemisch genauer die Gruppe der *polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxine* (PXDD), darunter insbesondere die *polychlorierten* Vertreter (PCDD, Strukturformel s. Abb. 1.1). Zu den letzteren wiederum zählt das auch als „Seveso-Dioxin“ bezeichnete, extrem toxische 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-Cl₄-DD). Die akute Toxizität dieser Verbindung liegt mit einem LD₅₀-Wert von 1.0 µg kg⁻¹ um den Faktor zehn höher als für Aflatoxin B₁, 500mal höher als für Strychnin und Curare und 10000mal höher als für Natriumcyanid – das 2,3,7,8-TCDD gilt damit als eine der toxischsten, jemals synthetisierten Verbindungen überhaupt. Dioxine zeichnen sich weiterhin durch ihre außerordentlich hohe chemische und biologische Beständigkeit aus und sind damit in die erste Reihe der gefährlichsten Umweltgifte unserer Zeit einzuordnen. Die Toxizität der Dioxine ist allerdings stark vom Halogenierungsgrad und von der Anordnung der Substituenten abhängig. So sind z. B. mono- und dichlorierte Dibenzodioxine oder auch das Octachlordibenzodioxin hinsichtlich ihrer biologischen Wirkung (gemessen am 2,3,7,8-TCDD) vergleichsweise harmlos.

Eng verwandt mit den Dibenzodioxinen und nicht minder toxisch sind auch die *polyhalogenierten Dibenzofurane* (PXDF), deren Struktur lediglich ein Sauerstoffatom weniger enthält (vgl. Abb. 1.1). *Polychlorierte Biphenyle* (PCB) zeichnen sich ebenfalls durch ihre extrem hohe chemische und biologische Resistenz sowie eine fast an das Niveau der Dioxine heranreichende Toxizität aus; als Beispiel sei hier das 3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (PCB 126)

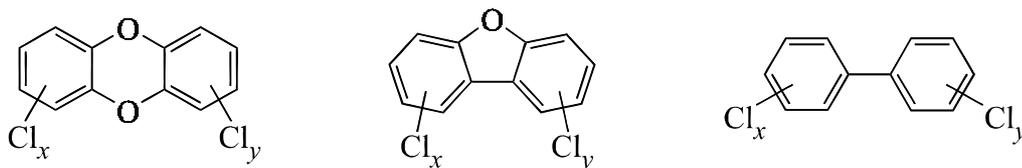


Abb. 1.1. *Strukturen polychlorierter Dibenzo-p-dioxine, Dibenzofurane und Biphenyle.*

genannt. Den PCB kommt weiterhin auch eine große Bedeutung als potentielle Vorläufer der polychlorierten Dibenzofurane zu (vgl. auch die nachfolgenden Absätze).

Verbrennungsvorgänge und andere thermische oxidative Prozesse, die in Gegenwart von Halogenen ablaufen, stellen die Haupteintragsquellen von polyhalogenierten Dioxinen und ihren verwandten Verbindungen in unsere Umwelt dar. Entgegen einer weit verbreiteten öffentlichen Meinung spielen hierbei nicht nur die Hausmüll- und die Sondermüllverbrennung eine wichtige Rolle – ein großer Teil des jährlichen Dioxineintrags stammt aus vielfältigen weiteren Quellen, wie beispielsweise aus industriellen chemischen Prozessen, Kraftwerken, Verfahren zur Metallprimär- und -rückgewinnung, Verbrennungsmotoren, Hausfeuerungen sowie aus unkontrollierten Bränden (in Anwesenheit von PCB [aus Transformatoren und Kondensatoren], PVC [Polyvinylchlorid] oder bromierten Flammschutzmitteln).

Dioxine haben in der Industrie keinerlei praktische Verwendung und werden stets nur als unerwünschte Begleitprodukte gebildet. Bedingt durch ihre hohe chemische Stabilität sowie ihre hohe Bildungstendenz besteht hierbei eine besondere Gefahr darin, daß sich diese Moleküle in chemischen Prozeßkreisläufen anreichern können. So sind bezüglich der möglichen Entstehung von PCDD und PCDF alle chemischen Reaktionssysteme als riskant zu bezeichnen, bei denen chlorierte (aromatische) Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen ($> 200\text{ °C}$) verarbeitet oder synthetisiert werden. Dementsprechend können PCDD und PCDF oftmals in Substanzproben (oxy)chlorierter Aromaten, wie z. B. in Chlorphenolen (insbesondere Pentachlorphenol [PCP]), Chlorbenzolen, Chlorphenolestern und nicht zuletzt auch als „Verunreinigung“ in polychlorierten Biphenylen nachgewiesen werden. Obwohl die Herstellung und z. T. auch die Anwendung vieler dieser Produkte (PCP, PCB) zumindest in Deutschland bereits verboten wurde, besteht immer noch ein erhebliches Gefahrenpotential durch die noch vorhandenen Altlasten.

Bezüglich der Chemie von Dioxinen im Rahmen von Verbrennungsprozessen ist festzustellen, daß deren Stabilität unter diesen extremen Bedingungen beschränkt ist: Dioxine sind nur bis zu einem Temperaturbereich von etwa $700\text{--}800\text{ °C}$ thermisch stabil, oberhalb dieser Grenze übersteigen die Geschwindigkeiten ihrer Abbaureaktionen schnell die der Bildungsreaktionen. 1,2,3,4-TCDD kann beispielsweise bei einer Temperatur von 900 °C und einer Verweilzeit von 1.5 s zu 99.999 % zerstört werden. Als unabdingbare Voraussetzung zum Erreichen dieses nahezu vollständigen Umsatzes ist aber die *ideale Homogenität* des entsprechenden Reaktionssystems bezüglich Konzentrationen, Temperatur und Verweilzeit zu sehen. Eine ungenügende Durchmischung kann die Ausbildung kleiner Bereiche mit Konzentrationsspitzen und/oder Temperatursenken und damit mögliche Defizite im Abbau bzw. sogar eine Neubildung der halogenierten Schadstoffe zur Folge haben. Dementsprechend ist die

Verbrennung oder die Pyrolyse von chlorierten organischen Materialien unter undefinierten bzw. unkontrollierten (vorwiegend brennstoffreichen) Bedingungen bezüglich der Bildung von PCDD und PCDF als besonders gefährlich einzustufen.

Die Bildung von polyhalogenierten Dioxinen und Furanen unter Flammenbedingungen ist im wesentlichen auf zwei verschiedene Reaktionswege zurückzuführen: Zum einen können PXDD und PXDF in vergleichsweise wenigen Schritten aus bereits im Brennstoff vorhandenen Vorläufersubstanzen gebildet werden. Als Beispiele für derartige Moleküle (*precursors*) sind insbesondere (poly)halogenierte Benzole, Phenole, Biphenyle und Diphenylether zu nennen, die dann durch radikalisch induzierte Kopplungs- und/oder Cyclisierungsreaktionen in die entsprechenden dioxinartigen Verbindungen umgewandelt werden können.² Zum anderen kommt der sogenannten *de-novo*-Synthese eine weitere entscheidende Rolle bei der Bildung von Dioxinen und ihren verwandten Verbindungen zu: Die chlorierten Schadstoffe werden hierbei durch sukzessives Wachstum aus relativ kleinen Bausteinen des C/H/O/Cl-Systems entweder während des Oxidationsprozesses oder auch in den kühleren Abgaszonen von Flammen aufgebaut. In letzteren können auch heterogen katalysierte Reaktionen auf Flugaschepartikeln, wie z. B. Chlorierungsreaktionen in Gegenwart von Kupfer, maßgeblich an der Dioxinbildung beteiligt sein.

Bildung und Abbau (oxy)chlorierter aromatischer Verbindungen in homogenen Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen – Literaturübersicht

Die Verbrennungsschemie im System C/H/O/Cl ist, insbesondere was die Bildung (oxy)chlorierter Aromaten betrifft, in vielen Zügen noch unverstanden bzw. spekulativ. Der von Schaub und Tsang im Jahre 1983 postulierte Mechanismus der Dioxinbildung aus chlorierten Phenolen und Phenoxyradikalen² stellt auch in heutiger Zeit immer noch die Grundlage für die Diskussion und die weitergehende Untersuchung der zu Dioxinen führenden homogenen Gasphasenreaktionen dar. So beschäftigt sich beispielsweise eine Reihe neuerer Arbeiten von Louw *et al.*³ mit der Kondensation von (Chlor-)Phenolen und (Chlor-)Benzolen bzw. deren Radikalen zu den entsprechend chlorierten Dibenzodioxinen und -furanen. Diese Untersuchungen beschränken sich jedoch auf einen relativ niedrigen Temperaturbereich von 300 °C bis 600 °C, und außerdem setzen die diskutierten Mechanismen bereits die Existenz hoher Konzentrationen der entsprechenden (oxy)chlorierten Vorläufermoleküle (*precursors*) voraus. – In einer weiteren Arbeit konnten Louw *et al.* aber auch zeigen, daß es selbst schon bei der Oxychlorierung von Benzol mit elementarem Chlor in Gegenwart von Sauerstoff bei einer Temperatur von 340 °C zur Bildung bemerkenswerter Mengen von polychlorierten Dibenzofuranen kommt.⁴

Die Bildungsmechanismen der Chlorphenole in ihrer Funktion als wichtige Vorläufersubstanzen für chlorierte Dioxine und Dibenzofurane wurden ebenfalls von Louw *et al.* untersucht.^{5,6} Diese Arbeiten wurden in Strömungssystemen bei Temperaturen zwischen 500 K und 1200 K durchgeführt. Die Chlorphenole wurden dabei sowohl ausgehend von Benzol durch Oxychlorierung in Gegenwart von Chlorwasserstoff^{5a} bzw. elementarem Chlor^{5b} wie auch ausgehend von chlorierten Benzolen durch Oxidation⁶ erzeugt.

Auch Pedersen *et al.* konnten zeigen, daß selbst der relativ reaktionsträge Chlorwasserstoff unter oxidativen Bedingungen zur Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe in der Lage ist.⁷ So wurden beispielsweise in einer HCl-haltigen Propanflamme neben einer Vielzahl von chlorierten aliphatischen Verbindungen auch eine Reihe (mehrfach) chlorierter Aromaten nachgewiesen.^{7c} – Sowohl Louw wie auch Pedersen führten ihre Untersuchungen zur Bildung chlorierter Aromaten in der Gasphase aber immer unter Einsatz vergleichsweise hoher Chlor- bzw. Chlorwasserstoff-Konzentrationen durch.^{4,5,7}

Ein breites Spektrum von publizierten Arbeiten beschäftigt sich mit der Reaktivität bzw. den Abbauprozessen chlorierter aromatischer Verbindungen in der Gasphase, allerdings fast ausschließlich unter pyrolytischen Bedingungen. Das Chlorbenzol ist dabei die mit Abstand am intensivsten untersuchte Verbindung: Eine Reihe von Arbeiten zur Pyrolyse von Chlorbenzol unter vielfältigen Bedingungen⁸ befaßt sich nicht nur mit der Aufklärung der Abbaumechanismen, sondern auch mit den zur Bildung chlorierter aromatischer Folgeprodukte führenden Reaktionen. – Das chemische Verhalten von chlorierten Aromaten unter *wasserstoffreichen* pyrolytischen Bedingungen, insbesondere die Geschwindigkeit des Cl/H-Austauschs an aromatischen Ringsystemen, wurde von Bozzelli *et al.*,⁹ Louw *et al.*¹⁰ sowie Tsang *et al.*¹¹ eingehend studiert.

Bezüglich der Verbrennung und Pyrolyse von *aliphatischen* chlorierten Verbindungen, insbesondere von chlorierten Methanen, Ethanen und Ethylenen, existiert ebenfalls eine Vielzahl von veröffentlichten Arbeiten, die hier nicht im einzelnen aufgeführt werden sollen. Diese Untersuchungen beschäftigen sich schwerpunktmäßig mit dem Abbau der chlorierten Verbindungen sowie mit den Reaktionsmechanismen, die zu *aliphatischen* chlorierten Folgeprodukten führen. Nur selten jedoch wird hierbei auch ein Augenmerk auf die Bildung chlorierter Aromaten gelegt.¹²

Zusammenfassend ist festzustellen, daß auch heute immer noch ein erhebliches Defizit an verlässlichen Informationen besteht, was die konkreten *Bildungsmechanismen (oxy)chlorierter Aromaten* in homogenen Flammenreaktionen (d. h. insbesondere im Temperaturbereich von 1000 K bis 2000 K) betrifft.

1.2 Laminare vorgemischte Niederdruckflammen – Modellsysteme zum Studium von Flammenreaktionen

Brennerstabilisierte, vorgemischte, flache, laminare Kohlenwasserstoff/Sauerstoff-Niederdruckflammen haben sich in den letzten Jahren für das detaillierte Studium der Verbrennungschemie im System Kohlenstoff/Wasserstoff/Sauerstoff bestens bewährt. Die wohldefinierte Zusammensetzung des Brenngases, die einfache Strömungsmechanik und die damit verbundene genäherte Eindimensionalität des Reaktionsverlaufs machen sie zu idealen Modellsystemen, die in Verbindung mit verschiedenen Probenahme- bzw. Analysemethoden sowie diversen Brennstoffen und Brennbedingungen eine Fülle von Informationen über die Reaktionsabläufe in Flammen liefern.¹³

Derartige Vormischflammen werden üblicherweise auf einem wassergekühlten Sinterplattenbrenner unter einem reduzierten Druck von beispielsweise 27 mbar (≈ 20 Torr) stabilisiert (siehe die schematische Darstellung in Abb. 1.2).¹³ Der Abstand h von der Brenneroberfläche – also die Ortskoordinate der Flamme – kann leicht mit der zugehörigen Reaktionszeit korreliert werden. Der niedrige Druck wird gewählt, um eine größere räumliche Ausdehnung der Flamme und somit eine höhere örtliche bzw. zeitliche Auflösung des Reaktionsgeschehens zu erreichen.

Die Abbildung 1.2 zeigt außerdem die prinzipielle Einteilung einer *brennstoffreichen* Kohlenwasserstoffflamme in drei charakteristische Zonen: Die *nicht-leuchtende Zone* ①, die *Oxidationszone* ② und die *Rußbildungs- bzw. Abgaszone* ③. In der über einige Millimeter

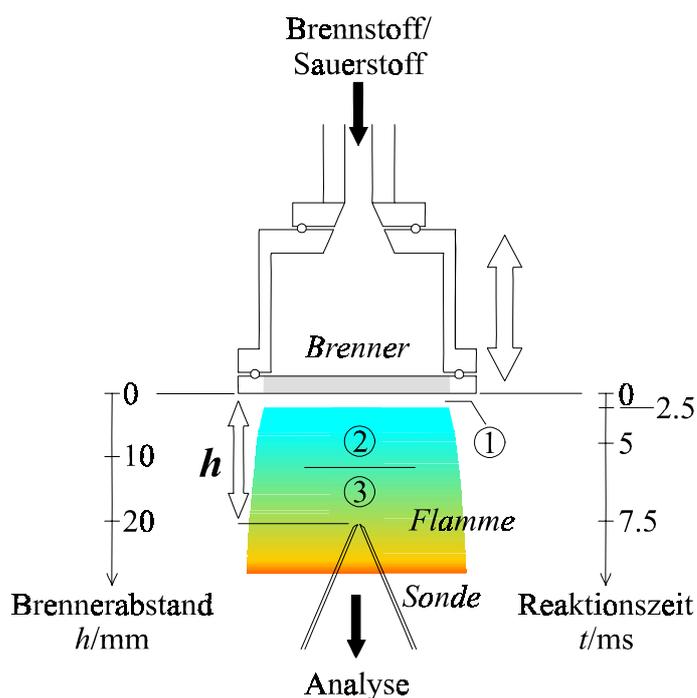


Abb. 1.2.
Laminare vorgemischte Niederdruckflamme (schematisch).
Nicht-leuchtende Zone, Oxidationszone, Rußbildungs- bzw. Abgaszone.

ausgedehnten nicht-leuchtenden Zone erfolgt vorwiegend die Aufheizung des Brennstoff-/Oxidans-Gemisches; der Umsatz (d. h. der Abbau) des Brennstoffs hat hier quantitativ gesehen noch keine Bedeutung. In der je nach Brennstoff und C/O-Verhältnis der Flamme grün bis blau gefärbten Oxidationszone laufen dann die Haupt-Verbrauchsreaktionen des Brennstoffs ab, daneben erfolgt hier die Bildung vieler Zwischenprodukte der unvollständigen Verbrennung – von kleinen, auch sauerstoffhaltigen aromatischen Kohlenwasserstoffen bis hin zu den PAH, den *polycyclic aromatic hydrocarbons*.

Am Ende der Oxidationszone, wo der Sauerstoffgehalt der Flamme (definitionsgemäß) auf weniger als 1 % des Ausgangswertes abgesunken ist, erreicht die Flamme ihre maximale Temperatur von typischerweise 1500–2000 K. Hier sind dann die zuvor genannten Zwischenprodukte entweder durch oxidative oder pyrolytische Mechanismen oder aber durch Verbrauchsreaktionen im Sinne von Wachstumsreaktionen wieder fast vollständig abgebaut worden. Parallel zu diesem Abbau und in der sich im weiteren Verlauf der Flamme anschließenden orange-leuchtenden Rußbildungszone kommt es schließlich zur Entstehung bzw. zum Anwachsen von Rußteilchen (bevorzugt am kühleren Flammenrand) und daneben auch zur Bildung von Fullerenen (im heißeren Zentrum der Flamme).¹³

Die Probenahme aus einer vorgemischten Niederdruckflamme kann mittels einer dünnwandigen, kegelförmigen Quarzglassonde erfolgen (vgl. Abb. 1.2), bei der ein kleines Loch in deren Spitze das Absaugen bzw. die Expansion von Flammgasen in das jeweilige nachgeschaltete Analysensystem ermöglicht.¹³ Der Brenner ist gegenüber der fest fixierten Sonde höhenverstellbar konstruiert, so daß die Probenahme bei jedem beliebigen Brennerabstand h möglich ist. Die verwendeten Analysenverfahren umfassen die Kondensation von Flammgasen mit chemischem Radikalfang und nachfolgender GC/MS-Analyse,^{14–16} die *on-line*-Flugzeit-Massenspektrometrie natürlicher Flammenionen,^{17,18} die Flugzeit-Massenspektrometrie von durch REMPI (*resonance enhanced multi-photon ionization*) erzeugten Ionen ursprünglich *ungeladener* Flammenspezies¹⁹ sowie die Wien-Filter-Massenspektrometrie von geladenen Rußteilchen.²⁰ Mit den genannten Methoden wird ein breites Spektrum von Flammenprodukten, angefangen von kleinen aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Radikalen bis hin zu großen polycyclischen Aromaten, Fullerenen und Rußteilchen der Analyse zugänglich.¹³

1.3 Brennstoffabbau und Bildung der Folgeprodukte in brennstoffreichen Benzolflammen – Überblick

Die Chemie brennstoffreicher, laminarer *Benzol/Sauerstoff-Niederdruckflammen* wurde in diversen Arbeiten bereits ausführlich experimentell charakterisiert^{17a,17c,18a-c,19,21-23} sowie auch rechnerisch modelliert.²⁴ Die Verbrennung von Benzol in einer vorgemischten Niederdruckflamme führt im Vergleich zu Flammen *aliphatischer* Brennstoffe – wie z. B. Acetylen – bei gleichem C/O-Verhältnis zu deutlich höheren intermediären Konzentrationen an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese Beobachtung ist vornehmlich darauf zurückzuführen, daß in einer Benzolflamme bereits die Brennstoffmoleküle als Grundkörper für Wachstumsreaktionen polycyclischer Aromaten (s. u.) in hohen Konzentrationen zur Verfügung stehen. In Flammen aliphatischer Brennstoffe hingegen muß zunächst ein erster sechsgliedriger aromatischer Ring aus kleineren Kohlenwasserstoff-Fragmenten (z. B. aus einer C₂- und einer C₄-Einheit oder aus zwei C₃-Einheiten) aufgebaut werden. In diesem Sinne führt der Einsatz von *Naphthalin* als Brennstoff einer vorgemischten Niederdruckflamme im Vergleich zum Benzol zu nochmals höheren intermediären Konzentrationen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.¹⁶

Die Abbildung 1.3 skizziert beispielhaft das Fortschreiten der Verbrennungsreaktion in einer brennstoffreichen laminaren Benzol/Sauerstoff-Flamme.²¹ Neben den abnehmenden Konzentrationen des Brennstoffs und des Oxidans sind auch die Konzentrationsprofile der Hauptprodukte der Verbrennung (CO, H₂, H₂O, CO₂) gegen den Brennerabstand h aufgetragen. Mit „Konzentration“ ist dabei hier wie auch im folgenden genaugenommen der Molenbruch x der jeweiligen Substanz in der Flamme bezeichnet. – Zusätzlich ist in Abb. 1.3 auch der Temperaturverlauf in der Flamme in Abhängigkeit vom Brennerabstand wiedergegeben (Temperaturprofil).²¹

Der *Abbau des Brennstoffs* wird im Falle des Benzols vorwiegend durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch H- oder OH-Radikale unter Ausbildung des Phenylradikals eingeleitet (vgl. Schema 1.1).²³⁻²⁶ Daneben wird auch die Addition eines Wasserstoffatoms an den aromatischen Ring als möglicher einleitender Abbauschritt diskutiert.²³

Das Phenylradikal kann mit molekularem Sauerstoff weiter zum Phenoxyradikal reagieren, welches rasch Kohlenmonoxid abspaltet und das resonanzstabilisierte Cyclopentadienylradikal bildet.^{24,25} Letzteres wird zunächst nochmals oxidativ zu C₄- und dann weiter zu C₂-Einheiten abgebaut (s. Schema 1.1, mittlerer Weg).^{24,25} Alternativ kann das Phenylradikal insbe-

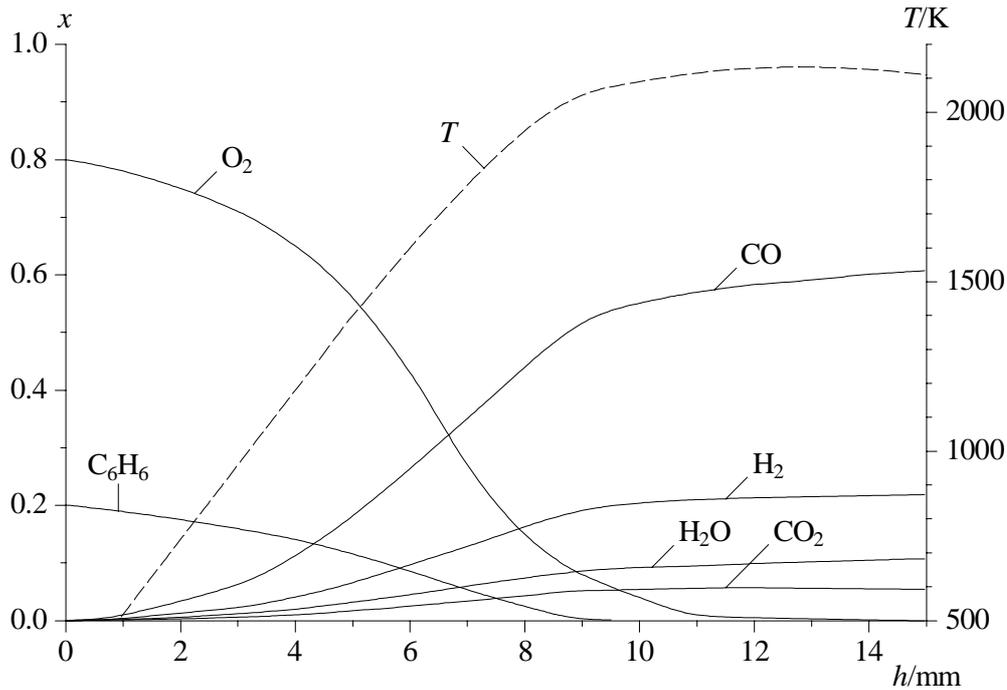
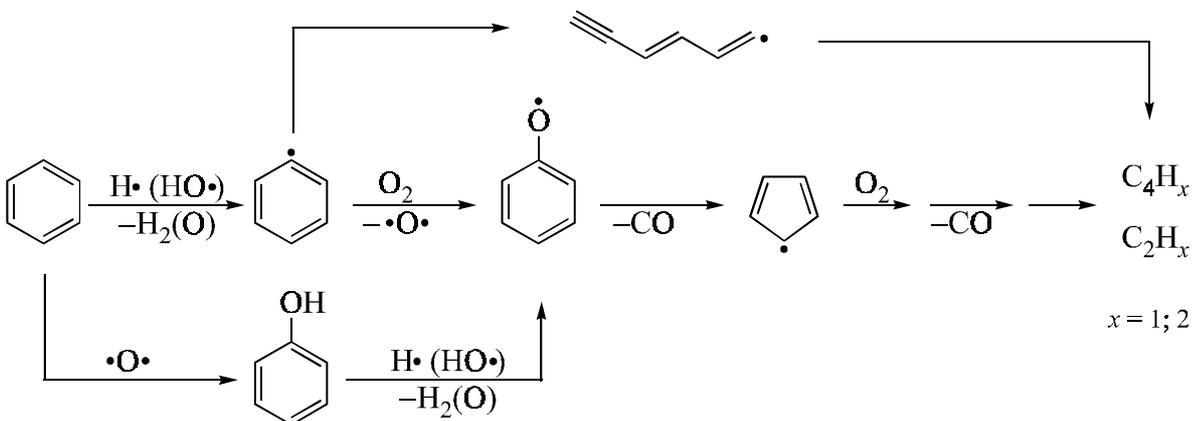


Abb. 1.3. Temperatur-, Edukt- und Hauptproduktprofile einer brennstoffreichen Benzol/Sauerstoff-Flamme ($p = 27 \text{ mbar}$, $C/O = 0.80$, $v_u = 42 \text{ cm s}^{-1}$).²¹

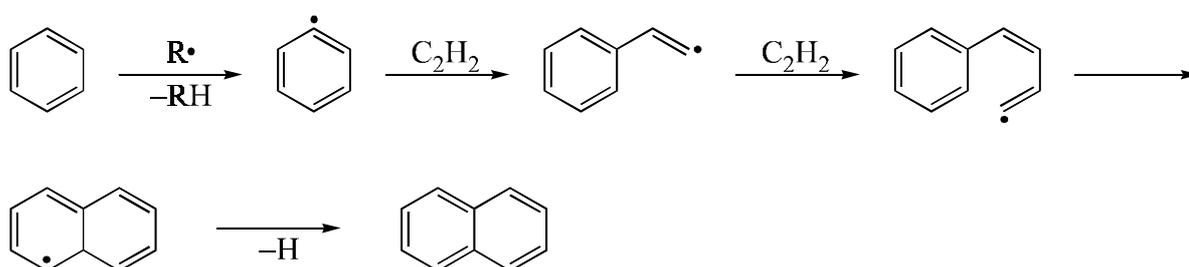
sondere bei höheren Temperaturen eine unimolekulare Ringöffnung zu einem offenkettigen C_6 -Radikal eingehen, welches dann weiter zu C_4 - (Butadiin bzw. Butadiinyl) und C_2 -Fragmenten (Acetylen, $\bullet C_2H$) abgebaut wird (s. Schema 1.1, oben).^{8c,24,26}

Ein weiterer wichtiger Abbauweg des Benzols verläuft über sein Oxidationsprodukt – das Phenol (Schema 1.1, unten). Phenol entsteht vorwiegend durch Addition von atomarem Sauerstoff an das Benzolmolekül.^{23,24} Aus dem Phenol wird dann durch Wasserstoffabstraktion (vornehmlich durch H - und OH -Radikale) wiederum das Phenoxyradikal gebildet, welches wie oben bereits beschrieben weiter abgebaut wird. Alternativ kann die Reaktion des Benzols mit Sauerstoffatomen auch *direkt* unter Abspaltung (Austausch) eines Wasserstoffatoms zum Phenoxyradikal führen.



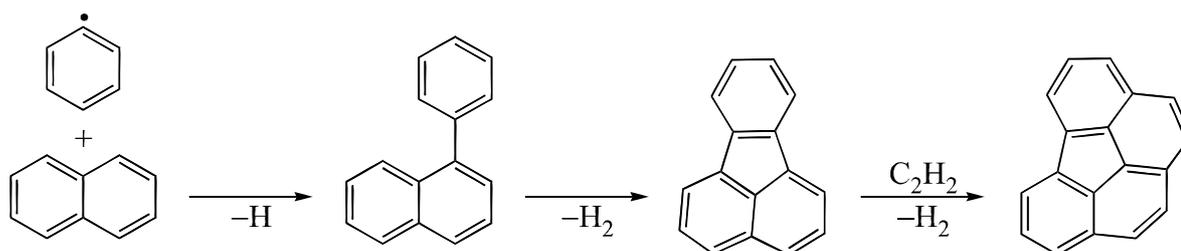
Schema 1.1. Abbaureaktionen des Benzols in Flammen.^{23–26}

Das Wachstum kleiner polycyclischer aromatischer Verbindungen in der Oxidationszone – angefangen vom eingesetzten Brennstoff Benzol – kann im wesentlichen mit Hilfe zweier Reaktionswege erklärt werden: Ein von Bittner und Howard sowie von Frenklach bereits Anfang der 80er Jahre vorgeschlagener Mechanismus^{23,26} besteht in der *Addition von Acetylen* (alternativ auch Butenin oder andere kleine ungesättigte Kohlenwasserstoffe) an radikalisch aktivierte Aromaten mit einem anschließenden intramolekularen Ringschluß. Diese Reaktionsfolge entspricht im Falle der Addition des Acetylens einem sukzessiven Massenzuwachs um jeweils zwei Kohlenstoffeinheiten. Im Schema 1.2 wird dieser Mechanismus am Beispiel des Wachstums vom Benzol zum Naphthalin illustriert.



Schema 1.2. PAH-Wachstum durch Acetylenaddition und Ringschluß.^{23,26}

Eine weitere Möglichkeit des PAH-Wachstums besteht in der *Bildung von Biarylen* aus aromatischen Radikalen und stabilen Aromaten (Wachstum um mindestens sechs Kohlenstoffeinheiten, siehe Schema 1.3 am Beispiel der Reaktion des Phenylradikals mit Naphthalin).^{16,27} Die sich im Verlauf dieser Reaktion ausbildenden drei- und/oder vierseitigen Buchten in der Kohlenstoffstruktur werden entweder durch intramolekulare Cyclisierung unter Wasserstoffabspaltung (Cyclodehydrierung) oder mit Hilfe des zuvor besprochenen Mechanismus durch Acetylenaddition und nachfolgende Cyclisierung geschlossen. Als Beispiele hierfür sind zwei mögliche Folgereaktionen des 1-Phenyl-naphthalins ebenfalls mit in das Schema 1.3 aufgenommen: Die Bildung des Fluoranthens und schließlich des Benzo[ghi]fluoranthens durch intramolekulare Cyclisierung, nachfolgende Ethinaddition und nochmaligen Ringschluß (die letzten zwei Reaktionsstufen sind in Schema 1.3 nur grob skizziert).



Schema 1.3. PAH-Wachstum durch Biarylbildung und nachfolgende Cyclisierung.^{16,27}

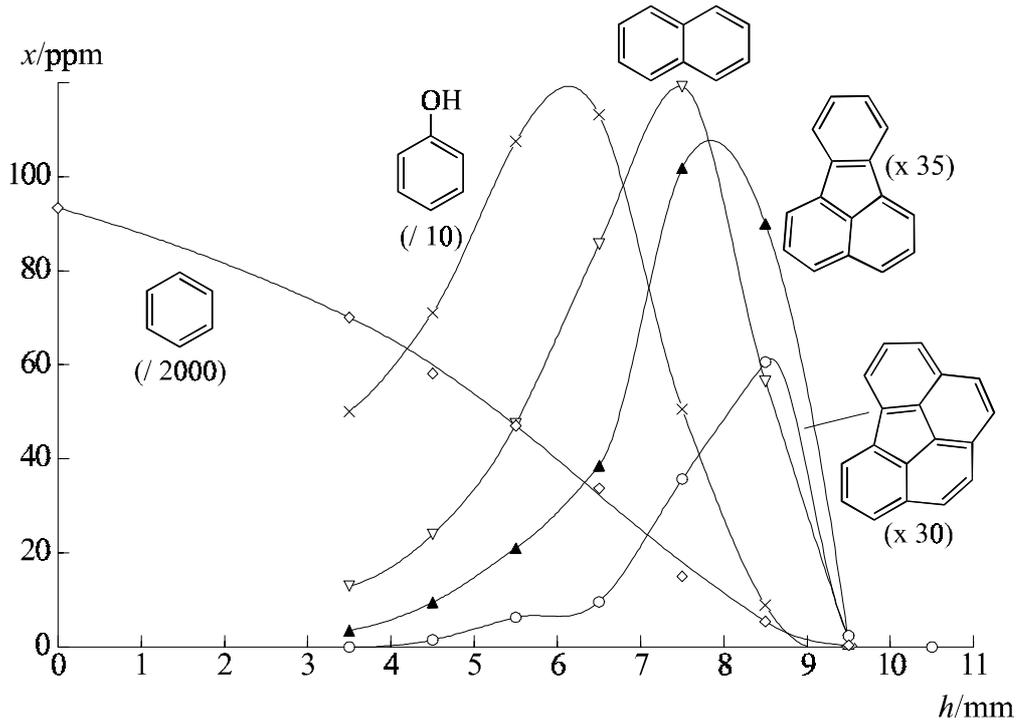


Abb. 1.4. *Typische Konzentrations/Brennerabstands–Profile aus einer brennstoffreichen Benzol/Sauerstoff–Flamme*
(diese Arbeit, Flamme **R**, vgl. Abschn. 2.3.2 und Tab. 2.1).

Die Abbildung 1.4 zeigt die Konzentrations/Brennerabstands–Profile einiger aromatischer Zwischenprodukte aus einer brennstoffreichen Benzol/Sauerstoff–Flamme (Flamme **R** der vorliegenden Arbeit, bezüglich der Brennparameter vgl. Abschn. 2.3.2 und Tab. 2.1). – Das Phenol erreicht wie auch die meisten anderen sauerstoffhaltigen Aromaten ein relativ frühes Konzentrationsmaximum bei $h_{\max} = 6$ mm. Das sukzessive Wachstum der polycyclischen Aromaten (beispielsweise in der Reihe Naphthalin \rightarrow Fluoranthen \rightarrow Benzo[ghi]fluoranthen, vgl. auch Schema 1.3) ist anhand der örtlichen (zeitlichen) Abfolge ihrer Konzentrationsprofile gut zu erkennen.

Aber auch die polycyclischen Aromaten sind in dem in Abb. 1.4 gezeigten Beispiel spätestens bei einem Brennerabstand von $h = 10$ mm wieder soweit abgebaut bzw. verbraucht worden, daß ihre Konzentrationen wieder auf Werte unterhalb der analytischen Nachweisgrenze abfallen (vgl. Abschn. 1.2, S. 6). Hier – gegen Ende der Oxidationszone – erreicht die Flamme dann auch ihre maximale Temperatur (vgl. Abb. 1.3).

1.4 Einflüsse des Chlors auf die Chemie brennstoffreicher Kohlenwasserstoffflammen

Setzt man brennstoffreichen Kohlenwasserstoffflammen *Chlor* zu, sei es als chlorierte organische Verbindung oder in Form von elementarem Chlor, so übernehmen die Chloratome im komplexen Reaktionssystem der Verbrennung bevorzugt die Rolle der chemisch sehr ähnlichen Wasserstoffatome. Das breite Spektrum der in chlorfreien Kohlenwasserstoffflammen ablaufenden Elementarreaktionen wird damit zusätzlich um eine Vielzahl von weitgehend analogen Reaktionen erweitert, in denen Chloratome (zumindest teilweise) an die Stelle von Wasserstoffatomen treten. Nachfolgend sollen einige wichtige Analogien aber auch wesentliche Unterschiede der chemischen Eigenschaften von Chlor und Wasserstoff unter den Bedingungen brennstoffreicher Verbrennung sowie die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die gesamte Flammenchemie kurz herausgearbeitet werden.

