



KfK 5274

Mai 1994

Die Bildung organischer Verbindungen bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche in flüssiger Phase und Gasphase

B. Mandl

Institut für Heiße Chemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KfK 5274

**Die Bildung organischer Verbindungen
bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche
in flüssiger Phase und Gasphase**

Bernhard Mandl

**Von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg anerkannte Dissertation**

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Kenntnis der Reaktionen und Reaktionsmechanismen von Flugasche aus Müllverbrennungsanlagen, die zur Bildung organischer Verbindungen führen, ist von großer Bedeutung für die Minimierung der Emissionen dieser Verbindungen. Ein Beitrag hierzu ist die Untersuchung der Reaktion von Toluol mit Flugasche.

Es konnte gezeigt werden, daß bei dieser Reaktion in flüssiger Phase ($T \leq 111^\circ\text{C}$) o- und p-Methyldiphenylmethan (MDPM) entstehen. Diese Dimerisierung von Toluol stellt den ersten Reaktionsschritt einer Oxidations- bzw. Kondensationsreaktion dar. Für diese Reaktion wurden die Geschwindigkeitskonstante und die Aktivierungsenergie ermittelt. Formal entspricht diese Reaktion 0. Ordnung, wie sie bei photochemischen oder katalytischen Reaktionen mit Metallsalzen öfters anzutreffen ist.

Weitere Folgereaktionen, die zur Bildung von Oxidations- oder Kondensationsprodukten der MDPM führen, finden in flüssiger Phase nicht statt. Parallelreaktionen, wie z.B. die Chlorierung von Toluol bei Temperaturen bis zum Siedepunkt, wurden ebenfalls nicht beobachtet. Die thermodynamisch begünstigte Bildung von Folgeprodukten über den in Frage kommenden Temperaturbereich wurde in ausführlichen theoretischen Berechnungen aufgezeigt.

Für die Chlorierungsreaktionen der Flugasche sind die verschiedenen mineralischen Phasen der Übergangsmetalle Kupfer und Eisen von besonderer Bedeutung. Ihre Chloride werden als Chlorierungsmittel bei Reaktionen mit Flugaschen eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, daß diese Metallsalze in wasserlöslicher Form nicht vorliegen.

In der Gasphase ($T \geq 150^\circ\text{C}$) wurden weitere Folgereaktionen nach der Dimerisierung beobachtet. Sie führen in Gegenwart von Sauerstoff zur Bildung von Oxidationsprodukten und unter Inertgasatmosphäre zu Kondensationsprodukten. Die Zugabe von Toluol zur Gasphase (Synthetische Luft: 80% N_2 , 20% O_2) führt beim Abbau des Restkohlenstoffs von Flugasche ab 250°C zu einer Erhöhung der Bildung chlorierter aromatischer Verbindungen. Bei der Bildung von Dioxinen und Furanen werden dabei insbesondere die niedriger chlorierten Stufen bevorzugt. Flugasche weist somit ein Chlorierungspotential auf, das bei Gegenwart von Toluol in der Gasphase in einer Gas-Festphasenreaktion die Bildung von Organohalogenverbindungen begünstigt. Zu dessen Erklärung wurden verschiedene theoretische Ansätze diskutiert.

Formation of organic compounds at the reaction of toluene with fly ash in liquid and vapour phase

Abstract

The knowledge of the reactions and reaction mechanisms of fly ash from municipal waste incineration plants leading to the formation of organic compounds, is of great importance for minimization of the emission of these substances. Studying the reaction of toluene with fly ash is a contribution to this.

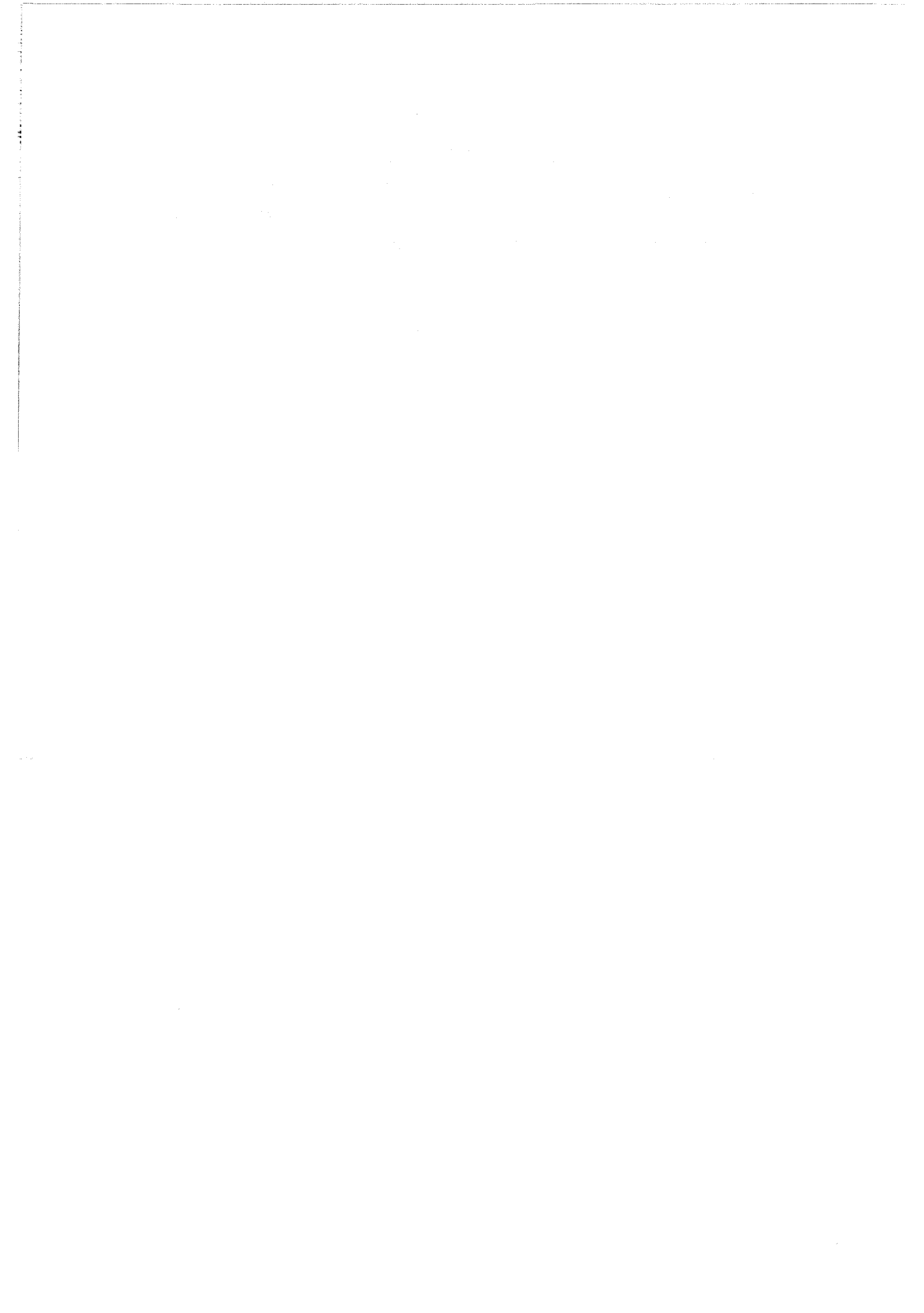
At this reaction in liquid phase ($T \leq 111^\circ\text{C}$) it could be shown that *o*- and *p*-methyldiphenylmethane have been formed. This dimerisation of toluene describes the first step of an oxidation or condensation reaction. For these reaction the rate constant and activation energy have been determined. Formally the reaction corresponds to zero order as often found at photochemical and catalytic reactions of metallic salts.

Further following reactions forming oxidation or condensation products of the MDPMs could not be found in liquid phase. Parallel reactions as the chlorination of toluene at temperatures to the boiling point for example have not been observed too. Comprehensive thermodynamic evaluations in the suitable temperature range have shown that the formation of following products is thermodynamically favoured.

The different mineral phases of the transitional metals iron and copper are of special interest for chlorination reactions of fly ash. Usually their chlorides are used as chlorinating agents at reactions with fly ash. It could be shown that these metallic salts are not available as water-soluble compounds.

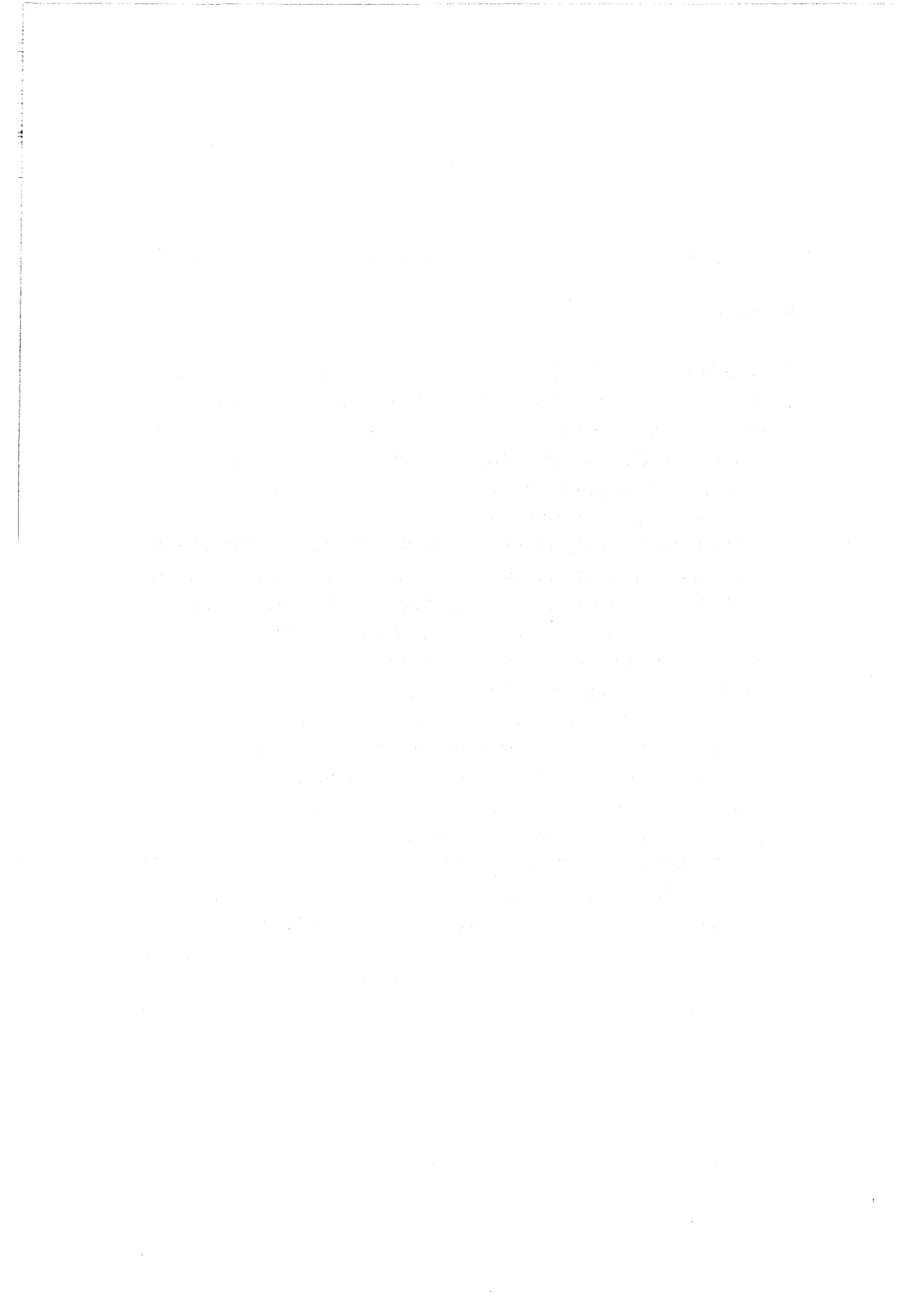
After dimerisation further following reactions have been observed in the vapour phase. In the presence of oxygen oxidation products have been formed and condensation products under inert gas atmosphere. At the decomposition of residual carbon of fly ash from 250°C on, the addition of toluene to the vapour phase (synthetic air: 80% N_2 , 20% O_2) increased the formation of chlorinated aromatic compounds. Especially the lower chlorine stages have been preferred at the formation of dioxines and furanes.

Thus fly ash is showing a potential of chlorination favouring the formation of organohalogen compounds in a gas-solid-phase reaction in presence of toluene in the vapour phase. For an explanation some theoretical formulations have been discussed.