Das chlorhaltige Analogon des elementaren Wasserstoffs als Hauptprodukt der brennstoffreichen Verbrennung bei geringem Chloranteil ist der *Chlorwasserstoff* (HCl). Die Bindungs-Dissoziationsenergien der beiden analogen Produkte sind nahezu identisch: 436 kJ mol^{-1} für H_2 bzw. 431 kJ mol^{-1} für HCl. Die typischen Dissoziationsenergien von C–Cl–Bindungen sind im Gegensatz dazu aber um $65\text{--}90 \text{ kJ mol}^{-1}$ *geringer* als die der analogen C–H–Bindungen. Bedingt durch diese beiden Tatsachen ist die Exothermizität der Verbrennung einer chlorierten Verbindung unter brennstoffreichen Bedingungen etwas größer als die der Verbrennung der entsprechenden unchlorierten Verbindung. Dies wiederum führt im ersteren Fall zu einer leichten Erhöhung der adiabatischen Flammentemperaturen.²⁸

Die vergleichsweise schwache C–Cl–Bindung hat außerdem eine erhöhte Reaktivität der chlorierten Derivate gemessen an den entsprechenden unchlorierten Kohlenwasserstoffen zur Folge. So verlaufen *unimolekulare C–Cl–Bindungsspaltungen* bei flammentypischen Temperaturen von etwa 1500 K um durchschnittlich zwei Größenordnungen schneller als die analogen C–H–Spaltungen.²⁸ Dadurch werden chlorierte Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu ihren unchlorierten Analoga unter pyrolytischen und Flammenbedingungen deutlich schneller abgebaut, was wiederum ein entscheidender Grund für die gesteigerte PAH- und Rußbildung in chlorhaltigen Flammen und Pyrolysen ist.^{28,29} – Der formale Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Chlor führt also zu einer chemischen Aktivierung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs unter Flammenbedingungen.

Auch die *Abstraktion eines Chloratoms* durch ein Wasserstoffradikal verläuft im Vergleich zur Abspaltung eines Wasserstoffatoms bedingt durch die schwächere C–Cl–Bindung und die

damit verbundene geringere Aktivierungsenergie der Reaktion deutlich schneller: So ist z. B. die Geschwindigkeit der Chlor-Abstraktion vom Chlormethan (CH_3Cl) durch H-Radikale bei 1500 K etwa um den Faktor zehn größer als die der Wasserstoff-Abstraktion – obwohl im letzteren Fall die dreifache Zahl möglicher Angriffspositionen zur Verfügung steht.³⁰

Wenngleich die Bindungsenergien von HCl und H_2 sehr ähnliche Werte aufweisen (vgl. oben), kann auch die *Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch ein Chlorradikal* deutlich schneller sein als die Abstraktion des Wasserstoffs durch ein Wasserstoffradikal. Beispielsweise ist die Abspaltung eines H-Atoms vom Ethen durch das Chlorradikal bei $T = 750$ K um mehr als den Faktor drei und bei 1000 K immerhin noch um den Faktor zwei schneller als die entsprechende Reaktion mit einem Wasserstoffradikal.²⁸ Dieser Reaktivitätsunterschied wird mit weiter steigender Temperatur aber immer kleiner, so daß er in der heißen Oxidationszone der Flamme schließlich als bedeutungslos anzusehen ist. In der kälteren frühen Oxidationszone kann das Chlorradikal aber durchaus sowohl für einen beschleunigten Brennstoffabbau sowie damit auch für die raschere Initiierung von Wachstumsreaktionen verantwortlich sein.

Unter brennstoffreichen Bedingungen, also in Gegenwart hoher Konzentrationen an molekularem Wasserstoff, wird die Konzentration des Chlorradikals in der Flamme jedoch durch die schnelle Einstellung des nahezu thermoneutralen Gleichgewichts 1.1 auf einem sehr niedrigen stationären Niveau gehalten; insbesondere dann, wenn der Flamme nur geringe Mengen an Chlor zugesetzt werden ($K_p \approx 1$ für $1000 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$).^{28,29a} Die Effizienz dieses Gleichgewichts bezüglich der „Deaktivierung“ des Chlorradikals ist in der frühen Oxidationszone der Flamme zunächst noch gering und nimmt dann entlang der Ortskoordinate mit steigender Konzentration an molekularem Wasserstoff sowie mit steigender Temperatur zu.



Chloratome sind *nicht* dazu in der Lage, als Stellvertreter von Wasserstoffatomen an entsprechenden Verbrennungsreaktionen teilzunehmen, die zur Bildung von Produkten mit einer Chlor-Sauerstoff-Bindung führen würden. Diese Reaktionen laufen aufgrund ihrer hohen Endothermizität bzw. der geringen thermodynamischen Stabilität der Produkte im Vergleich zu ihren Wasserstoff-Analoga praktisch nicht ab.²⁸ Als wichtigstes Beispiel für derartige Reaktionen ist hier die Haupt-Kettenverzweigungsreaktion des Knallgassystems (Rkt. 1.2) zu nennen:



Die analoge Reaktion mit einem Chlornradikal wäre stark endotherm ($\Delta_r H^\circ_{298} = 229 \text{ kJ mol}^{-1}$) und würde zur Bildung des Radikals $\cdot\text{OCl}$ führen. – Auch eine weitere Verzweigungsreaktion (Rkt. 1.3), die für das Fortschreiten des Oxidationsprozesses in der kälteren, sauerstoffreichen Oxidationszone entscheidend mitverantwortlich ist, läuft unter Beteiligung von Chlornradikalen *nicht* in der entsprechend analogen Form ab:



Die Reaktion 1.3 stellt eine Kettenverzweigung in dem Sinne dar, daß ein relativ unreaktives Radikal – das Hydroperoxy–Radikal $\text{HO}_2\cdot$ – in das wesentlich reaktionsfreudigere Hydroxylradikal überführt wird. – Das Chlornradikal reagiert mit dem Hydroperoxy–Radikal aber ausschließlich in Form der Kettenabbruchreaktion 1.4:



Die möglichen *inhibierenden* Effekte, die sich in chlorhaltigen Kohlenwasserstoffflammen durch das Ausbleiben der entsprechenden Chlor–analogen Verzweigungsreaktionen 1.2 und 1.3 bzw. durch die zusätzliche Abbruchreaktion 1.4 ergeben könnten, werden *in brennstoffreichen Flammen geringen Chlorgehaltes* (Cl/H und $\text{Cl}/\text{C} \ll 0.1$) durch die schnelle „Deaktivierung“ des freien Chlornradikals gemäß dem Gleichgewicht 1.1 jedoch weitgehend unterdrückt.²⁸

Damit ist auch die Bildung *elementaren* Chlors (Cl_2) durch Rekombination von Chloratomen in einem Dreierstoß in derartigen Flammen in der Praxis zu vernachlässigen. So kann auch der von Westbrook³¹ für die Inhibierung der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen durch Halogene postulierte Reaktionszyklus unter den Bedingungen brennstoffreicher Verbrennung kaum wirksam werden, da dieser Inhibierungsmechanismus die intermediäre Bildung von elementaren Halogenen (X_2) voraussetzt. Die Bruttoreaktion besteht dabei in einer halogenkatalysierten Rekombination von Wasserstoffatomen zu molekularem Wasserstoff, womit der Flamme Wasserstoffatome als reaktive Teilchen entzogen werden und beispielsweise für die Hauptverzweigungsreaktion des Knallgassystems (Rkt. 1.2) nicht mehr zur Verfügung stehen.

Lediglich im Falle hoher lokaler Chlornradikal–Konzentrationen in der frühen Oxidationszone können inhibierende Effekte auch in brennstoffreichen Flammen von Bedeutung sein.

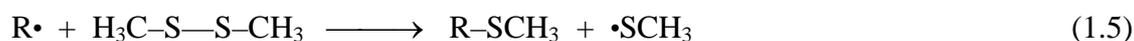
Der Inhibierung des Verbrennungsvorganges durch die Chlordotierung stehen andererseits aber auch die oben diskutierten diversen *beschleunigenden* Effekte gegenüber. Außerdem

können eine durch die Chlordotierung verursachte (wenn auch nur geringfügige) Erhöhung der maximalen Flammentemperatur und die damit verbundenen Änderungen der Konzentrationen der „kleinen“ Flammenradikale ($\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}\cdot$) letztendlich einen größeren Einfluß auf das gesamte Reaktionsgeschehen in der Flamme haben als kleine Variationen in den Geschwindigkeiten einzelner Elementarreaktionen.²⁸

1.5 Zielsetzung und Prinzip der Methode

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Bildungsmechanismen (oxy)chlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe unter homogenen Flammenbedingungen aufzuklären. Die chemische Charakterisierung einer chlordotierten, laminaren, vorgemischten Kohlenwasserstoff/Sauerstoff-Modellflamme läßt diesbezüglich neue wertvolle Erkenntnisse erwarten. Als Untersuchungsmethode kommt dabei die in Abschn. 1.2 bereits kurz vorgestellte *Kondensation von Flammgasen mit chemischem Radikalfang*¹⁴ und nachfolgender GC/MS-Analyse zum Einsatz. Diese ermöglicht neben der qualitativen und der quantitativen Bestimmung der in der Flamme gebildeten stabilen (oxy)chlorierten Aromaten auch den Nachweis von kurzlebigen Zwischenstufen, von denen im vorliegenden Fall die chlorierten und ggf. auch die oxychlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffradikale von besonderem Interesse sind.

Bei dieser Analysentechnik werden der flachen laminaren Vormischflamme mittels einer Quarzglassonde Proben entnommen (vgl. Abb. 1.2) und diese dann simultan mit einem Überschuß des Radikalfängers Dimethyldisulfid (DMDS) in einer speziell entwickelten, hohlkugelförmigen Kühlfalle bei $T = 77 \text{ K}$ (Flüssigstickstoff-Kühlung) in fester Phase kondensiert. Radikale $\text{R}\cdot$ aus der Flamme reagieren mit dem DMDS in der kondensierten Phase gemäß Rkt. 1.5 unter Ausbildung stabiler *Methylthioverbindungen* R-SCH_3 , die dann anschließend mit Hilfe der GC/MS-Technik identifiziert und quantifiziert werden können.



Als unchlorierter Hauptbrennstoff der zu untersuchenden Flammen ist das *Benzol* vorgesehen, das sich durch seine hohe Tendenz zur Bildung aromatischer Nebenprodukte in brennstoffreichen Flammen auszeichnet (vgl. Abschn. 1.3, S. 7). Das Chlor soll dem Brenngas in Form von *chlorierten organischen Verbindungen* und ggf. auch in *elementarer Form* beigemischt werden. Die sinnvolle Auswahl der einzusetzenden Organochlorverbindungen muß sich letztendlich an dem sich mit Fortschreiten der experimentellen Arbeiten erweiternden Erkenntnisstand orientieren.

Die vorgesehenen Untersuchungen sollen unter brennstoffreichen Bedingungen bei *geringen* Chlorkonzentrationen durchgeführt werden – entsprechend einem Anteil eines monochlorierten organischen Additivs am Brennstoff von maximal 10 Mol-% bzw. einem Cl/C- oder Cl/H-Verhältnis des Brennstoffs von weniger als 0.02. Die letztere Voraussetzung orientiert sich zum einen an realen Reaktionsbedingungen, wie sie beispielsweise in einer Mischmüllverbrennungsanlage gegeben sein könnten. Zum anderen ist zu erwarten, daß die chlorfreie Basischemie des zugrundegelegten „Reaktors Benzolflamme“ durch den geringen Anteil des Additivs nicht entscheidend gestört wird. Damit wiederum sollte es möglich sein, die interessierende Chloraromatenchemie separat neben der bereits gut charakterisierten Chemie der unchlorierten Benzolflamme zu beobachten und zu analysieren, wobei auch stets die Möglichkeit eines direkten Vergleichs der Bildungsmechanismen der chlorierten und der jeweiligen strukturanalogen unchlorierten Aromaten gegeben ist.

Unter den genannten Brennbedingungen ist aber aufgrund der hohen maximalen Flammentemperaturen von über 2100 K²¹ sowie der geringen Chlorkonzentrationen nicht mit der Bildung nachweisbarer Mengen an polyhalogenierten Dibenzodioxinen, Dibenzofuranen und Biphenylen zu rechnen (vgl. hierzu auch den einleitenden Abschnitt 1.1).

2 Experimenteller Teil

2.1 Apparativer Aufbau

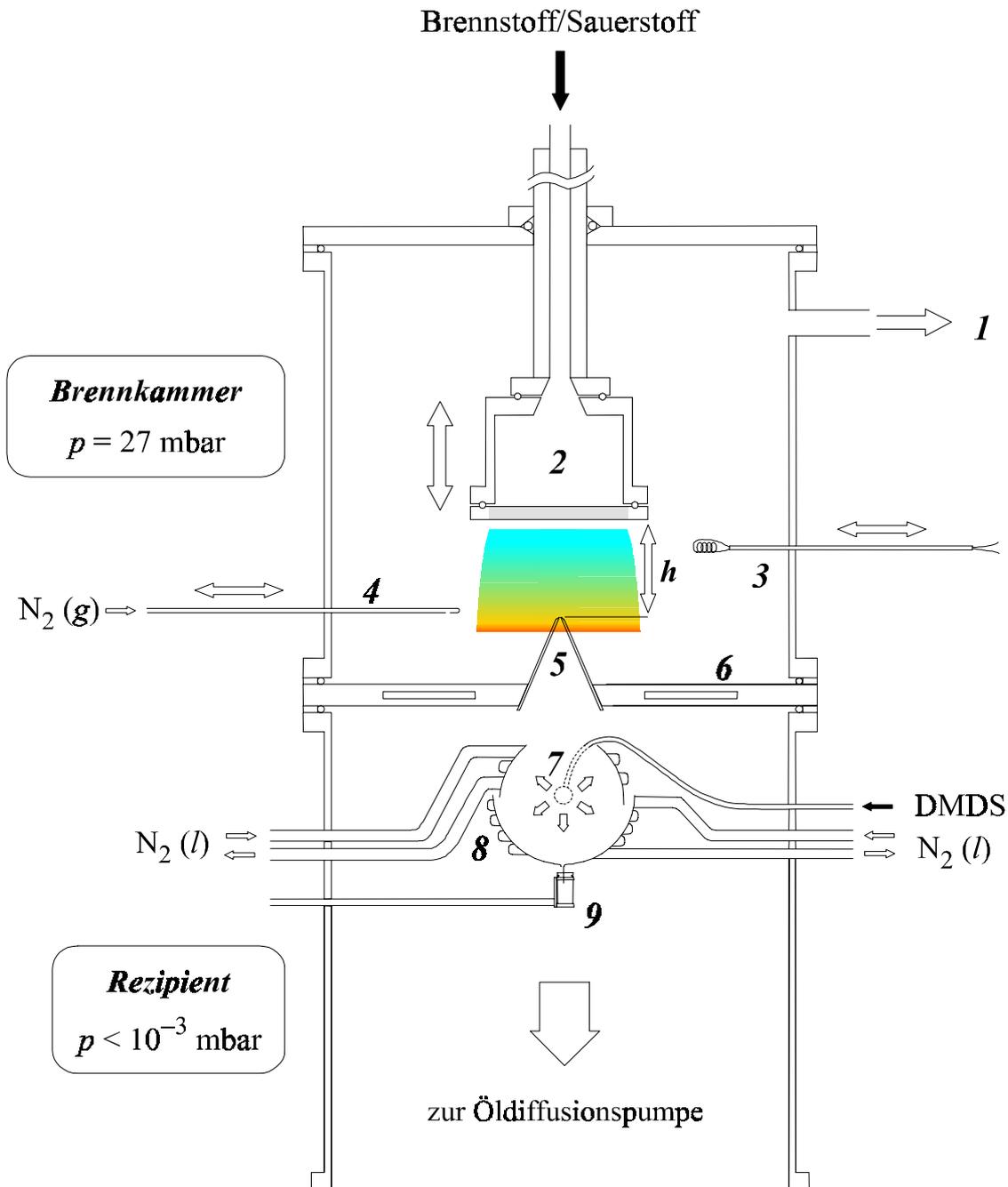


Abb. 2.1. *Apparativer Aufbau.*

1 Abgas zur Brennkammerpumpe, 2 höhenverstellbarer Brenner, 3 Zünddraht, 4 Stickstoffüberleitung, 5 Sonde, 6 gekühlter Sondenflansch, 7 DMDS-Einleitung, 8 Kühlfalle, 9 Probengläschen.

Die verwendete experimentelle Anordnung ist in Abb. 2.1 schematisch skizziert und soll im folgenden kurz erläutert werden. Eine detailliertere Beschreibung findet sich bei Hausmann.¹⁴

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, der **Brennkammer** (oben) und dem **Vakuumrezipienten** (unten). Die **Brennkammer** wird mittels einer Drehschieberpumpe (Leybold Sogevac SV 65, Nennsaugvermögen $65 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) evakuiert (**1**). Der Arbeitsdruck von 27 mbar kann durch Zufuhr von Umgebungsluft über ein Nadelventil einreguliert werden. Der **Brenner** (**2**) ist von oben auf die Brennkammer aufgesetzt und mittels einer Verschiebemechanik auf $\pm 0.25 \text{ mm}$ genau in der Höhe justierbar. Das Brenngas wird dem Brenner vorge-mischt zugeführt (vgl. hierzu Abschn. 2.2). Die Flamme wird mit Hilfe einer glühenden Drahtwicklung (**3**) entzündet und auf der wassergekühlten, porösen, bronzenen Sinterplatte ($A = 35 \text{ cm}^2$) des Brenners stabilisiert.

Die **Sonde zur Probenahme** (**5**) besteht aus einem Kegelmantel aus Quarzglas mit einer Höhe von 58 mm, einem Öffnungswinkel von 44° und einer Wandstärke von 1.5 mm. Die Sonde ist in einen *wassergekühlten Flansch* (**6**) eingeklebt, der Brennkammer und Rezipient voneinander trennt. Durch ein kleines Loch in der Sondenspitze ($d = 0.8 \text{ mm}$) kann ein kleiner Teil der Flammengase in den Rezipienten expandieren. Um das vorzeitige Eindringen von Flammengasen in den Rezipienten während des Einstellvorgangs der Flamme verhindern zu können, ist über der Sondenspitze eine verschiebbare *Inertgas-Überleitung* (**4**) angebracht, die zum Beginn des Sammelvorgangs entfernt wird (vgl. Abschn. 2.3.1).

Der *Rezipient* wird von einer Öldiffusionspumpe (Leybold DI 3000, Nennsaugvermögen 3000 L s^{-1}) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D 60 A, Nennsaugvermögen $76 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) auf einen typischen Arbeitsdruck von etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ (0.05 Pa) evakuiert. Eine frigengekühlte Schalendampfsperre verhindert das Aufsteigen von Öldämpfen aus der Pumpe in den Rezipienten. Etwa 1.5 cm unterhalb der Sondenbasis ist eine aus zwei Edelstahl-Halbschalen bestehende *hohlkugelförmige Kühlfalle* (**8**, $d = 7 \text{ cm}$ [oben] bzw. 8 cm [unten]) angebracht. Die expandierten Flammengase können durch eine kreisrunde Öffnung ($d = 4 \text{ cm}$) in der Mitte der oberen Halbschale in die Kühlfalle eintreten. Nicht kondensierte Flammengase werden hauptsächlich durch den zwischen den zwei Halbschalen verbleibenden Ringspalt abgepumpt.

Auf die Außenseiten der beiden Halbschalen sind Kupferrohre gelötet, durch die flüssiger Stickstoff als Kühlmedium strömt. Die Zuleitungen zu den außerhalb der Apparatur angebrachten Stickstoff-Vorratsbehältern dienen gleichzeitig zur Fixierung der beiden Hälften der Kühlfalle. Durch die Öffnung in der oberen Halbschale wird außerdem die Zuleitung für den Radikalfänger (Dimethyldisulfid, DMDS) eingeführt, die im Zentrum der Kühlfalle in eine *perforierte Messingkugel* (**7**, $d = 13 \text{ mm}$) mündet. Diese dient zur gleichmäßigen radialen Verteilung des Radikalfängers (vgl. auch Abschn. 2.4.1).

Unterhalb einer kleinen Bohrung in der Mitte der unteren Halbschale wird mittels einer speziellen Halterung das *Probengläschen* (9) befestigt, in das die nach dem Auftauvorgang verflüssigte Flammenprobe (ca. 1 mL) abtropft und welches dann über einen Flansch der Apparatur entnommen werden kann.

2.2 Vormischung des Brenngases

2.2.1 Benzol/Sauerstoff

Der Hauptbrennstoff Benzol wird mittels eines dreistufigen Verdampfer/Sättiger-Systems^{22b} in die Gasphase überführt. Hierbei durchläuft ein Sauerstoffstrom nacheinander drei mit flüssigem Benzol (Roth, 99.7 %) gefüllte Gefäße, die auf Temperaturen von 56 °C (erste und zweite Verdampferstufe) bzw. 52 °C (Sättigerstufe) thermostatisiert werden. Beim Eintritt in die jeweilige Flüssigkeit wird der Gasstrom über eine feinporige Glasfritte in kleine Bläschen zerteilt. Die Verbindungsleitungen zwischen den Gefäßen werden zur Vermeidung der zwischenzeitlichen Kondensation des Benzols ebenfalls auf eine ausreichend hohe Temperatur (> 60 °C) beheizt. Die tatsächliche Sättigung des Sauerstoffstroms wird durch die kontinuierliche Abscheidung flüssigen Benzols in der Sättigerstufe sichtbar. Die Zusammensetzung des die Sättigerstufe verlassenden Benzol/Sauerstoff-Gemischs wird mit Hilfe des Literaturwerts für den Dampfdruck des Benzols bei $\nu = 52$ °C berechnet.^{22b,32}

Der Gasstrom wird am Ende der beschriebenen Anordnung mit Hilfe eines ebenfalls beheizten Nadelventils reguliert und dabei gleichzeitig auf den Brennkammerdruck von 27 mbar entspannt. Direkt im Anschluß wird der Benzolgehalt des Brenngases durch die Zumischung eines weiteren Sauerstoffstroms bis zum Erreichen des gewünschten C/O-Verhältnisses herabgesetzt. Die genaue Bestimmung der beiden Sauerstoff-Volumenströme erfolgt mit Hilfe kalibrierter Kapillarströmungsmesser. Eine Beheizung der Brennerzuleitung ist aufgrund des ausreichend hohen Dampfdruckes des Benzols und des niedrigen Gesamt-Leitungsdrucks nicht erforderlich. – Unmittelbar vor der Einleitung des Brenngases in den Brennerschaft erfolgt die Zumischung des chlorierten Additivs (vgl. den nachfolgenden Abschnitt).

2.2.2 Chlorierte Additive

Chlormethan (unter Druck verflüssigtes Gas, Messer Griesheim, 99.8 %) wird über einen Druckminderer entspannt und dem Brenngas direkt zudosiert. Die Bestimmung des Volumensstroms erfolgt anhand eines kalibrierten Durchflußmessers (über die Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gases).

Die bei Zimmertemperatur flüssigen chlorierten Additive **Chlorbenzol** (Fluka, 99.5 %), ***t*-Butylchlorid** (Fluka, 99.0 %), **Chloroform** (Fluka, 99.8 %) und **Benzylchlorid** (Fluka, 99.5 %) werden – analog zum Benzol – über ein zusätzliches *zweistufiges* Verdampfer/Sättiger-System in die Gasphase überführt, wobei in diesem Fall Argon als Trägergas eingesetzt wird. Die jeweils eingestellten Temperaturen der Sättigerstufe liegen bei 59 °C bzw. 70 °C für Chlorbenzol (entsprechend dem gewünschten Anteil am Brennstoff), 25 °C für *t*-Butylchlorid, 20 °C für Chloroform und 63 °C für Benzylchlorid. Die tatsächliche Sättigung des Argonstroms mit dem Additiv ist am konstanten bzw. steigenden Flüssigkeitspegel im Sättigergefäß erkennbar. Eine Übersättigung des Trägergases durch mitgerissene Flüssigkeitströpfchen kann bei den verwendeten Durchsätzen praktisch ausgeschlossen werden. Der den Verdampfer verlassende Volumenstrom des chlorierten Additivs wird analog zum Benzol mit Hilfe der Literaturwerte für die jeweiligen Dampfdrücke³³ rechnerisch ermittelt. Eine Beheizung der Brennerzuleitung ist auch für die flüssigen chlorierten Additive nicht erforderlich.

Elementares **Chlor** wird in Form einer 8%igen Mischung von Chlor (99.998 %) in Argon (Messer Griesheim) einer Druckgasflasche entnommen, über einen Druckminderer entspannt und dem Brenngas direkt zudosiert. Der genaue Volumenstrom wird mit Hilfe eines zuvor mit reinem Argon kalibrierten Schwebekörper-Durchflußmessers bestimmt.

Zur Gewährleistung eines gleichbleibenden Argongehalts der untersuchten Flammen kann dem Brenngas über einen weiteren kalibrierten Kapillarströmungsmesser noch zusätzliches Inertgas zugemischt werden.

2.3 Durchgeführte Experimente

2.3.1 Ablauf eines Flammenexperiments

Nach erfolgter Evakuierung der Brennkammer (auf einen Druck von weniger als 10 mbar) und des Rezipienten (auf $p \approx 10^{-4}$ mbar) wird der Druck in der Brennkammer wieder auf etwa 25 mbar erhöht, die Wasserkühlungen für Brenner und Sondenflansch werden aufgedreht, und anschließend wird eine Acetylen/Sauerstoff-Flamme mit Hilfe eines glühenden Drahtes entzündet. Die über der Sondenspitze plazierte Stickstoff-Überleitung verhindert bis auf weiteres das Eindringen von Flammgasen in den Rezipienten. Der DMDS-Vorratskolben wird mittels eines Eis/Wasser-Gemischs auf 0 °C temperiert und die Vorratsbehälter der Kühlfalle werden mit flüssigem Stickstoff befüllt. Durch simultanes Öffnen des Benzol/Sauerstoff-Stroms und Schließen des Acetylenstroms wird nun eine Benzolflamme entzündet und anschließend genau auf die zuvor berechneten bzw. definierten Brennparameter eingestellt. So dann wird auch der gewünschte Strom des chlorierten Additivs zudosiert. Sobald die Kühl-

falle hinreichend abgekühlt ist, wird das DMDS–Nadelventil geöffnet und die innere Oberfläche der Kühlfalle über einen Zeitraum von 90 s mit einer dünnen Schicht von reinem Dimethyldisulfid belegt.

Anschließend wird der Brennerabstand h durch vertikales Verschieben des Brenners auf den gewünschten Wert eingestellt und die Inertgas–Überleitung von der Sondenspitze entfernt. In diesem Moment beginnt der eigentliche Sammelvorgang, der üblicherweise einen Zeitraum von 25 Minuten umfaßt. Während dieser Zeit müssen die Konstanz der einzelnen Gasströme sowie die kontinuierliche Kühlung der Halbschalen sichergestellt werden.

Nach dem Ende der Sammelzeit wird die Stickstoff–Überleitung wieder über der Sondenspitze positioniert. Anschließend wird die Flamme gelöscht, alle Gasströme werden abgestellt und die Ventile zu den Pumpen ebenfalls zuge dreht. Die gesamte Apparatur wird dann mit Stickstoff bis fast auf Atmosphärendruck (≈ 0.9 bar) gebracht. Der überschüssige *flüssige* Stickstoff wird aus den Vorratsbehältern der Kühlfalle entfernt, woraufhin man letztere dann innerhalb von etwa 30 min auf Zimmertemperatur erwärmen läßt. Danach wird das Probengläschen entnommen und das erhaltene flüssige Substanzgemisch im direkten Anschluß der GC/MS–Analyse unterworfen. Die für die quantitative Analyse (vgl. Abschn. 2.5.3) benötigte genaue Masse des während des Experiments zudosierten Radikalfängers wird durch Differenzwägung des DMDS–Vorratskolbens vor und nach jeder Messung erhalten.

Vor Beginn des nächsten Experiments werden die Kühlfalle und die DMDS–Verteilerkugel im Ultraschallbad gereinigt. Während der Sammelzeit bildet sich auf der Brennerplatte stets eine dünne Schicht aus kondensierten schwerflüchtigen Flammenprodukten aus – diese kann und sollte durch das etwa 10minütige Brennen einer sehr mageren Acetylen/Sauerstoff–Flamme vor jeder neuen Probenahme wieder vollständig entfernt werden.

2.3.2 Beschreibung der untersuchten Flammen

Übersicht

Um die direkte Vergleichbarkeit der Chemie der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen zu gewährleisten, werden bis auf eine Ausnahme nur *chlordotierte brennstoffreiche Benzolflammen* mit einem *C/O–Verhältnis* von **0.80** bei einem *Brennkammerdruck* von $p = 27 \text{ mbar}$ sowie einer *Anströmgeschwindigkeit der unverbrannten Gase* von $v_u = 45 \text{ cm s}^{-1}$ untersucht. Für Benzol entspricht das C/O–Verhältnis von 0.80 einem *Brennstoff– bzw. Äquivalenzverhältnis* von $\phi = 2.0$; Benzol wird also in der doppelten Menge eingesetzt, als es der Zusammensetzung des Brenngases für eine stöchiometrische Flamme entspricht. Die optische Rußgrenze liegt für Benzolflammen unter den genannten Bedingungen bei einem C/O–Ver-

hältnis von 0.76,²¹ so daß bei allen untersuchten Flammen ein orangegelbes Rußleuchten allerdings nur in den kühleren Randzonen der Flamme zu beobachten ist.

Eine sehr ähnliche brennstoffreiche Benzolflamme *ohne Chlorzusatz* wurde bereits von Canic mit der kombinierten Kondensations- und Radikalfang-Methode detailliert charakterisiert.²¹ Außerdem wurde diese Flamme auch mit anderen Analyseverfahren (*on-line*-Flugzeit-Massenspektrometrie von natürlichen Flammenionen bzw. von durch *REMPI* ionisierten Flammenspezies, vgl. Abschn. 1.2) eingehend untersucht.^{17a,17c,18b-c,19} Die Anströmgeschwindigkeit des Frischgases betrug in den genannten Arbeiten einheitlich $v_u = 42 \text{ cm s}^{-1}$.

Um die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Benzol/Chlorbenzol-Flammen stabilisieren zu können, ist es in Abweichung zu den früheren Arbeiten erforderlich, die Anströmgeschwindigkeit der unverbrannten Gase geringfügig auf den oben bereits genannten Wert von 45 cm s^{-1} zu erhöhen. Diese Geschwindigkeit wird zwecks der direkten Vergleichbarkeit auch für alle anderen chlordotierten Flammen dieser Arbeit als konstante Größe beibehalten. – Bedingt durch den Argonanteil der chlorierten Flammen (11–13 %, Trägergas für flüssige chlorierte Additive, vgl. Abschn. 2.2.2) ist der effektive Volumenstrom des Brennstoff/Sauerstoff-Gemischs im Vergleich zu den genannten früheren (bei einer Anströmgeschwindigkeit von 42 cm s^{-1} durchgeführten) Untersuchungen jedoch um etwa 5 % *geringer*.

Chlorfreie Referenzflamme

Als *chlorfreie* Vergleichsflamme wird in der vorliegenden Arbeit eine Benzol/Sauerstoff/Argon-Flamme mit den oben genannten Brennparametern sowie einem Argonanteil von 11 % am Brenngas analysiert (Flamme **R** in Tab. 2.1). Diese Flamme dient als Vergleichspunkt zur Diskussion des generellen Einflusses des chlorierten Additivs auf die Chemie der unchlorierten Flammenprodukte. Da die vollständige Identifikation und Quantifizierung aller mit der verwendeten Methode detektierbaren Flammenspezies den Umfang dieser Arbeit sprengen würde, werden zum Vergleich der chlorfreien Flamme mit den chlorhaltigen Flammen stets nur ausgewählte repräsentative Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen oder besondere Auffälligkeiten angesprochen. – Bezüglich der detaillierten chemischen Charakterisierung einer vergleichbaren unchlorierten Benzolflamme ($v_u = 42 \text{ cm s}^{-1}$, kein Argonzusatz) sei auf die Arbeit von Canic²¹ verwiesen.

Benzol/Chlorbenzol-Flammen

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Aufklärung der Reaktionsmechanismen im System Benzol/Chlorbenzol. Hierzu werden zwei Benzolflammen mit Anteilen von 5 bzw. 10 % Chlorbenzol am Brennstoff untersucht (Flammen **A₁** und **A₂** in Tab. 2.1). Um das C/O-Verhältnis von 0.80 konstant zu halten, wird der Benzolanteil dabei entsprechend auf

95 % bzw. 90 % des Gesamtbrennstoffs reduziert. Abweichend von der generellen Vorgabe, die Flammenparameter Druck (p), C/O-Verhältnis und Anströmgeschwindigkeit (v_u) konstant zu halten, wird im Falle des Chlorbenzols zusätzlich auch eine *brennstoffärmere* Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 0.65 und einem Anteil von 10 % Chlorbenzol am Brennstoff untersucht (Flamme A_3 in Tab. 2.1). – Durch die Verwendung von Argon als Trägergas zur Verdampfung des Chlorbenzols stellt sich ein Anteil von durchschnittlich 12 % Argon am Brenngas ein.

Der Einsatz von Chlorbenzol als chloriertes Additiv hat insofern nur eine minimale Veränderung der Chemie des Reaktionssystems einer reinen Benzolflamme zur Folge, als daß *de facto* nur wenige Wasserstoffatome des Brennstoffs (max. 1.5 %) durch eine äquivalente Zahl von Chloratomen ausgetauscht werden.

Flammen mit aliphatischen Organochlorverbindungen

Chlormethan, *t*-Butylchlorid und Chloroform werden als *aliphatische* organische Additive eingesetzt (Flammen **B**, **C** und **D** in Tab. 2.1). Um die direkte Vergleichbarkeit der verschiedenen chlordotierten Flammen bezüglich ihrer Tendenz zur Bildung chlorierter Verbindungen zu gewährleisten, wird dabei neben den bereits genannten allgemeinen Brennbedingungen (p , C/O, v_u) auch der *Chlorgehalt* des Brenngases konstant gehalten: Der Anteil des chlorierten Additivs wird für die untersuchten Flammen **B**, **C** und **D** so gewählt, daß der Chlorgehalt des Brenngases mit dem der Benzol/Chlorbenzol-Flamme mit einem Anteil von 10 % Chlorbenzol (Flamme A_2) übereinstimmt (also 10 % für Chlormethan und *t*-Butylchlorid bzw. 3.33 % für Chloroform). Auch der Argongehalt der Flammen **B–D** wird wieder auf einen Wert von etwa 11 % eingestellt. Die Flammen A_2 , **B**, **C** und **D** sind damit sowohl untereinander als auch mit der unchlorierten Referenzflamme **R** direkt vergleichbar.