Inhaltsverzeichnis

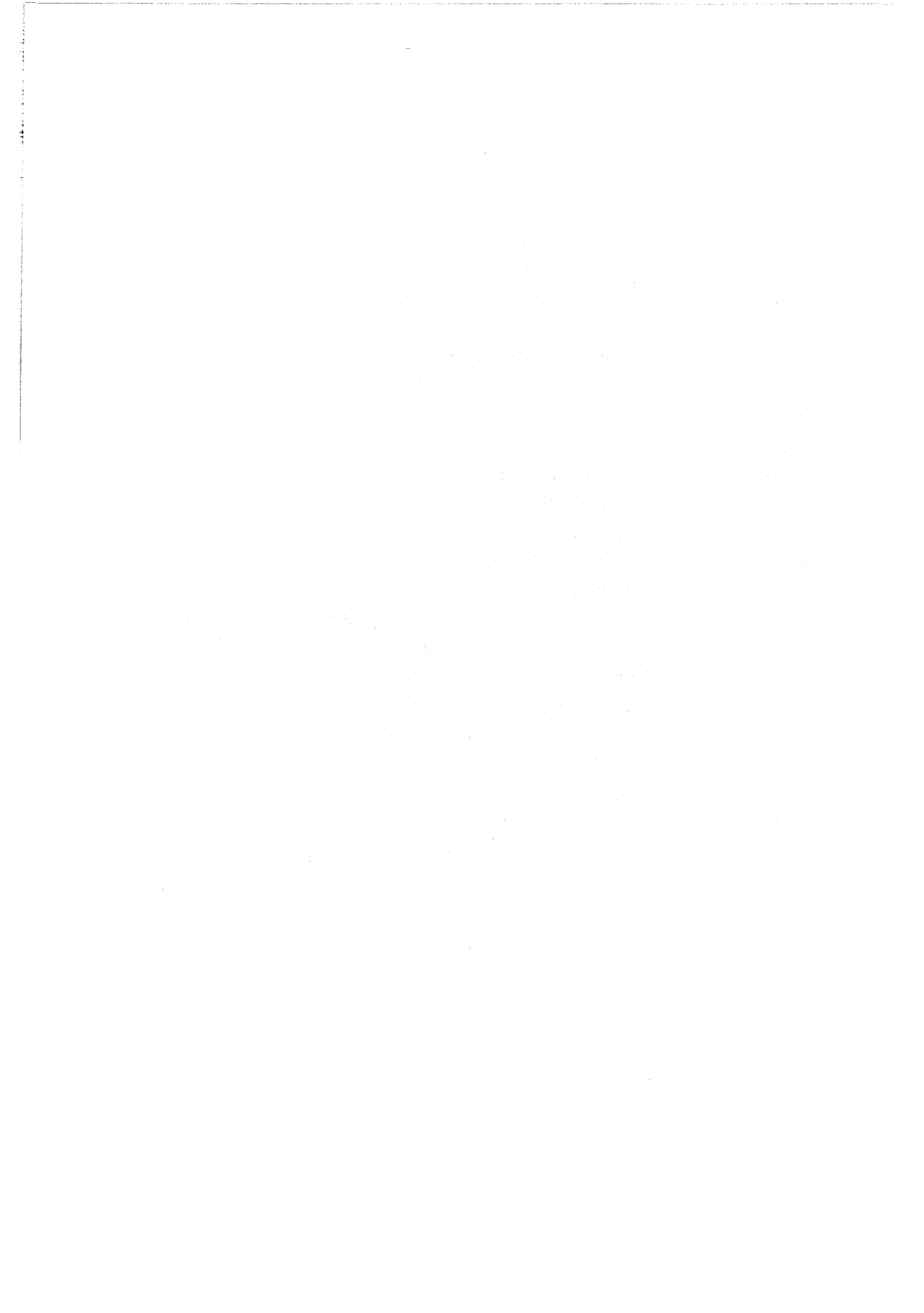
	Seite
Abkürzungsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Theoretische Betrachtungen	2
2.1 Reaktionsmechanismen mit Metallchloriden	2
2.1.1 Die Scholl-Reaktion	2
2.1.1.1 Die Bildung von Poly(p-phenylenen)	2
2.1.1.2 Kopplungssysteme	3
2.1.1.3 Reaktionsmechanismus	4
2.1.1.4 Die Scholl-Reaktion und das System Toluol/Flugasche	9
2.1.2 Chlorierungsreaktionen	10
2.1.2.1 Orbitalsymmetrie und chemische Reaktivität	10
2.1.2.2 Aromatische Chlorierung mit Kupferchlorid	14
2.2 Reaktionsmechanismen mit Metalloxiden	17
2.2.1 Oxidationsrouten mit Toluol	17
2.2.2 Reaktionsmechanismus der Toluoloxidation	22
2.2.3 Kinetische Aspekte der Toluoloxidation	29
2.3 Die Scholl-Reaktion mit Zeoliten und Tonmineralien als Katalysatoren	32
2.3.1 Reaktionsmechanismus mit Zeoliten	32
2.3.2 Reaktionen mit Tonmineralien	36
2.4 Thermodynamische Berechnungen	37
2.4.1 Thermochemische Grundlagen der Additivitätsregel von Benson	37
2.4.2 Berechnungen für Kondensationsreaktionen von Toluol	40
2.4.3 Fehlerbetrachtung	48
3. Charakterisierung von Flugasche	49
3.1 Siebanalysen	51
3.2 Elementanalysen	55
3.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen	62
3.4 Untersuchungen zur Struktur des Restkohlenstoffs in Flugasche	69



4. Reaktionen von Toluol mit Flugasche in flüssiger Phase	76
4.1 Probenvorbereitung und Versuchsreihen	76
4.1.1 Qualitative Experimente	77
4.1.2 Kinetische Experimente	79
4.2 Analytik	82
4.2.1 Qualitative Analyse	82
4.2.2 Quantitative Analyse	87
4.3 Fehlerbetrachtung	89
4.4 Ergebnisse und Diskussion	90
4.4.1 Qualitative und quantitative Untersuchungen	90
4.4.2 Kinetische Untersuchungen	101
5. Reaktionen von Toluol mit Flugasche in der Gasphase	109
5.1 Experimenteller Teil und Analytik	110
5.2 Fehlerbetrachtung	112
5.3 Ergebnisse und Diskussion	113
6. Schlußfolgerungen und Perspektiven	121
7. Literaturverzeichnis	123
Anhang I Datentabellen zu den Thermodynamische Berechnungen	127
Anhang II IR-Spektren	133
Anhang III ¹³ C-NMR-Spektren	150
Anhang IV Massenspektren	165
Anhang V Tabellen und Graphiken zur Temperaturabhängig- keit der MDPM-Bildung in flüssiger Phase	175
Anhang VI Synthsevorschriften für die aromatischen C ₁₄ H ₁₄ -Isomere	180

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
DMBP	Dimethylbiphenyl
DSC	Differentielle Scanning Calorimetrie
FAGP	Flugasche der MVA Göppingen
FATA	Flugasche der TAMARA
FID	Flammenionisationsdetektor
HOMO	highest occupied molecular orbital
IS	Interner Standard
LIT	Labor für Isotopentechnik des KfK
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MBP	Methylbenzophenon
MDPM	Methyldiphenylmethan
MO	molecular orbital
MVA	Müllverbrennungsanlage
PAH	polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe
PCAH	polychlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PPP	Poly(p-phenylen)
SF	Siebfraktion
TAMARA	Testanlage zur schadstoffarmen Müllverbrennung mit Rauchgasreinigung und Rückstandsbehandlung
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TRFA	Totalreflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse



1. Einleitung

Bei der Müllverbrennung entstehen organische Verbindungen in Flugaschen und Rauchgasen. Durch die De-novo-Synthese werden beim oxidativen Abbau von Restkohlenstoff in Flugaschen Organohalogenverbindungen gebildet [1,51,52,82]. Aufgrund der toxischen Eigenschaften dieser Verbindungen versucht man die Reaktionsmechanismen, die mit Flugasche ablaufen, zu identifizieren und aufzuklären. Dadurch werden die Voraussetzungen geschaffen, Einfluß auf die Bildung und Emissionsminimierung der genannten Substanzen zu nehmen.

Flugasche ist ein Verbrennungsrückstand, deren Eigenschaften und Zusammensetzung ausgesprochen stark vom Ausgangsmaterial und den Verbrennungsbedingungen abhängen. Letztere sind ausschlaggebend für die Reaktivität bzw. Aktivität der Flugasche. Bisher gibt es jedoch noch keinen Parameter, der eine charakteristische Größe repräsentieren würde, um Flugaschen eindeutig vergleichen und einteilen zu können. Damit wären Rückschlüsse auf den Bildungsprozeß von Organohalogenverbindungen sowie auf die Einflußnahme zur Reaktivitäts- bzw. Aktivitätsminimierung denkbar. Erste Ansätze dazu wurden auch schon erarbeitet [2,3]. Eine Möglichkeit der Identifizierung eines Reaktionsmechanismus bietet die Analyse von Flugascheextrakten. In ersten Arbeiten konnte gezeigt werden, daß bei der Extraktion von Flugasche mit Toluol dimere Produkte gebildet werden [2,3].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, verschiedene Flugaschen zu charakterisieren, sie mit Toluol umzusetzen und die neugebildeten Substanzen im Extrakt möglichst quantitativ zu erfassen, zu identifizieren und damit Informationen über den möglichen Reaktionsmechanismus zu erhalten.

2. Theoretische Betrachtungen

2.1 Reaktionsmechanismen mit Metallchloriden

2.1.1 Die Scholl-Reaktion

2.1.1.1 Die Bildung von Poly(p-phenylenen)

Friedel-Crafts-Reaktionen sind im allgemeinen bekannt als elektrophile Substitutionsreaktionen am Aromaten mit chlororganischen Verbindungen als Reagenz und Metallchloriden als Katalysatoren [4]. Dabei stehen die Katalysatoren FeCl_3 und CuCl_2 aber auch die Lewis-Säure AlCl_3 besonders im Vordergrund.

Die Mechanismen für diese Reaktionen sind bekannt, und die bedeutendsten wie die Friedel-Crafts-Alkylierung, die Friedel-Crafts-Acylierung oder die verschiedenen Gattermann-Synthesen sind in allen Lehrbüchern der Organischen Chemie zu finden. Eine Übersicht der Friedel-Crafts-Reaktionen ist in Tabelle 1 zusammengestellt [5].

	1	2	3	4
	←———— Basenstärke —————→			
B (Base)	Ketene	Olefin	Kohlenmonoxid	Aromaten
A (Säuren)	Acylation	Alkylation	Formylation	σ -Komplex
	————— Säurestärke —————→			
Nr.	Säure	Base	Reaktion	
1	A1	B1	Dimerisierung von Ketenen zu β -Lactonen *	
2	A1	B2	Acylierung von Olefinen	
3	A1	B3	(α-Ketosäuren sind unter diesen Bedingungen instabil)	
4	A1	B4	Acylierung von Aromaten	
5	A2	B2	Kationische Polymerisation oder Alkylierung von Olefinen	
6	A2	B3	Reaktionen von Alkanen oder Alkenen mit CO	
7	A2	B4	Alkylierung von Aromaten	
8	A3	B3	(Dimerisierung unmöglich. $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ existiert nicht)	
9	A3	B4	Gattermann-Koch Reaktion	
10	A4	B4	Scholl-Reaktion	

Tab.1 Allgemeines Schema für Friedel-Crafts-Reaktionen

*) Ionischer Mechanismus; kein Katalysator notwendig

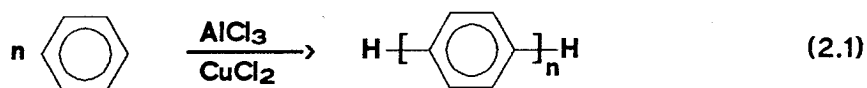
Die Scholl-Reaktion ist unter den Friedel-Crafts-Synthesen eine Substitutionsreaktion besonderer Art. Dabei werden zwei aromatische Kerne unter dem Einfluß von Friedel-Crafts-Katalysatoren gekoppelt. Diese Dehydrodimerisation von Aromaten wie z.B. Benzol, Toluol oder Naphthalin mit molaren Mengen einer Katalysator-Oxidationskatalysator-Kombination wie $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ findet schon bei Temperaturen zwischen $25 - 35^\circ \text{C}$ statt. Die Produkte sind in nahezu quantitativer Ausbeute Oligomere und Polymere.

Am intensivsten untersucht wurde das System Benzol- $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ [6]. Ziel der Arbeiten war, neben der Aufklärung des Reaktionsmechanismus, die Herstellung neuer Kunststoffe, den Poly(p-phenylenen) (PPP). Diese Kunststoffe besitzen außergewöhnliche, konträre elektrische Eigenschaften. Ihr kommerzielles Anwendungspotential reicht vom Einsatz als Elektrodenmaterial und leichtgewichtigen, wiederaufladbaren Batterien mit hoher Energie- und Stromdichte bis hin zum Einsatz als Isoliermaterial im Elektro- und Elektronikbereich. Aber auch in anderen Bereichen lassen sich PPP erfolgreich einsetzen wie z.B. als Schmierstoffe, Fasermaterial oder thermisch beständiges Füll- und Bindemittel.

2.1.1.2 Kopplungssysteme

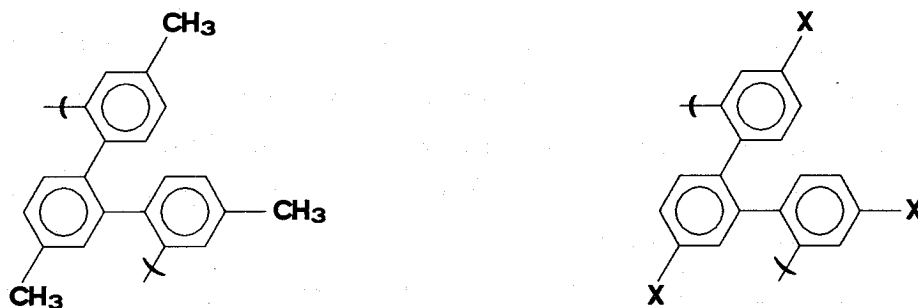
Die Applikationsvielfalt ergibt sich aus den Einsatzmöglichkeiten auf der Eduktseite. Die resultierenden Oligomere und Polymere haben die unterschiedlichsten Eigenschaften. Durch weitere chemische Behandlung, wie z.B. Dotierung, können sogar vorher nicht vorhandene Eigenschaften geschaffen werden.

Am häufigsten untersucht wurde die Reaktion von Benzol mit $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ zu PPP:



Diese heterogene Reaktion verläuft mit wasserfreien Metallsalzen innerhalb von 2 Stunden bei $25 - 35^\circ \text{C}$. Dabei entstehen para-gekoppelte polymere Produkte.

Die Reaktion von Alkylbenzolen oder halogenierten Benzolen dagegen führt zur Bildung von Poly(o-phenylenen) mit folgender Struktur:



Charakteristische Nebenprodukte bei der Umsetzung von mehrfach methylierten Benzolen sind dimere Produkte wie Biaryle und Diarylmethane. Oligophenyle, wie z.B. Biphenyl oder Terphenyl, können ihrerseits wieder zu höheren Oligomeren reagieren.

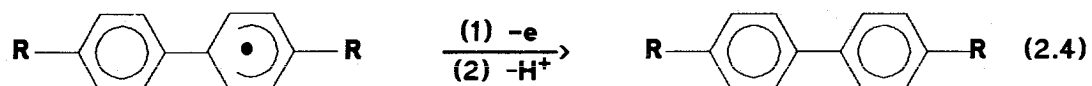
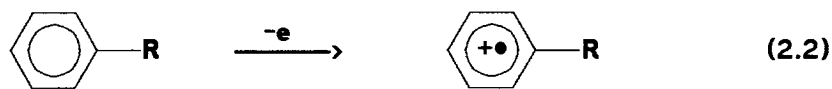
Neben den bereits erwähnten Aromaten kann die Scholl-Reaktion auch noch auf einige andere Verbindungsklassen angewandt werden. Hierzu gehören Phenole und Phenoether, Nitrobenzole, Heteroaromaten und polynucleare Aromaten wie Naphthalin, substituierte Naphthaline, Anthracen und Phenanthren. Diese können verschiedenartigste Substituenten tragen (Carbonyl, Hydroxyl, Ether, Amid, Imid, Carboxyl, Halogen, Alkyl, Aryl, Azo und Cyano). Die gemischte Kopplung zweier homocyclischer, aromatischer Edukte ist ebenso möglich wie die intramolekulare Kopplung aromatischer Moleküle.

Die aufgezeigten Variationsmöglichkeiten auf der Eduktseite geben einen nur groben und unvollständigen Überblick. Dieser verdeutlicht jedoch sicherlich schon die zu Beginn dieses Kapitels erwähnte Vielfalt der Produkte und ihrer Eigenschaften.

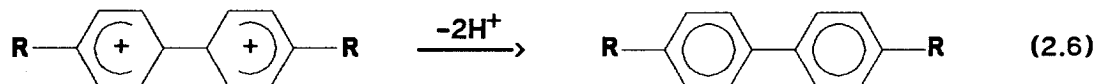
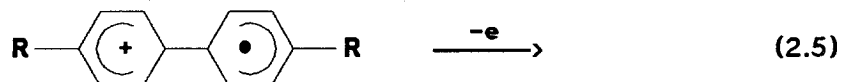
2.1.1.3 Reaktionsmechanismus

Für die Scholl-Reaktion werden prinzipiell zwei Reaktionswege vorgeschlagen [6].

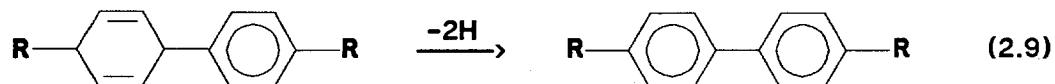
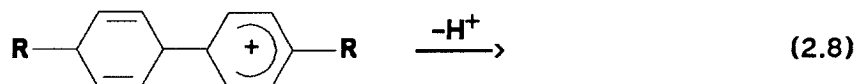
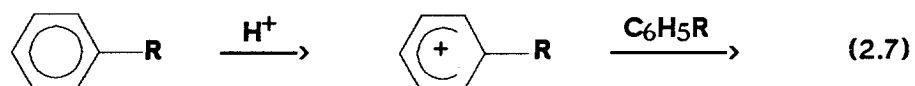
1. Der Radikalkation-Mechanismus



dazu existiert zu Schritt 3 eine Alternative:



2. Die Bildung eines σ -Komplex



Der Mechanismus wurde am System Benzol-AlCl₃/CuCl₂ genauer untersucht und ist im folgenden dargestellt.

Der Ursprung dieser Koordination liegt dabei zum einen in der Delokalisation von Ladung und Spin (charge-spin). Diese bewahrt den aromatischen Charakter und verhindert dadurch die Bildung von σ -Bindungen zwischen den Ringen durch intra-ring $p\pi$ -Bindungen. Dies bedeutet, daß durch die Dimerenbildung die Hybridisierung der Monomeren nicht verändert wird.

Zum anderen sind die HOMOs der Monomeren in alternierenden Systemen annähernd zweifach entartet (Abb.3, S. 12). Es ergeben sich deshalb verschiedene Möglichkeiten, um zu dimerisieren und zwischen den Ringen zu koordinieren (Abb. 1).

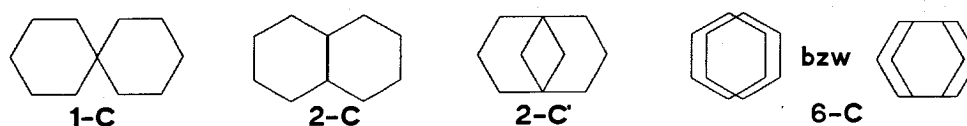
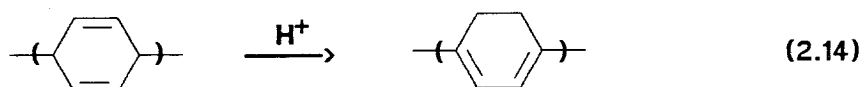


Abb.1 π -Überlappungen zu denen Ring-Kalkulationen durchgeführt wurden [8]

Die Berechnungen zu allen Strukturen, die eine π -Überlappung erlauben (1-C, 2-C, 2-C', 6-C), ergeben für die Koordination 1-C (6-C) eine Bindungsenergie von $\sim 50\text{kJ/mol}$ (46kJ/mol) und einen Zwischenringabstand von $\sim 0,23\text{nm}$ ($0,32\text{nm}$). Dieser dimere Übergangszustand wird als repräsentativ angenommen, und eine weitere Kettenfortpflanzung erscheint somit treppenstufenartig. Der radikalkationische Charakter ist dabei über die ganze Kette delocalisiert. Dies hat zur Folge, daß durch die fortschreitende Vergrößerung der Kette der Radikalkationcharakter an den Kettenenden abnimmt und für eine weitere Koordination irgendwann zu gering wird.

Im Gegensatz zu den klassischen Radikal-, Kationen- oder Anionenmechanismen [4] werden, wie die MO-Berechnungen auch zeigen, noch keine σ -Bindungen gebildet. Bei den klassischen Mechanismen bleibt das relative Zwischenprodukt während des gesamten Wachstumsprozesses unverändert.

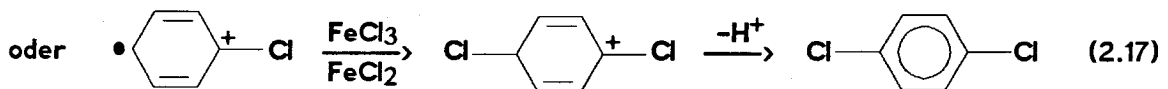
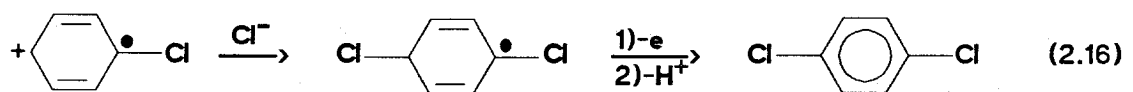
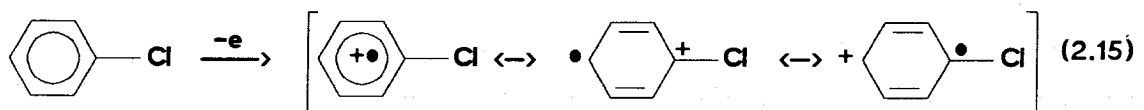
Die Bildung von σ -Bindungen führt schließlich zu 1,4-Dihydrobenzol-einheiten, die in diesem stark sauren Medium leicht isomerisieren und in die stabilere, konjugierte Form übergehen:



Diese 2,3-Dihydrobenzoleinheiten können leicht oxidativ rearomatisiert werden. Dabei wird CuCl_2 zu CuCl reduziert und Chlorwasserstoff gebildet. Dies geschieht gleichzeitig mit der Abspaltung von Protonen. Die Isomerisierung der 1,4-Dihydrobenzoleinheiten kann auch basisch katalysiert werden. Dabei ist eine kokatalytische Wirkung von Wasser als Protonenlieferant möglich.

Der Oxidationskatalysator erfüllt an diesem Punkt der Rearomatisierung eine wichtige Funktion. Er ist sowohl Elektronenakzeptor, wie bei der Radikalkation-Bildung, als auch dehydrogenierendes Agens bei der Reoxidation der Dihydrobenzoleinheiten. Dadurch wird die energetisch ungünstige Abspaltung von Wasserstoff vermieden und durch diesen thermodynamischen Energiegewinn das Reaktionsgleichgewicht nach rechts verschoben [9].

Neben der Rearomatisierung gibt es noch viele andere Möglichkeiten der Terminierung. Sie reichen von der Kopplung zweier Radikalkationen ($2\text{M}^{\bullet} \rightleftharpoons \text{M}_2^{++}$), der Depolymerisation, der Reaktion mit Wasser oder Sauerstoff, bis zur Halogenierung. Sie ist die bedeutendste Konkurrenzreaktion:



Bei den Terminierungsreaktionen spielt der Einfluß des Substituenten eine große Rolle. Ein weiterer Faktor ist das Katalysator-Oxidationskatalysator-System selbst. Während mit $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ die Kernkopplung zur Hauptreaktion wird, halogeniert FeCl_3 bevorzugt. VCl_3 und SbCl_5 chlorieren ausschließlich. Dieser Mechanismus wird im Kapitel 2.1.2 näher diskutiert.

2.1.1.4 Die Scholl-Reaktion und das System Toluol/Flugasche

Viele der Metalle und insbesondere Schwermetalle, die für die Scholl-Reaktion als Katalysator in Frage kommen, findet man auch in Flugaschen (siehe Kapitel 3). Ihre individuellen mineralogischen und morphologischen Erscheinungsformen sind jedoch weitgehend unbekannt.

Die hohen Temperaturen und nur bedingt optimale Verbrennungsprozesse bei Großanlagen legen die Vermutung nahe, daß während des Prozesses der Flugaschebildung unterschiedliche lokale chemische Bedingungen dazu führen, die Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten zu lassen. Thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Gleichgewichte sind ausschlaggebend bei der Bildung als stabile Metallsalze wie Chloride, Oxide, Fluoride, Nitrate oder katalytischer Oberflächen wie Tonmineralien, Aluminate oder Silikate.

Diese Betrachtungen führen zu dem Schluß, daß Flugasche eine Vielzahl von Katalysatoren enthalten sollte, die die Scholl-Reaktion mit Toluol ermöglichen. Die Konzentrationen der einzelnen Metalle reichen dabei vom Prozent- bis in den ppm-Bereich. Es ist deshalb eine analytisch gut erfaßbare Produktkonzentration zu erwarten. Dies wurde durch erste Arbeiten bereits bestätigt [2,3].

Die Scholl-Reaktion führt zur Bildung von Diarylen als erste Kopplungsprodukte. Bei der Reaktion mit Toluol sollten somit die Dimethylbiphenyl-Isomere (DMBP) entstehen, wie sie in Abb.2 dargestellt sind.

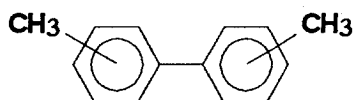


Abb.2 X,X'-DMBP-Isomere; dimere Kopplungsprodukte der Scholl-Reaktion

Größere oligomere Kopplungsprodukte sind wegen der geringen Katalysatorkonzentrationen der Einzelkomponenten wenig wahrscheinlich. Ebenso ist das synergetische Zusammenwirken der Einzelverbindungen nicht zu erwarten. Dies liegt zum einen an den verschiedenen Oxidationspotentialen und zum anderen an den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der verschiedenen Metallsalze. Diese Eigenschaften sind jedoch für den Verlauf des Mechanismus von ausschlaggebender Bedeutung.

2.1.2 Chlorierungsreaktionen

2.1.2.1 Orbitalsymmetrie und chemische Reaktivität

Im Verlauf einer chemischen Reaktion bestimmen elektrostatische, sterische und orbitalsymmetrische Faktoren den Mechanismus. Sie stellen drei komplementäre und verschiedene Gruppen dar.

Die chemische Reaktivität läßt sich darstellen als Wechselwirkungsenergie, zusammengesetzt aus vier Termen, dem Coulombterm, einem Austauschterm, einem Delokalisierungsterm und einem Polarisierungsterm.

Der Coulombterm leitet sich ab aus einer ionischen Wechselwirkung zwischen geladenen Spezies und einer kovalenten Wechselwirkung, die aus der Bindungsbildung zwischen zwei Reaktanten resultiert. Überwiegt die ionische Wechselwirkung, so steht die Reaktion unter "Ladungskontrolle" (charge-controlled reactions) [10], z.B. bei sehr polaren Reaktanten oder geringer kovalenter Bindungsbildung. Die kovalente Wechselwirkung wird jedoch größer und überwiegt, wenn das höchste besetzte MO (HOMO) eines Reaktanten energetisch sehr nahe dem tiefsten nicht besetzten MO (LUMO) des anderen Reaktanten ist. Die Reaktion steht dann unter "Frontierorbitalkontrolle" (frontier-controlled reactions).

Konzertierte Reaktionen, bei denen Orbitalsymmetrieeffekte diese Bindungsbildung kontrollieren, verlaufen nach bestimmten Regeln, die erstmals von Woodward und Hoffmann aufgestellt wurden [11,15] und in Tab.2 zusammengefaßt sind.

Anzahl der π -Elektronen	Reaktion	Bewegung
$4n$	thermisch	konrotatorisch
$4n$	photochemisch	disrotatorisch
$4n + 2$	thermisch	disrotatorisch
$4n + 2$	photochemisch	konrotatorisch

Tab.2 Woodward-Hoffmann-Regeln für pericyclische Reaktionen

Zu diesen pericyclischen Reaktionen gehören Cycloadditionen, elektrocyclische und sigmatrope Reaktionen. Sie stimmen alle in zwei wesentlichen Punkten überein [10]:

1. Die Übergangszustände sind cyclisch.
2. Die Stereochemie der Reaktion hängt von der Gesamtzahl der beteiligten Elektronen und nicht von der Zahl der beteiligten Atome ab.

Dewar und Zimmermann haben unabhängig von Woodward und Hoffmann Selektionsregeln für pericyclische Reaktionen aufgestellt [12,13].

Eine weitere Methode zur Beschreibung pericyclischer Übergangszustände ist die Front-Orbital-Theorie (FO-Methode) von Fukui und Fujimoto [14].

Die Vorstellung eines aromatischen Übergangszustandes von geringer Aktivierungsenergie und die Verwendung der Annulene als Übergangszustandsmodelle ergibt die folgende Regel von Dewar und Zimmermann [10]:

Eine thermische pericyclische Reaktion ist erlaubt, wenn der Übergangszustand aromatisch ist.

Diese Regel läßt sich auch auf Radikalreaktionen und photochemische Prozesse übertragen:

Radikalische pericyclische Reaktionen sind nicht stereospezifisch. Photochemische pericyclische Reaktionen laufen bevorzugt über angeregte antiaromatische Übergangszustände ab.

Dewar und Zimmermann leiteten "Aromatizitätsregeln" ab, die in Tab.3 aufgelistet sind [12].

Die Regeln von Dewar und Zimmermann lassen sich auf die Reaktionen zwischen Radikalkationen und Nucleophilen (Elektrophilen) anwenden. Ausgangsmolekül ist ein $(4n+2)$ aromatisches System, wie in Abb.3 dargestellt.

Typ des konjugierten Systems	geradzahlige Ringe [a]		ungeradzahlige Ringe [b]			
	4n Atome	(4n + 2) Atome	(4n + 1) Atome		(4n + 3) Atome	
			Kat- ionen	An- ionen	Kat- ionen	An- ionen
Hückel	-	+	-	+	+	-
anti-Hückel	+	-	+	-	-	+

[a] Nur neutrale Ringe
[b] Radikale sind nichtaromatisch, d.h. die zu erwartenden Resonanzenergien gleichen denen ihrer offenkettigen Analoga.

Tab.3 Aromatizitätsregeln. + zeigt aromatischen, - antiaromatischen Charakter an

Aromatische Radikalkationen sind im allgemeinen nicht so reaktiv gegenüber Nucleophilen (Elektrophilen) wie man es erwarten würde.

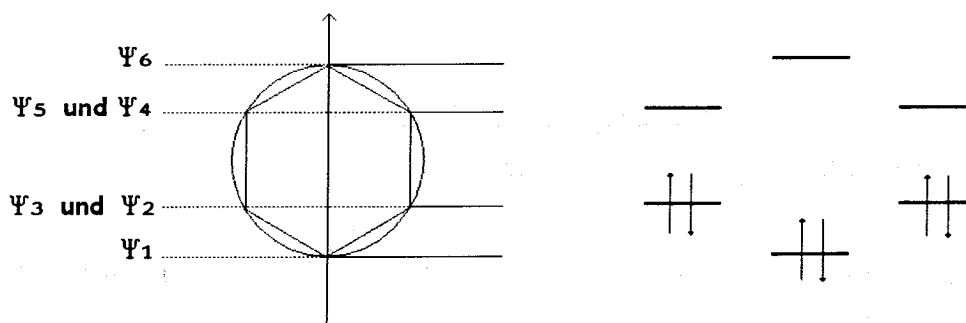
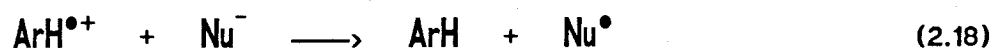
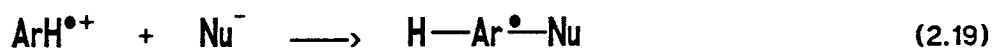


Abb.3 Energien der MO's von Benzol und Konfiguration der π -Elektronen

Dabei müssen zwei Reaktionstypen mit in Betracht gezogen werden. Der erste ist die Elektronenübertragung und Oxidation des Nucleophils (ET) [16]:



und der zweite Reaktionstyp ist der Nucleophile Angriff (N) auf das Radikalkation:



Die Anwendung der Dewar-Zimmermann-Regeln führt zu dem Ergebnis, daß eine Reaktion zwischen $(4n+1)$ Radikalkationen und Halogenidionen "verboten", also energetisch ungünstig ist.