Der etwas höhere Wasserstoffgehalt bzw. das höhere H/C-Verhältnis des Brenngases der Flammen **B** und **C** ist durch die Natur der wasserstoffreichen Additive Chlormethan und *t*-Butylchlorid bedingt und muß als nicht konstante Größe berücksichtigt bzw. in Kauf genommen werden. Für die Chloroform-haltige Flamme **D** sind hingegen die durch das Additiv verursachten Veränderungen der Brennbedingungen (abgesehen vom Chlorzusatz) im Vergleich zur reinen Benzolflamme **R** als vernachlässigbar gering zu bewerten, da hier das H/C-Verhältnis unverändert bleibt und außerdem – bedingt durch den hohen Chlorgehalt des Additivs – nur ein vergleichsweise *geringer* Strom an chloriertem Additiv zugesetzt wird.

Benzol/Chlor-(Cl₂)-Flamme

Auch die Benzolflamme **E**, der das Chlor *elementar* in Form einer Chlor/Argon-Mischung zugesetzt wird (vgl. Abschn. 2.2.2), ist bezüglich der Vergleichbarkeit des Chlorgehaltes und der allgemeinen Brennbedingungen in einer Reihe mit den Flammen A_2 , **B**, **C** und **D** zu sehen:

Das elementare Chlor wird dem Brenngas in einem Anteil von 5 % am Fluß des aromatischen Brennstoffs beigemischt. Die Flamme *E* ist damit bezüglich des H/Cl-, des C/Cl- und des H/C-Verhältnisses des eingesetzten Brennstoffgemischs mit der Chloroform-dotierten Flamme *D* völlig identisch.

Die genauen Brennparameter aller untersuchten Flammen sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt.

Temperatur-, Edukt- und Hauptproduktprofile

Temperaturmessungen von Fialkov an brennerstabilisierten, laminaren Chloroform-dotierten Benzolflammen haben gezeigt, daß der Zusatz von Chlor – innerhalb des in der vorliegenden Arbeit betrachteten Konzentrationsbereichs – keinen nennenswerten Einfluß auf das Temperaturprofil einer brennstoffreichen Benzolflamme hat.^{18a,34} Der Zusatz von 3.3 % Chloroform zum Brennstoff einer Flamme mit $C/O = 0.72$ hatte lediglich eine Temperaturerhöhung von etwa 15 K im Bereich des Temperaturmaximums der Flamme zur Folge³⁴ – ein in der Praxis vernachlässigbar geringer Wert, der bereits innerhalb des experimentellen Fehlerbereichs anzusiedeln ist. Eine örtliche Verschiebung des Temperaturprofils konnte von Fialkov ebenfalls nicht festgestellt werden.³⁴

Auch die anderen im Vergleich zur Arbeit von Canic²¹ vorgenommenen geringfügigen Änderungen der allgemeinen Brennparameter der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Benzolflammen (die um 7 % höhere Anströmgeschwindigkeit sowie der zusätzliche, etwa 10%ige Argonanteil) sollten keine signifikanten Auswirkungen auf das Temperaturprofil der Flamme zur Folge haben, zumal sich die Einflüsse dieser beiden Änderungen auf die (maximale) Temperatur der Flamme – vereinfacht gesehen – gegenseitig wieder aufheben. Die Analyse der Konzentrations/Brennerabstands-Profile repräsentativer Flammenprodukte bestätigt die weitgehende Vergleichbarkeit der chlorfreien Referenzflamme *R* dieser Arbeit mit der von Canic²¹ untersuchten Benzolflamme: Alle Profile sind bezüglich ihrer Formen und der örtlichen Lage ihrer Maxima nahezu identisch.

Dementsprechend wird das in Abb. 1.3 gezeigte, von Canic ermittelte Temperaturprofil²¹ sowohl für die chlorfreie Referenzflamme *R* als auch – mit Ausnahme der Flamme *A*₃ – für alle in der vorliegenden Arbeit analysierten chlordotierten Flammen in guter Näherung als gültig angenommen. Eine möglichst genaue Kenntnis des Temperaturprofils der untersuchten Flammen ist nicht nur für die quantitative Analyse (vgl. Abschn. 2.5.3), sondern auch für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten und damit für die Diskussion von Reaktionsmechanismen von entscheidender Bedeutung. – Daneben können auch die von Canic abgeschätzten Konzentrationsprofile²¹ für Sauerstoff und die Hauptprodukte der Verbrennung (CO, H₂, H₂O und CO₂; vgl. Abb. 1.3) zur groben Charakterisierung des Brutto-Verbrennungsprozesses in den Flammen der vorliegenden Arbeit herangezogen werden.

Flamme	Additiv	p/mbar	C/O	$v_u/\text{cm s}^{-1}$	Cl/H	H/Cl	Cl/C	C/Cl	H/C	(H + Cl)/C
R	–	27.0	0.80	45.0	–	–	–	–	1.00	1.00
A₁	5 % PhCl	27.0	0.80	45.0	0.0084	119	0.0083	120	0.99	1.00
A₂	10 % PhCl	27.0	0.80	45.0	0.017	59	0.017	60	0.98	1.00
A₃	10 % PhCl	27.0	0.65	45.0	0.017	59	0.017	60	0.98	1.00
B	10 % CH ₃ Cl	27.0	0.80	45.0	0.018	57	0.018	55	1.04	1.05
C	10 % <i>t</i> -BuCl	27.0	0.80	45.0	0.016	63	0.017	58	1.09	1.10
D	3.33 % CHCl ₃	27.0	0.80	45.0	0.017	59	0.017	59	1.00	1.02
E	5 % Cl ₂	27.0	0.80	45.0	0.017	59	0.017	59	1.00	1.02

Flamme	Additiv	Gesamtfluß $V/t [\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$	Benzol $V/t [\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$	Benzol $x_0/\%$	Additiv $V/t [\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$	Additiv $x_0/\%$	Sauerstoff $V/t [\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$	Argon $V/t [\text{cm}^3\text{s}^{-1}]$	Argon $x_0/\%$
R	–	38.45	7.20	18.73	–	–	27.01	4.24	11.0
A₁	5 % PhCl	38.45	6.84	17.79	0.360	0.936	27.01	4.24	11.0
A₂	10 % PhCl	38.45	6.35	16.51	0.705	1.834	26.45	4.95	12.9
A₃	10 % PhCl	38.45	5.47	14.23	0.608	1.581	28.06	4.31	11.2
B	10 % CH ₃ Cl	38.45	6.94	18.05	0.770	2.003	26.51	4.23	11.0
C	10 % <i>t</i> -BuCl	38.45	6.65	17.30	0.739	1.922	26.79	4.29	11.1
D	3.33 % CHCl ₃	38.45	7.12	18.50	0.245	0.637	26.84	4.25	11.1
E	5 % Cl ₂	38.45	7.09	18.73	0.363	0.944	26.59	4.41	11.5

Tab. 2.1. *Charakterisierung der untersuchten Flammen*

(p = Brennkammerdruck; v_u = Anströmgeschwindigkeit des unverbrannten Gasgemischs; V/t = Volumenstrom [bei 273 K/1013 mbar] im unverbrannten Gasgemisch; x_0 = Molenbruch im unverbrannten Gasgemisch).

Optisches Erscheinungsbild

Flammen mit $C/O = 0.80$. Die nicht-leuchtende Zone erstreckt sich in allen untersuchten Flammen über eine Distanz von etwa drei Millimetern. Die Oxidationszone zeigt die für brennstoffreiche Benzolflammen charakteristische grünblaue Färbung, und an den Rändern der Flamme ist ein leichtes orangegelbes Rußleuchten zu erkennen.

Der Zusatz chlorierter Additive hat keine bemerkenswerte Änderung des optischen Erscheinungsbildes der jeweiligen Flamme im Vergleich zur chlorfreien Flamme **R** zur Folge. Lediglich eine schwache Verstärkung des Rußleuchtens kann ggf. beobachtet werden.

Flamme mit $C/O = 0.65$. Im Fall der brennstoffärmeren Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A₃** beträgt die Ausdehnung der nicht-leuchtenden Zone nur etwa zwei Millimeter. Auch die im Vergleich zu den brennstoffreicheren Flammen etwas mehr ins Blaue verfärbte Oxidationszone erscheint bezüglich ihrer vertikalen Ausdehnung deutlich komprimiert. Ein Rußleuchten kann bei dieser Flamme nicht beobachtet werden.

2.4 Charakterisierung der Radikalfangmethode

2.4.1 Allgemeines

Eine ausführliche Charakterisierung der Methode des Radikalfangs mit Dimethyldisulfid (DMDS) findet sich bei Hausmann.¹⁴

Dimethyldisulfid (Aldrich, 99 %) wird zur Reinigung unter Vakuum über eine Füllkörperkolonne (80 cm) destilliert. Die anschließende GC/MS-Analyse des Destillats zeigt keine nennenswerten störenden Verunreinigungen. Während eines Flammenexperiments wird das DMDS durch die im Zentrum der Kühlfalle platzierte Verteilerkugel (vgl. Abb. 2.1) gasförmig zudosiert und simultan mit den Flammgasen kondensiert. Um einen gleichmäßigen und reproduzierbaren Fängerstrom zu gewährleisten, wird das DMDS über ein skaliertes Nadelventil aus einem auf 0 °C temperierten Vorratskolben entnommen. Die durchschnittliche Masse des während eines Flammenexperiments kondensierten Radikalfängers beträgt etwa 1.0 g (vgl. auch Abschn. 2.3.1).

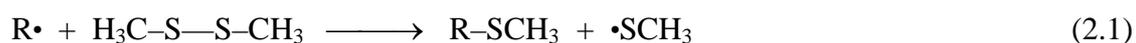
Hausmann bestimmte die *Kondensationsausbeute des DMDS* in der von ihm entwickelten hohlkugelförmigen Kühlfalle zu 90–95 %, ¹⁴ die Kondensation verläuft demnach nahezu quantitativ. Die *Kondensationsausbeute für Teilchen aus dem Sondenstrahl* wurde von Hebgen anhand eines mit Benzol beladenen Stickstoff-Trägergasstroms zu 42 % ermittelt.²² Dieser Wert wird im Rahmen der quantitativen Analyse (vgl. Abschn. 2.5.3) auch für alle anderen

stabilen, kondensierbaren Flammenverbindungen sowie die zugehörigen Radikale als konstante Größe angenommen (vgl. hierzu auch die Fehlerdiskussion in Abschn. 2.5.3).

Bedingt durch ihren hohen Dampfdruck bei Zimmertemperatur sind für alle stabilen Kohlenwasserstoffe mit weniger als vier C-Atomen signifikante *Verdampfungsverluste* beim Auftauen der DMDS-Matrix zu erwarten. Lediglich einige dieser Verbindungen können zumindest qualitativ nachgewiesen werden. Durch die um 46 g mol^{-1} (entsprechend der SCH_3 -Gruppe) höhere molare Masse der Abfangprodukte von Radikalen können letztere bereits ab einer C-Atomzahl von zwei bzw. in chlorierter Form sogar mit nur einem Kohlenstoffatom quantitativ nachgewiesen werden.

2.4.2 Die Abfangreaktion

Monovalente Radikale $\text{R}\cdot$ reagieren mit dem Dimethyldisulfid bereits in der festen Matrix fast vollständig unter Ausbildung stabiler *Methylthioverbindungen* R-SCH_3 nach Reaktion 2.1.¹⁴



Die dabei entstehenden, reaktionsträgen Methylthylradikale ($\cdot\text{SCH}_3$) rekombinieren überwiegend auf dem Wege der „chemischen Diffusion“ mit ihresgleichen wieder zu DMDS oder (in deutlich geringerem Ausmaß) mit weiteren Flammenradikalen $\text{R}\cdot$ zu den entsprechenden Abfangprodukten R-SCH_3 .¹⁴

Kohlenwasserstoffradikale $\text{R}\cdot$ treten sowohl als σ -*Radikale* wie z. B. Phenyl oder die Naphthylradikale als auch als π -*Radikale* (z. B. Cyclopentadienyl, Benzyl oder 1-Indenyl) in der Flamme auf.^{14,22} Daneben reagieren auch die wesentlich prominenteren Radikale des Knallgassystems (vor allem $\text{H}\cdot$ und $\cdot\text{OH}$) mit dem Radikalfänger gemäß Rkt. 2.1. Die Reaktionen dieser Radikale mit DMDS wurden von Hausmann mit Hilfe von Abfangexperimenten aus einer H_2/O_2 -Flamme ebenfalls ausführlich charakterisiert:^{14a} Obwohl die entsprechenden Abfangprodukte prinzipiell nachgewiesen werden können, ist deren verlässliche Quantifizierung aber aufgrund von einer Reihe von möglichen Folge- und Nebenreaktionen bzw. angesichts von z. T. erheblichen Verdampfungsverlusten mit der vorliegenden Methode nicht möglich. – Das Chlorradikal ($\text{Cl}\cdot$) setzt sich mit dem DMDS ebenfalls vorwiegend zum entsprechenden Abfangprodukt Cl-SCH_3 um³⁵ (vgl. hierzu auch Abschn. 3.1).

Polyvalente Radikale wie z. B. Carben ($\cdot\text{CH}_2$), das Sauerstoffatom ($\cdot\text{O}\cdot$), Dicarbon ($\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot$) oder Methylidin ($\cdot\text{CH}$) reagieren weitgehend analog zu den monovalenten Radikalen zu den entsprechend bis- bzw. tris(methylthio)-substituierten Abfangverbindungen.¹⁴

2.4.3 Nebenreaktionen in der Kühlfalle

Denkbare Nebenreaktionen von Flammenradikalen mit Dimethyldisulfid bestehen in der Abstraktion entweder eines Wasserstoffatoms oder einer Methylgruppe vom Fängeremolekül. Beide Reaktionen sind in der Matrix jedoch deutlich langsamer als die Abfangreaktion 2.1 und damit praktisch bedeutungslos.¹⁴ – Für das Chlorradikal beträgt der Anteil der Wasserstoff-Abstraktion bei 0 °C in der Gasphase zwar noch etwa 20 % des Gesamtumsatzes; für die erheblich tieferen Temperaturen in der festen DMDS-Matrix ist jedoch ebenfalls eine vernachlässigbar geringe Bedeutung dieses Reaktionskanals zu erwarten.³⁵

Anstatt mit dem DMDS zu reagieren, können Flammenradikale in der Matrix prinzipiell auch an ungesättigte CC-Bindungen von stabilen Kohlenwasserstoffen addieren. Das hierbei entstehende neue Kohlenwasserstoffradikal würde in diesem Fall wieder durch DMDS abgefangen werden und somit die Existenz eines ursprünglich nicht vorhandenen Flammenradikals vortäuschen. Durch den verwendeten hohen Überschuß des Dimethyldisulfids gegenüber den aus der Flamme kondensierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen (vor allem Acetylen) kann diese Reaktion jedoch praktisch vollständig unterdrückt werden.¹⁴

Als weitere unerwünschte Nebenreaktion kann in der Kühlfalle die Addition der in Rkt. 2.1 gebildeten Methylthylradikale an CC-Mehrfachbindungen erfolgen, wobei auch hier die intermediär entstehenden methylthio-substituierten Radikale wieder entsprechend Rkt. 2.1 abgefangen werden, so daß es letztendlich zur Addition von Dimethyldisulfid an die Doppel- bzw. Dreifachbindung kommt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kann beispielsweise das Additionsprodukt von DMDS an die C=C-Brücke des Acenaphthylens in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Aber auch diverse andere Additionsverbindungen des Dimethyldisulfids an ungesättigte CC-Bindungen konnten schon in früheren Arbeiten in Flammenproben identifiziert werden.^{14–16a,21,22} – Bedingt durch die Reaktionsträgheit des Methylthiyls hat aber auch diese Nebenreaktion quantitativ gesehen keine beachtenswerte Bedeutung.

2.5 Analyse der Flammenprobe

2.5.1 GC/MS-Kopplung

Zur qualitativen und quantitativen Analyse der Flammenprobe wird eine *GC/MS-Kopplung*, bestehend aus einem Gaschromatographen (GC 6500, DANI) und einem *Ion-Trap*-Massenspektrometer (ITD 700, Finnigan MAT) verwendet.

Der Gaschromatograph ist mit einer schwach polaren Kapillarsäule (Typ BPX 5, SGE; stationäre Phase: 95 % Dimethylsiloxan/5 % Phenylsiloxan) mit einer Länge von 25 m, einem Innendurchmesser von 0.32 mm und einer Schichtdicke der stationären Phase von 0.25 µm

ausgestattet. Über eine offene Kopplung (*open split*) und einen auf konstant 250 °C beheizten Durchflußbegrenzer (Quarzglaskapillare, Länge: 1.2 m, Innendurchmesser: 0.15 mm) gelangt das Eluat bei einem Druck von etwa 10^{-3} mbar in das Massenspektrometer. Der Probenstrom tritt hier in einen aus drei hyperbolischen Elektroden gebildeten Hohlraum ein, wo die Moleküle durch Elektronen ($E_{\text{kin}} \approx 70$ eV), die von einer Rhenium-Glühkathode pulsweise emittiert werden, zu einem großen Teil in einfach positiv geladene Ionen überführt werden. Die so gebildeten Molekül- und Fragmentionen werden durch ein hyperbolisches, hochfrequentes (1.1 MHz) Wechselfeld geringer Amplitude zunächst auf stabilen aperiodischen Flugbahnen im Zentrum des Hohlraumes gespeichert (*ion trap*). Durch sukzessive Erhöhung der Feldamplitude innerhalb von 100 ms bis auf einen Maximalwert von 7.5 kV werden die Ionen mit steigendem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) nacheinander aus dem Hohlraum zur Kathode eines Elektronenvervielfachers hin beschleunigt und dort sehr empfindlich (Verstärkung $\approx 10^5$) nachgewiesen.

Der beschriebene Prozeß im Massenspektrometer wiederholt sich – je nach Einstellung des Gerätes – von der Ionisation der Moleküle bis zum Nachweis der Ionen etwa fünf mal pro Sekunde. Die Einzelsignale werden vom angeschlossenen Rechner über einen Zeitraum von einer Sekunde aufsummiert und dann in Form eines *Massenspektrums* gespeichert, so daß zur Auswertung pro Sekunde ein Massenspektrum abgerufen werden kann. Die Summation über die Einzelintensitäten der Signale eines Massenspektrums liefert außerdem für jede Sekunde den *Gesamtionenstrom*, der dann zeitabhängig in Form eines *Chromatogramms* dargestellt werden kann.

Das auf die GC-Säule aufgegebene Substanzvolumen beträgt im Regelfall 0.3 μL . Die Probe wird *splitless* mit Hilfe eines PTV (*programmed temperature vaporizer*, Aufheizgeschwindigkeit 1300 °C min^{-1}) bei einer Maximaltemperatur von 330 °C verdampft, so daß die gesamte Probe auf die Säule gelangt. Das verwendete Temperaturprogramm des Gaschromatographen besteht aus einer einleitenden isothermen Phase (2 min bei 40 °C), einer Aufheizphase (von 40 °C bis auf 330 °C mit 5 °C min^{-1}) und einer abschließenden isothermen Phase (10 min bei 330 °C). Um den Detektor nicht zu überlasten, wird die Datenaufnahme des Massenspektrometers während der Elution des Dimethyldisulfids (Lösungsmittel) für einen Zeitraum von 60 s unterbrochen. Während dieser Zeit können demnach auch keine anderen Substanzen detektiert werden.

Eine andere Einspritztechnik (*solvent split*) wird zusätzlich verwendet, um Spuren schwerflüchtiger Komponenten empfindlicher *qualitativ* nachzuweisen zu können. Hierbei wird ein größeres Probenvolumen (z. B. 2 μL) bei kaltem Verdampferblock eingespritzt, ein Großteil des Lösungsmittels durch einen kalten Spülgasstrom zunächst eliminiert, und dann erst der

Verdampfer aufgeheizt. Da aber auch für die interessierenden Verbindungen je nach Flüchtigkeit ggf. signifikante Verdampfungsverluste auftreten können, ist diese Methode für *quantitative* Bestimmungen nicht gut geeignet.

2.5.2 Qualitative Analyse

Identifikation der Verbrennungsprodukte

Durch die oben beschriebene GC/MS-Analyse erhält man für jede Flamme für jeden interessierenden Brennerabstand ein Chromatogramm mit einer Gesamtlauzeit von etwa 60 Minuten, das aus einigen hundert (z. T. überlagerten oder nicht sauber getrennten) Peaks, hervorgerufen durch verschiedenartigste stabile aliphatische und aromatische, evtl. sauerstoff- und chlorhaltige Kohlenwasserstoffe sowie Abfangprodukte der zugehörigen Radikale zusammengesetzt ist. Der analysierbare Massenbereich erstreckt sich dabei zwischen 50 u (Butadiin, C_4H_2) und 300 u (Coronen, $C_{24}H_{12}$).

Bezüglich der *Identifikation unbekannter Produkte* liefert das Chromatogramm des Massenspektrometers die folgenden Informationen: Zum einen die Retentionszeit t_R , also die Verweilzeit einer Substanz auf der Kapillarsäule, und zum anderen das dazugehörige Massenspektrum, welches im Idealfall neben der Masse des Moleküls (über das Molekülion M^+) auch die für die jeweilige Struktur charakteristischen *Fragmentierungsmuster* oder auch die für gewisse Elemente (Cl, S) typischen *Isotopenmuster* anzeigt (s. u.) Die Interpretation des Massenspektrums führt dann – ggf. unter Zuhilfenahme der Retentionszeit – zu einer Strukturhypothese, die allerdings, soweit möglich, durch den Vergleich mit einer authentischen Vergleichsprobe eindeutig bestätigt werden sollte. Die entsprechende Vorgehensweise ist in den nachfolgenden Abschnitten genauer beschrieben.

Ein großer Anteil der in dieser Arbeit besprochenen *unchlorierten* Verbindungen wurde bereits in den vorangehenden Arbeiten von Griesheimer und Canic unter Verwendung derselben GC/MS-Konfiguration eindeutig identifiziert,^{16a,21} so daß die Ergebnisse dieser Arbeiten als Basismaterial für die Identifikation der in den chlorhaltigen Flammen gebildeten unchlorierten Verbindungen verwendet werden können. Die relativen Retentionszeiten der verschiedenen Verbindungen untereinander sind hierbei über Jahre hinweg sehr gut reproduzierbar (Toleranz max. ± 2 s), so daß in der vorliegenden Arbeit auf die *erneute* zweifelsfreie Identifikation vieler unchlorierter Kohlenwasserstoffe und Radikale anhand von Referenzverbindungen verzichtet werden kann. Auch für die Verbindungen, für die keine authentischen Vergleichsproben zur Verfügung stehen, kann ggf. auf die in den vorangegangenen Arbeiten gegebenen Strukturinterpretationen bzw. –hypothesen zurückgegriffen werden.

Interpretation von Massenspektren

a) Molare Masse und Isotopenmuster

Im weitaus größten Teil aller Fälle entspricht der Peak der höchsten Masse (im System C/H/O/Cl/S immer geradzahlig) dem *Molekülion* M^+ . Handelt es sich beim äußerst rechten Peak im Spektrum hingegen um eine ungerade Massenzahl, so ist dies ein sicherer Hinweis darauf, daß hier bereits ein Fragmentation vorliegt – meist entstanden durch Abspaltung eines (schwach gebundenen) Wasserstoffatoms, einer Alkylgruppe oder einer Methylthio-Gruppe.

Schwefel- und insbesondere chlorhaltige Verbindungen zeichnen sich zudem durch ein charakteristisches *Isotopenmuster* im M^+ -Signal und ggf. auch in den Signalen der Fragmentationen aus. Während man für schwefelhaltige Verbindungen nur ein kleines Begleitsignal mit der Intensität von 4 % (S_1 -Verbindung) bzw. 8 % (S_2) des Haupt-Molekülpeaks im Abstand von zwei Masseneinheiten erwarten kann, zeigen chlorierte Verbindungen angesichts der natürlichen Isotopenverteilung von $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} \approx 3/1$ ein markanteres Muster: Für eine Cl_1 -Verbindung beobachtet man ein Intensitätsverhältnis von 3/1, für eine Cl_2 -Verbindung entsprechend 9/6/1 und für eine dreifach chlorierte Verbindung ein Verhältnis von 10/10/3/0.4 der Signale des Molekülpeaks, jeweils im Abstand von zwei Masseneinheiten.

b) Hinweise aus Fragmentierungsmustern

Die verschiedenartigen Fragmentierungsreaktionen der primär erzeugten Molekülonen M^+ können wertvolle Hinweise sowohl auf die Identität der im betreffenden Molekül vorhandenen Elemente wie auch auf deren chemische Funktionalität geben. Angesichts der Vielzahl der möglichen Reaktionen sollen hier stellvertretend nur wenige charakteristische Fragmentierungen angegeben werden (Zahlen in Klammern bezeichnen den Massenverlust in u):

a) Aldehyde, methylsubstituierte Aromaten: Abspaltung eines Wasserstoffatoms (-1).
b) Sauerstoffhaltige Aromaten: Abspaltung von Kohlenmonoxid (-28). c) Chlorierte Aromaten: Abspaltung von Chlor (-35/-37). d) Methylthioverbindungen: Abspaltung einer Methylgruppe (-15) und/oder der Ionen SCH^+ , SCH_2^+ und SCH_3^+ (-45/-46/-47). Die drei letzteren Ionen sind auch selbst als Signale im Massenspektrum sichtbar – ein sehr sicherer Hinweis auf das Vorliegen einer Methylthio- bzw. Abfangverbindung.

Kondensierte aromatische Strukturen ohne Seitenketten zeichnen sich üblicherweise durch ein sehr fragmentarmes Massenspektrum mit einem dominanten Molekülpeak M^+ (100 % rel. Intensität) aus. Aliphatische Kohlenwasserstoffe und viele substituierte Aromaten zeigen hingegen eine Vielzahl von Fragmentierungsreaktionen, außerdem ist hier oftmals das Signal eines Fragmentions der intensivste, d. h. der Basispeak des Massenspektrums.

Zusätzliche Informationen aus der Retentionszeit

Die zeitliche Auftrennung der verschiedenen Substanzen auf der Kapillarsäule erfolgt im einfachsten Fall nach zunehmender molarer Masse bzw. aufgrund der damit einhergehenden abnehmenden Flüchtigkeit. Allerdings können einzelne funktionelle Gruppen durch besonders starke oder besonders schwache Wechselwirkungen mit der stationären Phase oder durch spezielle intramolekulare Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrücken) auch deutliche Abweichungen von dieser einfachen Grundordnung bewirken.

Phenolisch gebundener Sauerstoff beispielsweise zeigt eine besonders starke Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial. So eluiert Phenol (C_6H_6O , $M = 94 \text{ g mol}^{-1}$) fast fünf Minuten später als das ähnlich schwere Toluol (C_7H_8 , $M = 92 \text{ g mol}^{-1}$). Das schwerere Benzofuran (C_8H_6O , $M = 118 \text{ g mol}^{-1}$) hingegen, in dem der Sauerstoff in etherischer Form gebunden ist, eluiert fast gleichzeitig mit dem Phenol, sogar etwa eine Minute *vor* dem ähnlich gebauten Inden (C_9H_8 , $M = 116 \text{ g mol}^{-1}$). Bereits hier wird deutlich, daß das oben genannte Prinzip der Auftrennung nach steigender molarer Masse nur ein sehr grobes Bild der Realität wiedergeben kann, dem in der Praxis eine Vielzahl von Abweichungen entgegensteht; jedoch sind es gerade diese individuellen Charakteristika einer jeden Verbindung, die letztendlich wertvolle Hinweise auf die vorhandenen Elemente bzw. sogar deren Funktionalität liefern können.

Die Substitution eines aromatischen Wasserstoffatoms durch die um 46 g mol^{-1} schwerere *Methylthiogruppe* ($-SCH_3$) erhöht die Retentionszeit eines Moleküls um etwa zehn Minuten (am Beispiel von Benzol und Phenylmethylsulfid bzw. Naphthalin und den Naphthylmethylsulfiden). Ersetzt man den Wasserstoff hingegen durch *Chlor*, so ist die Erhöhung der Verweildauer des entsprechenden Moleküls auf der GC-Säule sehr unterschiedlich; sie reicht von etwa 2.5 Minuten für das Paar Benzol/Chlorbenzol bis zu maximal über sechs Minuten im Falle von Phenol und *m*-Chlorphenol und beträgt im Durchschnitt etwa fünf Minuten – ein angesichts des beträchtlichen Massenzuwachses um 34 g mol^{-1} vergleichsweise geringer Wert. Demzufolge weisen chlorierte aromatische Verbindungen im Vergleich zu unchlorierten Aromaten gleicher Masse wesentlich kürzere Retentionszeiten auf: Die Chlortoluole (C_7H_7Cl , $M = 126 \text{ g mol}^{-1}$) eluieren ca. sieben Minuten vor dem ähnlich schweren Naphthalin ($C_{10}H_8$, $M = 128 \text{ g mol}^{-1}$); sogar die Dichlorbenzole ($C_6H_4Cl_2$, $M = 146 \text{ g mol}^{-1}$) verlassen die Kapillarsäule fünf Minuten *vor* den wesentlich leichteren Naphthalinmolekülen.

Die verwendete GC-Konfiguration erlaubt in den meisten Fällen auch die Trennung von isomeren Verbindungen, die sich nur in der räumlichen bzw. der relativen Anordnung von Substituenten voneinander unterscheiden, wie z. B. die *o*-, *m*- und *p*-disubstituierten Benzole. Die effektive Trennleistung hängt jedoch stark von der Natur der jeweiligen Verbindungen ab. Während die drei isomeren Chlortoluole im Abstand von jeweils sieben Sekunden eluieren,

beträgt der Zeitraum zwischen der Elution von *o*- und *m*-Chlorphenol über sechs Minuten. Hier ist die Ausbildung einer O–H–Cl–Wasserstoffbrücke im *o*-Chlorphenol für die im Vergleich zum *m*-Chlorphenol deutlich schwächere Wechselwirkung der phenolischen OH–Gruppe mit dem Säulenmaterial verantwortlich, so daß das *o*-Chlorphenol sogar fast gleichzeitig mit dem unchlorierten Phenol eluiert. *m*- und *p*-Chlorphenol können andererseits unter den verwendeten chromatographischen Bedingungen *nicht* getrennt werden, wie analog auch *m*- und *p*-Kresol ein gemeinsames Signal im Chromatogramm liefern.

Zweifelsfreie Identifikation anhand von Referenzverbindungen

Da das Massenspektrum einer Substanz keine unveränderliche Größe darstellt und in vielfältiger Art und Weise von den Aufnahmebedingungen bzw. von den Eigenschaften des verwendeten Spektrometers abhängt, ist die Identifikation einer unbekanntes Verbindung durch den bloßen Vergleich ihres Massenspektrums mit Referenzspektren des verwendeten Massenspektrometers³⁶ oder den in der Originalliteratur veröffentlichten massenspektrometrischen Daten nicht immer als ausreichend anzusehen. Eine eindeutigere Identifikation bietet die Analyse von authentischen Vergleichssubstanzen im verwendeten GC/MS–System. Hierbei kann zusätzlich noch die ggf. (nicht) übereinstimmende Retentionszeit als Beweis– oder Ausschlußkriterium für eine postulierte Struktur dienen.

Die im Rahmen dieser Arbeit besprochenen *unchlorierten* Verbindungen liegen – wenn nicht anders angegeben – als kommerziell erhältliche Referenzverbindungen vor (Einzelheiten hierzu siehe im Anhang) oder wurden in früheren Arbeiten^{16a,21} bereits zweifelsfrei identifiziert (vgl. S. 29). Der größte Teil der nachgewiesenen *chlorierten* Verbindungen wird ebenfalls anhand von kommerziell erhältlichen Vergleichssubstanzen (Aldrich, Fluka, Lancaster) eindeutig identifiziert (vgl. Anhang); die Strukturhypothesen für die übrigen chlorierten Substanzen werden in den entsprechenden nachfolgenden Kapiteln detailliert diskutiert.

Synthese von Referenzverbindungen. **Methansulfenylchlorid** ($Cl-SCH_3$) wird gemäß Lit.³⁷ durch Umsetzung von Dimethyldisulfid mit Sulfurylchlorid dargestellt. Die mit Calciumcarbonat entsäuerte Lösung des Rohprodukts in Dichlormethan wird direkt mit GC/MS analysiert bzw. mit frisch destilliertem Cyclopentadien nach Lit.³⁸ weiter zu den entsprechenden **Chlor(methylthio)cyclopenten** ($C_5H_6ClSCH_3$) umgesetzt (vgl. Abschn. 3.1). Auch in diesem Fall wird die Lösung des Rohprodukts in Dichlormethan direkt der GC/MS–Analyse unterworfen.

***m*- und *p*-Chlorphenylmethylsulfid** (m -/ p - $ClC_6H_4-SCH_3$) werden nach Lit.³⁹ aus *m*- bzw. *p*-Chlorthiophenol durch Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung erhalten. Das jeweilige Rohprodukt wird mit Diethylether extrahiert, die organische Phase getrocknet und ebenfalls direkt für die GC/MS–Analyse verwendet.

2.5.3 Quantitative Analyse

Bestimmung absoluter Konzentrationen in der Flamme

Zur Ermittlung der absoluten Konzentration bzw. des Molenbruchs x_i einer Substanz i in der Flamme muß zunächst deren absolute Konzentration in der flüssigen Flammenprobe bestimmt werden. Die Konzentration c_i einer Substanz i in Lösung als Funktion der Signalintensität S_i – d. h. der Peakfläche im Chromatogramm – läßt sich über mehrere Größenordnungen hinweg durch die linearisierte Beziehung 2–I gut wiedergeben:

$$\lg \frac{c_i}{c^+} = A_i \cdot \lg S_i + B_i \quad (c^+ = 1 \text{ mol L}^{-1}) \quad (2\text{--I})$$

Die hierin enthaltenen empirischen Konstanten A_i und B_i müssen mit Hilfe von Verdünnungsreihen für jede Substanz i experimentell bestimmt werden. Da nicht alle detektierten Verbindungen eindeutig identifiziert werden können bzw. da nicht alle Substanzen als Referenzverbindungen vorliegen, kann man für eine nicht direkt kalibrierte Verbindung j ersatzweise in guter Näherung auch die Kalibrierdaten für eine *strukturverwandte* Substanz i benutzen; man muß die erhaltene Konzentration im Falle unterschiedlicher molarer Massen M der Verbindungen i und j jedoch noch um dem Faktor M_i/M_j korrigieren.

Aus der Konzentration c_i in Lösung erhält man mit Kenntnis der Masse des während des Sammelexperiments kondensierten DMDS (vgl. Abschn. 2.3.1, S. 20) und dessen Dichte die Stoffmenge n_i der während der Sammelzeit kondensierten Verbindung i . Aus dieser kann man gemäß Gl. 2–II mit der Sammelzeit t_s (25 min) und der mittleren Kondensationsausbeute k (42 %, vgl. Abschn. 2.4.1, S. 25 f.) den Teilchenstrom \dot{N}_i der Substanz i durch die Sonde berechnen.

$$\dot{N}_i = \frac{n_i}{k \cdot t_s} \cdot N_A \quad (2\text{--II})$$

Die Division des Teilchenstroms \dot{N}_i durch den Gesamt–Sondenstrom \dot{N}_{ges} liefert schließlich den Molenbruch x_i der Substanz i in der Flamme. Der Sondenstrom \dot{N}_{ges} wurde von Hausmann sowohl experimentell als auch rechnerisch als Funktion der Temperatur ($\dot{N}_{\text{ges}} \propto T^{-1/2}$) bestimmt.¹⁴

Mit Ausnahme der brennstoffärmeren Flamme A_3 wird für alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Flammen das in Abb. 1.3 gezeigte Temperaturprofil für die quantitative Analyse verwendet (vgl. hierzu auch Abschn. 2.3.2, S. 23).

Liegt eine Verbindung i nur in sehr geringen Konzentrationen vor, oder kommt es zur Überlagerung ihres Signals im Chromatogramm mit dem einer anderen Verbindung j , so ist es sinnvoll, für ihre Quantifizierung nur die Intensität eines charakteristischen bzw. intensiven Signals des Massenspektrums (z. B. des Molekülions M^+) zu ermitteln, und diese dann mit Hilfe eines zuvor bestimmten Umrechnungsfaktors f auf die *Gesamtintensität* bzw. die *Gesamt-Peakfläche* S_i zurückzurechnen. Der Faktor f kann z. B. separat aus einem Referenzchromatogramm bestimmt werden, in dem der Peak der interessierenden Substanz gut aufgelöst ist bzw. eine hinreichend hohe Intensität aufweist.

Die analytische Nachweisgrenze für eine Verbindung i in der Flamme liegt bei einem Molenbruch x_i von etwa 0.1 ppm; ein rein *qualitativer* Nachweis ist im Einzelfall aber auch bei noch geringeren Konzentrationen möglich.

Fehlerbetrachtung

Ungenauigkeiten bzgl. der angegebenen Flammenparameter

Der Brennkammerdruck kann mit einem Fehler von $\pm 1\%$, der Brennerabstand auf ± 0.25 mm genau angegeben werden. Hauptsächlich bedingt durch Ungenauigkeiten in der Temperaturmessung bzw. der Temperaturkonstanz des Benzol- und des Additiv-Verdampfers ist das angegebene C/O-Verhältnis der Flamme mit einem Fehler von $\pm 3\%$, die Anströmgeschwindigkeit mit einem Fehler von $\pm 0.5\%$, der Argonanteil mit einem Fehler von $\pm 1\%$ und der absolute Anteil des chlorierten Additivs mit einer Ungenauigkeit von $\pm 5\%$ behaftet. Eventuelle Fehler bei der Kalibrierung der verwendeten Strömungsmesser bzw. bei deren Ablesung während der Messung tragen dagegen nur unwesentlich zu den genannten Abweichungen bei.

Reproduzierbarkeit

Bezüglich der *GC/MS-Analyse* beträgt die *Reproduzierbarkeit absoluter Konzentrationswerte* x_i in der Flamme im schlechtesten Fall etwa $\pm 20\%$. Diese Abweichung beruht vorwiegend auf Schwankungen der in den Gaschromatographen injizierten Probenvolumina, aber auch auf Toleranzen in der Verstärkungsleistung des Massenspektrometers. Um den daraus resultierenden Fehler möglichst gering zu halten, wird jede Flammenprobe in der vorliegenden Arbeit zweimal gaschromatographisch analysiert. Für die Quantifizierung der einzelnen Verbindungen wird dann der Mittelwert der Signalintensitäten aus beiden Chromatogrammen herangezogen.

Hinsichtlich der *gesamten Methode* (Flammenexperiment *und* Analyse) liegt die Reproduzierbarkeit absoluter Konzentrationen in der Flamme maximal bei etwa $\pm 30\%$. In diesem Fall ist die Einstellung des Abstandes h von der Brenneroberfläche zur Sondenspitze eine maßgebende zusätzliche Fehlerquelle, da in den Flammenzonen, in welchen das Konzentrati-

onsprofil einer Verbindung einen starken Anstieg bzw. Abfall zeigt, bereits eine geringfügige Änderung des Brennerabstands einen erheblichen Einfluß auf die gemessenen absoluten Konzentrationswerte der betreffenden Substanz hat.

Angabe absoluter Konzentrationen

Die Angabe *absoluter Konzentrationen* ist auch für Verbindungen, die direkt zur Kalibrierung des Massenspektrometers verwendet werden, aufgrund von variablen realen Kondensationsausbeuten k und aufgrund von Toleranzen, die im Rahmen der Eichung und der Verstärkungsleistung des Massenspektrometers auftreten, mit einem maximalen Fehler von $\pm 30\%$ behaftet. Daneben können auch Differenzen zwischen dem in Abb. 1.3 gezeigten, nicht direkt gemessenen Temperaturprofil²¹ und dem realen Temperaturverlauf der Flamme mit zu dieser Ungenauigkeit beitragen.

Für Verbindungen, die nur anhand der Eichkurven von *strukturell verwandten* Substanzen quantifiziert werden, kann die angegebene absolute Konzentration im Extremfall auch durchaus um $\pm 50\%$ vom tatsächlichen Wert abweichen.

Bedingt durch die erhebliche Störung der Flamme durch die Sonde bei Meßabständen von weniger als ca. drei Millimetern sind die in der vorliegenden Arbeit für diese Brennerabstände angegebenen absoluten Konzentrationen bezüglich ihrer Abweichung von der Realität zusätzlich entsprechend kritisch zu betrachten.

Ergebnisse

und

Diskussion

3 Benzol/Chlorbenzol-Flammen (Flammen A_1, A_2, A_3)

3.1 Abbau des Brennstoffs

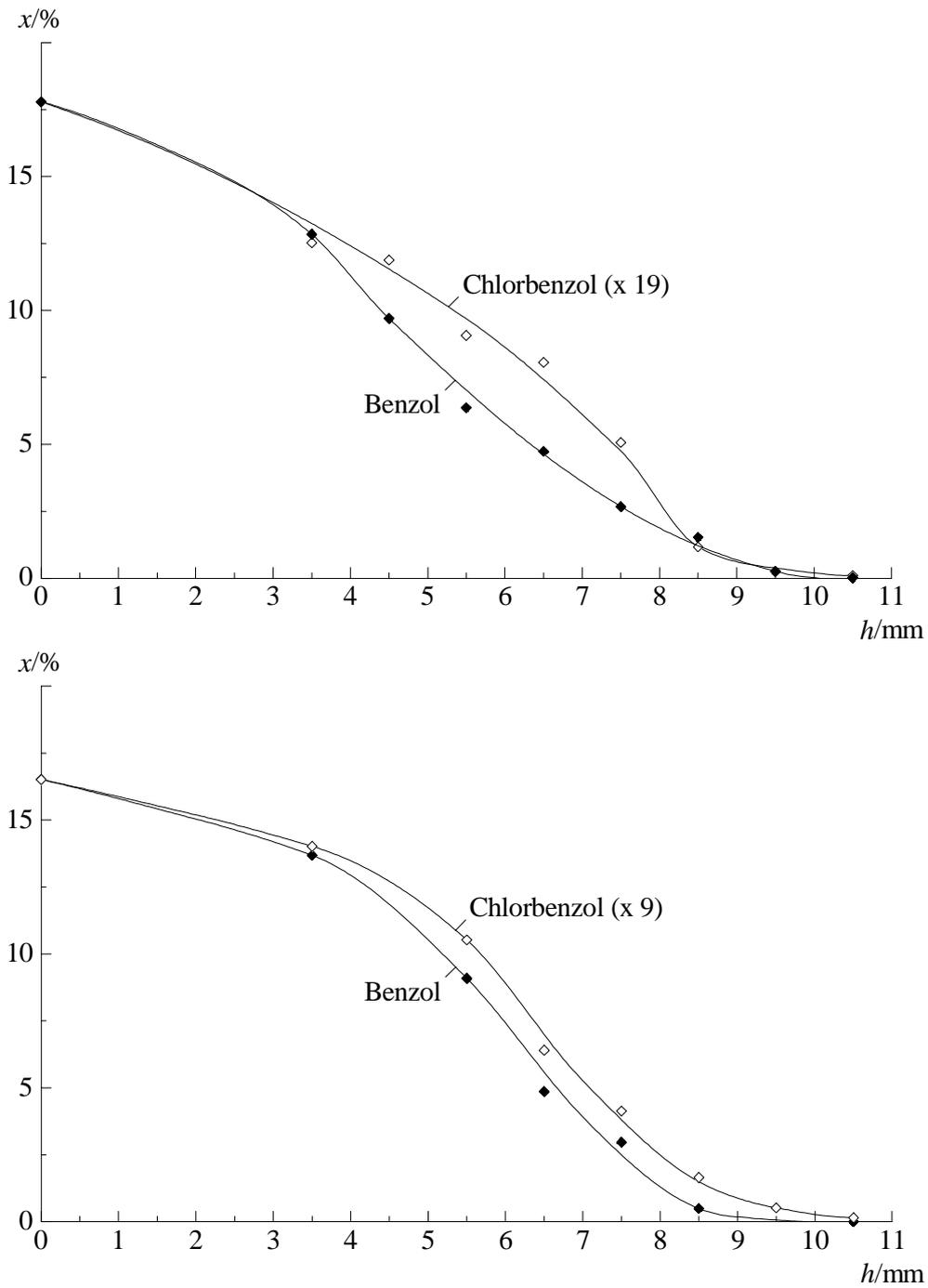


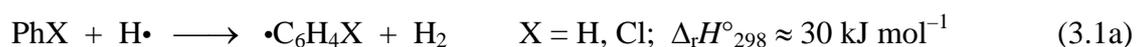
Abb. 3.1. Konzentrationsprofile von Benzol und Chlorbenzol in den Flammen A_1 (5 % Chlorbenzol, oben) und A_2 (10 % Chlorbenzol, unten).

Vergleich der Verbrauchsgeschwindigkeiten von Benzol und Chlorbenzol

Die experimentell ermittelten Konzentrations/Brennerabstands–Profile der beiden Brennstoffkomponenten Benzol und Chlorbenzol aus den brennstoffreichen Flammen A_1 bzw. A_2 ($C/O = 0.80$) sind in Abb. 3.1 einander gegenübergestellt. In beiden Flammen ist eine leichte Verzögerung des Abbaus des Chlorbenzols im Vergleich zum unchlorierten Benzol zu beobachten. Somit reichert sich das Chlorbenzol gegenüber dem Benzol mit zunehmender Reaktionszeit in der Flamme an, wobei der prozentuale Anteil des Chlorbenzols am nicht umgesetzten Brennstoffgemisch ausgehend von anfänglich 5 % (Flamme A_1) bzw. 10 % (A_2) bis auf einen maximalen Wert von etwa 9 % (A_1) bzw. 14 % (A_2) bei einem Brennerabstand von $h = 7.5$ mm ansteigt.

Die bereits im einleitenden Abschnitt 1.3 vorgestellten Abbaumechanismen für Benzol in Flammen können weitgehend analog auch für das chlorierte Derivat formuliert werden. Zusätzlich ist aber auch die spezielle Chemie des Chlorsubstituenten zu berücksichtigen. Im folgenden sollen daher etwaige Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität von Benzol und Chlorbenzol unter Flammenbedingungen sowie zusätzliche bzw. alternative Abbauewege der C–Cl–Funktion näher beleuchtet werden.

Vergleich der Abstraktion von H und Cl durch H–Radikale. – Wasserstoffradikale sind die mit Abstand prominentesten Radikale in brennstoffreichen Benzol/Sauerstoff–Flammen ($x_{\max} \approx 1$ % für $C/O = 0.72$)²³. Sie zeichnen sich außerdem durch eine besonders hohe diffusive Beweglichkeit in der Flamme aus und sind damit für die Einleitung des Brennstoffabbaus von entscheidender Bedeutung.



Die endotherme Abstraktion eines H–Atoms vom aromatischen Ring durch das Wasserstoffradikal verläuft für Benzol und Chlorbenzol etwa gleich schnell (Rkt. 3.1a, k_2 [1500 K] $\approx 7 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pro Wasserstoffatom).⁹ Die exotherme Abstraktion eines Chloratoms durch das Wasserstoffradikal (Rkt. 3.1b) ist im Vergleich dazu bei $T = 1500$ K etwa um den Faktor 25 schneller.⁹ Der ebenfalls zum Abbau des Chlorbenzols beitragende, energetisch nochmals günstigere Austausch eines Chloratoms gegen ein Wasserstoffatom (*ipso*–Substitution, Rkt. 3.1c) ist sogar um mehr als zwei Größenordnungen schneller.^{9,11} Diese Reaktion würde im Falle des unchlorierten Benzols keinen Nettoumsatz bewirken und ist somit nur für das Chlorbenzol als zusätzlicher Abbaueweg von Bedeutung. – Zusammengefaßt zeigt das

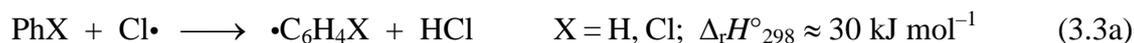
Chlorbenzol demnach eine etwas *höhere* Reaktivität gegenüber Wasserstoffatomen im Vergleich zum unchlorierten Benzol.

Vergleich der Abstraktion von H und Cl durch OH-Radikale. – Die *Hydroxylradikale* ($\bullet\text{OH}$) erreichen in der Oxidationszone von brennstoffreichen Benzol/Sauerstoff-Flammen weniger als die Hälfte der Konzentration der Wasserstoffradikale (z. B. etwa ein Drittel im Falle von $\text{C/O} = 0.72$)²³. Die Reaktivität der OH-Radikale bezüglich der Abstraktion von Wasserstoffatomen vom aromatischen Ringsystem des Benzols (Rkt. 3.2a) liegt jedoch mit k_2 (1000 K) = $1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (bezogen auf sechs Wasserstoffatome)⁴⁰ um etwa drei Größenordnungen höher als für die Wasserstoffradikale. Somit spielen auch die Hydroxylradikale eine mitentscheidende Rolle für die radikalische Aktivierung bzw. den Abbau von aromatischen Ringsystemen. – Die für das Chlorbenzol theoretisch ebenfalls denkbare Abstraktion von *Chloratomen* gemäß Rkt. 3.2b kann hingegen aufgrund ihrer hohen Endothermizität als bedeutungslos angesehen werden.



Zusätzlich bedingt durch mögliche abschirmende Effekte des vergleichsweise großen Chlorsubstituenten auf die beiden benachbarten Wasserstoffatome ist demnach eine insgesamt *geringere* Reaktivität des Chlorbenzols im Vergleich zum Benzol bezüglich des Angriffs von OH-Radikalen festzustellen. Lediglich der *Austausch* des Chloratoms gegen eine OH-Gruppe durch *ipso*-Substitution (Rkt. 3.2c) wäre als eine energetisch günstige spezifische Abbaureaktion des Chlorbenzols denkbar;⁶ deren Geschwindigkeitskonstante ist jedoch im interessierenden Temperaturbereich leider nicht bekannt.

Vergleich der Abstraktion von H und Cl durch Cl-Radikale. – Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom aromatischen Ring durch *Chlorradikale* gemäß Rkt. 3.3a ist für Benzol und Chlorbenzol etwa gleich schnell (k_2 [1500 K] = $1.7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, bezogen auf sechs Wasserstoffatome)⁹. Sie ist damit gegenüber der entsprechenden Abstraktion durch ein Wasserstoffradikal (Rkt. 3.1a) um einen Faktor von etwa vier beschleunigt. Die theoretisch ebenfalls denkbare Abspaltung eines *Chloratoms* vom Chlorbenzol durch das Chlorradikal gemäß Rkt. 3.3b bleibt dagegen aufgrund ihrer ungünstigen Energiebilanz ohne Bedeutung. – Zusammengefaßt ist das Chlorbenzol also auch gegenüber einem angreifenden Chlorradikal in Summe geringfügig *weniger reaktiv* als das unchlorierte Benzol.



Bedingt durch die sehr kleinen Chlorradikal-Konzentrationen in der frühen und mittleren Oxidationszone der Chlorbenzol-haltigen Flammen (s. u.) kann dieser ohnehin nur geringe Reaktivitätsunterschied aber keinesfalls für die beobachteten Differenzen in den Abbaugeschwindigkeiten von Benzol und Chlorbenzol verantwortlich sein.

Reaktivität von Benzol und Chlorbenzol gegenüber O-Atomen. – Die Addition von *Sauerstoffatomen* an Benzol bzw. Chlorbenzol gemäß Rkt. 3.4a ist als der hauptsächliche Bildungsweg der entsprechenden Phenole in Benzol/Chlorbenzol-Flammen anzusehen.^{6a,23,24} Diese sehr schnelle ($k_2 [1500 \text{ K}] = 5.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Benzol)⁴¹ und stark exotherme Reaktion kann alternativ auch direkt zum jeweiligen Phenoxyradikal führen (*ipso*-Substitution, Rkt. 3.4b). Beim Angriff des Sauerstoffatoms an das *chlorsubstituierte* C-Atom des Chlorbenzols wird in jedem Fall der Weg der Substitution beschritten^{6a} (Rkt. 3.4c). Diese letztere Dehalogenierungsreaktion kann zwar eine Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit der Chlorphenole im Vergleich zum unchlorierten Phenol zur Folge haben (vgl. hierzu die Diskussion der Bildung der Chlorphenole in Abschn. 3.3). Bezüglich der Geschwindigkeit des *Verbrauchs* von Benzol und Chlorbenzol – in beiden Fällen überwiegend durch die Reaktionen 3.4a/b, für Chlorbenzol alternativ auch durch Rkt. 3.4c – sind hier jedoch keine signifikanten Unterschiede zu erwarten.

Die *Abstraktion* eines Wasserstoffatoms durch ein Sauerstoffatom (Rkt. 3.4d) hat unter Flammenbedingungen nur eine vergleichsweise geringe Bedeutung.⁴¹



Vergleich der unimolekularen C-Cl-/C-H-Bindungsspaltungen. – Die unimolekulare Spaltung einer aromatischen C-Cl-Bindung ist gegenüber dem Bruch einer entsprechenden C-H-Bindung bedingt durch die um etwa 65 kJ mol^{-1} geringere Bindungsenergie auch kinetisch deutlich begünstigt. So ist die C-Cl-Bindungsspaltung im Chlorbenzol mit $k_1 = 22 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 1500 \text{ K}$ und $p = 0.4 \text{ atm}$ um etwa zwei Größenordnungen schneller als der Bruch einer C-H-Bindung im Benzol ($k_1 = 0.33 \text{ s}^{-1}$).^{8b,c} Allerdings sind beide Reaktionen bei Temperaturen unterhalb von 1800 K noch zu langsam, um im Rahmen der charakteristischen Reaktionszeit der untersuchten Flammen (in der mittleren und späten Oxidationszone entspricht ein

Millimeter auf der Ortskoordinate einer Reaktionszeit von 0.2 bis 0.3 ms) eine mitentscheidende Rolle für den Brennstoffabbau spielen zu können. Erst bei einem Brennerabstand von $h = 7$ mm (entsprechend $T \approx 1800$ K, vgl. Abb. 1.3) ist die Halbwertszeit des Chlorbenzols bzgl. der unimolekularen C–Cl–Bindungsspaltung in etwa auf die Zeitspanne abgesunken, die die Flammengase benötigen, um eine Strecke von einem Millimeter entlang der Flammenachse zurückzulegen. Für den analogen C–H–Bindungsbruch im Benzol ist dazu eine um nochmals 200 K höhere Temperatur (entsprechend einem Brennerabstand von $h = 8.5$ mm) nötig.

Zusammenfassend ist zu schließen, daß der im Vergleich zum Benzol leicht verzögerte Verbrauch des Chlorbenzols in der Flamme vom chemischen Standpunkt aus gesehen nur auf die geringe Reaktivität des Chlorsubstituenten gegenüber einem Angriff von Hydroxylradikalen zurückgeführt werden kann. Dabei besteht zusätzlich möglicherweise auch ein abschirmender Einfluß des sterisch anspruchsvollen Chloratoms auf die beiden direkt benachbarten Wasserstoffatome, so daß auch deren Reaktivität gegenüber angreifenden OH–Radikalen geringfügig reduziert wird.

Die unimolekulare C–Cl–Bindungsspaltung hingegen, die unter pyrolytischen Bedingungen bei größeren Verweilzeiten als entscheidender einleitender Schritt für den vergleichsweise raschen Abbau des Chlorbenzols anzusehen ist,⁸ kann in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen dieser Arbeit angesichts der zu geringen Reaktionszeiten nicht zu einem beschleunigten Verbrauch des Chlorbenzols im Vergleich zum unchlorierten Benzol beitragen.

Außerdem können auch Diffusionseffekte für den langsameren Verbrauch des Chlorbenzols im Vergleich zum Benzol verantwortlich sein: Die typischen binären Diffusionskoeffizienten von Chlorbenzol in der Gasphase sind stets kleiner als die des unsubstituierten Benzols (beispielsweise in Luft bei $T = 298$ K und $p = 1$ atm um annähernd 25 %)⁴². – Diffusionsphänomene sind in laminaren Niederdruckflammen in der nicht-leuchtenden Zone und der frühen, noch nicht zu heißen Oxidationszone für den scheinbaren Verbrauch des Brennstoffs entscheidend mitverantwortlich – im konkreten Fall der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Benzolflammen bei Brennerabständen bis zu maximal etwa fünf Millimetern.²³

In einer von Higgins *et al.* jüngst veröffentlichten Arbeit⁴³ zur vergleichenden Untersuchung des oxidativ-pyrolytischen Abbaus von Benzol und Chlorbenzol in einem Strömungssystem bei $700 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$ und einer zur vorliegenden Arbeit vergleichbaren Verweilzeit von 0.3 ms wurden sehr ähnliche Ergebnisse erhalten: Der Abbau von Benzol und Chlorbenzol verlief auch hier weitgehend parallel nebeneinander. Der radikalische Angriff sowohl von Hydroxylradikalen als auch von Sauerstoffatomen wurde daher als wichtigster einleitender Schritt für den Abbau der beiden Aromaten unter diesen Bedingungen angesehen.⁴³

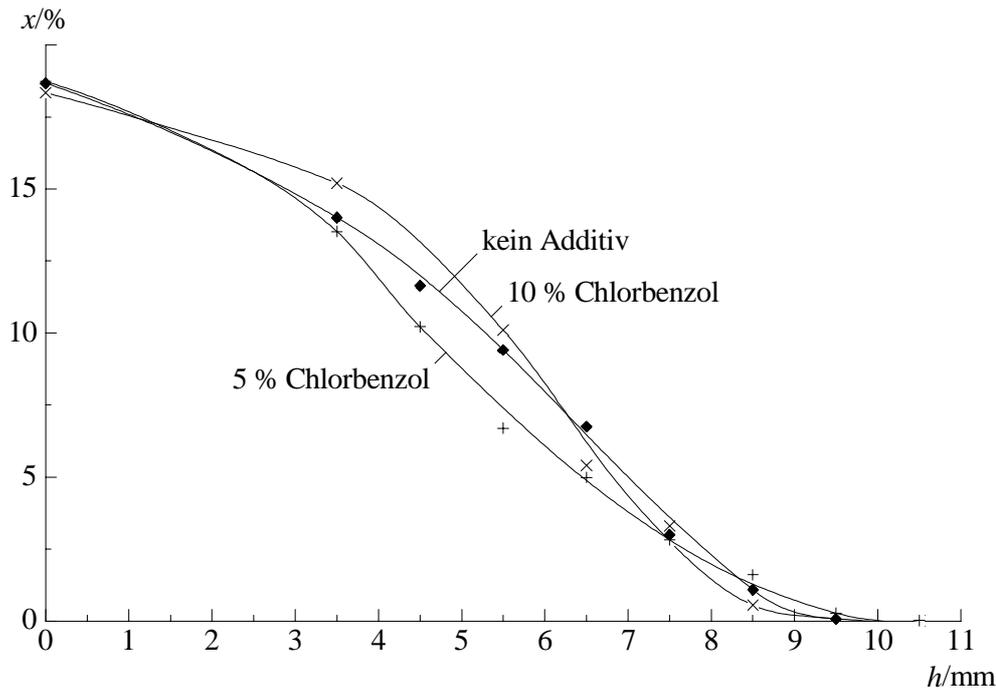


Abb. 3.2. *Konzentrationsprofile des Hauptbrennstoffs Benzol aus den Flammen R (kein Additiv), A_1 (5 % Chlorbenzol) und A_2 (10 % Chlorbenzol). Die Profile aus den Flammen A_1 und A_2 sind mit den Skalierungsfaktoren 100/95 bzw. 100/90 multipliziert aufgetragen.*

In der Abbildung 3.2 sind die Abbauprofile des Hauptbrennstoffs Benzol aus der chlorfreien Referenzflamme R sowie den beiden Chlorbenzol-haltigen Flammen A_1 und A_2 vergleichend gegenübergestellt. Für die beiden chlordotierten Flammen sind keine signifikanten sowie auch keine eindeutigen Einflüsse des Additivs auf die Verbrauchsgeschwindigkeit des Benzols festzustellen: Einer leichten Beschleunigung im Falle der Flamme A_1 steht eine geringfügige anfängliche Verzögerung des Benzolverbrauchs in der Flamme A_2 gegenüber.

Konzentrationsprofile primärer Abbauprodukte

Die Konzentrationsprofile der primär gebildeten Brennstoffradikale *Phenyl* und *Chlorphenyl* aus der Flamme A_2 (10 % PhCl) sind in der Abbildung 3.3 vergleichend gegenübergestellt. Das Chlorphenylradikal erreicht in dieser Flamme eine nur sehr geringe Maximalkonzentration von weniger als 1 ppm; in der nur 5 % Chlorbenzol enthaltenden Flamme A_1 ist es damit bereits nicht mehr nachweisbar. Das Konzentrationsverhältnis der drei nachgewiesenen isomeren Abfangprodukte *o*-, *m*- und *p*-Chlorphenylmethylsulfid kann bedingt durch die sehr geringen Absolutkonzentrationen des *o*- und des *p*-Isomers in dieser Flamme nicht zuverlässig angegeben werden. Die Erörterung dieses Aspekts erfolgt im Rahmen der Diskussion der *brennstoffärmeren* Chlorbenzol-haltigen Flamme A_3 ($C/O = 0.65$, vgl. Abschn. 3.4), in der die Chlorphenylradikale deutlich höhere Maximalkonzentrationen erreichen.

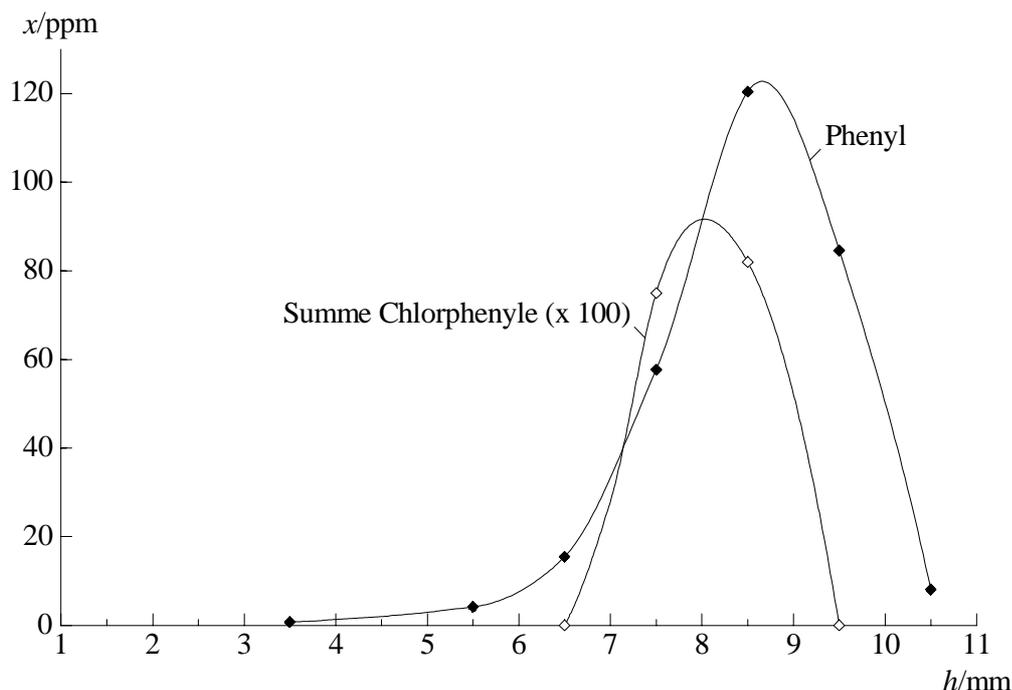


Abb. 3.3. *Konzentrationsprofile der Radikale Phenyl und Chlorphenyl in der Flamme A₂ (10 % Chlorbenzol).*

In Anbetracht der Zusammensetzung des eingesetzten Brennstoffgemischs (90 % Benzol, 10 % Chlorbenzol) erscheint es auf den ersten Blick verwunderlich, daß die Maximalkonzentration der Chlorphenyle nur weniger als 1 % der maximalen Konzentration des unchlorierten Phenylradikals beträgt. Auffällig ist außerdem, daß das Konzentrationsprofil der Chlorphenyle im Vergleich zum Phenyl um etwa einen Millimeter zu kleineren Brennerabständen bzw. zu geringeren Reaktionszeiten hin verschoben ist. Diese Beobachtungen sind leicht durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Brennstoffkomponenten Benzol und Chlorbenzol hinsichtlich ihres pyrolytischen Abbaus zu erklären: Da die C–Cl–Bindung des Chlorbenzols im Vergleich zu benzoiden C–H–Bindungen in der Flamme wesentlich früher bzw. bei gegebener Temperatur deutlich schneller unimolekular gespalten wird (vgl. S. 40 f.),^{8b,c} führt der pyrolytische Abbau des Chlorbenzols weniger zu Chlorphenyl-, sondern vielmehr zu unchlorierten Phenylradikalen.

Die Chlorphenylradikale können daher nur durch eine radikalisch induzierte Wasserstoffabstraktion vom Additiv gebildet werden (vorwiegend durch Wasserstoffradikale gemäß Rkt. 3.1a [X = Cl] sowie durch Hydroxylradikale). Nachweisbare Mengen an Chlorphenylen entstehen in der Flamme offensichtlich nur in einem relativ schmalen Zeitfenster, in dem die Geschwindigkeit sowohl der unimolekularen wie auch der radikalisch induzierten C–Cl–Bindungsspaltung klein genug gegen die der Abstraktion von Wasserstoffatomen ist (alle Reaktionen werden mit zunehmender Reaktionszeit schneller). Nur unter dieser Bedingung steht

zum einen das Chlorbenzol noch in ausreichend hohen Konzentrationen als Edukt zur Bildung der Chlorphenyle zur Verfügung, und zum anderen weisen auch nur dann die Chlorphenylradikale bezüglich der Spaltung ihrer C–Cl–Bindung noch eine hinreichend lange Lebensdauer auf, so daß sie analytisch erfaßbare stationäre Konzentrationen erreichen können (vgl. hierzu auch die Anmerkungen im letzten Absatz auf dieser Seite).

Demgegenüber kann das unchlorierte Phenylradikal zusätzlich auch auf pyrolytischem Wege entstehen, sowohl aus Chlorbenzol durch die Spaltung der C–Cl–Bindung wie auch aus Benzol durch den Bruch einer C–H–Bindung, aber auch in direkter Konkurrenz zur Bildung der Chlorphenylradikale durch die Abstraktion des Chloratoms anstelle eines Wasserstoffatoms. Dementsprechend zeigt das Konzentrationsprofil des Phenyls bei einem Brennerabstand von $h = 8$ mm – wo die Konzentration der Chlorphenyle bereits ihren Maximalwert durchläuft – noch einen steilen Anstieg bis zu seinem Maximum bei $h_{\max} \approx 9$ mm. Hier entspricht dann die Halbwertszeit des Abbaus von Benzol durch unimolekulare C–H–Bindungsspaltung in etwa der charakteristischen Reaktionszeit der Flamme (vgl. S. 40 f.)

Das Phenylradikal erreicht auch in brennstoffreichen Flammen anderer Brennstoffe wie z. B. Acetylen,^{14a,15} Cyclopenten²¹ und Naphthalin¹⁶ die jeweils höchste Konzentration unter den aromatischen Radikalen bzw. im Falle des Naphthalins sogar ähnlich hohe Konzentrationen wie in Benzolflammen. Diese Beobachtungen legen zusätzlich den Schluß nahe, daß das Phenylradikal in brennstoffreichen Kohlenwasserstoffflammen nicht nur aus dem Benzol selbst durch die unimolekulare Spaltung einer C–H–Bindung bzw. durch eine radikalische Wasserstoffabstraktion gebildet wird, sondern daß vielmehr auch der pyrolytische Abbau größerer polycyclischer Aromaten mit zur (späten) Bildung des Phenylradikals beiträgt.

Zusammengefaßt ist die gemessen am unchlorierten Phenyl verhältnismäßig geringe Maximalkonzentration der nachgewiesenen Chlorphenylradikale in Verbindung mit ihrem früheren Konzentrationsmaximum vornehmlich darauf zurückzuführen, daß die Chlorphenyle im Gegensatz zum Phenyl nicht auf pyrolytischem Wege gebildet werden können. Chlorierte Aromaten gehen vielmehr die energetisch günstigere C–Cl–Bindungsspaltung ein und werden auf diese Weise in unchlorierte Radikale überführt.

Die später in Abschn. 3.3 ausführlich erläuterten experimentellen und mechanistischen Befunde bezüglich der Bildung einiger chlorierter Aromaten (chlorierte Ethinylbenzole, Phenylbutadiene und Biphenyle) in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen weisen andererseits aber stark darauf hin, daß die Chlorphenylradikale *vor* ihrem Konzentrationsmaximum, also bei Brennerabständen ≤ 7.5 mm, wo Dehalogenierungsreaktionen noch *keine* herausragende Bedeutung haben, tatsächlich in einer in etwa dem eingesetzten Anteil des Chlorbenzols am Brennstoff entsprechenden relativen Konzentration gegenüber dem Phenyl in der Flamme gebildet

werden. Neben den fast identischen Geschwindigkeitskonstanten der Wasserstoffabstraktion von Benzol und Chlorbenzol durch H-Radikale⁹ (Rkt. 3.1a, vgl. S. 38) spricht auch der praktisch fast synchrone Abbau von Benzol und Chlorbenzol (vorwiegend über die jeweiligen Phenylradikale, vgl. Abb. 3.1 [unten]) für diese Interpretation. Offensichtlich verhindert aber die hohe Reaktivität bzw. die kurze Lebensdauer der Chlorphenyle in Zusammenhang mit ihren insgesamt sehr geringen stationären Konzentrationen bei geringen Brennerabständen ihren qualitativen bzw. ihren zuverlässigen quantitativen Nachweis.

Das Abfangprodukt des *Chlorradikals*, das Methansulfenylchlorid (Cl-SCH_3),³⁵ ist bereits bei Temperaturen unterhalb von 0 °C gegenüber ungesättigten CC-Bindungen^{38,44a-b} und vielen anderen organischen Nucleophilen⁴⁵ sehr reaktiv, zudem äußerst hydrolyseempfindlich^{44c} und neigt insbesondere unter Lichteinfluß bereits bei Zimmertemperatur zur raschen Zersetzung.^{44b,c} Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird es als Referenzverbindung bei -20 °C in Lösung hergestellt³⁷ und mit dem auch für die Flammenproben verwendeten GC/MS-System analysiert. Die charakteristischen Signale des Massenspektrums⁴⁶ können dabei zwar identifiziert werden; die Spektren sind andererseits aber nur sehr schlecht reproduzierbar, und außerdem ist die Gesamt-Signalintensität recht gering, so daß anzunehmen ist, daß ein Großteil der Verbindung entweder bereits während der Aufheizung des Einspritzblockes des Gaschromatographen oder aber spätestens beim Elektronenbeschuß im Massenspektrometer in undefinierter Weise zerfällt. Das Methansulfenylchlorid kann zudem in keiner der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Flammenproben direkt nachgewiesen werden.