Die einatomigen Halogenidionen mit abgeschlossener Elektronenschale müssen suprafacial über ein p-Orbital mit dem Radikalkation wechselwirken:

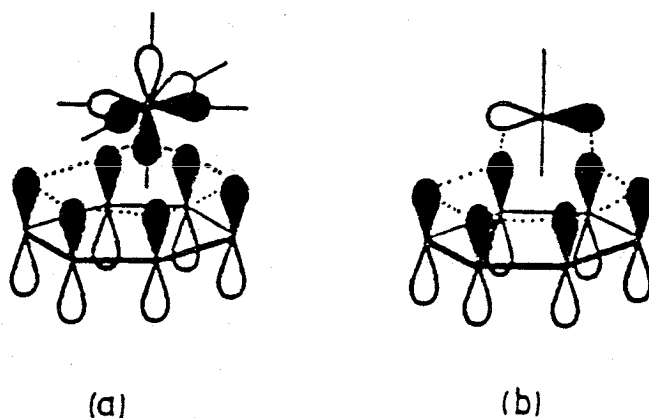


Abb.4 Darstellung der Orbitale für den Übergangszustand zwischen einem Benzolradikalkation und einem p-Orbital eines Nucleophils, das (a) suprafacial und (b) antarafacial wechselwirkt.

Der Angriff des Nucleophilen erfolgt über den Mittelpunkt einer Bindung zwischen zwei Kohlenstoffzentren. Bei einem solchen Angriff ist der Übergangszustand wahrscheinlich mit einer starken Wechselwirkung der beteiligten Orbitale verbunden. Dies ist gleichbedeutend mit der Bildung einer neuen Bindung.

Bei einer ET-Reaktion ist eine solche Wechselwirkung nicht erforderlich. Durch Elektronentunnelung erfolgt keine Bindungsbildung und damit keine Orbitalwechselwirkung. Deshalb kann bei ungünstiger Orbital-symmetrie zunächst die ET-Reaktion bevorzugt werden.

Aus dem Radikalkation, hervorgegangen aus einem $(4n+2)$ -System, wird dann, zusammen mit einem p-Orbital des Nucleophils, ein 8 Elektronen-System. Dieses ist nach Abb.4 (a) ein Hückel-System und nach (b) ein Möbius-System (Topologie eines Phasensprunges; entspricht einem anti-Hückel-System).

Diese Übergangszustände sind, entsprechend den Aromatizitätsregeln antiaromatisch (a) und aromatisch (b). Deshalb sollte der erstgenannte zu keiner Reaktion führen.

Daraus läßt sich die Aussage ableiten, daß bei einer Reaktion zwischen einem Radikalkation, hervorgegangen aus einem $(4n + 2)$ -System, und einem Nucleophil der N-Prozess "verboten" bzw. extrem langsam ist. In solchen Fällen sind die ET-Reaktionen bevorzugt.

Sind somit zu Reaktionsbeginn suprafaciale Orbitalwechselwirkungen zu erwarten, dann kann der kontrollierende Faktor, die Orbitalsymmetrie (orbital-controlled reactions), energetisch ungünstig werden [16].

Durch theoretische Betrachtungen läßt sich abschätzen, daß etwa 40kJ/mol erforderlich sind, um die Selektionsregeln zu überspielen [10]. Eine Differenz in der Aktivierungsenergie von ungefähr 15-20kJ/mol kann jedoch schon ausreichen, damit ein bevorzugtes Produkt gebildet wird. Für Reaktionen bei höheren Temperaturen in der Gasphase erscheinen solche Energiebeträge allerdings als relativ unbedeutend.

Werden die Dewar-Zimmermann-Regeln auf die Dimerisierung eines Benzolradikalkations mit einem weiteren Benzolmolekül angewendet, so ergeben sie unter Einbeziehung der *ab initio* MO-Berechnungen [8] das folgende Bild:

"Aus dem Radikalkation, hervorgegangen aus einem $(4n + 2)$ -System, wird bei einer 1-C π -Überlappung (Abb.1) ein 6 Elektronensystem, das entsprechend Abb.4 (a) ein Hückel-System ist und aromatischen Charakter aufweist."

Das bedeutet für die Scholl-Reaktion, daß sie nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie "erlaubt" ist.

2.1.2.2 Aromatische Chlorierung mit Kupferchlorid

Die im vorangegangenen Kapitel geschilderten eingeschränkten Reaktionsmöglichkeiten aromatischer Radikalkationen mit Halogeniden werden im Experiment beobachtet [7,18,19] und der folgende Mechanismus für die Reaktion mit Kupferchlorid abgeleitet.

Das entstandene Radikalkation bildet mit CuCl_2 einen Übergangskomplex. Im Übergangszustand deutet alles darauf hin, daß zunächst eine Elektronenübertragung stattfindet [18] und kein direkter Ligandentransfer. Dieser erfolgt jedoch auch aus diesem Übergangszustand heraus.

Die Isomerenverteilung entspricht dabei der Größenordnung, die sich aus der Spindichteverteilung beim Radikalkation ergibt (para ~ 58%, ortho ~ 38%, meta ~ 4%) [19].

Bei einem reinen Ligandentransfer, dessen Übergangszustand dem einer Atomübertragung bei einer freien Radikalreaktion entspricht [20], sollte die Substitution der meta-Position im gleichen Maße stattfinden wie an der ortho- oder para-Position [21].

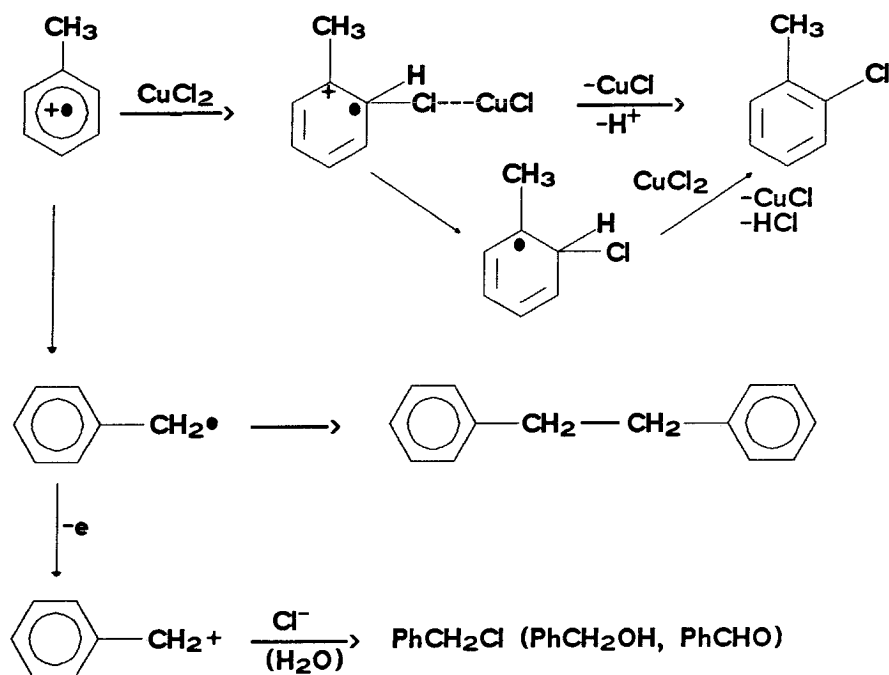


Abb.5 Reaktionsschema der aromatischen Chlorierung mit Kupferchlorid und möglichen Nebenreaktionen

Die Chlorierung von Toluol mit Kupferchlorid in flüssiger Phase ergibt nur monochlorierte Produkte. Mehrfachchlorierung findet nicht statt. Dies ist wahrscheinlich auf den +M-Effekt des Halogensubstituenten zurückzuführen, der eine weitere Radikalkationbildung beeinflusst, indem er desaktivierend wirkt.

Die Gegenwart von Metallchloriden (LiCl) führt zur Chlorierung der Seitenkette. Wasser substituiert ebenfalls die Seitenkette. Sauerstoff hingegen besitzt keinen Einfluß auf die Reaktion und deren Produkte [19].

Damit kann festgehalten werden, daß Kupferchlorid mit Toluol in unterschiedlichster Weise reagieren kann. Die Kopplungsreaktion führt dabei zur Bildung oligomerer Verbindungen, während Chlorierungsreaktionen zu verschiedenen monochlorierten Produkten führen sollten.

Die Beteiligung des Katalysators am Übergangszustand bei Friedel-Crafts-Reaktionen wird deutlich an den hohen Aktivierungsentropien. Das bedeutet wiederum, daß nur bei entsprechend hohen Metallchloridkonzentrationen entsprechende Übergangskomplexe möglich werden, und damit der Reaktionsmechanismus in eine spezifische Richtung gelenkt werden kann.

2.2 Reaktionsmechanismen mit Metalloxiden

2.2.1 Oxidationsrouten mit Toluol

Die chemische Industrie verwendet Toluol schon lange als Ausgangsprodukt zur Herstellung anderer wichtiger Chemikalien für den Grundbedarf. Im Vordergrund stand dabei vor allem die Oxidation mit Metalloxiden und Luft zur Herstellung von Benzaldehyd, Benzoesäure und Phenol im großtechnischen Maßstab. Dazu wurden die Katalysatoren und die Prozeßparameter im Hinblick auf die Endprodukte optimiert.

Die genaue mechanistische Aufklärung stand dabei eher im Hintergrund und erst einige neuere Arbeiten befassen sich intensiver mit diesem Punkt.

Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse sind für mechanistische Betrachtungen mit Flugasche von großer Bedeutung und daher etwas ausführlicher gefaßt.

Als Zwischen- und/oder Endprodukte bei der Oxidation von Toluol mit V_2O_5 und Luft in der Gasphase zwischen 300-450°C wurden neben einigen ungesättigten, leichtflüchtigen Verbindungen die folgenden Verbindungen identifiziert: Benzol, Maleinsäureanhydrid, Benzochinon, Methylmaleinsäureanhydrid (Citraconsäure), Benzaldehyd, Phenol, Toluchinone, Benzylalkohol, Kresole, Benzoesäure, Phthalsäureanhydrid, Methyldiphenylmethane (MDPMs), Bibenzyl, Benzophenon, Methyldiphenylmethanone (MBPs), Benzylbenzoat (aus Benzoesäure und Benzylalkohol), Diphenylethanon, Benzil (Diphenylethandion), Anthrachinon, Stilben, o-Formyldiphenylmethan [22-26].

Die Entstehung dieser Verbindungen aus Toluol läßt sich über drei Reaktionswege erklären. Das Toluolmolekül kann sowohl am Kern als auch über die Seitenkette oxidativ angegriffen werden. Die entstehenden reaktiven Zwischenprodukte können in unterschiedlicher Art und Weise weiterreagieren.

Route 1 beginnt mit der direkten Oxidation der Methylgruppe. Die verschiedenen Produkte können in Folgereaktionen weiteroxidiert werden. Ein Reaktionsschema ist in Abb.6 wiedergegeben [22,24].

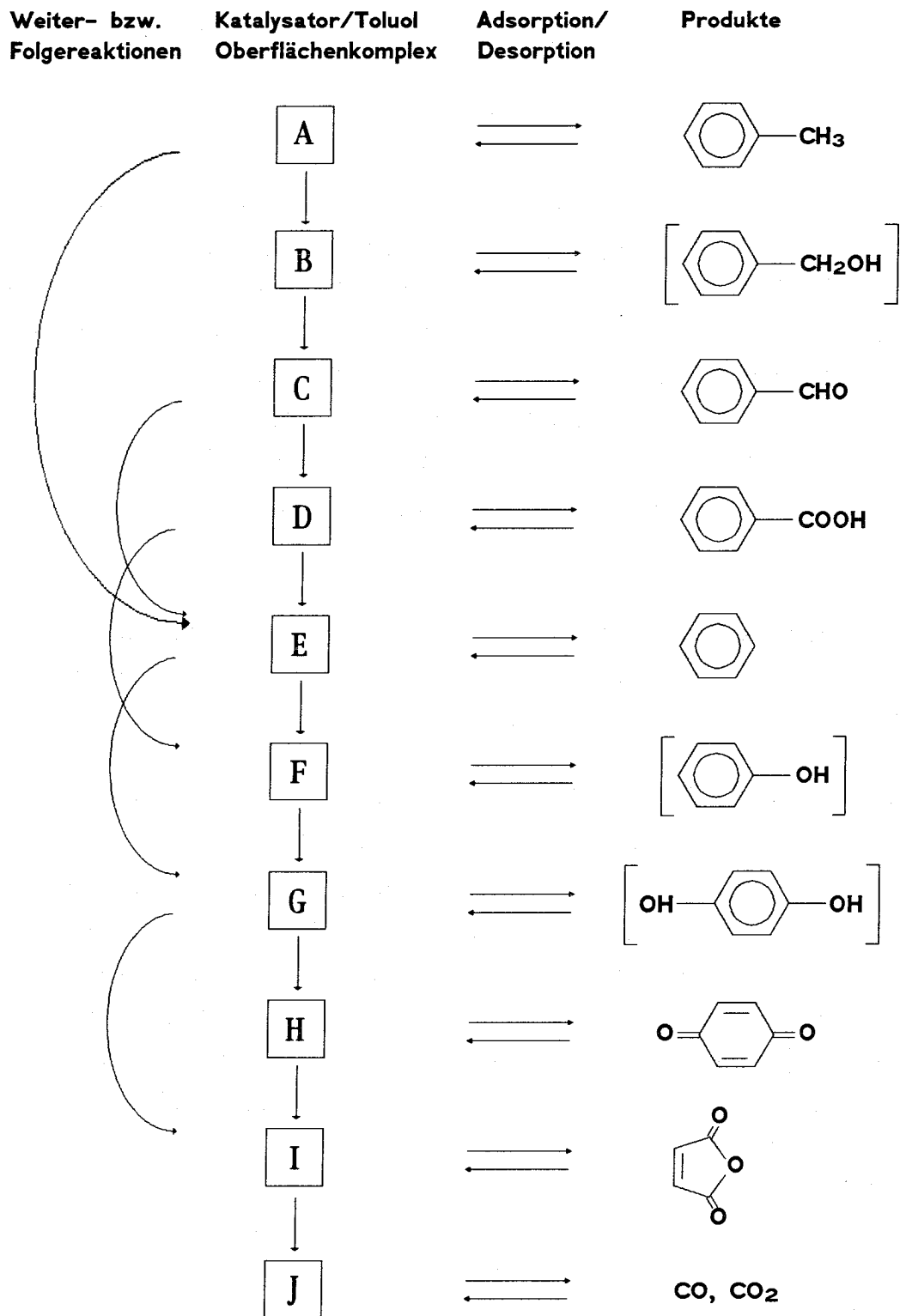


Abb.6 Route 1 der katalytischen Oxidation von Toluol [22]. Die Verbindungen in Klammern wurden nur im Spurenbereich gefunden.

Unter den üblichen Reaktionsbedingungen kann sich kein vollständiges Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht einstellen. Dazu liegen zu viele verschiedene Produkte vor, deren Konzentrationen durch weitere Reaktionen auch noch beeinflusst wird.