Die hohe Reaktivität des primären Abfangproduktes Cl-SCH_3 bei tiefen Temperaturen kann man jedoch auch ausnutzen, um das Chlorradikal *indirekt* über ein Folgeprodukt seines Abfangproduktes nachzuweisen und zu quantifizieren: Das Methansulfenylchlorid addiert bereits bei -25 °C sehr rasch sowie regio- und stereoselektiv an die aktivierte Doppelbindung des Cyclopentadiens unter Ausbildung des thermolabilen *trans*-3-Chlor-4-(methylthio)cyclopentens.³⁸ Bei erhöhter Temperatur oder unter unsaubereren Reaktionsbedingungen können jedoch (durch Umlagerung) auch andere Regio- und Stereoisomere entstehen.³⁸

Das Cyclopentadien ist als Abbauprodukt des Phenols (vgl. Abschn. 1.3 bzw. Schema 1.1) mit einer Maximalkonzentration von einigen tausend ppm die mit Abstand prominenteste C₅-Verbindung in brennstoffreichen Benzolflammen und liegt somit auch in der flüssigen Flammenprobe in entsprechend hohen Konzentrationen vor. Man sollte demnach erwarten, daß das Methansulfenylchlorid in der flüssigen Probe rasch mit dem in hohem Überschuß vorhandenen Cyclopentadien reagiert. Bedingt durch die nicht optimierten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Wasser- und Säurespuren) ist allerdings kein eindeutig regio- und stereoselektiver Reaktionsverlauf zu erwarten.

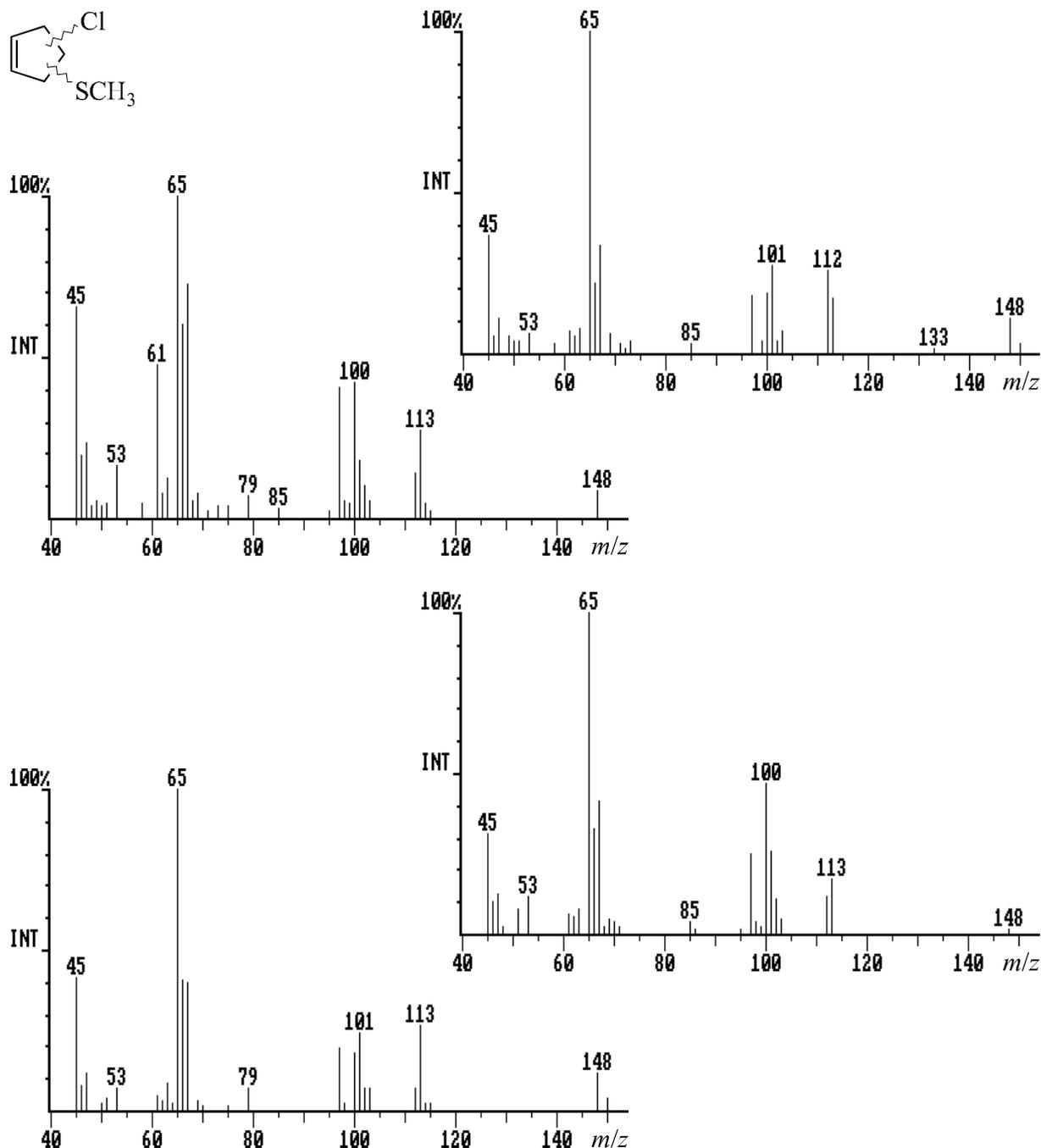


Abb. 3.4. Massenspektren der Chlor(methylthio)cyclopentene (Isomere A–D).

Um die bei dieser Additionsreaktion gebildeten Produkte in den Flammenproben mittels GC/MS eindeutig identifizieren zu können, wird die Umsetzung des Methansulphenylchlorids mit Cyclopentadien im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch präparativ durchgeführt und das erhaltene Produktgemisch massenspektrometrisch analysiert (vgl. Abschn. 2.5.2, S. 32). Um ähnliche Reaktionsbedingungen wie in der Flammenprobe zu gewährleisten, wird auch bei der präparativen Synthese bewußt in Gegenwart von Wasser- und Säurespuren gearbeitet. Das Chromatogramm des erhaltenen Produktgemischs zeigt mindestens vier getrennte, isome-

re Hauptprodukte, die über ihre Massenspektren (siehe Abb. 3.4) als (Mono-)Additionsprodukte des Methansulfonylchlorids an das Cyclopentadien identifiziert werden können. Genau diese vier Signale sind auch in den Chromatogrammen der chlorhaltigen Flammenproben bereits wenige Minuten nach Entnahme des Probengläschens aus der Apparatur identifizierbar. Läßt man die Flammenproben über Nacht bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen, so beobachtet man, daß sich die Intensitäten der vier Peaks deutlich erhöhen. Im Rahmen der Reproduzierbarkeit des verwendeten analytischen Systems bleiben die Intensitäten dann auch nach einer längeren Standzeit der flüssigen Proben konstant.

Da das Cyclopentadien der mit Abstand prominenteste und bezüglich eines elektrophilen Angriffs an die Doppelbindung auch einer der reaktivsten ungesättigten Kohlenwasserstoffe in der Flammenprobe ist, sollte neben dem quantitativen Ablauf auch die Chemoselektivität der Additionsreaktion sichergestellt sein, so daß Nebenreaktionen des Methansulfonylchlorids mit anderen reaktiven Doppelbindungssystemen (z. B. Styrol) nur zu einem vernachlässigbar geringen Anteil ablaufen (entsprechende Additionsprodukte können nicht nachgewiesen werden). Somit werden die Gesamtkonzentrationen der nachgewiesenen Chlor(methylthio)cyclopentene in guter Näherung mit den ursprünglichen Konzentrationen des Methansulfonylchlorids gleichgesetzt. – Der geforderte quantitative Umsatz kann jedoch nur sicher erreicht werden, solange das Cyclopentadien in einem ausreichend hohen Überschuß gegenüber dem Methansulfonylchlorid in der Flammenprobe vorliegt. Da diese Voraussetzung ab einem

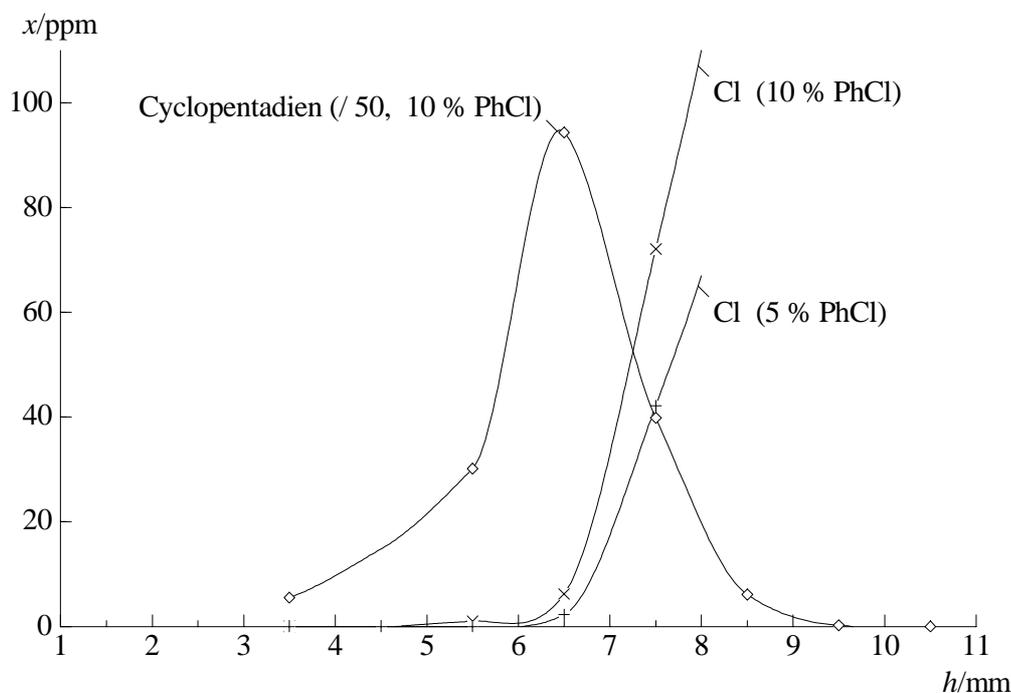


Abb. 3.5. *Konzentrationsprofile des Chlorradikals in den Flammen A_1 (5 % Chlorbenzol) und A_2 (10 % Chlorbenzol) sowie Konzentrationsprofil des Cyclopentadiens aus der Flamme A_2 (10 % Chlorbenzol).*

Brennerabstand von etwa acht Millimetern nicht mehr sicher erfüllt ist, können die Konzentrationsprofile des Chlorradikals prinzipiell nur bis zu diesem Abstand verlässlich angegeben werden.

Die Abbildung 3.5 zeigt die über die Chlor(methylthio)cyclopentene indirekt erhaltenen Konzentrationsprofile des Chlorradikals in den Chlorbenzol-haltigen Flammen A_1 und A_2 . Zusätzlich ist das Profil des Cyclopentadiens aus der Flamme A_2 angegeben. – Der steile Anstieg der Radikalprofile ab einem Brennerabstand von $h = 6.5$ mm kann direkt mit der hier einsetzenden thermischen Spaltung aromatischer C–Cl-Bindungen korreliert werden (vgl. S. 40 f.) Für Brennerabstände > 8 mm ist davon auszugehen, daß die Konzentration des Chlorradikals – analog wie die der prominenteren kleinen Flammenradikale $H\cdot$ und $\cdot OH^{23}$ – im Bereich des Temperaturmaximums ($h \approx 12$ mm) einen Maximalwert durchläuft und danach vergleichsweise langsam wieder absinkt, wobei das Gleichgewicht 1.1 (vgl. Abschn. 1.4, S. 12) die sich einstellenden stationären Konzentrationen entscheidend beeinflusst.

An dieser Stelle soll bereits kurz vergleichend festgestellt werden, daß das Chlorradikal in den Chlorbenzol-haltigen Flammen im Vergleich zu den anderen chlordotierten Flammen dieser Arbeit (vgl. die nachfolgenden Kapitel 4–6) erst vergleichsweise spät meßbare Konzentrationen erreicht. Diese Beobachtung liegt vorwiegend in der vergleichsweise hohen Stabilität der aromatischen Chlor-Kohlenstoff-Bindung begründet.

Als weitere unmittelbare Abbauprodukte der Brennstoffkomponenten in Benzol/Chlorbenzol-Flammen können die jeweiligen Oxidationsprodukte nachgewiesen werden – das Phenol und die Chlorphenole. Die Bildung dieser Verbindungen wird später in Abschn. 3.3 zusammen mit den anderen nachgewiesenen chlorierten Aromaten detailliert vergleichend diskutiert.

Chlor-analoge Abbauprodukte des Phenylradikals, wie z. B. Chloracetylen, Chlorbutadiin oder die entsprechenden Radikale, können in keiner der untersuchten chlorhaltigen Flammen nachgewiesen werden. Sowohl das Chlor- wie auch das Dichloracetylen treten zwar stets als Abbauprodukte chlorierter Kohlenwasserstoffe unter pyrolytischen und Verbrennungsbedingungen auf,⁴⁷ sie sind aber auch als äußerst reaktive, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche, hochexplosive Verbindungen bekannt.⁴⁵ Während im Falle sauerstofffreier Pyrolysen sowohl das Chlor- wie auch das Dichloracetylen mit geeigneten *on-line*-Analysenmethoden nachgewiesen werden können,^{47a} ist bei der Verbrennung chlorierter Kohlenwasserstoffe meist nur das etwas stabilere Chloracetylen detektierbar.^{47b} Die Wahrscheinlichkeit, die chlorierten Acetylene oder deren Butadiin-Analoga in einer der flüssigen, wasser- und säurehaltigen Flammenproben dieser Arbeit analytisch nachweisen zu können, muß also insgesamt als sehr gering bewertet werden. Zudem ist die Konfiguration des verwendeten GC/MS-Systems nur bedingt für die Analyse leichtflüchtiger aliphatischer Verbindungen geeignet.

3.2 Chemie unchlorierter Aromaten

Der Zusatz von chlorierten Additiven zu brennstoffreichen Benzol/Sauerstoff-Flammen hat nicht nur die Bildung chloresubstituierter Flammenprodukte zur Folge, vielmehr sind auch Veränderungen in der „allgemeinen“ Chemie der Benzolflamme, d. h. in der Chemie der *unchlorierten* Aromaten und Radikale zu beobachten. Dieser Einfluß des Chlorbenzols soll im folgenden phänomenologisch kurz beschrieben werden, soweit es dem Verständnis der Diskussion der chlorierten Flammenprodukte im nachfolgenden Abschnitt 3.3 dienlich ist. Da eine detaillierte Untersuchung der durch das chlorierte Additiv bzw. das zugesetzte Chlor verursachten Veränderungen in den Bildungs- und Abbaumechanismen der unchlorierten Aromaten nicht das eigentliche Ziel der vorliegenden Arbeit ist, wird hier auf eine diesbezüglich tiefere Diskussion verzichtet. In den Chlorbenzol-haltigen Benzolflammen können andererseits aber auch unchlorierte aromatische Radikale nachgewiesen werden, die in chlorfreien Benzolflammen mit der Radikalfangmethode bislang nicht bzw. nicht eindeutig identifiziert werden konnten, und die aus diesem Grund hier nun genauer betrachtet werden sollen.

Stabile aromatische Verbindungen

Ersetzt man in der Benzolflamme **R** einen Teil von 5 % des Brennstoffs durch Chlorbenzol (Flamme **A₁**), so kann man beobachten, daß die Maximalkonzentrationen vieler stabiler unchlorierter Aromaten mit Massen von weniger als 300 u z. T. deutlich abnehmen. So betragen die Maximalkonzentrationen aller unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe (Inden, Naphthalin, Biphenyl, Acenaphthylen, Fluoranthren, Pyren, Benzo[ghi]fluoranthren u. a.) in der Flamme **A₁** nur noch durchschnittlich 75 % der Werte aus der unchlorierten Flamme **R**. Dabei ist aber weder eine örtliche Verschiebung der Profile noch eine bemerkenswerte Änderung ihrer Form zu beobachten. Für phenolische Verbindungen fällt die Absenkung der Konzentrationen noch deutlicher aus: Die Maximalkonzentrationen erreichen nur noch 65 % (Phenol) bzw. 45 % (Kresole) der Werte aus der Referenzflamme **R**. Kleine alkylsubstituierte Aromaten wie Styrol und Ethinylbenzol zeigen dagegen nahezu identische Maximalkonzentrationen in den Flammen **A₁** und **R**.

Erhöht man den Chlorbenzolanteil auf 10 % am Brennstoff (Flamme **A₂**), so steigen die Maximalkonzentrationen vieler unchlorierter Aromaten (Phenole, polycyclische Aromaten mit drei und mehr kondensierten Ringen) wieder deutlich an und erreichen z. T. höhere Werte als in der chlorfreien Benzolflamme **R**. Die kleineren bicyclischen Aromaten hingegen (Benzofuran, Inden, Naphthalin, Biphenyl) haben nahezu exakt die gleichen Maximalkonzentrationen wie in der Flamme **A₁** mit geringerem Chlorbenzolgehalt. Die alkylsubstituierten Benzole Styrol und Ethinylbenzol wiederum erreichen als einzige Moleküle im Vergleich zu den

Flammen **R** und **A₁** ihre geringsten Maximalkonzentrationen in der Flamme **A₂**. – Die Abbildung 3.6 zeigt einen Vergleich der verschiedenen Konzentrationsprofile für die drei Flammen **R**, **A₁** und **A₂** am Beispiel von Naphthalin ($C_{10}H_8$, oben) und Pyren ($C_{16}H_{10}$, unten). Die Maximalkonzentrationen aller anderen quantitativ analysierten Produkte in den jeweiligen Flammen sind im Anhang tabellarisch zusammengefaßt.

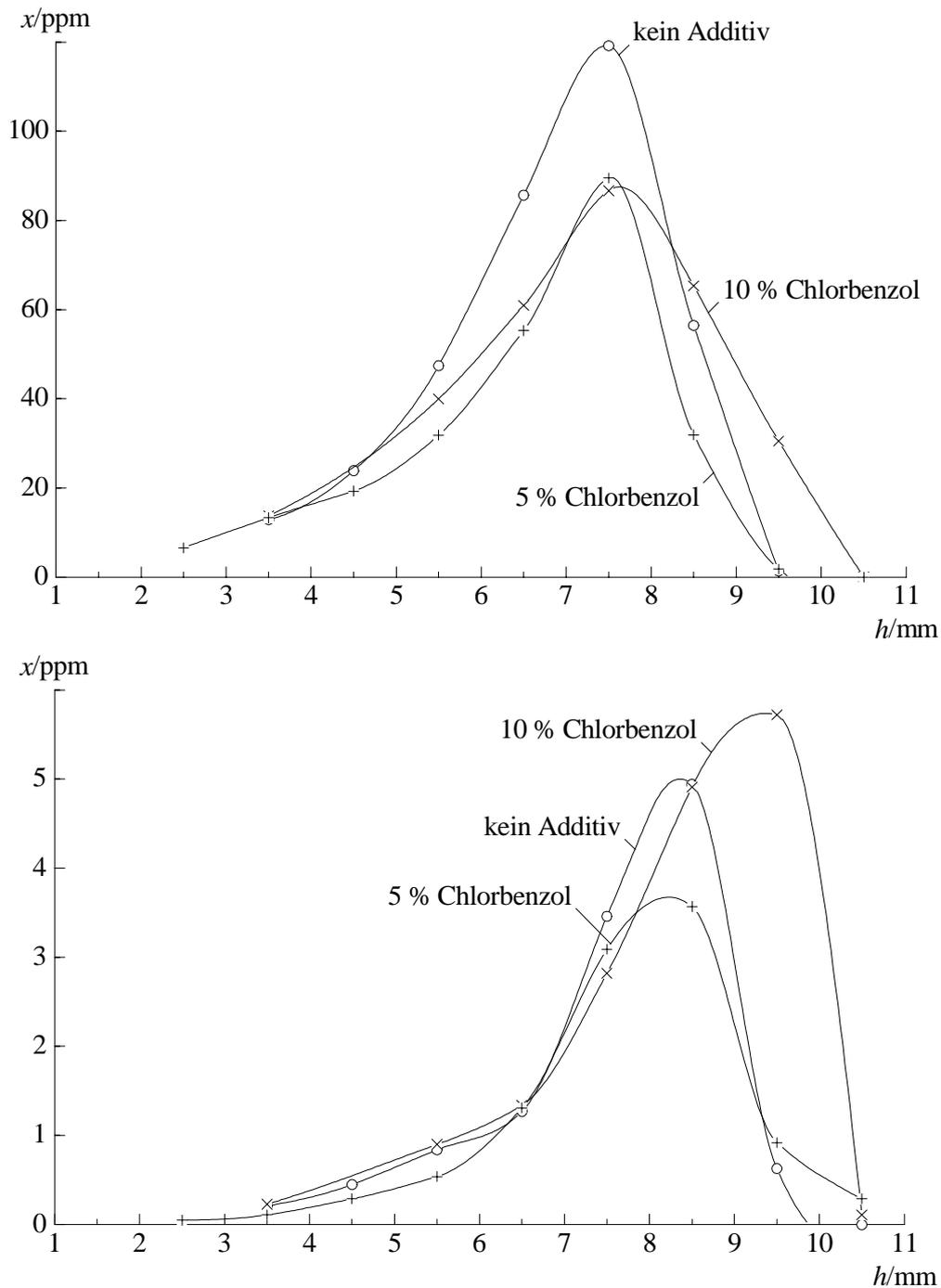


Abb. 3.6. *Konzentrationsprofile von Naphthalin (oben) und Pyren (unten) in den Flammen **R** (kein Additiv), **A₁** (5 % Chlorbenzol) und **A₂** (10 % Chlorbenzol).*

In der Flamme A_2 sind alle Konzentrationsprofile im Vergleich zu den Flammen R und A_1 zu größeren Reaktionszeiten hin mehr oder weniger deutlich aufgeweitet. Während sich dieser Effekt bei den kleinen Aromaten nur in einem weniger steil abfallenden Ast ihrer Profile äußert (vgl. Abb. 3.6, oben), ist im Falle der größeren polycyclischen Aromaten (mit drei oder mehr kondensierten Ringen) mit der Aufweitung des Existenzbereiches einer Verbindung auch eine Verschiebung ihres Konzentrationsmaximums zu größeren Brennerabständen hin zu beobachten (um maximal einen Millimeter; vgl. Abb. 3.6, unten). Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß die Abbau- bzw. Wachstumsreaktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe in dieser Flamme in der Nähe des Temperaturmaximums im Vergleich zu den Flammen R und A_1 mit einer geringeren Geschwindigkeit ablaufen – möglicherweise bedingt durch eine Veränderung des Temperaturprofils. Dieser Befund ist parallel zu der Beobachtung zu sehen, daß auch der Abbau des Chlorbenzols in der Flamme A_2 bei Brennerabständen > 7 mm langsamer verläuft als in der Flamme A_1 (vgl. Abb. 3.1).

Aromatische Radikale

In den Flammen R , A_1 und A_2 können die folgenden aromatischen Radikale nachgewiesen werden, die auch schon früher in brennstoffreichen Benzol-^{21,22} bzw. Naphthalinflammen¹⁶ mit der Radikalfangmethode in Form ihrer Methylthioverbindungen identifiziert und quantifiziert wurden: Das **Phenylradikal**, die **Ethynylphenyle**, **1-Indenyl**, **1- und 2-Naphthyl** sowie die **Acenaphthylenyle** (Maximalkonzentrationen siehe Anhang). Beim Zusatz von Chlorbenzol zur chlorfreien Benzolflamme R folgen diese Radikale einem relativ einheitlichen Trend: Ihre Maximalkonzentrationen nehmen beim Übergang von der Flamme R zur Flamme A_1 z. T. drastisch ab (um bis zu 70 %, nur für Phenyl deutlich weniger), wobei sich die Profile bzgl. der örtlichen Lage ihres Maximums nicht verschieben. Mit höherem Chlorgehalt (Flamme A_2) steigen die maximalen Konzentrationswerte dann wieder bis auf das Niveau der chlorfreien Referenzflamme R oder auch darüber hinaus an, wobei die Profile zu größeren Brennerabständen hin aufgeweitet und ggf. auch verschoben sind. Die Änderungen in den Konzentrationsprofilen der aromatischen Radikale entsprechen damit – grob gesehen – in vielen Fällen denen der entsprechenden valenzgesättigten Verbindungen.

Radikale der Summenformel C_7H_7 (z. B. Benzyl, Cycloheptatrienyl oder die drei isomeren Tolyradikale) konnten in früheren Arbeiten in brennstoffreichen Benzol- und Naphthalinflammen mit Hilfe der Radikalfangmethode zwar ebenfalls nachgewiesen werden, die Frage ihrer strukturellen Identifikation ist jedoch bislang nicht eindeutig geklärt.

Hausmann und Hebgen^{22a} fanden in einer Benzolflamme mit einem C/O-Verhältnis von 0.72 ein Abfangprodukt der Summenformel $C_7H_7-SCH_3$ und wiesen ihm die Struktur des Benzylmethylsulfids zu. Diese Zuordnung wurde allerdings nicht durch den Vergleich mit

einer entsprechenden Referenzsubstanz abgesichert. – Griesheimer¹⁶ konnte in einer brennstoffreichen Naphthalinflamme ebenfalls *ein* Abfangprodukt eines C_7H_7 -Radikals nachweisen, welches er aufgrund des Massenspektrums und der gaschromatographischen Retentionszeit als Cycloheptatrienylmethylsulfid identifizierte. Er konnte dabei mittels authentischer Vergleichssubstanzen zweifelsfrei ausschließen, daß es sich um das Abfangprodukt des Benzyls oder eines der Tolyradikale handelt; außerdem war die selektive Bildung des Cycloheptatrienylradikals im Rahmen des Abbaumechanismus des Naphthalins logisch erklärbar. – Canic²¹ fand in einer Benzolflamme ($C/O = 0.80$) ebenfalls nur *ein* Abfangprodukt der Summenformel $C_7H_7-SCH_3$ und interpretierte dieses wie Griesheimer als Cycloheptatrienylmethylsulfid. – Hebgen⁴⁸ untersuchte außerdem die Pyrolyse von Toluol mit der Radikalfangtechnik und konnte dabei drei Abfangprodukte von C_7H_7 -Radikalen eindeutig identifizieren: Zum einen das Benzylmethylsulfid und zum anderen das *m*- und das *p*-Isomer des Tolylmethylsulfids – die beiden letzten Isomere lieferten ein gemeinsames (überlagertes) Signal im Chromatogramm. Die Nicht-Nachweisbarkeit eines Abfangprodukts des *ortho*-Tolylradikals wurde mit der raschen Umlagerung des *o*-Tolyls das stabilere Benzylradikal erklärt.⁴⁸

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit können in der chlorfreien Benzolflamme **R** sowohl das **Benzylradikal** wie auch Spuren der **Tolylradikale** (*m*- und *p*-Isomer) eindeutig identifiziert werden. Aufgrund der geringen Konzentrationen können für diese Flamme jedoch keine aussagekräftigen Konzentrationsprofile aufgenommen werden. In auffälliger Abweichung zum Verhalten der anderen aromatischen Radikale (vgl. S. 51) erreicht das Benzylradikal aber bereits beim Zusatz von 5 % Chlorbenzol (Flamme **A₁**) wesentlich größere Konzentrationswerte, die sich beim Übergang zur Flamme **A₂** mit dem doppelten Chlorbenzolgehalt nochmals deutlich erhöhen (Konzentrationsprofile siehe Abb. 3.7).

Im Gegensatz zu den Tolylen, die – wie andere aromatische σ -Radikale auch – ihr Konzentrationsmaximum erst gegen Ende der Oxidationszone erreichen, ist das relativ stabile π -Radikal Benzyl bereits in der frühen Oxidationszone nachweisbar und zeigt zudem einen wesentlich breiteren Existenzbereich (vgl. Abb. 3.7).

Das Profil des Benzylradikals wird in den chlorhaltigen Flammen **A₁** und **A₂** außerdem durch die Profile von zwei isomeren *sauerstoffhaltigen* Radikalen der Summenformel C_7H_7O begleitet, welche in reinen Benzolflammen bislang nicht nachweisbar waren, und welche auch in den Chlorbenzol-haltigen Flammen nur vergleichsweise geringe Konzentrationen erreichen. Zur Diskussion dieser Radikale sei hier auf die mit elementarem Chlor dotierte Flamme **E** verwiesen, in der sie – wie auch das Benzyl selbst – deutlich höhere Maximalkonzentrationen aufweisen (siehe Abschn. 6.2).

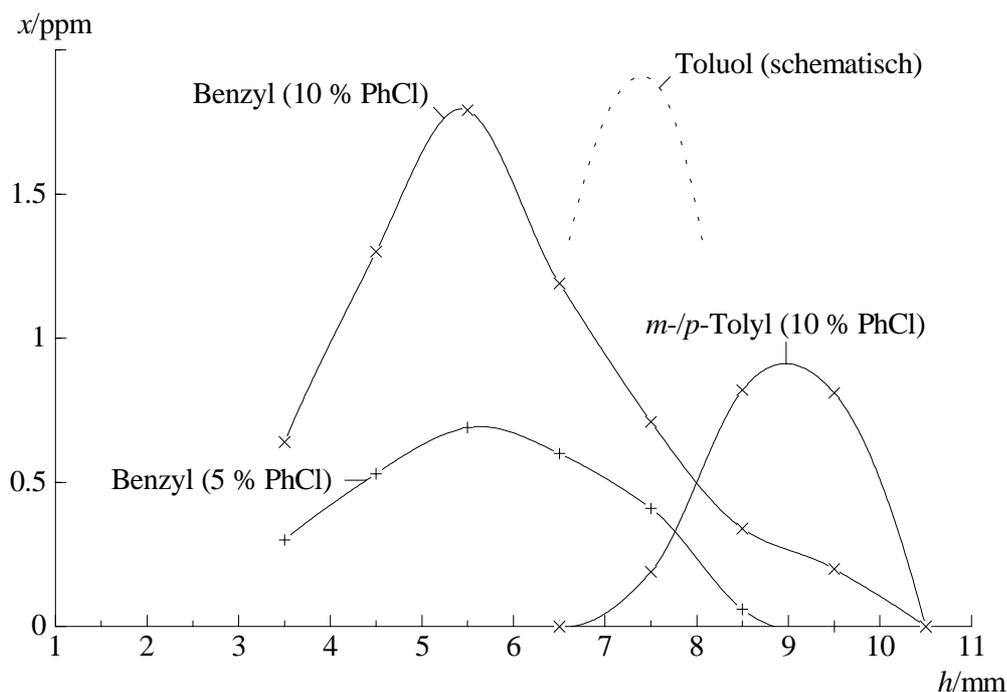


Abb. 3.7. *Konzentrationsprofile der Radikale Benzyl und m-/p-Tolyl in den Flammen A₁ (5 % Chlorbenzol) und A₂ (10 % Chlorbenzol).*

Die Konzentrationsprofile des Benzylradikals in den chlorhaltigen Flammen A₁ und A₂ sind außerdem eng mit denen des *Benzylchlorids* korreliert. Das Benzylchlorid kann – wie auch das Benzylradikal – in allen chlordotierten Flammen dieser Arbeit nachgewiesen werden. Da das Benzylradikal in der *unchlorierten* Benzolflamme **R** wiederum nur in Spuren identifiziert werden kann, liegt die Vermutung nahe, daß der größte Teil des Benzyls in den chlorhaltigen Flammen aus dem Benzylchlorid durch die Spaltung der im Vergleich zum Chlorbenzol um etwa 90 kJ mol⁻¹ schwächeren C–Cl–Bindung gebildet wird (zu einer detaillierteren Diskussion der Chemie von Benzylchlorid und Benzyl siehe Abschn. 3.3).

Die alternative Bildung des Benzyls ausgehend vom Toluol ist zwar ebenfalls in Betracht zu ziehen, zumal die Geschwindigkeitskonstante für die Abstraktion der relativ schwach gebundenen Wasserstoffatome des Methyl–Substituenten bei $T = 500$ K etwa viermal und auch bei hohen Flammentemperaturen noch mindestens um den Faktor zwei größer ist⁴⁰ als für die Abstraktion der am aromatischen Ring gebundenen Wasserstoffatome. Es ist jedoch nicht ohne weiteres einsichtig, warum diese Reaktion in den Chlorbenzol–haltigen Flammen A₁ und A₂ deutlich schneller ablaufen sollte als in der chlorfreien Flamme **R**: Die maximalen Toluolkonzentrationen sind in den drei Flammen sehr ähnlich (vgl. Anhang), und das Chlorradikal, das für eine im Vergleich zum Wasserstoffradikal beschleunigte Abstraktion von Wasserstoffatomen vom Toluol verantwortlich sein könnte²⁸ (vgl. Abschn. 1.4, S. 12), erreicht erst dann nachweisbare Konzentrationen, wenn das Benzyl seine Maximalkonzentration bereits durch-

laufen hat (vgl. Abb. 3.5 und 3.7). Außerdem erreicht auch das Toluol seine Maximalkonzentration erst weit nach dem Benzylradikal – etwa zwei Millimeter später bei einem Brennerabstand von $h = 7.5$ mm (vgl. die schematische Profildarstellung in Abb. 3.7). Am Ort des Konzentrationsmaximums des Benzyls hingegen weist die Konzentration des Toluols erst etwa ein Drittel ihres Maximalwertes auf.

Die in den früheren Arbeiten von Hausmann und Hebgen^{22a} bzw. Canic²¹ angegebenen Profile von C_7H_7 -Abfangprodukten aus chlorfreien brennstoffreichen Benzolflammen entsprechen bezüglich ihrer relativen örtlichen Lage eindeutig dem Profil des *m*- und des *p*-Tolylradikals aus den Flammen dieser Arbeit (vgl. Abb. 3.7). – Die nochmalige detaillierte Analyse der GC/MS-Daten von Hebgen^{22b} und Canic²¹ muß hier nun zu der Schlußfolgerung führen, daß die in den betreffenden Arbeiten angegebenen Konzentrationsprofile nicht dem Benzyl^{22a} bzw. dem Cycloheptatrienylradikal,²¹ sondern vielmehr ebenfalls einem Gemisch aus *m*- und *p*-Tolyl zuzuschreiben sind. Daneben sind in den Chromatogrammen der Arbeiten sowohl von Hebgen als auch von Canic aber zusätzlich auch Spuren des Benzylmethylsulfids zu finden.

In der unchlorierten Benzolflamme dieser Arbeit (Flamme **R**) sowie in den Benzolflammen der Arbeiten von Hebgen und Canic sind also sowohl das Benzylradikal wie auch die Tolylradikale (*m*- und *p*-) zumindest in Spuren nachweisbar. Deutlich höhere und damit eindeutig quantifizierbare Konzentrationen erreicht das Benzylradikal jedoch nur in den chlorhaltigen Benzolflammen. Das Auftreten des Cycloheptatrienylradikals ist dagegen offensichtlich nur für die Naphthalinverbrennung charakteristisch.¹⁶

3.3 Bildung und Abbau chlorierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Überblick über die nachgewiesenen chlorierten Aromaten

In der Abbildung 3.8 sind die Strukturen und die Maximalkonzentrationen aller chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe zusammengestellt, die in der Flamme A_2 (10 % Chlorbenzol) nachgewiesen werden können. In der Flamme A_1 mit dem geringeren Chlorbenzolanteil von 5 % können mit Ausnahme der Dichlorbenzole, der Chloracenaphthylene und der Chlorphenylradikale die gleichen chlorierten Verbindungen in entsprechend niedrigeren Konzentrationen detektiert werden. Die verschiedenen Regio- bzw. Substitutionsisomere der in Abb. 3.8 gezeigten Verbindungen (z. B. *o*-, *m*- und *p*-disubstituierte Benzole) können bis auf wenige Ausnahmen getrennt identifiziert und quantifiziert werden.

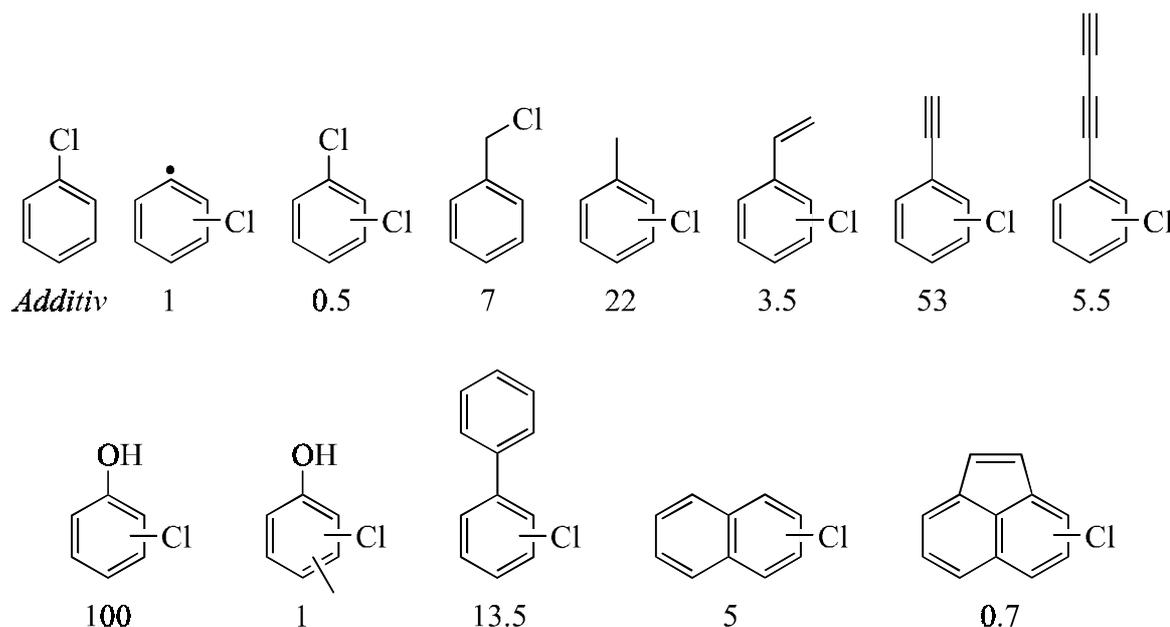


Abb. 3.8. *Nachgewiesene chlorierte Aromaten aus der Flamme A₂ (10 % Chlorbenzol). Die Zahlen geben die jeweiligen Maximalkonzentrationen in ppm an.*

Eine erste qualitative Betrachtung des Produktspektrums der nachgewiesenen chlorierten Aromaten führt zu der Erkenntnis, daß es sich bei diesen Verbindungen fast ausschließlich um die am *aromatischen Ring monochlorierten Derivate* derjenigen Aromaten handelt, die auch *unchloriert* sowohl in reinen wie auch in chlordotierten Benzol/Sauerstoff-Flammen die höchsten Maximalkonzentrationen erreichen. – Als einzige Ausnahme von dieser Regel fällt auf, daß keine chlorierten Indene nachgewiesen werden können. Inden erreicht in brennstoffreichen Benzolflammen ähnlich große Konzentrationen wie das Naphthalin, dessen chlorierte Derivate wiederum in Konzentrationen bis zu maximal 5 ppm (Flamme A₂) nachweisbar sind.

Zusätzlich können Spuren der drei isomeren *Dichlorbenzole* detektiert werden. Als einzige chlorierte aromatische Verbindung, in der das Chlor nicht direkt am aromatischen Ring gebunden ist, kann weiterhin das *Benzylchlorid* nachgewiesen werden. Als Vertreter der sauerstoffhaltigen chlorierten Aromaten sind die *Chlorphenole* sowie die *Chlor(methyl)phenole* (Chlorkresole) detektierbar. Das *Chlorphenylradikal*, das einzig nachweisbare chlorierte aromatische Radikal in diesen Flammen, wurde bereits in Abschn. 3.1 (S. 42 ff.) als Abbauprodukt des chlorierten Additivs besprochen, und kann ebenfalls als monochloriertes Derivat des prominentesten unchlorierten aromatischen Radikals (Phenyl) bezeichnet werden.

**Konzentrationen der nachgewiesenen chlorierten Aromaten –
Vergleich mit den unchlorierten Verbindungen**

Zur Aufklärung der Bildungsmechanismen der nachgewiesenen chlorierten Aromaten ist es hilfreich, ihre Konzentrationen in der Flamme im Vergleich zu denen der entsprechenden unchlorierten Verbindungen zu betrachten. In der Abbildung 3.9 ist ein diesbezüglicher Vergleich für die am aromatischen Ring monochlorierten Aromaten graphisch dargestellt: Die Balken geben den jeweiligen prozentualen Anteil der Maximalkonzentration der *chlorierten* Aromaten an der *Gesamt*-Maximalkonzentration der *chlorierten und der unchlorierten* Aromaten mit der ansonsten identischen Kohlenwasserstoffstruktur an (schwarze Balken: Flamme A_1 , graue Balken: Flamme A_2). – Es fällt auf, daß der prozentuale Anteil vieler monocyclischer chlorierter Aromaten (alkylierte Chlorbenzole, Chlorphenole) in etwa dem Anteil des chlorierten Additivs am eingesetzten Brennstoff der jeweiligen Flamme entspricht. Es gibt andererseits aber auch deutliche positive (Chlorbiphenyle) und negative Abweichungen (Chlorstyrole, –kresole, chlorierte polycyclische Aromaten) von diesem „Richtwert“.

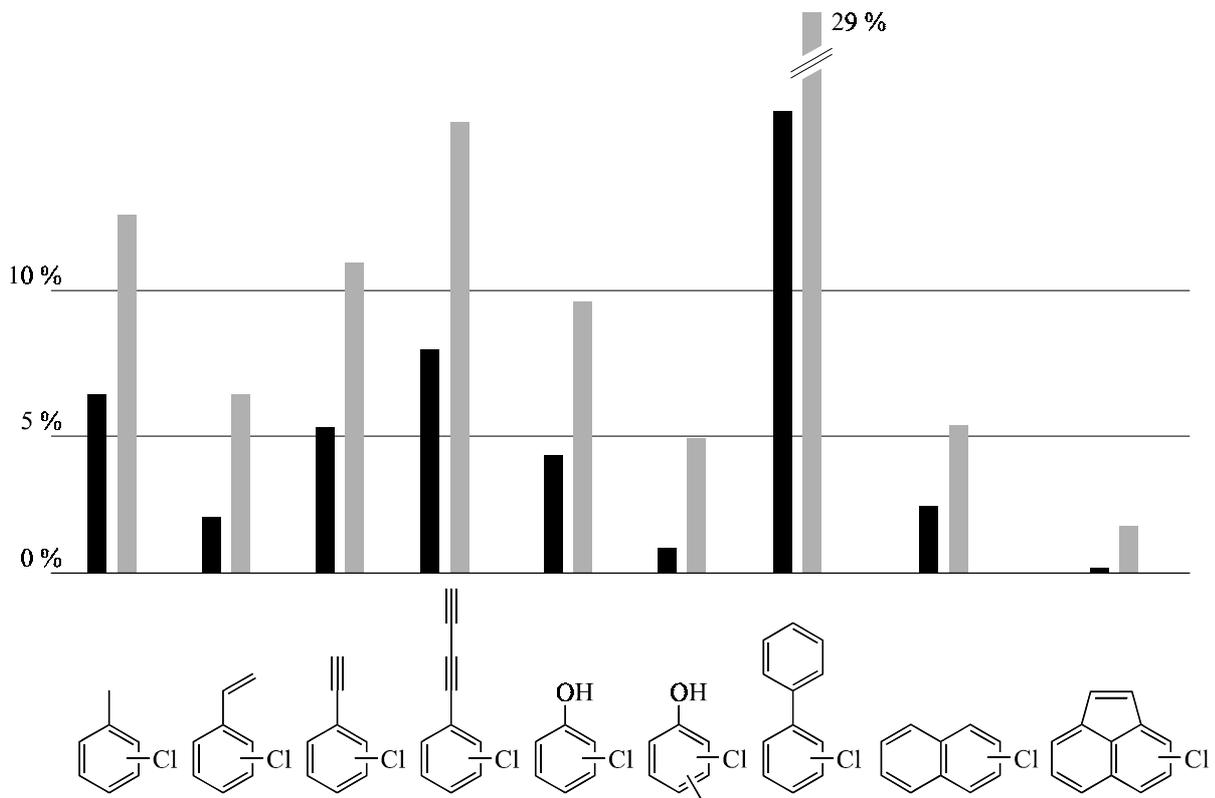
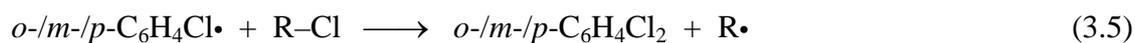


Abb. 3.9. *Prozentuale Anteile chlorierter Aromaten an der Gesamt-Maximalkonzentration chlorierter und unchlorierter Aromaten mit der jeweils gleichen Kohlenwasserstoffstruktur in den Flammen A_1 (5 % Chlorbenzol, schwarze Balken) und A_2 (10 % Chlorbenzol, graue Balken).*

Nachgewiesene chlorierte Aromaten in der Einzeldiskussion

Chlorbenzol und Chlorphenylradikale. Die Abbaumechanismen des chlorierten Additivs wurden bereits in Abschn. 3.1 im Vergleich zum unchlorierten Benzol detailliert diskutiert.

Dichlorbenzole. Die zweifach chlorierten Benzole sind die einzigen nachweisbaren *mehrfach* chlorierten aromatischen Verbindungen in der Flamme A_2 (10 % Chlorbenzol), die allerdings nur eine sehr geringe Maximalkonzentration von zusammengenommen weniger als 0.5 ppm erreichen, und die in der Flamme A_1 (5 % Chlorbenzol) bereits nicht mehr nachzuweisen sind. Sie sind formal als Chlorierungsprodukte des Chlorbenzols aufzufassen, die auf zwei prinzipiell denkbaren Wegen direkt aus dem Additiv entstehen können: Entweder durch Abstraktion eines Chloratoms von einem beliebigen Chlordonor $R-Cl$ durch ein radikalisch aktiviertes Chlorbenzolmolekül – also ein Chlorphenylradikal – gemäß Rkt. 3.5, oder aber durch eine radikalische Substitution, d. h. durch Addition eines Chlorradikals an das aromatische Ringsystem des Chlorbenzols und anschließende Abspaltung eines Wasserstoffatoms (Rkt. 3.6).



Die Wahrscheinlichkeit, daß die Dichlorbenzole durch die radikalische Substitution 3.6 gebildet werden, erscheint sehr gering: Tsang *et al.*¹¹ berechneten die Geschwindigkeitskonstante für diese endotherme Reaktion indirekt über deren Rückreaktion, also den Austausch von Chlor durch Wasserstoffatome (entsprechend Rkt. 3.1c) und die Gleichgewichtskonstante zu k_2 (1500 K) $\approx 1.1 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist um drei Größenordnungen kleiner als für die exotherme Rückreaktion, und zudem auch um zwei Größenordnungen kleiner als für die konkurrierende Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Chlorbenzol durch das Chlorradikal⁹ (vgl. Abschn. 3.1, S. 39). Zieht man außerdem die geringen Konzentrationen des Chlorradikals in den Chlorbenzol-haltigen Flammen in Betracht (vgl. Abb. 3.5 und S. 48), so muß hier im Einklang mit Tsang *et al.*¹¹ gefolgert werden, daß die Addition von Chlorradikalen an das Chlorbenzolmolekül praktisch keine Bedeutung für die Bildung von Dichlorbenzolen haben kann.

Es ist vielmehr anzunehmen, daß die nachgewiesenen Spuren der Dichlorbenzole durch Abstraktion eines Chloratoms von einer anderen chlorierten Verbindung $R-Cl$ gemäß Rkt. 3.5 gebildet werden. Für diese Interpretation spricht weiterhin, daß die Dichlorbenzole bei einem Brennerabstand bevorzugt gebildet werden ($h_{\max} \approx 7.5 \text{ mm}$, Profil nicht abgebildet), bei dem auch die Chlorphenylradikale fast ihre höchste Konzentration erreicht haben (vgl. Abb. 3.3). Im energetisch ungünstigeren Fall eines aromatischen Chlordonors ($R = Ar$) wäre die Reakti-

on 3.5 annähernd thermoneutral, im Falle einer aliphatischen Verbindung R-Cl hingegen zu mindestens 50 kJ mol^{-1} exotherm. Auch Chlorwasserstoff (R = H) ist als potentieller Chlor-donor nicht kategorisch auszuschließen.⁷ Zwar wäre die entsprechende Chlorierungsreaktion zu etwa 30 kJ mol^{-1} endotherm, andererseits ist HCl aber das Hauptprodukt der Chlorverbrennung in den untersuchten Flammen und hat in der betreffenden Flammenzone, in der die Dichlorbenzole gebildet werden, bereits deutlich mehr als die Hälfte seiner Maximal- bzw. Endkonzentration erreicht (die HCl-Konzentration kann mit Hilfe einer Chlor-Massenbilanz grob abgeschätzt werden, unter der Annahme, daß nicht-nachweisbares Chlor in der Flamme zum größten Teil als Chlorwasserstoff vorliegt).

Bei einem Brennerabstand von $h = 7.5 \text{ mm}$ ist immer noch das Additiv Chlorbenzol mit einem Molenbruch von etwa 5000 ppm der bei weitem prominenteste Chlorkohlenwasserstoff in der Flamme (vgl. Abb. 3.1, unten) und kommt damit am ehesten als potentieller Überträger für Chloratome in Frage. Trotz dieser hohen Eduktkonzentration ist aber offensichtlich auch der Reaktionskanal 3.5 (R = Ph) nicht in der Lage, zur Bildung bemerkenswerter Mengen zweifach chlorierter Benzole beizutragen. Die konkurrierende *Addition* des Chlorphenylradikals an den aromatischen Ring des Chlorbenzols kann vielmehr in einer energetisch günstigeren Reaktion auch zur Bildung chlorierter Biphenyle führen (s. u.)

Bereits an dieser Stelle wird deutlich, welche geringe generelle Bedeutung Chlorierungsreaktionen für die Bildung chlorierter Aromaten in Benzol/Chlorbenzol-Flammen haben: Schätzt man auf der Grundlage der gefundenen Maximalkonzentration an Dichlorbenzolen die Konzentration desjenigen Monochlorbenzols ab, welches *zusätzlich* zum eingesetzten Additiv in der Flamme A_2 durch Chlorierung von Benzol *gebildet* wird, so kommt man trotz der hohen Ausgangskonzentration des Eduktes Benzol auf einen Maximalwert von nur etwa 5 ppm. Mit dieser Erkenntnis können die in Abb. 3.1 gezeigten Konzentrationsprofile des Chlorbenzols in den Flammen A_1 und A_2 eindeutig als reine Abbauprofile angesehen werden. Da die Maximalkonzentrationen der unchlorierten aromatischen Zwischenprodukte in der Oxidationszone dieser Flammen immer um mindestens eine Größenordnung kleiner sind als die Brennstoffkonzentration, kann hier weiterhin gefolgert werden, daß eine *Chlorierung unchlorierter Aromaten* in den Chlorbenzol-haltigen Flammen nur einen vernachlässigbar geringen Beitrag zur Bildung der nachgewiesenen monochlorierten Aromaten leisten kann.

Chlortoluole und Benzylchlorid. In den Flammen A_1 und A_2 sind vier formale Chlorierungsprodukte des Toluols nachweisbar: *o*-, *m*- und *p*-Chlortoluol sowie das Benzylchlorid (Chlor-methylbenzol, α -Chlortoluol). Die entsprechenden Konzentrationsprofile aus der Flamme A_1 sind in Abb. 3.10 im Vergleich zu dem des unchlorierten Toluols gezeigt. Die Maximalkon-

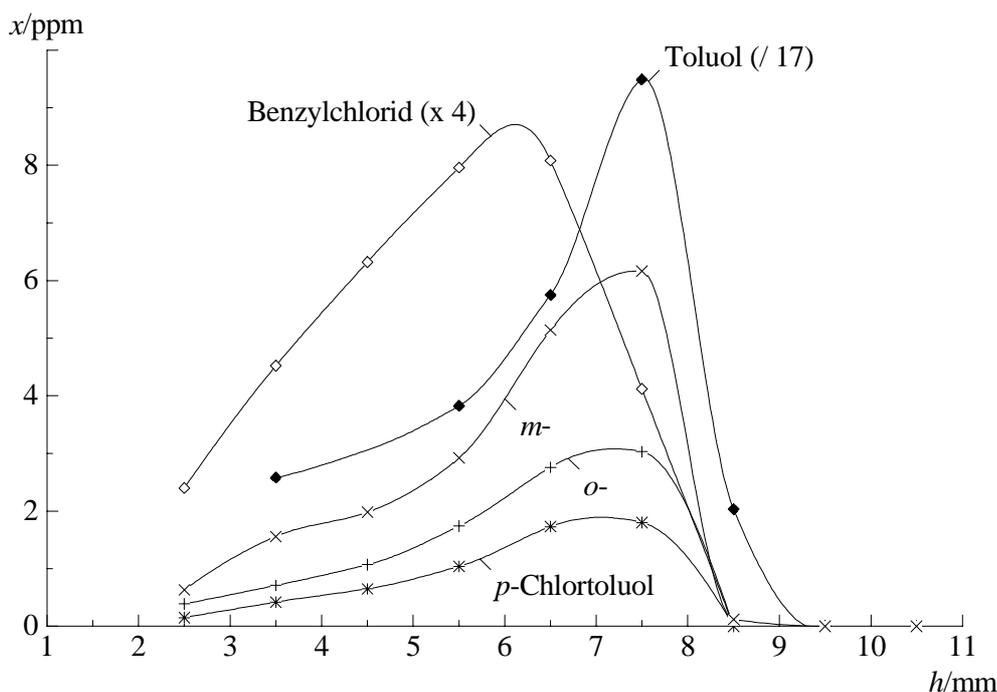


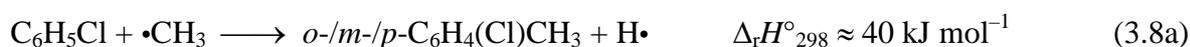
Abb. 3.10. Konzentrationsprofile des Toluols und der chlorierten Toluole aus der Flamme A_1 (5 % Chlorbenzol).

zentration des Benzylchlorids beträgt mit etwa 2 ppm nur ein Fünftel der Summe der maximalen Konzentrationen der am aromatischen Ring chlorierten Toluole. Die Lage des Konzentrationsmaximums des Benzylchlorids ($h_{\max} = 6$ mm) unterscheidet sich zudem deutlich von der der übrigen Chlortoluole und des unchlorierten Toluols ($h_{\max} = 7 - 7.5$ mm).



Die Bildung des Toluols im Rahmen der Benzolverbrennung kann nur durch eine radikalische aromatische Substitution gemäß Rkt. 3.7 einsichtig erklärt werden.⁹ Zwar ist die Methylierung des Benzols endotherm und mit k_2 (1500 K) = $3.1 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nicht wesentlich schneller als die oben besprochene radikalische Chlorierung 3.6.⁹ Das Methylradikal, dessen quantitativer Nachweis im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum einen bedingt durch seine geringe Kondensationseffizienz in der Kühlfalle^{14a} sowie zum anderen bedingt durch die Leichtflüchtigkeit seines Abfangproduktes Dimethylsulfid ($\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$) nicht möglich ist, ist andererseits aber das prominenteste Kohlenwasserstoffradikal in brennstoffreichen Benzolflammen:²³ Es erreicht seine maximale Konzentration (z. B. etwa 1500 ppm für $\text{C/O} = 0.72$) nur wenig später als das Toluol.²³ Angesichts der insgesamt um etwa drei Größenordnungen höheren Ausgangskonzentrationen der beiden Edukte Benzol und Methyl (Rkt. 3.7) im Vergleich zu Chlorbenzol und dem Chlorradikal (Rkt. 3.6) erreicht die Reaktion 3.7 jedoch eine entsprechend höhere Geschwindigkeit als die mechanistisch bzw. energetisch analoge Reaktion 3.6.

Entsprechend der in Abb. 3.9 gezeigten graphischen Darstellung erreichen die Chlortoluole in Summe einen Anteil von etwas mehr als 5 % (Flamme A_1) bzw. 10 % (Flamme A_2) an der Gesamt-Maximalkonzentration von chloriertem und unchloriertem Toluol. Da eine Chlorierung des Toluols – wie bereits im vorangehenden Abschnitt am Beispiel der Bildung der Dichlorbenzole verdeutlicht – in den Chlorbenzol-haltigen Flammen keine signifikante Rolle spielen kann, ist die Bildung der am aromatischen Ring chlorierten Toluole nur durch die analog zu Rkt. 3.7 ablaufende Methylierung des eingesetzten Chlorbenzols sinnvoll zu erklären (Rkt. 3.8a). Statistisch gesehen führt diese Reaktion aber in einem Sechstel aller Fälle in einer exothermen Dehalogenierungsreaktion (*ipso*-Substitution, Rkt. 3.8b) zur Bildung des unchlorierten Toluols.



Würden Benzol und Chlorbenzol zu jeder Reaktionszeit in der Flamme in einem konstanten Verhältnis vorliegen, so sollte der Anteil der Chlortoluole an der Gesamtkonzentration der Toluole demnach einen etwas geringeren Wert erreichen, als ihn der eingesetzte Anteil des Chlorbenzols am Brennstoff für die jeweilige Flamme vorgibt. Das Chlorbenzol ist jedoch in der Flammenzone, in der die Toluole mit der höchsten Geschwindigkeit gebildet werden, im Vergleich zum unchlorierten Benzol in beiden Flammen (A_1 und A_2) gemessen an der Ausgangszusammensetzung deutlich angereichert (maximal 9 % [A_1] bzw. 14 % [A_2] Chlorbenzol; vgl. Abb. 3.1). Diese Tatsache beeinflusst das Konzentrationsverhältnis der Reaktionsprodukte (Chlortoluole/Toluol) offensichtlich wesentlich stärker als die mit Rkt. 3.8a konkurrierende Austauschreaktion 3.8b, die mit einer nur vergleichsweise geringen Wahrscheinlichkeit abläuft, so daß die experimentell ermittelte Maximalkonzentration der Chlortoluole immer noch deutlich über 5 % bzw. 10 % der Gesamtkonzentration der Toluole erreicht.

Für die genannte Interpretation des Bildungsmechanismus der Chlortoluole sprechen außerdem die weitgehend übereinstimmenden Formen der Konzentrationsprofile der chlorierten Toluole einerseits und des unchlorierten Toluols andererseits (vgl. Abb. 3.10). Bei genauer Betrachtung der Profile fällt auf, daß die chlorierten Toluole etwas früher wieder abgebaut werden als das unchlorierte Toluol, was einerseits auf die bei hohen Temperaturen (ab $T \approx 1800 \text{ K}$, entsprechend $h \approx 7 \text{ mm}$, vgl. Abschn. 3.1, S. 40 f.) einsetzende unimolekulare C-Cl-Bindungsspaltung sowie andererseits auch auf eine beschleunigte Dehalogenierung durch Wasserstoffradikale (analog zu den Reaktionen 3.1b und c) zurückzuführen ist.

Das experimentell ermittelte Isomerenverhältnis der Chlortoluole beträgt in beiden Chlorbenzol-haltigen Flammen (A_1 und A_2) etwa $o/m/p = 1.5/3/1$. Die Konzentrationsprofile der drei Isomere zeigen einen völlig identischen Verlauf (vgl. Abb. 3.10), so daß keine flammenchemischen Besonderheiten eines einzelnen Isomers zu erkennen sind. Eine analoge Isomerenverteilung $m > o > p$ wird mit leichten Abweichungen auch für alle anderen monosubstituierten Chlorbenzole sowie auch für die Abfangprodukte des Chlorphenylradikals beobachtet (vgl. die nachfolgenden Abschnitte). Für die radikalische Methylierung von Chlorbenzol bei 130 °C in Lösung findet man ein davon deutlich abweichendes Produktverhältnis der gebildeten Chlortoluole von $o/m/p = 5.8/2.3/1$.^{49a} Demnach spielen die elektronischen Effekte, die unter milden Reaktionsbedingungen die Kinetik von radikalischen Substitutionen in den jeweiligen Positionen entscheidend beeinflussen können,^{49a,b} für die Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen in Flammen offensichtlich keine Rolle.

Vom rein statistischen Gesichtspunkt aus würde man ein Isomerenverhältnis von $o/m/p = 2/2/1$ erwarten. Die im Vergleich zur statistischen Verteilung experimentell beobachtete leichte Benachteiligung der *o*-Substitution bei gleichzeitiger Bevorzugung der *m*-Substitution kann nur mit dem sterischen Anspruch des Chloratoms und der dadurch bedingten Abschirmung der direkt benachbarten Angriffspositionen erklärt werden.

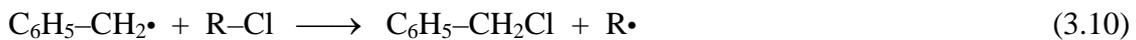
Als wahrscheinlichster Bildungsweg des *Benzylchlorids* in den Chlorbenzol-haltigen Flammen ist die zu Rkt. 3.7 analoge radikalische Chlormethylierung des Benzols gemäß Rkt. 3.9 aufzufassen.



Diese Reaktion ist hinsichtlich ihrer Thermodynamik in etwa mit der Reaktion 3.7 vergleichbar und sollte sich bezüglich ihrer Kinetik daher ebenfalls nicht deutlich von letzterer unterscheiden. – Da das Abfangprodukt des Chlormethylradikals ($\text{CH}_2\text{Cl-SCH}_3$) in den Gaschromatogrammen vom Lösungsmittel DMDS überlagert wird, ist die quantitative Bestimmung dieses Radikals im Rahmen der vorliegenden Arbeit leider nicht möglich. Es ist aber naheliegend anzunehmen, daß entsprechend dem jeweiligen Chloranteil der Flamme auch das Chlormethylradikal als stabileres chloriertes Analogon des Methylradikals gebildet wird.

Eine prinzipiell denkbare alternative Bildungsreaktion des Benzylchlorids wäre die Abstraktion eines Chloratoms von einem Chlorüberträger R-Cl durch das Benzylradikal gemäß Rkt. 3.10. Als potentielle Chlordonatoren R-Cl würden allenfalls das Chlorbenzol bzw. der Chlorwasserstoff genügend hohe Konzentrationen in der Flamme erreichen, um durch Reaktion mit dem in nur sehr geringen Konzentrationen von max. 1.8 ppm (Flamme A_2) vorliegen-

den Benzylradikal überhaupt zu einer bemerkenswerten Produktbildung beitragen zu können. Aufgrund der hohen Stabilität des Benzylradikals und der damit verbundenen sehr ungünstigen Thermodynamik der Abstraktionsreaktion 3.10 ($\Delta_r H^\circ_{298} \approx 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ für R = Ph bzw. 120 kJ mol^{-1} für R = H) kann letztere jedoch keine konkurrenzfähige Alternative zur Chlor-methylierung 3.9 darstellen. Die außerdem theoretisch denkbare Bildung des Benzylchlorids durch Rekombination des Benzylradikals mit einem Chlorradikal erscheint aufgrund der sehr geringen Konzentrationen der beiden reaktiven Spezies (vgl. Abb. 3.5 und 3.7) im Bereich des Konzentrationsmaximums des Benzylchlorids ($h_{\text{max}} = 6 \text{ mm}$, vgl. Abb. 3.10 oder 3.11) ebenfalls bedeutungslos.



Dem *Benzylradikal* ist also anstelle der Rolle eines Vorläufers für das Benzylchlorid vielmehr die Rolle eines Folgeproduktes zuzuschreiben (vgl. hierzu auch Abschn. 3.2, S. 53). Für diese Interpretation spricht zusätzlich, daß das Benzyl in chlorfreien Benzolflammen nur in Spuren detektiert werden kann, daß es dagegen in chlortierten Benzolflammen eindeutig quantifizierbare Konzentrationen erreicht, und daß seine Konzentration mit steigendem Chlorgehalt der Flamme (und damit auch mit steigender Konzentration des Benzylchlorids) zunimmt. Außerdem ist der auffällig parallele Verlauf der Konzentrationsprofile von Benzylchlorid und Benzyl (siehe Abb. 3.11) ein deutlicher Hinweis auf die enge chemische Verknüpfung dieser

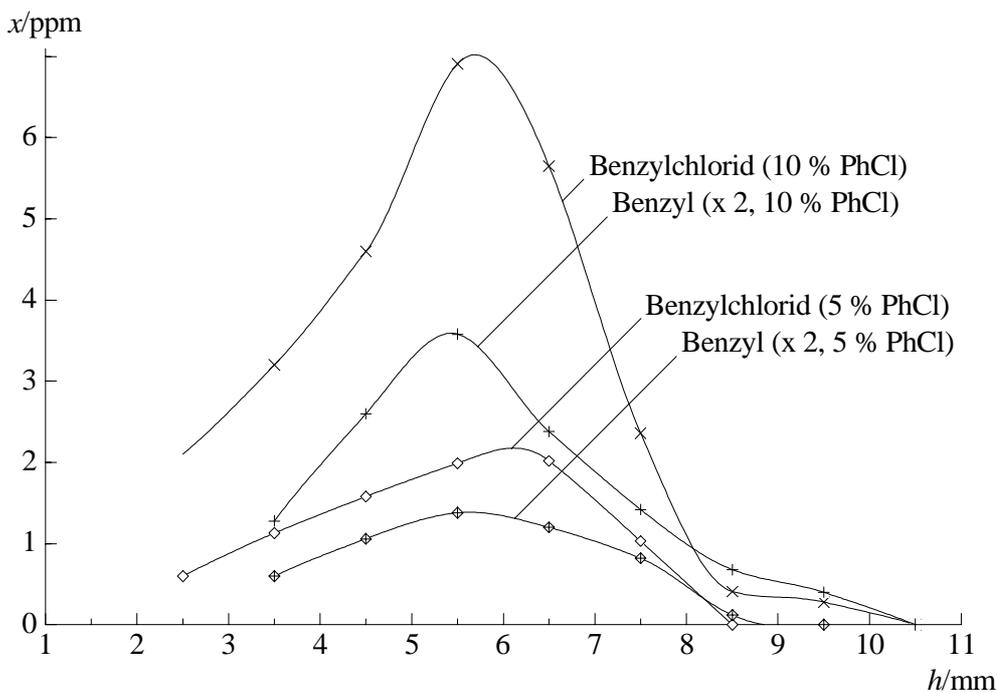


Abb. 3.11. *Konzentrationsprofile von Benzylchlorid und Benzyl in den Flammen A₁ (5 % Chlorbenzol) und A₂ (10 % Chlorbenzol).*

beiden Spezies, die auch plausibel nachzuvollziehen ist: Die sehr schwache C–Cl–Bindung des Benzylchlorids ($D^{\circ}_{298} = 308 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist unter Flammenbedingungen leicht pyrolytisch oder durch einen radikalischen Angriff unter Ausbildung des resonanzstabilisierten Benzylradikals spaltbar. Die im Vergleich zur aromatischen $C(sp^2)$ –Cl–Bindung deutlich geringere Stabilität der benzyllischen $C(sp^3)$ –Cl–Bindung spiegelt sich auch im verhältnismäßig frühen Konzentrationsmaximum des Benzylchlorids im Vergleich zu den am aromatischen Ring chlorierten Toluolen wider (vgl. Abb. 3.10).

Die Bildung der Chlortoluole und des Benzylchlorids erfolgt also auf mechanistisch sehr ähnlichen Wegen: Im ersten Fall wird Chlorbenzol radikalisch methyliert, im zweiten Fall wird das unchlorierte Benzol radikalisch chlormethyliert. Das mögliche Vorliegen eines Isomerisierungsgleichgewichts zwischen den vier verschiedenen chlorierten Toluolen kann aber unter den gegebenen Bedingungen aufgrund der folgenden Beobachtungen ausgeschlossen werden:

Zum einen erreicht das Benzylchlorid in den mit Alkylchloriden dotierten Flammen **B** und **C** sowie insbesondere in der Benzol/Chlor–(Cl_2)–Flamme **E** wesentlich höhere Konzentrationen als in den Chlorbenzol–haltigen Flammen, wobei die am aromatischen Ring chlorierten Toluole dort aber *nicht* nachweisbar sind.

Zum anderen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein zusätzliches Kontrollexperiment durchgeführt, bei dem das Benzylchlorid einer brennstoffreichen Benzolflamme in einem Anteil von 1 % am Brennstoff als *Additiv* zugesetzt wird (sonstige Brennparameter analog zur Flamme **R**). In dieser Flamme kann nur das *ortho*–Chlortoluol als direktes Folgeprodukt des Benzylchlorids identifiziert werden ($x_{\text{max}} = 5.5 \text{ ppm}$, Umsatz $< 1 \%$); die beiden anderen Isomere sind hingegen nicht nachweisbar. Die Analyse dieser Flamme zeigte außerdem, daß die Lage des Konzentrationsmaximums des Benzylradikals ziemlich genau mit dem steilsten Abfall im Verbrauchsprofil des Benzylchlorids übereinstimmt, was die Rolle des Benzylradikals als Abbauprodukt des Benzylchlorids nochmals unterstreicht.