Die Stabilität der einzelnen Komponenten ist für die Konzentration in der Gasphase ebenfalls von Bedeutung. Zum Beispiel ist Benzol ein sehr stabiles Zwischenprodukt. Es gilt allgemein als sehr reaktionsträge, auch in der Gasphase bei höheren Temperaturen. Weitere Oxidationsreaktionen dieses Moleküls wurden bisher wenig untersucht.

Die Vielfältigkeit der Kombinationsmöglichkeiten mit den aktiven Zentren des Katalysators und die sich daraus ergebenden Übergangszustände sind in Abb.6 nur in vereinfachter Form wiedergegeben.

Außer dem dargestellten Oxidationsschema sind auch noch andere Reaktionen einiger Verbindungen bekannt.

Dazu gehört die Dealkylierung von Toluol und ähnliche, das Molekül in Bruchstücke (Ethylen, Pentadien) abbauende Mechanismen (Alkylierung eines zweiten Moleküls, Crackreaktionen, side-chain cracking) [27], die nicht als Oxidationsreaktion anzusehen sind.

Eine weitere Reaktion ist die Decarboxylierung von Benzaldehyd zu Benzol. Und in Analogie zur metallionen katalysierten Decarboxylierung von Fettsäuren, die CO_2 Abspaltung von Benzoesäure und Bildung von Phenylradikalen, die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen entweder mit einem Wasserstoffatom zu Benzol oder mit einem Hydroxylradikal zu Phenol reagieren.

Die Oxidation von Benzol führt über die Bildung von Hydrochinon zu p-Benzochinon oder Maleinsäureanhydrid [28].

Die oxidative Kopplung mit einem anderen Toluolmolekül ist eine weitere Reaktionsroute, die sich aus einem Angriff der Seitenkette ergibt (Route 2). Die verschiedenen Kopplungsprodukte führen über unterschiedliche Zwischenprodukte zu den gleichen Endprodukten. Sie sind identisch mit denen der Route 1 und sind in Abb.7 dargestellt.

Die Bildung von Benzil durch Benzoinkondensation mit Benzaldehyd findet in der Gasphase nicht statt. Ebenso unwahrscheinlich ist die Bildung von Anthrachinon über Kondensationsreaktionen.

Wahrscheinlicher ist eine Bildung über die oxidative Cyclisierung von o-MDPM oder o-Formyldiphenylmethan wie in Abb.7 dargestellt.

Die weiteren Reaktionswege von Anthrachinon über Phthalsäure und Maleinsäure zum CO und CO₂ sind bekannt.

Eine dritte Möglichkeit der Oxidation von Toluol besteht darin, den aromatischen Kern direkt anzugreifen. Dieser Reaktionsweg ist jedoch nur von geringer Bedeutung. Er ergibt sich aus den identifizierten Produkten als Route 3.

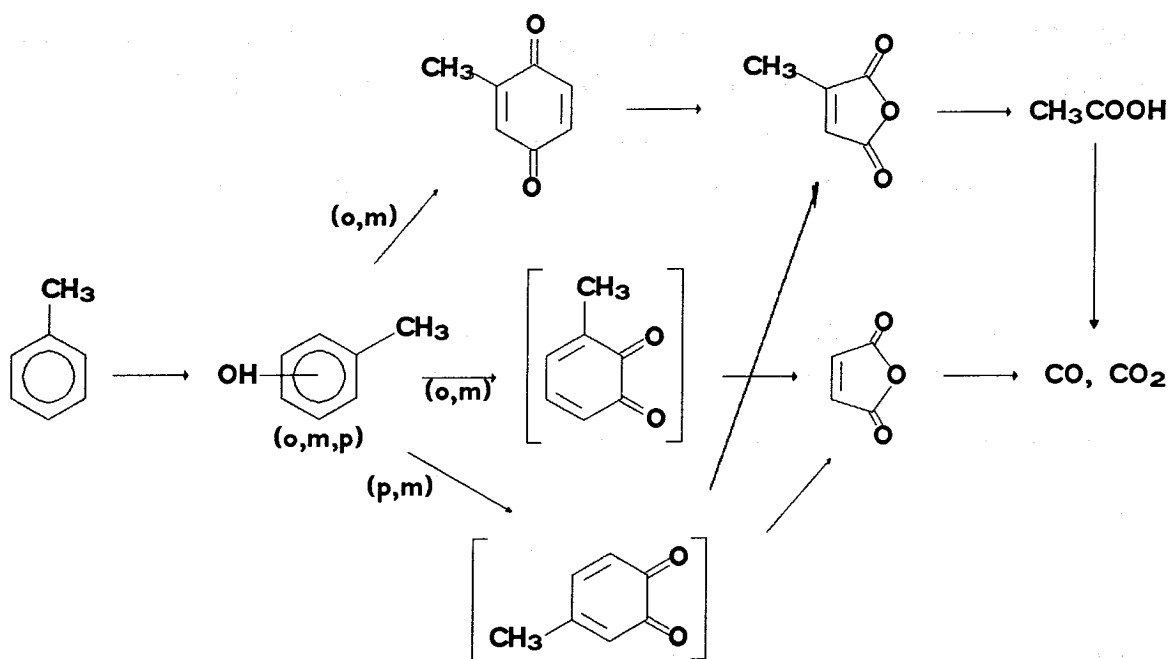


Abb.8 Reaktionsschema von Route 3 bei der katalytischen Oxidation von Toluol.
Die o-Toluchinone wurden nicht gefunden.

Die Hydroxylgruppen der entstehenden Kresole wirken stark ringaktivierend. Eine weitere Ringoxidation sollte deshalb wahrscheinlicher sein als die Oxidation der Seitenkette. Aus den Kresol-Isomeren können so die Toluchinone entstehen. Weitere Oxidationsprodukte sind neben Maleinsäureanhydrid auch Citraconsäureanhydrid.

2.2.2 Reaktionsmechanismus der Toluoloxidation

Die Reaktionsroute der Toluoloxidation mit Metalloxiden in der Gasphase wird durch die Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst. Unter anaeroben Bedingungen dominiert die Methyl-Aryl-Kopplung unter Bildung der MDPMs, Route 2. Bei Zugabe von Luftsauerstoff entsteht primär Benzaldehyd und Benzoesäure - Route 1 [29].

Weiter ist zu beobachten, daß bestimmte Metalloxide (PbO, Bi₂O₃) als Kopplungsprodukt Bibenzyl bilden. Dies entspricht einer Methyl-Methyl-Kopplung. Die Isomerenverhältnisse zwischen MDPMs und das Verhältnis MDPMs/Bibenzyl sind von Oxid zu Oxid verschieden. Tabelle 4 verdeutlicht die unterschiedlichen Kopplungspräferenzen (Aryl-Aryl, Aryl-Methyl, Methyl-Methyl) der Metalloxide bei der Reaktion mit Toluol in der Gasphase [29]. Während die Metalloxide auf der linken Seite des Periodensystems die Methyl-Aryl-Kopplung bevorzugen, katalysieren die Metalloxide auf der rechten Seite die Methyl-Methyl-Kopplung. Die unterschiedlichen polarisierenden Eigenschaften der Elemente sind dabei für den vorherrschenden Mechanismus von entscheidender Bedeutung.

	III A	IV A TiO ₂	V A V ₂ O ₅	VIA CrO ₃	VII A MnO ₂	VIII A Fe ₃ O ₄ Co ₂ O ₃ Ni			IB CuO	II B Zn	III B Ga	IV B Ge
(a)		38	48	36	3.4	1.3	8	2.4				
(b)		0.35	45	16	21	66	88	22				
(c)		4.7	6	0.05	0.35	0.24	0.04	0.12				
	Y	Zr	Nb	MoO ₃	Tc	RuO ₂	Rh ₂ O ₃	Pd	Ag ₂ O	Cd	In	Sn
(a)				4		66	17	1				
(b)				81		47	45	62				
(c)				5		2.8	1.0	0.35				
	La ₂ O ₃	Hf	Ta	WO ₃	Re ₂ O ₇	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	PbO
(a)	0.1			8.6	62							3
(b)	60			46	67							75
(c)	5.6			5	10							0.05

Tab.4 Selektivität der Kopplung bei der anaeroben Oxidation von Toluol mit Metalloxiden [22]. (a) Aktivität: Umsatz von Toluol in mg/g Metalloxid pro Stunde. (b) Selektivität (Gew-%) zur Summe der Kopplungsprodukte (MDPMs und Bibenzyl). (c) MDPMs/ Bibenzyl Gewichtsverhältnis.

Bei hohen Toluolkonzentrationen scheint die Methyl-Aryl-Kopplung zweier Toluolmoleküle die effizienteste Reaktion zu sein, die Oberflächensauerstoff nutzt. Sie benötigt davon in Abwesenheit von zusätzlichem Sauerstoff am wenigsten.

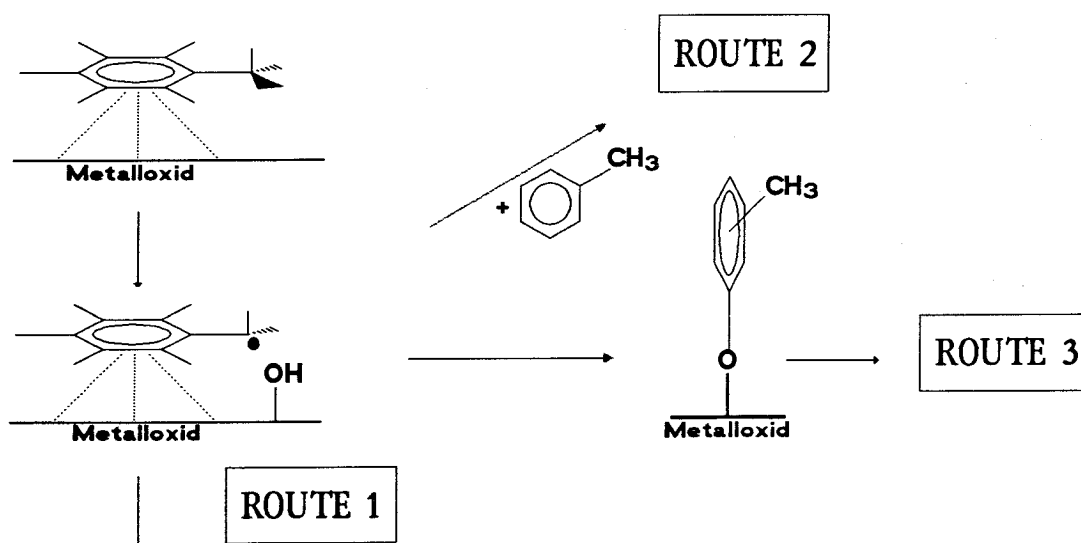
Die langsame Wanderung von Gerüstsauerstoff an die Oberfläche des Metalloxids ermöglicht deshalb dem aktiven Sauerstoffzentrum nur die Kopplungsreaktion zu MDPMs. Diese Reaktion ist außerdem sehr schnell und nutzt damit diese Sauerstofflücke aus [29]. Alle weiteren Oxidationsschritte von Route 2 sind von weiterem Sauerstoff abhängig.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ist die Aryl-Aryl-Kopplung, wie das Beispiel der Scholl-Reaktion zeigt. Die elektrophile Substitution ist dabei neben dem radikalkationischen Mechanismus die Kopplungsreaktion, die insbesondere mit Palladiumhalogeniden stattfinden könnte. Sie scheint jedoch mit Metalloxiden sehr unwahrscheinlich. Das Fehlen jeglicher dimerer Aryl-Aryl-Kopplungsprodukte bei der Oxidation in der Gasphase scheint dies zu bestätigen.

Für die Oxidation des Toluolmoleküls lassen sich prinzipiell zwei Reaktionsmechanismen aufstellen [22,26,29].

1. Der Wasserstoff-Transfer Mechanismus

Dieser Mechanismus beginnt zunächst mit einer Wasserstoffabstraktion. Dabei wird eine neue Hydroxylgruppe und eine adsorbierte Benzylspezies gebildet.



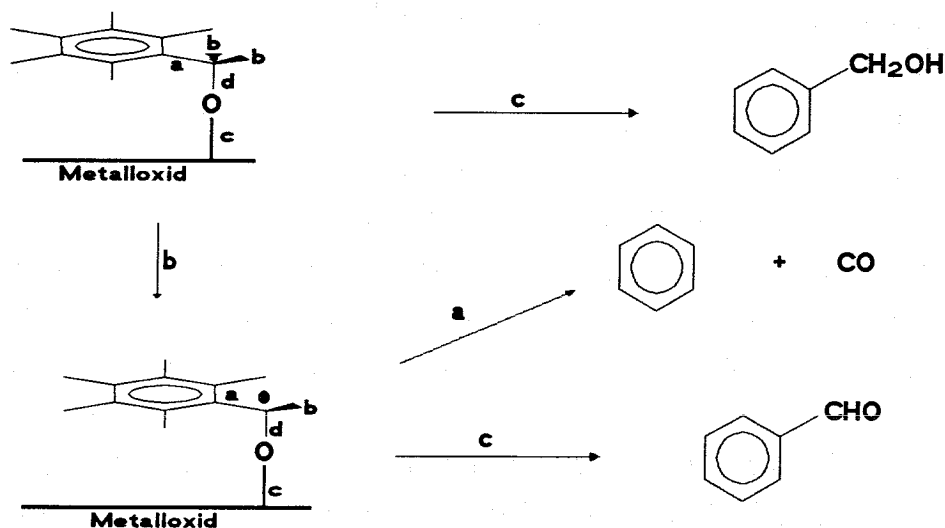


Abb.9 Wasserstoff-Transfer Mechanismus als initiiender Schritt bei der katalytischen Oxidation von Toluol.

Das π -Elektronensystem ist wahrscheinlich über endständige Hydroxylgruppen des Metalloxyds an dieses gebunden. Wenn diese Benzylspezies mit einem weiteren Toluolmolekül reagiert, was insbesondere bei hohen Toluolkonzentrationen beobachtet wird, erhält man Kopplungsprodukte, und Route 2 wird eingeschlagen.

Reagiert dagegen die benzyliche Gruppe mit dem Metalloxyd unter Bildung eines σ -Komplex, dann kann Route 1 dominieren. Eine Reaktion mit dem aromatischen Ringsystem wird durch die energetisch ungünstige Wasserstoffabspaltung erschwert.

2. Der Elektronen-Transfer Mechanismus

Dieser Mechanismus scheint mit Metalloxyden im Hinblick auf Kopplungsreaktionen, schon aus orbitalsymmetrischen Überlegungen heraus, verständlicher zu sein.

Der erste Schritt ist dabei die Oxidation des Aromaten zum Radikalkation. Das Radikalkation kann nun nach dem Mechanismus der Scholl-Reaktion koppeln oder ein weiteres Elektron und ein Proton abgeben und damit ins Benzylkation übergehen. Die weitere Kopplung entspricht dem allgemeinen Mechanismus einer elektrophilen aromatischen Substitution [4]. Voraussetzung dabei ist, daß das Metallion unterschiedliche Oxidationsstufen einnehmen kann.