Chlor(ethinyl)benzole. In beiden Chlorbenzol–haltigen Flammen sind drei isomere Verbindungen der Summenformel $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}$ nachweisbar, die eindeutig als *o*-, *m*- und *p*-Chlor(ethinyl)benzol identifiziert werden können. Das vierte, prinzipiell denkbare aromatische Isomer, bei dem das Chlor an die ungesättigte Seitenkette gebunden ist, ist in keiner der untersuchten chlordotierten Flammen detektierbar. Die Isomerenverteilung beläuft sich in beiden Flammen (**A**₁ und **A**₂) auf *o/m/p* $\approx 1.3/1.8/1$, was in etwa der statistischen Verteilung entspricht, wobei die Bildung des *ortho*–Isomeren abermals deutlich benachteiligt ist. In der Abbildung 3.12 ist das Konzentrationsprofil des unchlorierten Ethinylbenzols aus der Flamme **A**₁ dem der Chlor(ethinyl)benzole gegenübergestellt. Das Profil der chlorierten Verbindungen entspricht dabei

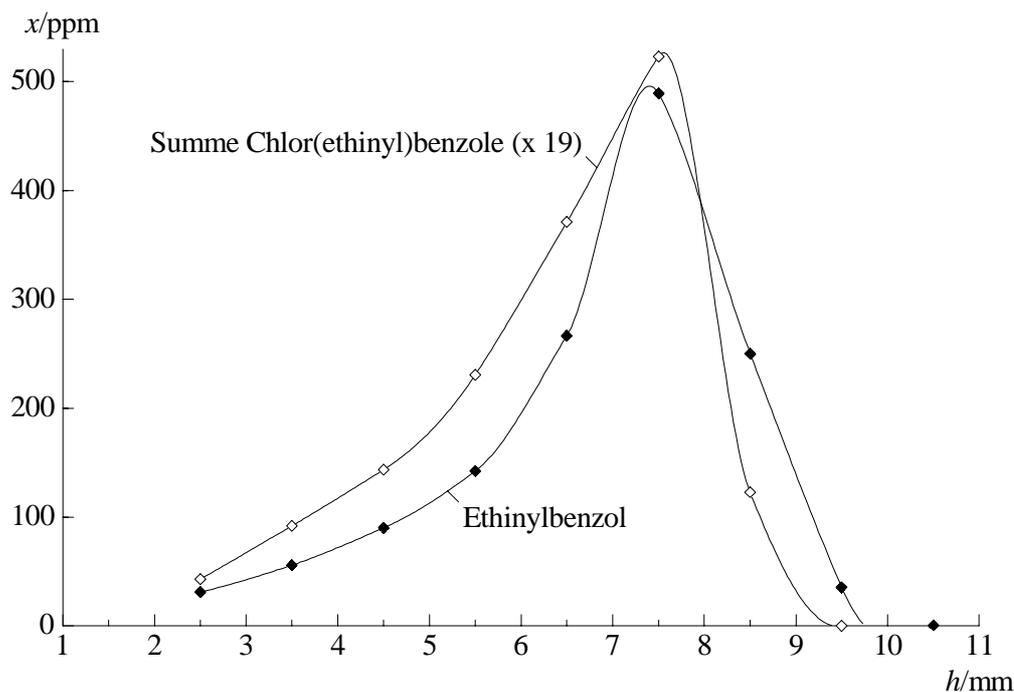


Abb. 3.12. Konzentrationsprofile von Ethinylbenzol und den Chlor(ethinyl)benzolen in der Flamme A_1 (5 % Chlorbenzol).

den aufsummierten Konzentrationen der drei Substitutionsisomere, die sich – wie auch schon im Falle des *o*-, *m*- und *p*-Chlortoluols – hinsichtlich ihrer individuellen Konzentrationsverläufe nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

Die Bildung des unchlorierten Ethinylbenzols unter brennstoffreichen Flammenbedingungen ist überwiegend auf die Reaktion des Phenylradikals mit Ethin gemäß Rkt. 3.11a zurückzuführen ($\Delta_r H^\circ_{298} = -10 \text{ kJ mol}^{-1}$).^{23,28,29a} Ethin ist das mit Abstand prominenteste Kohlenwasserstoffprodukt in brennstoffreichen Benzolflammen und erreicht unter den vorliegenden Brennbedingungen einen maximalen Molenbruch von etwa 10 % bei einem Brennerabstand von $h_{\text{max}} \approx 9 \text{ mm}$.^{21,23} Auch das Phenylradikal erreicht in dieser Flammenzone seine Maximalkonzentration von etwa 100 ppm ($h_{\text{max}} = 8.5 - 9 \text{ mm}$). Der alternativ ebenfalls denkbare Angriff eines Ethinylradikals ($\bullet\text{C}\equiv\text{CH}$) an das Benzol kann im Vergleich dazu nur eine untergeordnete Rolle spielen, da daß Ethinylradikal in brennstoffreichen Benzolflammen nicht^{21,23} oder nur in Spuren^{22b} nachweisbar ist, und da das Benzol bei Brennerabständen $> 7 \text{ mm}$, wo das Ethinylbenzol seine maximale Konzentration erreicht, bereits in geringeren Konzentrationen als das Ethin vorliegt. – Daneben kann auch die Dehydrierung des primär gebildeten Styrols möglicherweise – allerdings nur in unbedeutendem Maße – mit zur Entstehung des Ethinylbenzols beitragen (siehe hierzu die detaillierte Diskussion der Bildung der Chlorstyrole im nachfolgenden Abschnitt).



Wie schon die Chlortoluole erreichen auch die Chlor(ethinyl)benzole einen Anteil von etwas mehr als 5 % (Flamme A_1) bzw. 10 % (Flamme A_2) an der Gesamt-Maximalkonzentration des unchlorierten Ethinylbenzols und seiner chlorierten Derivate (vgl. Abb. 3.9). Auch die Lagen der Profilmaxima von chlorierter und unchlorierter Verbindung sind in beiden Flammen abermals identisch (vgl. Abb. 3.12). Damit liegt auch hier der Schluß nahe, daß das Ethinylbenzol und die Chlor(ethinyl)benzole parallel aus den beiden Brennstoffkomponenten nach vergleichbaren Mechanismen gebildet werden – Ethinylbenzol nach Rkt. 3.11a, die Chlor(ethinyl)benzole in der chloranalogen Reaktion 3.11b.

Die Formen der Konzentrationsprofile von chloriertem und unchloriertem Ethinylbenzol zeigen zwar nur leichte, aber dennoch bemerkenswerte Unterschiede (vgl. Abb. 3.12): Die chlorierten Derivate werden gegenüber dem unchlorierten Ethinylbenzol zunächst bevorzugt gebildet, wobei der Anteil der Chlor(ethinyl)benzole bis auf einen maximalen Wert von etwa 8 % bei $h = 5.5$ mm ansteigt, was mit der zunehmenden Anreicherung des Chlorbenzols im Laufe der Oxidationszone erklärt werden kann. Sobald die Abbaureaktionen der chlorierten Aromaten jedoch an Bedeutung gewinnen (bei $h > 6.5$ mm), flacht das Konzentrationsprofil der Chlor(ethinyl)benzole gegenüber dem Ethinylbenzol wieder ab (der Anteil der chlorierten Derivate beträgt am Konzentrationsmaximum nur noch etwa 5.5 %). Hier spiegelt sich bereits die unterschiedliche Stabilität der Edukte Phenyl und Chlorphenyl bei den hier herrschenden hohen Temperaturen wider (vgl. Abschn. 3.1, S. 42 ff.) Der Profilvergleich macht außerdem deutlich, daß die Chlorphenylradikale gegenüber dem unchlorierten Phenyl *vor* ihrem Konzentrationsmaximum, also *unterhalb* eines Brennerabstandes von ca. sieben Millimetern tatsächlich in einem Konzentrationsverhältnis gebildet werden, das in etwa dem der beiden Brennstoffkomponenten entspricht (vgl. hierzu die abschließende Bewertung der experimentell ermittelten absoluten Konzentrationen der Chlorphenyle auf S. 44, unten).

Chlorstyrole. Im Vergleich zu ihren wasserstoffärmeren Analoga, den eben besprochenen Chlor(ethinyl)benzolen, erreichen die Chlorstyrole deutlich geringere Konzentrationen (vgl. Abb. 3.9): Ihr Anteil an der Gesamt-Maximalkonzentration von chloriertem und unchloriertem Styrol beträgt nur etwa die Hälfte des eingesetzten Anteils von Chlorbenzol am Brennstoff. Die Lagen der Konzentrationsmaxima von Styrol und den Chlorstyrolen (Profile siehe Abb. 3.13) stimmen aber wiederum gut überein. Wie schon für die Chlor(ethinyl)benzole sind auch für die Chlorstyrole nur die drei am aromatischen Ring chlorierten Derivate nachweisbar; ihr Isomerenverhältnis beträgt $o/m/p \approx 1.7/3.2/1$ – ähnlich wie bei den Chlortoluolen.

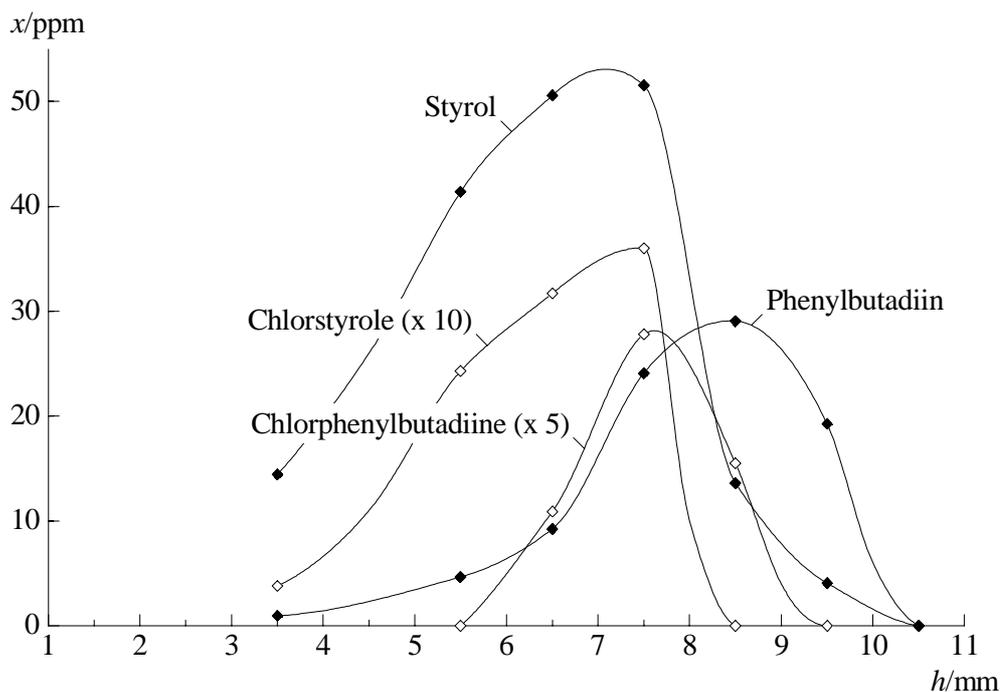
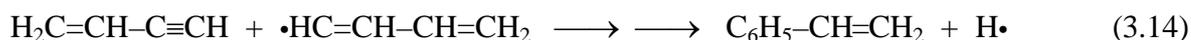
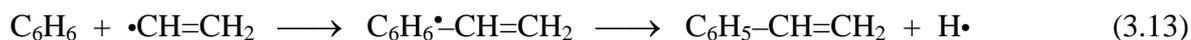
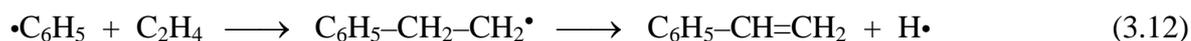
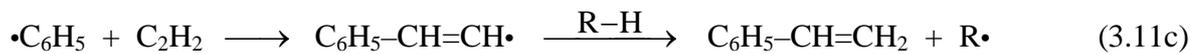


Abb. 3.13. *Konzentrationsprofile von Styrol und den Chlorstyrolen sowie von Phenylbutadien und den Chlorphenylbutadienen in der Flamme A₂ (10 % Chlorbenzol).*

Während die Bildung des Ethinylbenzols in brennstoffreichen Benzolflammen fast ausschließlich auf die Reaktion 3.11a zurückzuführen ist (vgl. die Diskussion im vorangehenden Abschnitt), können zur Bildung des Styrols unterschiedliche Mechanismen in möglicherweise annähernd gleichberechtigter Weise beitragen: Die bei der Bildung des Ethinylbenzols auftretende radikalische Zwischenstufe (vgl. Rkt. 3.11a) kann sich durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einem Donormolekül R–H unter Ausbildung des Styrols stabilisieren (Rkt. 3.11c). Daneben kann auch die Reaktion des Phenylradikals mit Ethylen oder alternativ die des Vinylradikals mit Benzol zum Styrol führen (Rkt. 3.12 und 3.13). Schließlich ist auch die Addition von Wasserstoff an das Ethinylbenzol als möglicher Bildungsweg des Styrols zu berücksichtigen.

Der jüngst von Canic durchgeführte direkte Vergleich einer brennstoffreichen Cyclopentenflamme mit einer Benzolflamme unter nahezu identischen Brennbedingungen zeigte zudem, daß die Bildung des Styrols auch ausgehend von *aliphatischen* Bausteinen sehr effizient ablaufen kann.²¹ Während die Maximalkonzentration des Ethinylbenzols in der Cyclopentenflamme nur etwa zwei Drittel des Wertes aus der Benzolflamme betrug, erreichte das Styrol in der Cyclopentenflamme eine um mehr als den Faktor zwei größere Konzentration.²¹ Der Vergleich mit weiteren aromatischen Verbindungen in beiden Flammen zeigte, daß dieses Verhalten des Styrols einen gewissen Ausnahmecharakter aufweist, da nur sehr wenige Aromaten in der Cyclopentenflamme in deutlich höheren Konzentrationen nachgewiesen werden konn-

ten als in der Benzolflamme. Als möglicher zusätzlicher effizienter Bildungsweg des Styrols wurde daher von Canic die Kombination zweier C₄-Bausteine (z. B. Butadienyl + Butenin) mit nachfolgender Cyclisierung vorgeschlagen (Rkt. 3.14);²¹ ein Reaktionspfad, der auch schon früher für die Bildung des Styrols in brennstoffreichen Butadien-Flammen^{50a} sowie in der Pyrolyse von Butenin^{50b} diskutiert wurde.



Wären die Reaktionen 3.11c, 3.12 und 3.13, die von bereits vorhandenen benzoiden Systemen ausgehen, für die Bildung des Styrols in den Chlorbenzol-haltigen Benzolflammen weitgehend alleine verantwortlich, so sollte man – analog wie für die (Chlor)ethinylbenzole – ein Verhältnis der Maximalkonzentrationen von den Chlorstyrolen zum unchlorierten Styrol erwarten, das in etwa dem Konzentrationsverhältnis der eingesetzten Brennstoffkomponenten entspricht, da in diesem Fall auch die entsprechend Chlor-analogen Reaktionen ausgehend vom Chlorbenzol bzw. dem Chlorphenylradikal auch zu den *Chlorstyrolen* führen sollten [vgl. die Reaktionen 3.11a und b im Falle der wasserstoffärmeren Chlor(ethinyl)benzole]. Das experimentell beobachtete Verhältnis der Maximalkonzentrationen von den Chlorstyrolen zum Styrol ist jedoch deutlich kleiner als der für diesen Fall erwartete Wert, so daß auch aus der vorliegenden Arbeit gefolgert werden muß, daß neben den Reaktionen 3.11c–3.13 auch eine *Aufbaureaktion* – wie z. B. die Reaktion 3.14 – in signifikanter Weise mit zur Bildung des Styrols in Benzolflammen beiträgt. Parallel dazu sollte prinzipiell auch die Bildung der chlorierten Styrolerivate nach einem entsprechend chloranalogen Cyclisierungsmechanismus möglich sein. Die Bildung sowohl der Chlorstyrole wie auch des unchlorierten Styrols ist somit generell auf ein deutlich komplexeres Zusammenspiel von Abbau- und Aufbaureaktionen zurückzuführen als im Falle des wasserstoffärmeren ethinylsubstituierten (Chlor)benzols. Man kann daher auch nicht ohne weiteres erwarten, die chlorierten Styrole [wie die Chlor(ethinyl)benzole] in einem ähnlichen Anteil an der Gesamt-Maximalkonzentration von chlorierter und unchlorierter Verbindung in der Flamme zu finden, wie ihn der eingesetzte Anteil des Chlorbenzols am Brennstoff „vorgibt“.

Nach den gemessenen Konzentrationen der Chlorstyrole zu urteilen, ist deren Bildung auf einem chloranalogen Parallelweg der Rkt. 3.14 offensichtlich deutlich weniger effizient als die Bildung des unchlorierten Styrols selbst, was mit der vergleichsweise geringen Konzentration entsprechender chlorierter aliphatischer Bausteine in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen er-

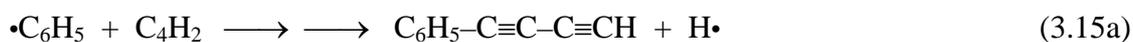
klärt werden muß. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die als Abbauprodukte des Chlorbenzols gebildeten, chlorierten, aliphatischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffe und deren Radikale ihren Chlorsubstituenten rasch verlieren, sei es in Form des Chlorradikals (unimolekular oder durch Abstraktion) oder letztlich als Chlorwasserstoff, womit sie für Aufbaureaktionen chlorierter Aromaten nur noch in entsprechend geringen Konzentrationen zur Verfügung stehen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß das Chlor auch noch *während* des Ablaufs einer zu Rkt. 3.14 analogen Additions-/Cyclisierungsreaktion anstelle eines Wasserstoffatoms (energetisch begünstigt) abgespalten werden kann.

Die für die zu Rkt. 3.14 analogen Aufbaureaktionen der Chlorstyrole benötigten chlorierten ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffe können in den Chlorbenzol-haltigen Flammen zwar nicht nachgewiesen werden (vgl. Abschn. 3.2, S. 48); da die verwendete GC/MS-Konfiguration aber nicht für die Analyse leichtflüchtiger aliphatischer Verbindungen optimiert ist, kann deren tatsächliche Existenz hier keinesfalls ausgeschlossen werden. Daneben ist aber auch die Nachweisbarkeit derartiger (z. T. hochreaktiver) Verbindungen in den flüssigen, wasser- und säurehaltigen Flammenproben dieser Arbeit generell in Frage zu stellen (vgl. S. 48). – Andere verwertbare Hinweise auf mögliche Aufbaureaktionen chlorierter Aromaten unter Beteiligung von kleinen aliphatischen oder alicyclischen chlorierten Kohlenwasserstoffen können in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten chlordotierten Flammen nicht gefunden werden.

Die auffällige Diskrepanz in den prozentualen Anteilen der chlorierten Derivate von Styrol einerseits und Ethinylbenzol andererseits läßt außerdem den Schluß zu, daß die Bildung des *unchlorierten* Ethinylbenzols durch Dehydrierung von Styrol, die aufgrund der zeitlichen Abfolge der Konzentrationsprofile in der Flamme suggeriert wird, offensichtlich in der Praxis nicht relevant ist, da sonst auch die chlorierten Derivate über den gleichen Dehydrierungsmechanismus miteinander verbunden sein müßten (in diesem Fall wäre ein ähnlicher oder kleinerer Anteil der chlorierten Ethinylbenzole im Vergleich zu den Chlorstyrolen zu erwarten).

Chlorphenylbutadiene. In den Chlorbenzol-haltigen Flammen A₁ und A₂ sind drei isomere chlorierte Aromaten der Summenformel C₁₀H₅Cl nachweisbar. Die Interpretation ihrer Massenspektren sowie die Analyse ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten und ihrer relativen Konzentrationen führt zu der Schlußfolgerung, daß es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um *o*-, *m*- und *p*-Chlorphenylbutadiin (Butadiinylchlorbenzol) handelt; die Isomerenverteilung beläuft sich auf *o/m/p* = 1.8/2.3/1. Diese Zuordnung steht zudem im Einklang mit dem bereits eingangs (vgl. S. 55) erwähnten experimentellen Befund, daß es sich bei den in Benzol/Chlorbenzol-Flammen nachweisbaren chlorierten Kohlenwasserstoffen vorwiegend um die am aromatischen Ring chlorierten Derivate der prominentesten unchlorierten Aromaten dieser Flammen handelt (das Phenylbutadiin markiert das Schlußlicht dieser Reihe).

Das Profilmaximum des unchlorierten Phenylbutadiins liegt in den Benzolflammen dieser Arbeit etwa einen halben Millimeter weiter vom Brenner entfernt als das des Ethinylbenzols, bei einer Konzentration, die etwa 10 % des Wertes des Ethinylbenzols entspricht (vgl. $x_{\max} = 32$ ppm vs. 450 ppm in der Flamme **R**). In vergleichbarer Weise erreicht auch das Butadiin seine höchste Konzentration – ca. 10 % der maximalen Konzentration des Ethins – etwa einen halben Millimeter nach dem Ethin.²³ Es ist daher naheliegend, die Reaktion des Phenylradikals mit Butadiin (Rkt. 3.15a) völlig analog zur Bildung des Ethinylbenzols (Rkt. 3.11a) als den dominierenden, zum Phenylbutadiin führenden Reaktionsweg in brennstoffreichen Benzolflammen anzusehen. Daneben ist auch die Reaktion eines Phenylethinylradikals ($C_6H_5-C\equiv C\cdot$) mit Ethin als möglicher Entstehungsweg des Phenylbutadiins denkbar. Weiterhin können auch pyrolytische Abbauprozesse größerer Aromaten an der Bildung wasserstoffarmer Alkylbenzole beteiligt sein.



Die chlorierten Derivate des Phenylbutadiins erreichen in den Chlorbenzol-haltigen Flammen einen Anteil an der Gesamt-Maximalkonzentration von chloriertem und unchloriertem Phenylbutadiin, der den eingesetzten Anteil des chlorierten Additivs am Brennstoff um etwa den Faktor 1.5 übersteigt, was wiederum der maximalen Anreicherung des Chlorbenzols im Laufe der Oxidationszone gegenüber seinem anfänglichen Anteil am Brennstoff entspricht. Auch für die Chlorphenylbutadiine ist es naheliegend anzunehmen, daß sie analog zum unchlorierten Phenylbutadiin vorwiegend durch die Reaktion 3.15b, also durch den Angriff des entsprechenden Chlorphenylradikals an das Butadiin gebildet werden.

Die Chlorphenylbutadiine sind die einzigen nachgewiesenen stabilen chlorierten Aromaten, deren Konzentrationsmaximum im Vergleich zur entsprechenden unchlorierten Verbindung zu geringeren Reaktionszeiten hin verschoben ist (Vergleich der Konzentrationsprofile aus der Flamme **A**₂ siehe Abb. 3.13). Der Grund hierfür ist in der vergleichsweise späten Bildung des Phenylbutadiins in der Flamme zu sehen ($h_{\max} = 8.5$ mm): Betrachtet man die Profile von Phenylbutadiin und den Chlorphenylbutadiinen im Vergleich zu denen ihrer radikalischen Vorläufer, also zu denen des Phenyls und der Chlorphenyle, so erkennt man auffällige Parallelen (vgl. Abb. 3.3 und 3.13): Die Bildung des unchlorierten Phenylbutadiins und seiner chlorierten Derivate ist offensichtlich an die Existenz der entsprechenden Phenylradikale gekoppelt. Damit werden zum einen die oben postulierten Bildungsmechanismen der Phenylbutadiine unterstützt (Rkt. 3.15a/b), und zum anderen werden auch die unterschiedlichen Lagen der Konzentrationsmaxima von chlorierter und unchlorierter Verbindung plausibel erklärbar.

Ein weiterer Grund für die auffällige Verschiebung und Aufweitung des Profils des *unchlorierten* Phenylbutadiins zu größeren Brennerabständen hin ist in der Tatsache zu sehen, daß dieses im Gegensatz zu seinen chlorierten Derivaten auch aus pyrolytischen Abbauprozessen größerer (polycyclischer) Aromaten entstehen kann. Der Abbau *chlorierter* Aromaten wird dagegen stets durch die Spaltung der relativ schwachen C–Cl–Bindung unter Verlust des Halogens eingeleitet (vgl. hierzu auch die Diskussion der unterschiedlichen Profillagen und –formen des Phenyls und der Chlorphenylradikale in Abschn. 3.1, S. 42 ff.)

Chlorphenole. In den Benzol/Chlorbenzol-Flammen A_1 und A_2 sind alle drei Isomere der Chlorphenole nachweisbar, wobei die *m*- und die *p*-substituierte Verbindung mit der verwendeten GC-Konfiguration nicht eindeutig voneinander trennbar sind (vgl. auch Abschn. 2.5.2, S. 31 f.) Die beiden letzteren Isomere können dementsprechend nicht individuell quantifiziert werden. Das *o*-Isomer zeigt zu den beiden anderen Isomeren einen völlig parallelen Profilverlauf. Das Verhältnis der Konzentration des *o*-Isomers zur Summe der Konzentrationen von *m*- und *p*-Chlorphenol beträgt in beiden Flammen etwa 1/3, was im Vergleich zu den bisher besprochenen alkylsubstituierten Chlorbenzolen einem deutlich geringeren Anteil des *o*-substituierten Derivats entspricht [vgl. Chlortoluole: 1/2.7, Chlor(ethinyl)benzole: 1/2.2, Chlorstyrole: 1/2.5, Chlorphenylbutadiine: 1/1.8, statistisch: 1/1.5].

In der Abbildung 3.14 sind die Konzentrationsprofile des unchlorierten Phenols einerseits und das der Summe der Chlorphenol-Isomere andererseits vergleichend gegenübergestellt. Die Profile zeigen einen auffällig parallelen Verlauf, was wiederum als ein deutlicher Hinweis auf ebenfalls parallele Bildungs- und Abbaumechanismen der beiden sauerstoffhaltigen Aromaten zu bewerten ist. Der Anteil der Konzentrationen der Chlorphenole an der Summe der Konzentrationen des Phenols und der Chlorphenole entspricht damit über den gesamten Existenzbereich dieser Verbindungen in der Flamme hinweg ziemlich genau dem eingesetzten Anteil des Chlorbenzols am Brennstoff (vgl. Abb. 3.9).

Der Hauptbildungsweg für Phenol in Benzolflammen ist die Addition eines Sauerstoffatoms an das Brennstoffmolekül (vgl. auch Abschn. 1.3, S. 8).^{23,24} Die Reaktion des Phenylradikals mit molekularem Sauerstoff führt hingegen direkt zum Phenoxyradikal^{24,25} und trägt damit kaum zur Bildung von Phenol bei. Durch den Angriff von Hydroxylradikalen an das Benzol kann zwar prinzipiell auch das Phenol entstehen – allerdings nur bei niedrigen Temperaturen: Bei Temperaturen oberhalb von 500 K nimmt die Reversibilität der Addition des OH-Radikals an das Benzol schnell zu, so daß die alternative Wasserstoff-Abstraktion vom aromatischen Ring immer mehr an Bedeutung gewinnt.^{24,40}

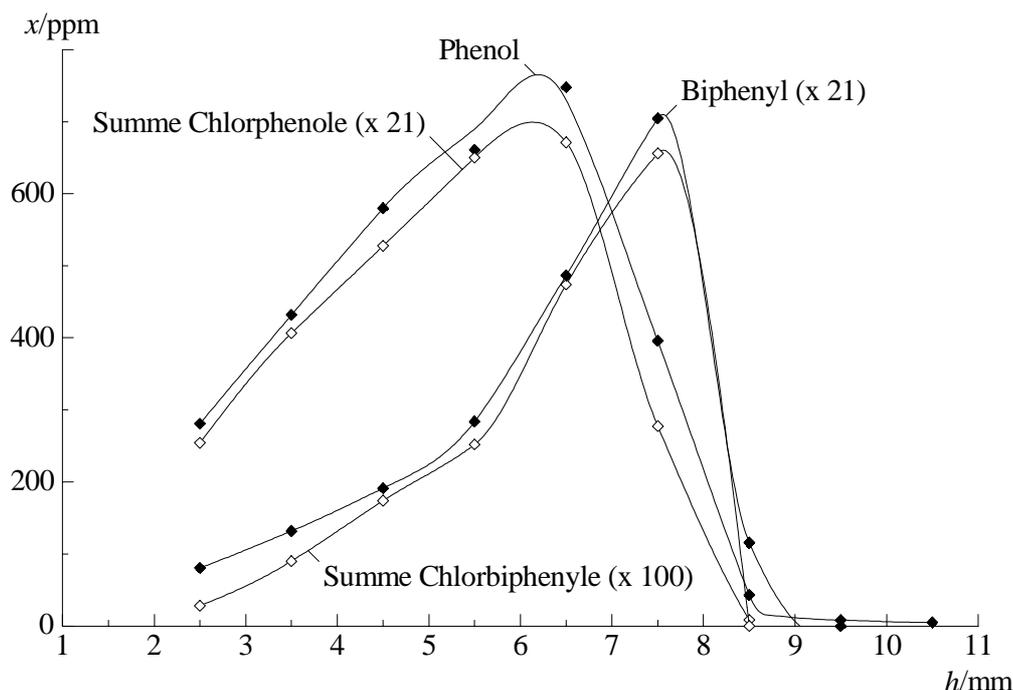
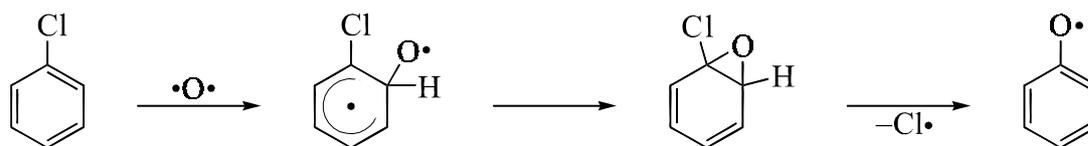


Abb. 3.14. Konzentrationsprofile von Phenol und den Chlorphenolen sowie von Biphenyl und den Chlorbiphenylen in der Flamme A₁ (5 % Chlorbenzol).

Analoge Wege, also vorwiegend die Addition von Sauerstoffatomen an das aromatische Ringsystem des Chlorbenzols, sollten entsprechend zur Bildung der *chlorierten* Phenole führen. Im Gegensatz zu den bereits besprochenen Chlortoluolen und den alkinylsubstituierten Chlorbenzolen macht sich die zunehmende Anreicherung des Chlorbenzols im Laufe der Oxidationszone nicht in erhöhten anteiligen Konzentrationen der Chlorphenole gegenüber dem Phenol bemerkbar (vgl. Abb. 3.9). Dies ist zum einen damit zu begründen, daß die Phenole vergleichsweise früh in der Flamme gebildet werden ($h_{\max} \approx 6$ mm), wo die Anreicherung des Chlorbenzols ihr maximales Ausmaß noch nicht erreicht hat. Zum anderen existieren für das Chlorbenzol mehrere alternative Reaktionswege, die beim Angriff von OH-Radikalen oder Sauerstoffatomen die Bildung entweder des unchlorierten Phenoxyradikals oder des unchlorierten Phenols zur Folge haben können. Diese spezifischen Reaktionen des Chlorbenzols, die stets unter Verlust des Chlorsubstituenten ablaufen, tragen mit dazu bei, daß die Chlorphenole im Vergleich zum Phenol nicht wie die alkylsubstituierten Chlorbenzole in einem größeren, sondern vielmehr in einem geringfügig kleineren Anteil gebildet werden, als ihn die Zusammensetzung des eingesetzten Brennstoffgemischs erwarten ließe.

Beispielsweise führt die *ipso*-Substitution des Chloratoms durch Hydroxylradikale direkt vom Chlorbenzol zum *unchlorierten* Phenol (Rkt. 3.2c, vgl. Abschn. 3.1, S. 39).^{6a} Auch Higgins⁴³ konnte bei der oxidativen Pyrolyse von Chlorbenzol beobachten, daß neben den Chlorphenolen auch das unchlorierte Phenol in einem Anteil von etwa einem Sechstel entsteht (vgl.



Schema 3.1. Dehalogenierung des Chlorbenzols nach *o*-Angriff eines Sauerstoffatoms^{6a}

Rkt. 3.2c). – Bei der radikalischen Substitution des Chloratoms durch ein Sauerstoffatom wird wiederum das unchlorierte Phenoxyradikal gebildet (Rkt. 3.4c, vgl. S. 40).^{6a} Diese Reaktion trägt zwar überhaupt nicht zur Bildung von Phenolen bei (weder chloriert noch unchloriert) – sie stellt aber eine spezifische Reaktionsvariante des Chlorbenzols dar, wohingegen der Angriff eines Sauerstoffatoms an das unchlorierte Benzol auch zum Phenol führen kann. Dadurch wird das Konzentrationsverhältnis der Oxidationsprodukte der beiden Brennstoffkomponenten ebenfalls auf die Seite des unchlorierten Produktes verschoben.

Der Angriff eines Sauerstoffatoms an der *o*-Position eines Chlorbenzolmoleküls kann nach einem von Louw *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus ebenfalls die Dehalogenierung des Chlorbenzols zur Folge haben (Schema 3.1, $\Delta_r H^\circ_{298} = -134 \text{ kJ mol}^{-1}$):^{6a} Über eine biradikalische und eine Epoxid-Zwischenstufe führt diese Reaktion schließlich unter Abspaltung eines Chlorradikals und unter Rearomatisierung zum Phenoxyradikal. Mit Hilfe dieses Reaktionsmechanismus wäre zusätzlich auch die auffällige Benachteiligung der Bildung des *o*-Isomers der Chlorphenole erklärbar.

Cyclopentadien-analoga Abbauprodukte des Chlorphenols, also Chlorcyclopentadiene oder chlorierte Cyclopentadienylradikale, können in keiner der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Flammen nachgewiesen werden. Schätzt man die zu erwartende Verweilzeit monochlorierter Cyclopentadiene auf der verwendeten Kapillarsäule durch einen Vergleich mit den Retentionszeiten von Cyclopentadien, Benzol und Chlorbenzol ab, so erkennt man, daß die Chlorcyclopentadiene mit hoher Wahrscheinlichkeit gleichzeitig mit dem Radikalfänger und Lösungsmittel DMDS eluieren, womit sie sich dem experimentellen Nachweis entziehen. Darüber hinaus ist ihre Nachweisbarkeit in Flammenproben aber auch generell in Frage zu stellen: Zwar sind die monochlorierten Cyclopentadiene für sich gesehen bei Zimmertemperatur durchaus stabil, auch das Tautomerengleichgewicht zwischen 5-, 1- und 2-Chlor-1,3-cyclopentadien stellt sich gemessen am „unsubstituierten“ Monodeuterocyclopentadien nur vergleichsweise langsam ein.⁵¹ Die Chlorcyclopentadiene besitzen aber ein außerordentlich hohes Reaktivitätspotential gegenüber anderen CC-Mehrfachbindungssystemen (Diels–Alder–Reaktionen),⁵¹ so daß sie in den flüssigen Flammenproben mit einer Vielzahl von in ho-

hen Konzentrationen vorliegenden potentiellen Reaktionspartnern zu den entsprechenden Addukten bzw. Folgeprodukten abreagieren können. – Bezüglich der Nachweisbarkeit von (chlorierten) Cyclopentadienylradikalen siehe die Diskussion der Benzol/Chlor-Flamme *E* in Abschn. 6.2.

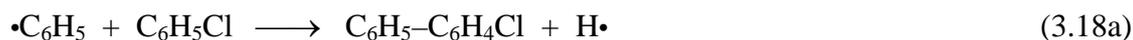
Chlorkresole. Bedingt durch ihre große Isomerenvielfalt (zehn theoretisch mögliche Substitutionsmuster) und die daraus resultierende Vielzahl ihrer (teilweise überlagerten) Signale im Gaschromatogramm sind die Chlorkresole [Chlor(methyl)phenole] nur in der Flamme *A*₂ mit einem Anteil von 10 % Chlorbenzol am Brennstoff sicher quantifizierbar. Im Einklang mit der bisherigen Analyse der Bildungsmechanismen chlorierter Aromaten in Benzol/Chlorbenzol-Flammen sind sie entweder als Methylierungsprodukte der Chlorphenole oder als Oxidationsprodukte der Chlortoluole aufzufassen. Da über die methylierten Chlorphenolderivate keine neuen mechanistischen Erkenntnisse bezüglich der Chemie chlorierter Aromaten in Benzolflammen zu erwarten sind, und da auch in der Flamme *A*₂ die Konzentrationen der einzelnen Isomere sehr gering sind, wird hier auf eine weitergehende Diskussion verzichtet.

Chlorbiphenyle. In den Chlorbenzol-haltigen Benzolflammen sind die drei monochlorierten Derivate des Biphenyls nachweisbar, die als Kombinationsprodukte der beiden Brennstoffkomponenten betrachtet werden können. Das Konzentrationsverhältnis der drei Isomere beträgt in beiden Flammen (*A*₁ und *A*₂) etwa *o/m/p* = 0.9/2.1/1. Das *ortho*-Isomer erreicht hier also einen noch geringeren Anteil als bei den zuvor besprochenen Chlorphenolen; das *m*- und das *p*-Chlorbiphenyl hingegen liegen etwa im statistischen Verhältnis vor. Die Konzentrationsprofile der einzelnen Isomere zeigen einmal mehr keine signifikanten Unterschiede bezüglich ihres Verlaufs, so daß in Abb. 3.14 wieder das Summenprofil der drei Isomere im Vergleich zum Profil des unchlorierten Biphenyls dargestellt ist. – *Mehrfach* chlorierte Biphenyle können in keiner der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flammen detektiert werden.

Das unchlorierte Biphenyl wird in Benzolflammen vorwiegend durch die Addition eines Phenylradikals an den aromatischen Ring eines Benzolmoleküls und anschließende Rearomatisierung unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms gebildet (Rkt. 3.16).^{16,27–29a} Die Rekombination zweier Phenylradikale zum Biphenyl kann demgegenüber aufgrund der geringen Konzentrationen der reaktiven Spezies nur eine untergeordnete Bedeutung haben (auch die zeitliche Abfolge der Konzentrationsprofile von Biphenyl und Phenyl spricht gegen diesen Bildungsweg). Alternativ zur Reaktion 3.16 wurde aber auch die Kombination eines „aktivierten“ Benzolmoleküls (C₆H₆^{*}) mit einem zweiten Molekül Benzol als möglicherweise effizienter Bildungsmechanismus des Biphenyls vorgeschlagen (Rkt. 3.17).⁵²



In diversen Arbeiten zur sauerstofffreien Pyrolyse von Chlorbenzol^{18a,8e-f,9,10c-e,53} konnten sowohl mono- wie auch dichlorierte Biphenyle als wichtige Reaktionsprodukte identifiziert werden. Deren Bildungsmechanismen (Rkt. 3.18a-d) wurden analog zur Reaktion 3.16 unter Einbeziehung der chlorierten Derivate Chlorbenzol und Chlorphenyl formuliert.



Demnach würde die Kombination von Phenyl mit Chlorbenzol oder entsprechend von Chlorphenyl mit Benzol zu monochlorierten Biphenylen führen (Rkt. 3.18a/b). Die Bildung der dichlorierten Biphenyle erfolgt analog durch Angriff eines Chlorphenylradikals an das Chlorbenzol (Rkt. 3.18c). Parallel zu den Reaktionen 3.18a und c ist außerdem jeweils die *ipso*-Substitution des Chloratoms am angegriffenen Chlorbenzolmolekül möglich, wobei dann unter Dehalogenierung entweder das unchlorierte oder ein monochloriertes Biphenyl gebildet werden (Rkt. 3.18d). Alle Varianten der Reaktion 3.18 sind exotherm (Rkt. 3.18a-c etwa zu 20 kJ mol^{-1} , Rkt. 3.18d zu 90 kJ mol^{-1}).^{8a}

Das Konzentrationsprofil der Summe der Chlorbiphenyl-Isomere folgt in seinem Verlauf exakt dem Profil des unchlorierten Biphenyls (siehe Abb. 3.14 für die Flamme A₁). Das Konzentrationsverhältnis von Biphenyl zu den Chlorbiphenylen zeigt also zu jeder Reaktionszeit einen konstanten Wert (wie analog auch im Falle von Phenol und den Chlorphenolen beobachtet). Dieser Befund wird leicht verständlich, wenn man die Bildung der chlorierten Biphenyle auch in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen über den Reaktionskomplex 3.18 erklärt.

Im folgenden soll das in diesem Fall zu erwartende Konzentrationsverhältnis von den chlorierten Biphenylen zum unchlorierten Biphenyl abgeschätzt werden. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, erscheint es sinnvoll, dabei nur die Reaktionen 3.16 und 3.18a-c (also keine *ipso*-Substitutionen) zu berücksichtigen. Außerdem sollen eventuelle geringe Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten dieser chemisch und thermodynamisch sehr ähnlichen Reaktionen vernachlässigt werden. Zusätzlich soll angenommen werden, daß bei Brennerabständen von weniger als 7 mm, also in der Flammenzone, in der die Konzentrationsprofile der (Chlor-)Biphenyle stetig ansteigen (vgl. Abb. 3.14), die Chlorphenylradikale gegenüber dem

unchlorierten Phenyl im gleichen Konzentrationsverhältnis vorliegen, wie das Chlorbenzol gegenüber dem unchlorierten Benzol (vgl. die diesbezüglichen Anmerkungen im Rahmen der Diskussion des Brennstoffabbaus in Abschn. 3.1, S. 44 f.)

Auf der Basis dieser vereinfachenden Annahmen kann man die Bildung von Biphenyl, der Chlorbiphenyle und der Dichlorbiphenyle unter rein statistischen Gesichtspunkten betrachten: Unter Berücksichtigung des eingesetzten Anteiles von Chlorbenzol am Brennstoff berechnet man ein zu erwartendes Verhältnis von 90/9.5/0.25 für die Flamme A_1 bzw. 81/18/1 für die Flamme A_2 . Bezieht man zusätzlich noch die Anreicherung der chlorierten Brennstoffkomponente im Laufe der Oxidationszone in diese Überlegung ein, d. h. rechnet man statt mit den anfänglichen Chlorbenzol-Anteilen von 5 % bzw. 10 % mit den in der Flamme maximal erreichten Anteilen von 9 % bzw. 14 % Chlorbenzol (vgl. S. 38), so ergeben sich die zu erwartenden Konzentrationsverhältnisse von Biphenyl zu den Chlorbiphenylen und den Dichlorbiphenylen zu 83/16/0.8 (Flamme A_1) bzw. 74/24/2 (A_2). Diese beiden Verhältnisse stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Anteilen der monochlorierten Biphenyle an der Gesamtkonzentration von Biphenyl und den Chlorbiphenylen überein (17 % [Flamme A_1] bzw. 29 % [Flamme A_2], vgl. Abb. 3.9), womit nun auch der auf den ersten Blick ungewöhnlich hohe Konzentrationsanteil der monochlorierten Biphenyle verständlich wird.

Mit Hilfe dieser statistischen Überlegung und der experimentell bestimmten maximalen Biphenyl-Konzentration kann man außerdem abschätzen, daß die (nicht nachweisbaren) Dichlorbiphenyle eine Maximalkonzentration von insgesamt etwa 1.4 ppm in der Flamme A_2 erreichen sollten. Aufgeteilt auf die sechs theoretisch denkbaren Isomere ergäbe sich damit eine maximale Konzentration von etwa 0.2 ppm pro Isomer; ein Wert, der nur knapp oberhalb der analytischen Nachweisgrenze liegt.

Ritter und Bozzelli haben die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des Phenylradikals mit Benzol (Rkt. 3.16) und Chlorbenzol (Rkt. 3.18a) rechnerisch bestimmt.⁹ Sie ermittelten für beide Reaktionen nahezu identische Werte, wobei sie eine sehr gute Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit dem von Fahr und Stein⁵⁴ für die Reaktion 3.16 experimentell bestimmten Wert nachgewiesen haben (k_2 [1500 K] = $9.4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die Geschwindigkeitskonstante der zu Rkt. 3.18a parallel ablaufenden *ipso*-Substitution 3.18d (X = H) wurde von Ritter und Bozzelli zu k_2 (1500 K) = $2.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet,⁹ sie wäre damit trotz der geringeren Wahrscheinlichkeit eines selektiven Angriff des Phenyls am chlorsubstituierten C-Atom effektiv sogar etwas schneller als die Reaktion 3.18a. Nach diesen Berechnungen sollten mehr als 50 % aller stattfindenden Reaktionen des Phenylradikals mit dem Chlorbenzol zum *unchlorierten* Biphenyl führen. Experimentelle Untersuchungen von Louw *et al.* zur Phenylierung von Chlorbenzol bei 500 °C zeigen aber andererseits, daß der Anteil der *ipso*-Substitution 3.18d nur etwa 10 % des Gesamtumsatzes beträgt.⁵⁵

Das in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen beobachtete Produktspektrum spricht für eine mehr oder weniger statistische Kombination der beiden Brennstoffkomponenten, wobei keine Hinweise auf eine herausragende Bedeutung der *ipso*-Substitution 3.18d zu beobachten sind. Allerdings kann die Nicht-Nachweisbarkeit der Dichlorbiphenyle auf einen Beitrag der Dehalogenierungsreaktion 3.18d ($X = \text{Cl}$) zurückzuführen sein.

Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Isomerenverteilung der monochlorierten Biphenyle ist der von Louw *et al.* gefundenen Produktzusammensetzung ($o/m/p = 0.7/2/1$) sehr ähnlich,⁵⁵ welche wiederum nahezu exakt mit dem von denselben Autoren gefundenen Isomerenverhältnis aus einer Chlorbenzol-Pyrolyse übereinstimmt.^{10e} In neueren Untersuchungen von Mulholland *et al.* zur Pyrolyse von Chlorbenzol bei 600–900 °C wurde ein nochmals geringerer Anteil des *ortho*-Isomers festgestellt ($o/m/p \approx 0.4/1.6/1$).^{8a} Die rechnerische Modellierung des Reaktionsgeschehens konnte zeigen, dass sterische Effekte die entscheidende Rolle für die Benachteiligung der Bildung des *ortho*-Isomers spielen.^{8a}

Chlorierte polycyclische Aromaten (Chlornaphthaline, Chloracenaphthylene). Die monochlorierten Naphthaline sind in beiden Benzol/Chlorbenzol-Flammen nachweisbar, wobei sich die Signale der zwei Isomere im Gaschromatogramm überlagern, so daß nur deren Summenkonzentration ermittelt werden kann. Sie erreichen an der Gesamt-Maximalkonzentration des Naphthalins und der Chlornaphthaline einen Anteil, der nur etwa halb so groß ist, wie der eingesetzte Anteil des Chlorbenzols am Brennstoff (vgl. Abb. 3.9). Ihr Konzentrationsprofil (siehe Abb. 3.15, Flamme A_2) folgt in etwa dem des unchlorierten Naphthalins. Ähnlich wie für die Chlortoluole und die Chlor(ethinyl)benzole ist auch für die Chlornaphthaline ein gegenüber dem unchlorierten Aromaten leicht beschleunigter Abbau zu verzeichnen.

Chlorierte Acenaphthylene (mindestens drei Isomere) können dagegen nur in der Flamme A_2 (10 % Chlorbenzol) detektiert werden. Sie erreichen dort lediglich etwa 1.5 % der Maximalkonzentration des unchlorierten Acenaphthylens (vgl. Abb. 3.9). Die örtliche Lage der Konzentrationsmaxima ist auch hier für die chlorierte und die unchlorierte Verbindung identisch (Profile siehe Abb. 3.15). Die strukturelle Identifikation dieser Flammenverbindungen der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}$ als chlorierte Acenaphthylene kann zwar nicht mittels authentischer Vergleichssubstanzen zweifelsfrei abgesichert werden, es ist jedoch die mit Abstand plausibelste Struktur, die aufgrund der Massenspektren und unter Beachtung der bisher gewonnenen Erkenntnisse über die Bildungsmechanismen chlorierter Aromaten in Benzol-/Chlorbenzol-Flammen angegeben werden kann. Die Massenspektren der einzelnen Chloracenaphthylen-Isomere lassen keine eindeutige Unterscheidung dahingehend zu, ob das Chlor jeweils am fünf- oder am sechsgliedrigen Ring gebunden ist. – Größere chlorierte polycyclische Aromaten waren in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen nicht mehr nachweisbar.

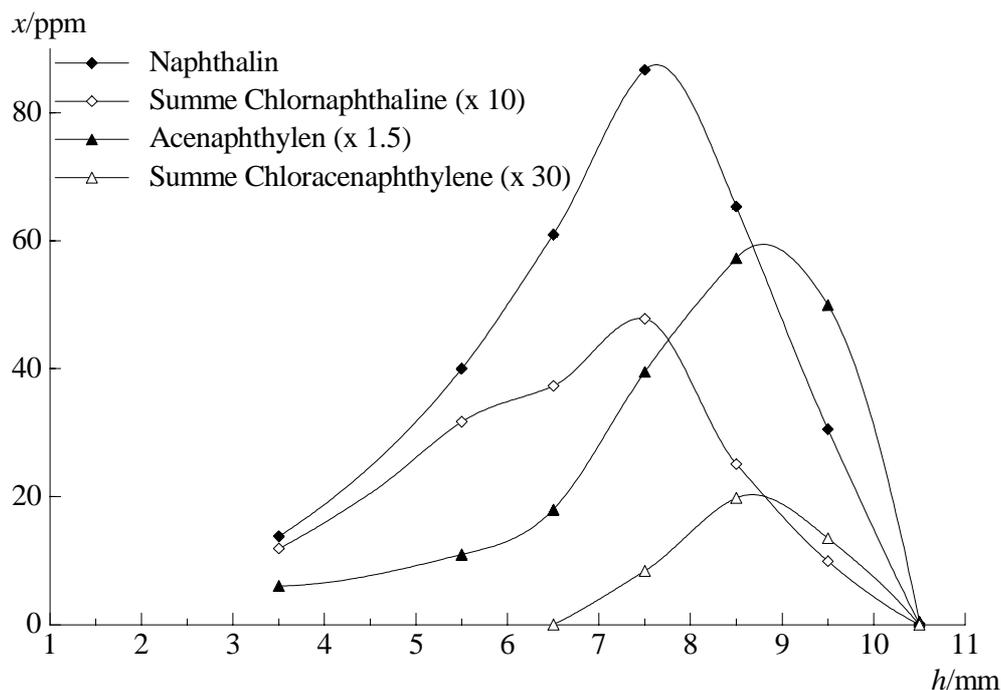
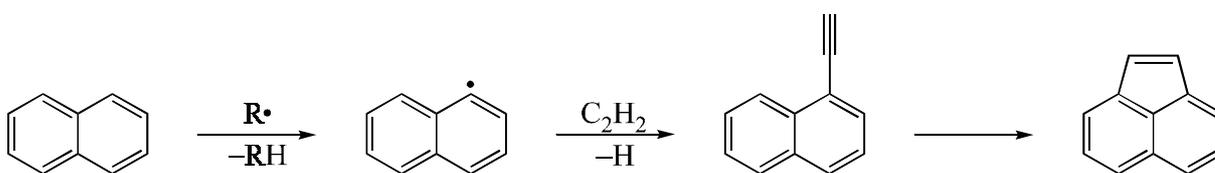


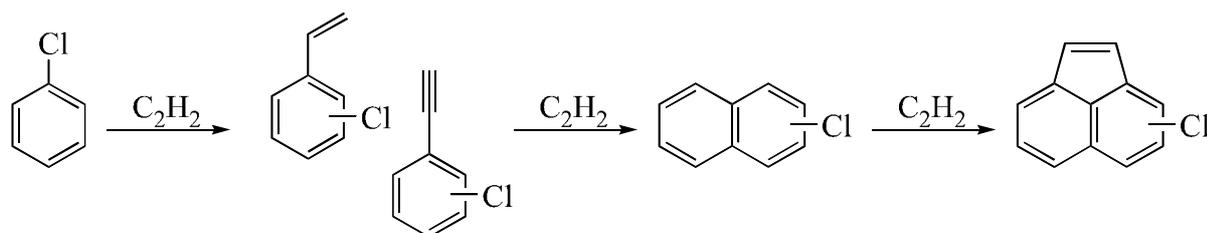
Abb. 3.15. *Konzentrationsprofile von chlorierten und unchlorierten polycyclischen Aromaten in der Flamme A₂ (10 % Chlorbenzol).*

Naphthalin kann in Benzolflammen auf verschiedenen Wegen gebildet werden, die vornehmlich auf der Reaktion von Phenylradikalen mit Ethin bzw. Butenin und der nachfolgenden Cyclisierung der intermediär entstehenden, aliphatisch-ungesättigt substituierten Benzolderivate beruhen (vgl. z. B. Schema 1.2).^{23,26,50b} Daneben können aber auch andere Reaktionsmechanismen zur Bildung des Naphthalins beitragen, die von nicht-aromatischen Bausteinen (wie z. B. zwei Cyclopentadien-Einheiten) ausgehen.^{21,56} – Das Acenaphthylen ist ein direktes Folgeprodukt des Naphthalins, das vorwiegend durch die radikalisch induzierte Addition von Ethin und einen nachfolgenden intramolekularen Ringschluß gebildet wird (siehe Schema 3.2).²⁶

In logischer Fortführung der bisherigen Interpretation der Bildungsmechanismen chlorierter Aromaten in Benzol/Chlorbenzol-Flammen muß man davon ausgehen, daß auch die nachgewiesenen chlorierten kondensierten Aromaten als direkte Folge- bzw. Wachstumsprodukte des eingesetzten Chlorbenzols zu betrachten sind. Deren Bildung verläuft parallel zu den unchlorierten Polycyclen nach weitgehend identischen (chloranalogen) Mechanismen, wobei das



Schema 3.2. *Bildung des Acenaphthylens ausgehend vom Naphthalin.*²⁶



Schema 3.3. *Bildung der chlorierten polycyclischen Aromaten (schematisch).*

Chloratom während des Wachstumsprozesses an seiner ursprünglichen Position verbleibt (siehe Schema 3.3). Der sukzessive Aufbau der chlorierten Aromaten vom Chlorbenzol bis hin zu den Chloracenaphthylenen spiegelt sich in ihren stetig sinkenden anteiligen Konzentrationen im Vergleich zu den entsprechenden unchlorierten Verbindungen wider (vgl. Abb. 3.9). Ein Grund für die abnehmende Bildungstendenz der chlorierten Derivate ist darin zu sehen, daß das Chloratom im Zuge eines intramolekularen Ringschlusses entweder als Chlorradikal oder im Sinne einer *Cyclodehydrohalogenierung* als Chlorwasserstoff (gegenüber dem Wasserstoff energetisch begünstigt) abgespalten werden kann, wodurch dann der entsprechende unchlorierte Aromat entsteht.

Daneben nimmt mit steigender Reaktionszeit, also mit größerem Brennerabstand bzw. mit zunehmender Masse des Aromaten, die Effizienz von Dehalogenierungsreaktionen generell zu: Die steigende Temperatur bedingt eine schnellere unimolekulare C–Cl–Bindungsspaltung, und die ebenfalls zunehmende Konzentration an Wasserstoffradikalen hat einen rascheren Austausch von Chloratomen durch Wasserstoffatome zur Folge (vgl. Abschn. 3.1), so daß die chlorierten PAH im Vergleich zu ihren unchlorierten Analoga mit zunehmendem Brennerabstand in immer kleiner werdenden stationären Konzentrationen gebildet werden.

Eine signifikante Beteiligung einer radikalischen Chlorierung der unchlorierten PAH an der Bildung der chlorierten Polycyclen in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen kann eindeutig ausgeschlossen werden: In den Flammen **B**, **C** und **E**, in denen das Chlorradikal z. T. viel früher und in deutlich höheren Konzentrationen freigesetzt wird als in der Chlorbenzol-haltigen Flamme **A**₂, werden die Chlornaphthaline gemessen am unchlorierten Naphthalin in einer wesentlich (mindestens um den Faktor fünf) geringeren Maximalkonzentration gebildet (siehe die entsprechenden nachfolgenden Abschnitte 4.2, 4.3 und 6.3).

In den Benzol/Chlorbenzol-Flammen können keine chlorierten Indene nachgewiesen werden, obwohl das Inden eine vergleichbar hohe Maximalkonzentration wie das Naphthalin in diesen Flammen erreicht. Aus dieser Beobachtung kann gefolgert werden, daß das Inden in Benzol-flammen weniger durch Cyclisierung eines entsprechend C₃- bzw. (C₂ + C₁)-substituierten

Benzols, sondern vielmehr durch Kombination und Cyclisierung von aliphatischen bzw. alicyclischen Kohlenwasserstoff-Fragmenten (z. B. $\text{cyclo-C}_5 + \text{C}_4$)²¹ entsteht, da anderenfalls die Chlorindene in ähnlichen Konzentrationen wie die Chlornaphthaline gebildet werden sollten. Eine zu hohe Reaktivität bzw. eine ungenügende Stabilität der Chlorindene in Benzolflammen kann hingegen für deren Nicht-Nachweisbarkeit nicht verantwortlich sein, da die Bildung von Chlorindenen in den mit Chloroform bzw. mit elementarem Chlor dotierten Flammen **D** und **E** durchaus beobachtet werden kann (vgl. die betreffenden Abschnitte 5.3 und 6.3).

3.4 Vergleich mit einer brennstoffärmeren Flamme

Um festzustellen, in wie weit sich eine Herabsetzung des C/O-Verhältnisses auf die Effizienz der Bildung chlorierter und insbesondere sauerstoffhaltiger chlorierter Aromaten auswirkt, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzlich eine brennstoffärmere Benzol/Chlorbenzol-Flamme **A**₃ untersucht, deren Brennparameter abgesehen vom niedrigeren C/O-Verhältnis von 0.65 exakt denen der Flamme **A**₂ (10 % Chlorbenzol) entsprechen (vgl. Tab. 2.1). Bedingt durch den höheren Oxidansanteil des Brenngases laufen die Oxidationsreaktionen hier im Vergleich zur Flamme **A**₂ wesentlich schneller ab, was zum einen an der schmalen nicht-leuchtenden Zone (Ausdehnung ca. 2 mm im Vergleich zu 3 mm im Falle der Flamme **A**₂), und zum anderen an der deutlichen Verschiebung der Konzentrationsprofile aller aromatischen Zwischenprodukte um etwa zwei bis maximal drei Millimeter näher an die Brenneroberfläche zu erkennen ist (siehe Tabelle 3.1 in den Spalten 1 und 2 am Beispiel der chlorierten Aromaten). Damit verschiebt sich auch das Temperaturmaximum der Flamme entsprechend näher an den Brenner, wobei die Maximaltemperatur einen um etwa 150–200 K höheren Wert erreicht als in der brennstoffreicheren, schwach rußenden Flamme **A**₂.⁵⁷

Absolute Konzentrationen chlorierter Aromaten. Alle bereits in der Flamme **A**₂ nachgewiesenen chlorierten Aromaten sind – mit Ausnahme der Chloracenaphthylene – auch in der brennstoffärmeren Flamme **A**₃ nachweisbar. Darüber hinaus können aber keine weiteren chlorierten Flammenprodukte detektiert werden. Die absoluten Maximalkonzentrationen der Chloraromaten zeigen in den Flammen **A**₂ und **A**₃ manchmal recht ähnliche, oftmals aber auch sehr unterschiedliche Werte (vgl. Tab. 3.1, Spalte 3). Besonders auffällig ist die deutlich höhere Maximalkonzentration der Chlorphenylradikale in der brennstoffärmeren Flamme (vgl. die diesbezügliche nachstehende Diskussion).

<i>chlorierte Aromaten</i> ↓	Brennerabstand, bei dem die Maximal- konzentration erreicht wird		Änderung der Maximalkonzent- ration x_{\max} (Flamme A_3 , verglichen mit Flamme A_2)	Anteil an der Ge- samt-Maximalkon- zentration von chlo- rierter und entspre- chender unchlorierter Verbindung [%]	
	h_{\max} [mm]			A_3	A_2
<i>Benzylchlorid</i>	3.5	5.5	+ 50 %	–	–
<i>Chlortoluole</i>	4	7	+ 30 %	≈ 18	≈ 14
<i>Chlorphenole</i>	4	5.5	+ 45 %	9.2	9.7
<i>Chlorstyrole</i>	4	7	± 0 %	7.6	6.4
<i>Chlor(ethinyl)benzole</i>	5.5	7.5	– 20 %	12.5	11.1
<i>Chlorphenylbutadiene</i>	5.5	7.5	– 50 %	14.9	16.1
<i>Chlorbiphenyle</i>	5	7.5	– 25 %	27.4	28.7
<i>Chlornaphthaline</i>	5.5	7.5	± 0 %	7.6	5.3
<i>Chlorphenyle</i>	5.5	8	+ 250 %	2.1	0.7

Tab. 3.1. *Bildung chlorierter Aromaten im Vergleich: Flamme A_3 ($C/O = 0.65$, 10 % Chlorbenzol) vs. Flamme A_2 ($C/O = 0.80$, 10 % Chlorbenzol).*

Da unter den sauerstoffreicheren Brennbedingungen die intermediären Konzentrationen von Ethin und Butadiin (sowie größerer Polyine) deutlich geringere Werte erreichen als in der schwach rußenden Flamme A_2 , stehen diese Kohlenwasserstoffe auch in entsprechend geringerem Maße zur Bildung von alkinylsubstituierten Benzolen bzw. als Wachstumsspezies zum Aufbau polycyclischer Aromaten zur Verfügung. Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, daß auch die chlorierten Derivate der letztgenannten Verbindungen in der brennstoffärmeren Flamme A_3 deutlich geringere Absolutkonzentrationen erreichen, bzw. daß ihre Konzentrationen – wie im Falle der Chloracenaphthylene – auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze absinken. Auch die Konzentrationen der chlorierten Biphenyle sind bedingt durch den insgesamt geringeren Brennstoffanteil der Flamme A_3 etwas kleiner als in der Flamme mit $C/O = 0.80$. Die Chlorphenole erreichen aufgrund des größeren Sauerstoffgehalts eine um knapp 50 % höhere Maximalkonzentration in der Flamme A_3 .

Prozentuale Anteile der chlorierten Aromaten. Betrachtet man andererseits – analog zur Abb. 3.9 für die Flammen A_1 und A_2 – den *prozentualen Anteil* der Maximalkonzentrationen der einzelnen Chloraromaten an der Gesamt-Maximalkonzentration der chlorierten und der zugehörigen unchlorierten Spezies in der Flamme A_3 , so zeigt sich, daß die erhaltenen Werte ziemlich genau mit denen aus der brennstoffreicheren Flamme A_2 übereinstimmen (vgl. die

Spalten 4 und 5 in Tab. 3.1). Demzufolge sind die beobachteten Änderungen in den Absolutwerten der Konzentrationen der chlorierten Aromaten vornehmlich darauf zurückzuführen, daß auch die entsprechenden unchlorierten Verbindungen in der gleichen Art und Weise in einem größeren bzw. geringeren Ausmaß gebildet werden. Die Verringerung des C/O-Verhältnisses von 0.80 auf 0.65 hat somit *keinen* bemerkenswerten *selektiven* Einfluß auf die Bildungsreaktionen (oxy)chlorierter Aromaten. Auch in der brennstoffärmeren Flamme mit C/O = 0.65 laufen die bereits für die brennstoffreicheren Flammen diskutierten analogen Bildungsmechanismen der chlorierten und der entsprechenden unchlorierten Aromaten offensichtlich parallel nebeneinander ab.

Konzentrationsprofile chlorierter und unchlorierter Aromaten. Der Vergleich der Konzentrationsprofile der chlorierten und der strukturgleichen unchlorierten Aromaten bestätigt ebenfalls die Interpretation, daß auch in der brennstoffärmeren Flamme A_3 nur die bereits für die Flammen mit C/O = 0.80 diskutierten Mechanismen zur Bildung der nachgewiesenen chlorierten Aromaten führen: Die Profile der chlorierten und der unchlorierten Aromaten verlaufen auch hier weitgehend parallel, etwaige leichte Abweichungen stimmen qualitativ mit den Beobachtungen aus den brennstoffreicheren Flammen A_1 bzw. A_2 überein. In der Abbildung 3.16 sind die Konzentrationsprofile des Phenols und der Chlorphenole sowie die des Biphenyls und der Chlorbiphenyle aus der Flamme A_3 beispielhaft gegenübergestellt.

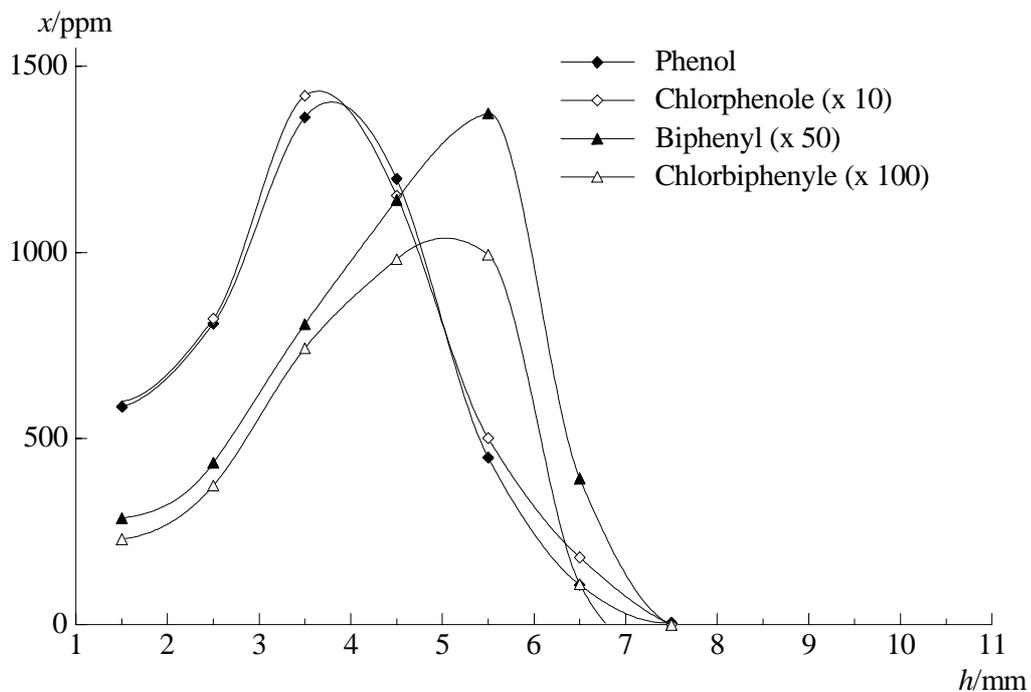


Abb. 3.16. *Konzentrationsprofile von Phenol und den Chlorphenolen sowie von Biphenyl und den Chlorbiphenylen in der Flamme A_3 (10 % Chlorbenzol).*

Chlorphenylradikale. Die Chlorphenylradikale erreichen in der Flamme A_3 eine um den Faktor drei größere Maximalkonzentration als in der brennstoffreicheren Flamme A_2 mit gleichem Chlorbenzolgehalt (vgl. Abschn. 3.1), und damit etwa zwei Prozent der höchsten Konzentration des unchlorierten Phenylradikals. Ihr Konzentrationsprofil ist auch in der brennstoffärmeren Flamme im Vergleich zum Phenyl zu geringeren Brennerabständen hin verschoben (um etwa 0.5 Millimeter), außerdem ist ihr Existenzbereich deutlich schmaler als der des unchlorierten Phenyls (Profilvergleich siehe Abb. 3.17). Für diese Beobachtungen ist wiederum die bereits für die brennstoffreichere Flamme A_2 diskutierte Konkurrenz zwischen der Abstraktion von Wasserstoffatomen vom Chlorbenzol – vorwiegend durch Wasserstoff- und Hydroxylradikale – und der Spaltung der C–Cl-Bindung verantwortlich, so daß die Bildung *nachweisbarer* Mengen von Chlorphenylradikalen auf einen sehr eng begrenzten Temperaturbereich der Flamme beschränkt bleibt (vgl. hierzu die detailliertere Erörterung in Abschn. 3.1, S. 43 ff.) Möglicherweise trägt die höhere Hydroxylradikal-Konzentration in der brennstoffärmeren Flamme A_3 zu einer schnelleren Abstraktion von Wasserstoffatomen vom Chlorbenzol und damit zu höheren stationären Chlorphenyl-Konzentrationen bei, zumal Hydroxylradikale nicht für die Abstraktion des Chloratoms in Frage kommen (vgl. Abschn. 3.1, S. 39).

Das Chlorphenylradikal kann wie schon in der Flamme A_2 in Form von drei Abfangprodukten – *o*-, *m*- und *p*-Chlorphenylmethylsulfid – identifiziert werden. Das experimentell beobachtete Isomerenverhältnis beträgt $o/m/p = 1.7/2.3/1$. Es entspricht damit in etwa der Produktverteilung

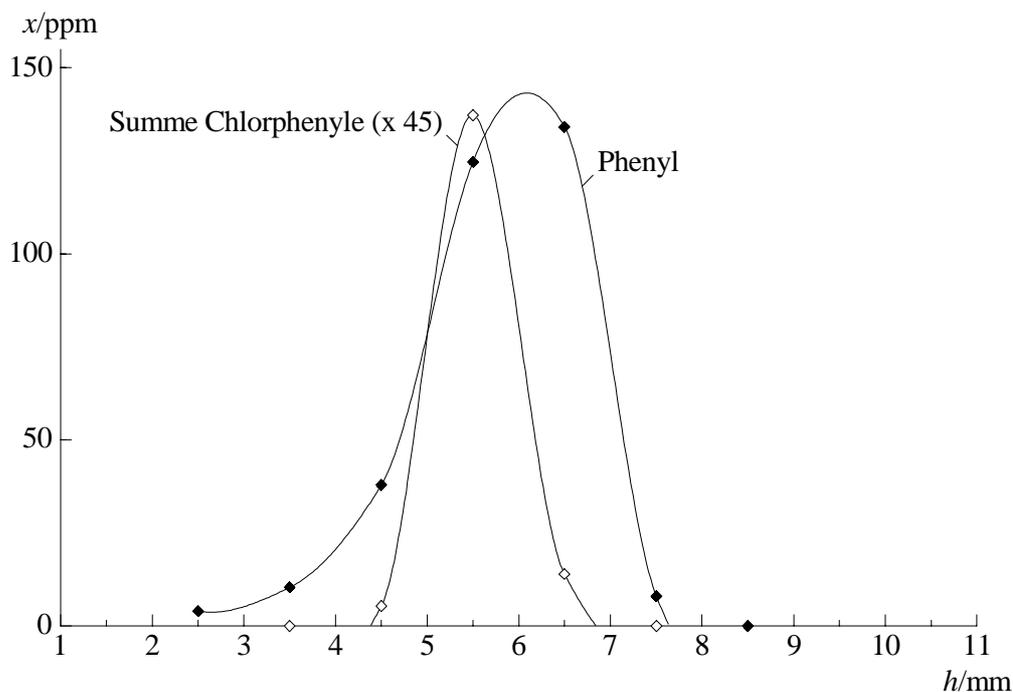


Abb. 3.17. *Konzentrationsprofile der Radikale Phenyl und Chlorphenyl in der Flamme A_3 (10 % Chlorbenzol).*

lung der in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen nachweisbaren monosubstituierten Chlorbenzole. Die geringen Abweichungen vom exakten statistischen Verhältnis von 2/2/1 können angesichts der extremen Reaktionsbedingungen in der Flamme sicherlich nicht mit den geringfügigen Unterschieden in den thermodynamischen Stabilitäten des *o*-, *m*- bzw. *p*-Chlorphenylradikals begründet werden. Allenfalls sterische Effekte könnten zum einen bei der Wasserstoff-Abstraktionsreaktion in der Flamme sowie zum anderen auch bei der Abfangreaktion der Chlorphenylradikale in der DMDS-Matrix für die leichte Benachteiligung der Bildung des *o*-isomeren Abfangprodukts verantwortlich sein.

Angesichts der hohen Flammentemperaturen ist außerdem die Isomerisierung der Chlorphenylradikale durch einen [1,2 *H*]-Shift in Betracht zu ziehen,⁵⁸ so daß die durch die Abfangreaktion fest lokalisierte Radikalstelle nicht zwingend mit der identisch sein muß, an der die Wasserstoffabstraktion in der Flamme primär erfolgte.

Louw *et al.* konnten zwar experimentell zeigen, daß *m*- und *p*-Chlorphenylradikale bei Temperaturen von etwa 500 °C konstitutionsstabil sind und sich nicht in andere Isomere umlagern.^{10e} Die Temperaturen, bei denen die Chlorphenyle in den Benzol/Chlorbenzol-Flammen ihre maximalen Konzentrationen erreichen, liegen mit 1800–1900 K jedoch wesentlich höher. Die von Scott *et al.*⁵⁸ berechnete Barriere für einen [1,2 *H*]-Shift im Phenylradikal ist mit 244 kJ mol⁻¹ um über 100 kJ mol⁻¹ geringer als die Aktivierungsenergie für die unimolekulare C-Cl-Bindungsspaltung im Chlorbenzol.^{8b} Letztere trägt in der betreffenden Temperaturzone der Flamme bereits mit zum Abbau chlorierter Aromaten bei (vgl. Abschn. 3.1, S. 40 f.) Daraus kann man schließen, daß der bezüglich seiner Aktivierungsenergie deutlich günstigere [1,2 *H*]-Shift innerhalb der Chlorphenylradikale hier ebenfalls und vermutlich auch mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit ablaufen sollte.