Die verschiedenen Metallionen haben neben unterschiedlichen Oxidationsstufen auch unterschiedliche polarisierende Eigenschaften. Die Metalloxide auf der linken Seite des Periodensystems sind ionischer und basischer.

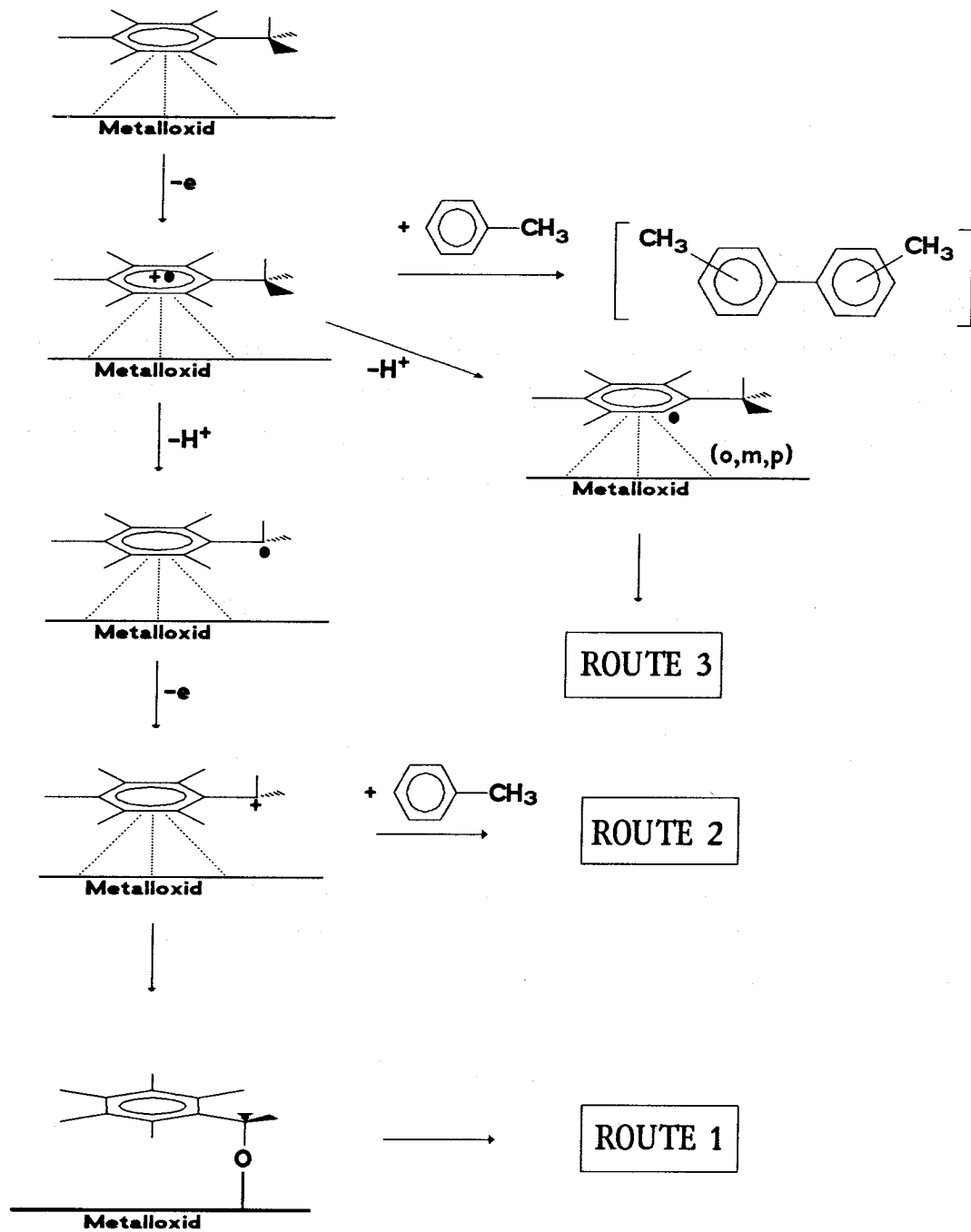
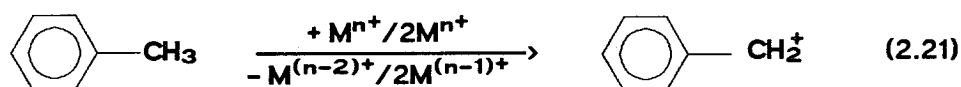


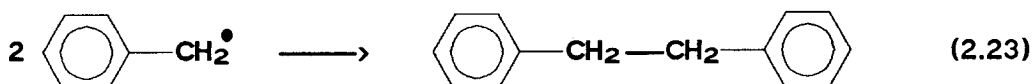
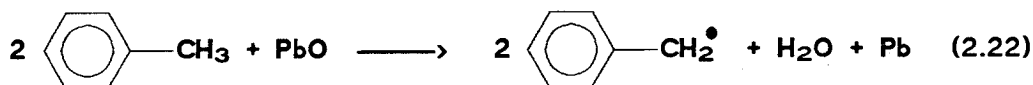
Abb.10 Elektronen-Transfer Mechanismus als initierender Schritt bei der katalytischen Oxidation von Toluol. Die Verbindungen in Klammern wurden nicht gefunden.

Bei relativ leichter Reduzierbarkeit des Metallions kann deshalb ein Toluolmolekül zunächst ein Proton abstrahieren und anschließend zwei Elektronen übertragen und in ein Benzylkation übergehen:



Die Summenreaktion ist die Reduktion des Metallions und die Bildung von Wasser.

Die leichter reduzierbaren Metalloxide auf der rechten Seite des Periodensystems wirken weniger polarisierend. Deshalb ist die Bildung von Benzylradikalen und die Reduktion zum Metall wahrscheinlicher. Damit dominiert die Bildung von Bibenzyl.



Es findet also eine allmähliche Änderung des Mechanismus vom Protonen-transfer der Metalloxide auf der linken Seite des Periodensystems zur Wasserstoffabstraktion der Metalloxide auf der rechten Seite statt.

Dies könnte auch die Erklärung für den Wechsel von der Methyl-Aryl-Kopplung zur Methyl-Methyl-Kopplung erklären, wie dies aus Tab.4 ersichtlich ist.

Es gibt neben den schon erwähnten Eigenschaften der Metalloxide noch weitere Aspekte, die für mechanistische Betrachtungen von Bedeutung sind.

Das zu Beginn der Oxidation gebildete Radikalkation (Abb.10) besitzt nur eine kurze Lebensdauer. Deshalb braucht man für einen elektrophilen Substitutionsprozeß nach dem Scholl-Mechanismus, der relativ langsam ist, entsprechend hohe Konzentrationen.

Die weitere Protonenabgabe des Radikalkations ist ein schneller Prozeß. Das entstehende Benzylradikal hat ein niedrigeres Oxidationspotential (7.76 eV) als das Ausgangsmolekül Toluol (8.82 eV). Damit sollte ein zweiter Elektronen-Transfer-Prozeß noch leichter und schneller sein als der erste.

Ein weiterer Aspekt sind die ladungsspezifischen und sterischen Verhältnisse an der Oberfläche des Metalloxids [26,30,31]. Dabei spricht man von sauren aktiven Zentren, wenn die Tendenz besteht, ein Proton einer OH-Bindung an der Oberfläche abzuspalten oder ein Elektronenpaar zu akzeptieren. Ein basisches Zentrum hingegen tendiert stärker dazu, ein Proton aufzunehmen oder ein Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen [31]. Dies steht damit in Einklang, daß basische Zentren die Benzylradikalbildung fördern.

Basische Zentren sind bei Metalloxiden in der Regel negativ geladene Sauerstoffionen. Sie aktivieren Protonen in Allylstellung. Die Methylprotonen des Toluols können als solche betrachtet werden.

Die Reaktivität dieses Sauerstoffions an der Oberfläche wird dabei durch seine Nucleophilie bestimmt. Diese wiederum ist auch abhängig vom zugehörigen Metallion, das seinerseits in stabilisierender Wechselwirkung mit dem Benzylrest steht. Für die an der Oberfläche lokalisierten Metallionen kann dies auch so formuliert werden, daß sie koordinativ ungesättigte Kationen darstellen, die über π -Komplexbildung eine stabilisierende Wirkung auf die Benzylspezies ausüben. Die Bindungsstärke wird bestimmt durch σ -akzeptor und π -donor Fähigkeiten des Kations.

Ein weiterer Aspekt hierbei ist auch der passende Abstand zwischen Kation und Sauerstoff an der Oberfläche einerseits und aromatischem Ring und Methylsubstituent andererseits.

Interessant und schwierig ist dies auch bei binären Oxiden. Mischoxide werden in der Regel durch Sintern zweier oder mehrerer Metalloxide synthetisiert. Die Aktivität und die damit verbundenen sauren und basischen Eigenschaften wird dabei in hohem Maße vom Zustand und den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien bestimmt.

Der Herstellungsprozeß der Oxide spielt dafür ebenfalls eine wichtige Rolle [31-33]. Viele Metalloxide und komplexe Oxide werden z.B. aus ihren Chloriden oder Sulfaten über die Fällungsmethode gewonnen.

Dabei bleiben durchschnittlich 0.5% (wt) an Anionen im Präzipitat.

Für die sauren und basischen Eigenschaften bleibt dennoch in erster Linie die Elektronegativität des Metallions, in komplexen Oxiden die der verschiedenen Metallionen verantwortlich.

Thermische Effekte beim Sintern und die Gegenwart verschiedener Anionen sind im Hochtemperaturbereich von Müllverbrennungsanlagen, in dem dieser Bildungsprozess zu erwarten ist, sicherlich die Regel. Denn solche Anlagen haben, bedingt durch den heterogenen Materialfluß, keine Konstanz, die vergleichbar wäre mit einer technischen Syntheseanlage.

Dies rechtfertigt deshalb die Erwartung, daß die Oxide, die auf Flugasche zu finden sind, eine bestimmte Aktivität aufweisen.

Da Müllverbrennungsanlagen im allgemeinen nach den gleichen Betriebsparametern gefahren werden, eröffnet sich vor dem bisher dargestellten theoretischen Hintergrund die Möglichkeit, Flugaschen über ihr Oxidationspotential vergleichen zu können und analog dazu Aussagen über die Betriebsparameter und die Verbrennungsführung zu machen.

2.2.3 Kinetische Aspekte der Toluoloxidation

Die Darstellung der verschiedenen Reaktionswege zeigt, daß bei der Oxidation von Toluol auch einige Zwischenprodukte entstehen, die unter den gegebenen Bedingungen weiter reagieren.

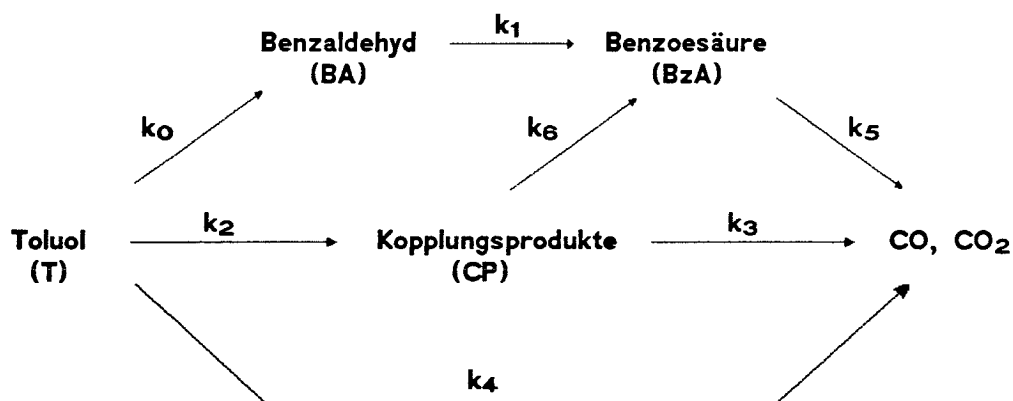
Benzylalkohol z.B. wird von Metalloxiden wie V_2O_5 schon bei niedrigen Temperaturen zu Benzaldehyd oxidiert. Benzaldehyd wiederum kann zu Benzoesäure weiteroxidiert werden, was auch technisch durchgeführt wird. Dabei findet auch Decarbonylierung zu Benzol und ein Abbau zu CO_2 statt.

Die Aktivierungsenergien für den ersten Reaktionsschritt bei der Oxidation von Toluol und weiteren nachgewiesenen Zwischenprodukten sind in Tabelle 5 wiedergegeben [34]. In der Originalliteratur wurden dazu keine Fehlerangaben gemacht.

Komponente	E_a (kJ/mol)
Benzylalkohol	26
Benzaldehyd	55
o-MDPM	93
m-MDPM	82
p-MDPM	91
Toluol	124

Tab.5 Aktivierungsenergien für die Oxidation von Toluol und einiger Zwischenprodukte mit V_2O_5

Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich ein vereinfachtes formales kinetisches Modell ableiten:



Die Geschwindigkeitsgleichungen für dieses vereinfachte Modell lauten:

$$r_T = (k_0 + k_2 + k_4)P_T \quad (2.24)$$

$$r_{BA} = k_0 P_T - k_1 P_{BA} \quad (2.25)$$

$$r_{BzA} = k_1 P_{BA} + k_6 P_{CP} - k_5 P_{BzA} = k_1 P_{BA} \quad (2.26)$$

da $k_6 P_{CP} = k_5 P_{BzA}$

$$r_{CP} = 0.5k_2 P_T - k_3 P_{CP} - k_6 P_{CP} = 0.5k_2 P_T - k'_3 P_{CP} \quad (2.27)$$

mit $k'_3 = k_3 + k_6$

$$r_{CO_2} = 7k_4 P_T + 14k'_3 P_{CP} \quad (2.28)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden unter Anwendung der Methode des kleinsten Fehlerquadrates unter Zuhilfenahme des Marquardt-Algorithmus berechnet. Die experimentellen Ergebnisse (Tab.6) weichen davon um weniger als 5% ab [34].

Geschw.- konstante	E_a (kJ/mol)	A (mmol/g _{Cat} h * Pa)
k_0	98	2.4×10^4
k_1	53	50
k_2	130	5.2×10^6
k'_3	32	0.60
k_4	117	6.5×10^5

Tab.6 Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren für die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten.

Lars und Andersson führten außerdem noch Berechnungen zur Spindichteverteilung beim Toluolradikal aus. Unter der Annahme, daß der initiiierende Schritt der Oxidation die Bildung einer Radikalspezies ist, läßt sich mit Hilfe der LCAO-MO-Theorie und ausschließlicher Berücksichtigung der π -Elektronen die Spindichteverteilung berechnen. Sie ist 0.571 für die Methylengruppe, 0.143 für die o- und p-Position und 0 für die m-Position [34].

Die Elektronendichte, berechnet für den Grundzustand von Toluol nach der HMO-Methode, ergibt 0.382 für die o-Position und 0.301 für die m- und p-Position. Daraus errechnet sich eine theoretische Produktverteilung von 46% o-MDPM, 36% m-MDPM und 18% p-MDPM.

Die eigenen Experimente mit Toluol und V_2O_5 , soviel sei an dieser Stelle vorweggenommen, zeigen keine Bildung von m-MDPM. Ebenso fehlt die Bildung der DMBPs.

2.3 Die Scholl-Reaktion mit Zeoliten und Tonmineralien als Katalysatoren

Die Kopplung aromatischer Systeme mit Friedel-Crafts-Katalysatoren wurde als Scholl-Reaktion in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt. Die Kondensation gekoppelter Systeme und Bildung höher kondensierter Aromaten ist jedoch ein neuer Aspekt. Diese Bildung wurde bei der Verwendung bestimmter Katalysatoren beobachtet.

Neuere Untersuchungen erlauben dazu auch Aussagen zum Bildungsmechanismus. Der Reaktionsmechanismus ist jedoch in einigen Details noch unvollständig oder noch nicht bestätigt [5,27].

Diese Diskussion soll dennoch das Bild der Reaktionswege um die Bildung von Kopplungsprodukten aus Toluol mit Friedel-Crafts-Katalysatoren vervollständigen.

Bei den angesprochenen Katalysatoren handelt es sich um Zeolite und Tonmineralien wie Montmorillonit oder Smectit. Sie katalysieren die Übertragung eines Wasserstoffatoms auf einen Akzeptor.

Man spricht in diesem Zusammenhang von einem heterosystemischen Akzeptor, wenn dieser speziell zu diesem Zweck dem System hinzugefügt wird, wie z.B. Sauerstoff bei Reaktionen von Toluol zur Bildung von Wasser.

Ein homosystemischer Akzeptor dagegen ist schon im System vorhanden wie z.B. Toluol selbst, das zu Heptan reduziert werden kann.

Die Relevanz der Verbindungen, bestehend aus $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ in unterschiedlichem Verhältnis, als Katalysatoren in Flugaschen wird in Kapitel 3 bei der Charakterisierung von Flugaschen dargestellt.

2.3.1 Reaktionsmechanismus mit Zeoliten

Zeolite sind Aluminosilikate, deren Eigenschaften durch die Zusammensetzung und die Herstellungsbedingungen bestimmt werden. Ihre sauren und basischen Eigenschaften sind dabei für katalytische Prozesse von besonderem Interesse [35].

Die Bildung kanalartiger Strukturen und Hohlräume ist für die Lokalisierung und Bildung von Übergangskomplexen und Zwischenprodukten ausschlaggebend.

Bei der Disproportionierung von Toluol an Zeoliten im Temperaturbereich zwischen 600-700K bilden sich Alkylbiphenyle, Alkyldiphenylmethane, Naphthaline, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, Alkane und Olefine als Nebenprodukte in unterschiedlichen Konzentrationen [27].

Alkane und Olefine sind unter sauerstofffreien Bedingungen die Produkte homosystemischer Wasserstoffübertragung. Dabei findet wahrscheinlich eine säurekatalysierte Ringöffnung eines teilweise hydrierten aromatischen Rings statt. Weitere Folgereaktionen sind die Olefinoligomerisierung und -spaltung sowie Reduktion durch weitere Wasserstoffübertragung.

Die Bildung von Methylsubstituenten ist zurückzuführen auf säurekatalysierte Alkylierungsreaktionen [27,36] und anschließender Seitenkettenspaltung (Side-chain cracking).

Die sauren Eigenschaften der Zeolite ermöglichen als initiierenden Schritt die Protonierung und Bildung eines Kations. Zur Weiterreaktion bieten sich mehrere Möglichkeiten an, die zu verschiedenen Produkten führen können.

Die einzelnen Reaktionsschritte lassen sich mit der einfachen Chemie der Carbokationen erklären.

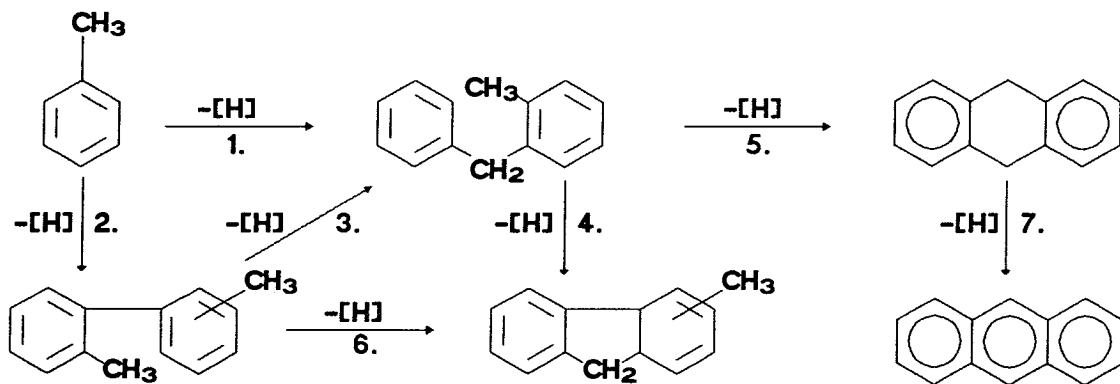
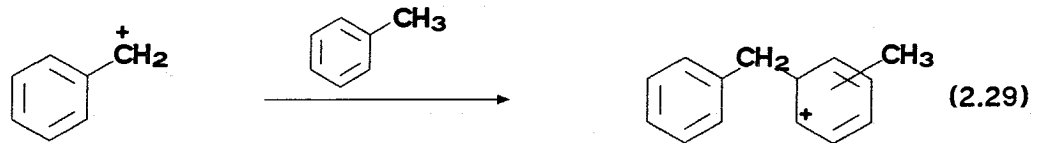


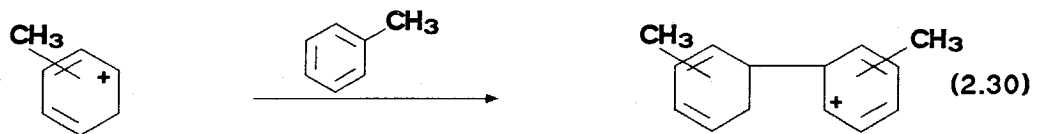
Abb.11 Reaktionsschema für die Kondensation von Toluol an Zeoliten zu Anthracen/(Phenanthren)

Die zugehörigen Reaktionsschritte sind:

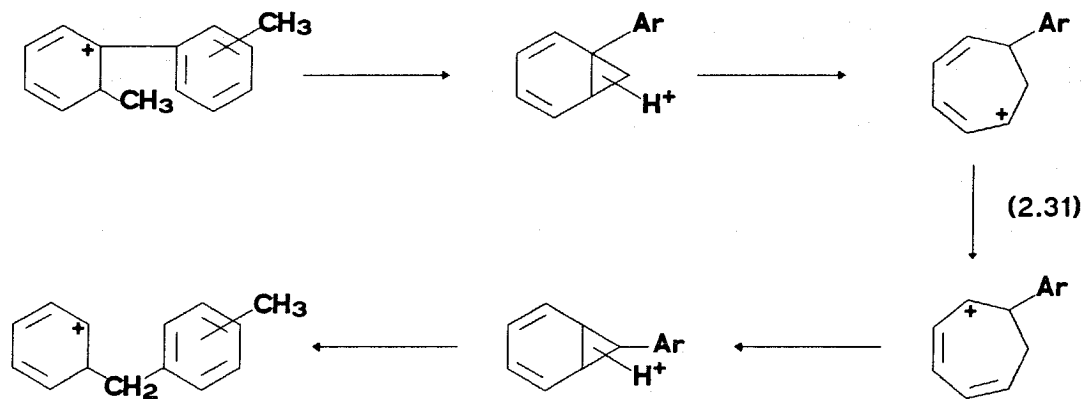
1. Elektrophile aromatische Substitution und Bildung der o-, m-, p-MDPM.



2. Kationische (säurekatalysierte) Kopplung zweier aromatischer Kerne (Scholl-Reaktion) [5].



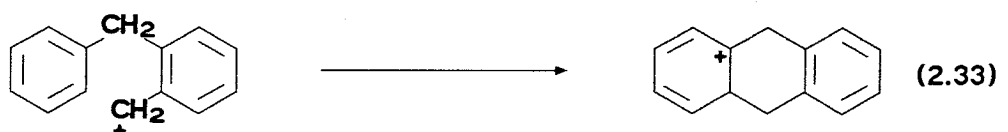
3. Isomerisierung der DMBP unter Bildung der MDPM.



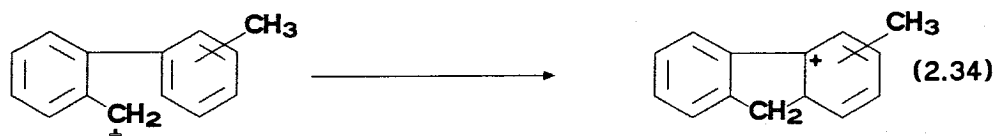
4. Kondensation von m- und p-MDPM zu Methylfluorenen.



5. Kondensation von o-MDPM zum 9,10-Dihydroanthracen.



6. Kondensation der 2,x'-DMBP zu Methylfluorenen.



7. Rearomatisierung zum Anthracen bzw. Isomerisierung zum Dihydrophenanthren und anschließende Rearomatisierung zum Phenanthren.

Thermodynamische Berechnungen zeigen [27], daß die Bildung kondensierter Produkte wie Anthracen und Phenanthren im Temperaturbereich zwischen 300-800K begünstigt ist. Bei Zugabe von Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor ist die Kondensationsreaktion zum Anthracen im gleichen Temperaturbereich sogar stark exotherm ($\Delta G \sim -600\text{kJ/mol}$).

Die relativ geringen Konzentrationen und Umsätze der Nebenreaktionen (1-3%), selbst bei Zugabe von 1% Sauerstoff zeigen, daß diese Reaktionen doch größtenteils kinetisch kontrolliert sind.

Eigene thermodynamische Berechnungen sind im Kapitel 2.4 ausführlich dargestellt.

Das benzyliche Kation des o-MDPM (2.33) gilt auch als Zwischenprodukt bei der Disproportionierung, die die Hauptreaktion darstellt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit der Bildung von DMBPs, die beide Methylsubstituenten an einem Ring tragen (Abb.12) [27].

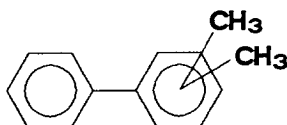


Abb.12 X,X'-DMBP-Isomere

Unter diesen säurekatalysierten Bedingungen ist der aromatische Methylsubstituent sehr mobil und kann jede Position des benzenoiden Rings einnehmen.

2.3.2 Reaktionen mit Tonmineralien

In Flugaschen sind hauptsächlich die Tonmineralien Montmorillonit, Mullit und Anorthit zu finden [37].

Bei Montmorillonit handelt es sich dabei um ein Schichtsilikat mit geringer negativer Ladung, die durch austauschfähige, hydratisierte Kationen in den Zwischenschichten kompensiert wird. Durch diese Kationenaustauschfähigkeit können, außer den Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle, auch die Ionen von Elementen der Übergangsguppen eingelagert werden.

Ähnlich wie bei den Zeoliten können aromatische Moleküle in den Zwischenschichten adsorbiert und fixiert werden. Cu(II)- oder Fe(III)-Ionen ermöglichen eine Oxidation und es bilden sich Radikalkationen, die nach dem Mechanismus der Scholl-Reaktion weiterreagieren können.

Die Oxidation des Aromaten wird dadurch ermöglicht, daß schon bei leichtem Erhitzen der Cu(II)-Komplex in der Zwischenschicht dehydratisiert und der Aromat als Ligand eintreten kann.

Versuche zum Nachweis der Dimerenbildung mit Dioxinen [40-42] haben gezeigt, daß unsubstituiertes Dibenzo-p-dioxin unter, der Scholl-Reaktion vergleichbaren, milden Bedingungen dimerisiert. Die Bildung von Radikalspezies als reaktive Zwischenprodukte wurde spektroskopisch, die Bildung dimerer Produkte massenspektrometrisch nachgewiesen.

Einfach substituierte oder nur an einem Ring substituierte Dioxine wie z.B. 1,2,3,4-TCDD bilden ebenfalls Dimere. Als Tonmineralien wurden Cu(II)-Smectit und Cu(II)-Montmorillonit verwendet.

Dioxine, die an beiden Ringen substituiert sind, bildeten keine dimeren Produkte. Die Gründe hierfür sind wahrscheinlich eine sterische Hinderung durch einen (oder mehrere) Halogensubstituenten und die Desaktivierung des aromatischen Systems durch den +M-Effekt des Substituenten. Dies wurde auch schon bei der Chlorierung von Aromaten mit Metallchloriden angesprochen.

2.4 Thermodynamische Berechnungen

2.4.1 Thermochemische Grundlagen der Additivitätsregel von Benson

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik erlaubt mit Hilfe der Enthalpien, Entropien und Zustandsgleichungen von Reaktanten und Produkten eine Aussage zum endgültigen Gleichgewichtszustand und zur Zusammensetzung eines geschlossenen Systems.

Allerdings liegen nicht immer experimentelle Bildungswärmen ΔH_f° (Standardbildungsenthalpie) und Standardentropien S° für Verbindungen vor. Mit Hilfe der Additivitätsregel von Benson jedoch lassen sich diese für jedes beliebige Molekül berechnen [43-46]. Sie ist nur bei Reaktionen in der Gasphase anwendbar, da die Beiträge von Solvatations-, Gitter- und Wasserstoffbrücken-Bindungsenergien zu ΔH_f° (X) in kondensierten Systemen nicht additiv sind.

Für die Reaktion



ist die Änderung der Freien Standardreaktionsenthalpie oder Gibbs Energie bei der Temperatur T gegeben durch

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (2.36)$$

und

$$\Delta G_T^\circ = c\Delta G_{fT}^\circ(C) + d\Delta G_{fT}^\circ(D) - a\Delta G_{fT}^\circ(A) - b\Delta G_{fT}^\circ(B) \quad (2.37)$$

mit ΔG_{fT}° , der molaren Freien Standardbildungsenthalpie.

Die Änderung der Standardreaktionsenthalpie ist mit den Standardbildungsenthalpien über die Gleichung

$$\Delta H_T^\circ = c\Delta H_{fT}^\circ(C) + d\Delta H_{fT}^\circ(D) - a\Delta H_{fT}^\circ(A) - b\Delta H_{fT}^\circ(B) \quad (2.38)$$

und die Änderung der Standardentropie der Reaktion über

$$\Delta S_T^\circ = cS_T^\circ(C) + dS_T^\circ(D) - aS_T^\circ(A) - bS_T^\circ(B) \quad (2.39)$$

verbunden.

Der Absolutwert einer Reinsubstanz kann nicht bestimmt werden, sondern lediglich Enthalpieänderungen. Für die Standardbildungsenthalpie gilt deshalb definitionsgemäß

$$\Delta H_{f,T_0}^{\circ}(X) = H_{T_0}^{\circ}(X) - \sum \nu_E H_{E,T_0}^{\circ} \quad (2.40)$$

Für den Standardzustand sind die Bildungsenthalpien der Elemente

$$H_E^{\circ} = 0 \quad \Rightarrow \quad H^{\circ}(X, 298.15) = \Delta H_f^{\circ}(X, 298.15) \quad (2.41)$$

Aus den Standardentropien und den Standardbildungsenthalpien bei der Temperatur T lassen sich somit die Reaktionsentropie und -enthalpie berechnen.

Entropie und Bildungsenthalpie bilden die thermochemischen Basisdaten. Ihre Temperaturabhängigkeit ist über die thermodynamische Beziehung

$$\left[\frac{\delta(\Delta H^{\circ})}{\delta T} \right]_P = \Delta C_P^{\circ} \quad \left[\frac{\delta(\Delta S^{\circ})}{\delta T} \right]_P = \frac{\Delta C_P^{\circ}}{T} \quad (2.42)$$

gegeben. ΔC_P° ist die Änderung der molaren Standardwärmekapazität und setzt sich zusammen aus den molaren Standardwärmekapazitäten der Reaktanten und der Produkte nach

$$\Delta C_P^{\circ} = c C_P^{\circ}(C) + d C_P^{\circ}(D) - a C_P^{\circ}(A) - b C_P^{\circ}(B) \quad (2.43)$$

Die Standardwärmekapazitäten sind für ideale Gase nur eine Funktion der Temperatur und nicht des Drucks.

Durch Integration von Gl.(2.42) erhält man ΔC_P° als Funktion der Temperatur für das Temperaturintervall zwischen T und T_0

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T (\Delta C_P^{\circ}) dT \quad (2.44)$$

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta C_P^{\circ}}{T} \right) dT \quad (2.45)$$

ΔC_p° ist in einem Temperaturbereich von 500K in der Regel sehr klein und ändert sich nur sehr wenig in einem solchen Intervall. Deshalb kann man ohne großen Fehler einen Mittelwert $\Delta C_{p,T_m}^\circ$ über das Intervall $(T - T_0)$ nehmen, und die Gleichungen (2.44) und (2.45) reduzieren sich auf

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \Delta C_{p,T_m}^\circ (T - T_0) \quad (2.46)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{T_0}^\circ + \Delta C_{p,T_m}^\circ \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.47)$$

$$= \Delta S_{T_0}^\circ + 2.303 \Delta C_{p,T_m}^\circ \log \frac{T}{T_0} \quad (2.48)$$

Nach der Methode von Benson kann man ΔH_f° und S° eines Moleküls durch Addition der ΔH_f° - und S° -Werte der verschiedenen Gruppen des Moleküls berechnen. Eine Gruppe wird als Atom mit seinen Liganden definiert.

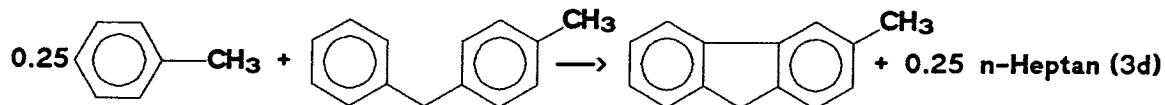
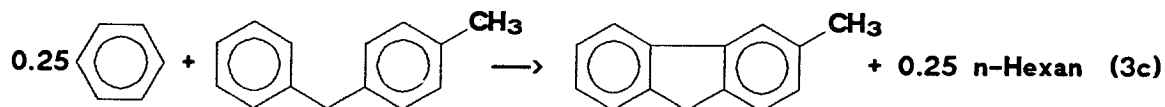
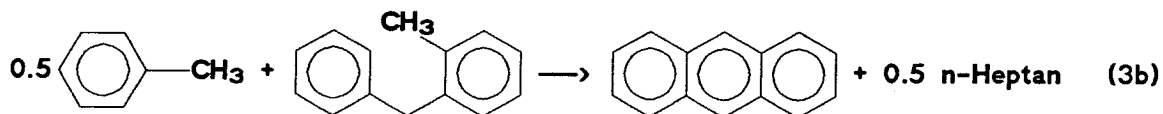
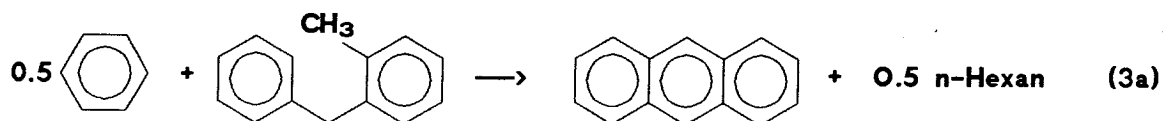
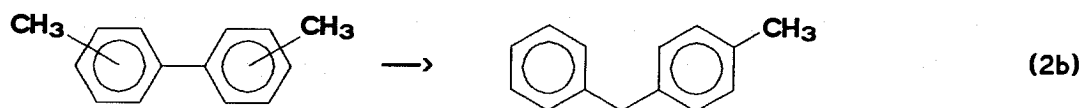
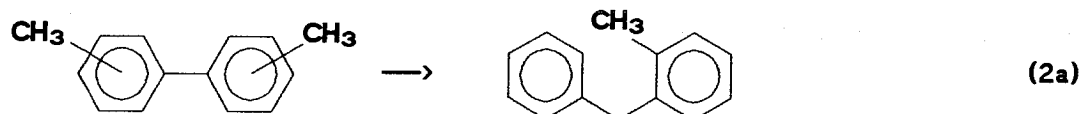
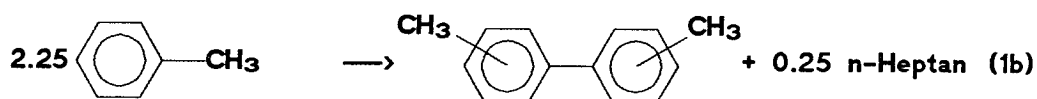
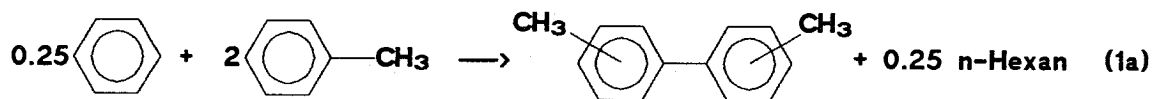
Zum Entropiewert muß noch ein Korrekturglied für die Gesamtrotationssymmetrie (σ) des Moleküls, nämlich $-R \ln \sigma$, addiert werden, wobei σ das Produkt aus der Anzahl aller entarteten Rotationen ist. Dazu zählen alle externen und internen Symmetrieachsen.

Bei optisch aktiven Molekülen muß zum berechneten Entropiewert $R \ln n$ addiert werden, wobei n die Gesamtzahl aller Stereoisomere gleichen Energieinhalts ist.

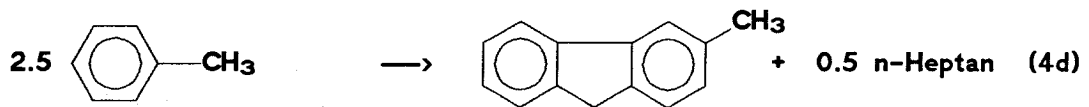
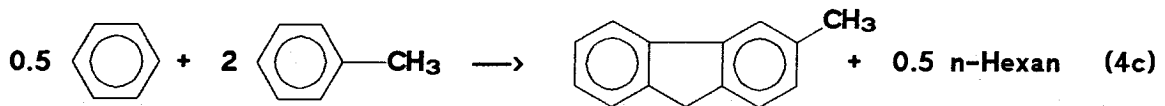
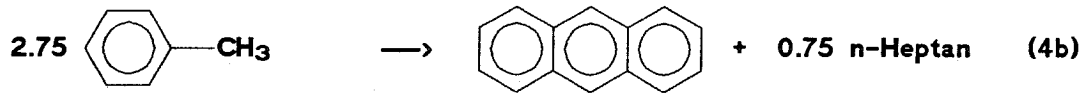
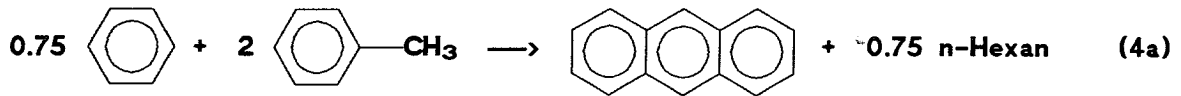
2.4.2 Berechnungen für Kondensationsreaktionen von Toluol

Für die thermodynamischen Betrachtungen wurden die Basisreaktionen bzw. die einzelnen Reaktionsschritte, wie sie in Kap. 2.3.1 Abb.11 und Gl. 2.29 bis 2.34 dargestellt sind, für die verschiedenen Isomere aufgestellt.

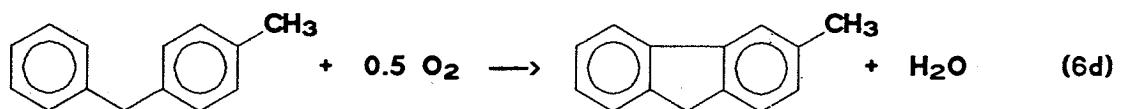
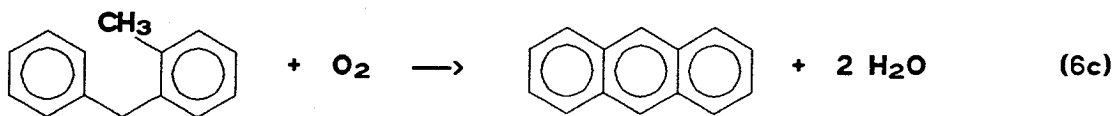
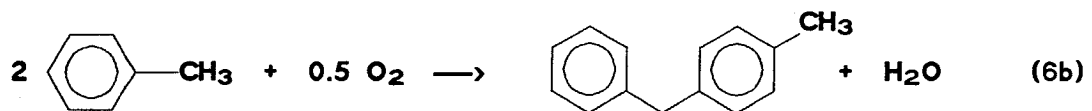
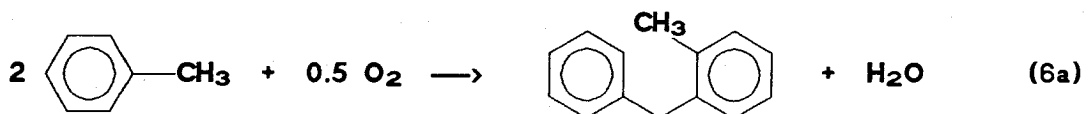
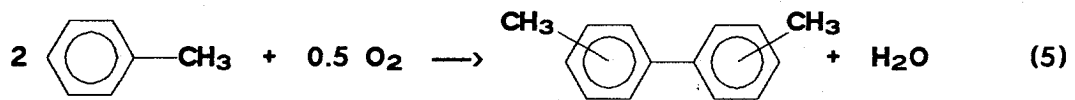
I. Basisreaktionen unter anaeroben Bedingungen:



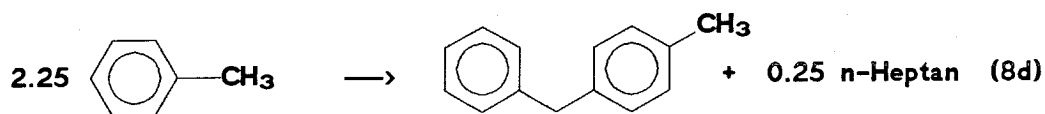
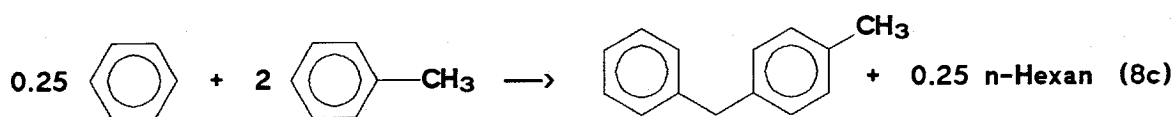
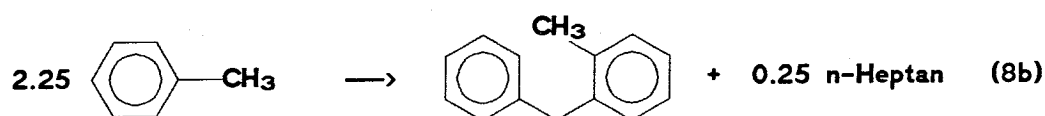
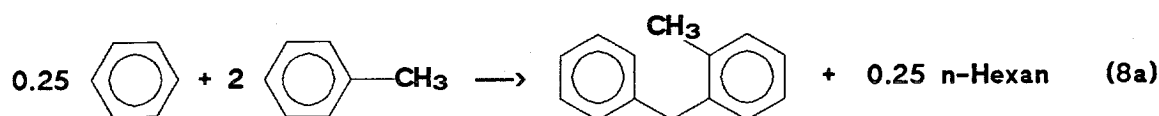
Gesamtreaktionen zu I:



II. Basisreaktionen mit Sauerstoff:



III. Weitere Basisreaktionen:



Mit den Inkrementwerten aus den Tabellen [43,44] wurden für die Moleküle zunächst im Temperaturbereich 300-800K die C_p -Werte berechnet und damit anschließend ΔC_{pT} (Gl. 2.37), S_T (Gl. 2.41), H_{fT} (Gl. 2.40) und G_{fT} (Gl. 2.30) bestimmt.

Experimentelle Daten aus der Datenbank wurden mit den berechneten Werten verglichen. Daraus ließ sich eine Fehlerabschätzung durchführen für die ΔG_T -Werte, die nicht über Datenbanken zugänglich waren. Dazu gehören die Werte für o-MDPM, m-MDPM, p-MDPM, Bibenzyl und 2-Methylfluoren. Die tabellarischen Werte sind im Anhang I aufgeführt. Grundsätzlich wurden für die Berechnung der Freien Reaktionsenthalpie die experimentell bestimmten Datenbankwerte herangezogen, soweit diese verfügbar waren.

Die Berechnungen von ΔG_r für die Anfangsreaktionen 1a und 1b (Tab. 7 und Tab. 8) zeigen, daß die Bildung der DMBP-Isomere über den gesamten Temperaturbereich positiv ist. Ausnahmen davon sind bei 300K einige Werte von in 3- und/oder 4-Position substituierten Isomeren. Insbesondere die Bildung von Bibenzyl ist unter anaeroben Bedingungen energetisch ungünstig.

C ₁₄ H ₁₄ - Isomere	T [K]					
	300	400	500	600	700	800
2,2'/2,3	11.7	26.4	40.5	54.4	67.9	81.9
2,3'	6.8	20.7	34.1	47.3	60.1	73.4
2,4'/2,4/2,5	8.6	23.0	37.0	50.8	64.1	78.0
3,3'/3,4'	-5.1	8.3	21.1	33.9	46.3	59.3
4,4'/3,4	-1.6	12.9	26.9	40.8	54.4	68.5
2,6	13.5	28.7	43.3	57.9	71.9	86.5
3,5	-3.3	10.6	24.7	37.4	50.4	63.9
Bibenzyl	24.5	72.8	125.2	181.1	239.6	300.3

Tab.7 ΔG_r -Werte für die Dimerisierungsreaktionen nach 1a [kJ/mol]

C ₁₄ H ₁₄ - Isomere	T [K]					
	300	400	500	600	700	800
2,2'/2,3	15.6	30.6	45.7	59.2	72.9	87.1
2,3'	10.7	24.9	39.3	52.1	65.1	78.6
2,4'/2,4/2,5	12.5	27.2	42.2	55.6	69.1	83.2
3,3'/3,4'	-1.2	12.5	26.3	38.7	51.3	64.5
4,4'/3,4	2.3	17.1	32.1	45.6	59.4	73.7
2,6	17.4	32.9	48.5	62.7	76.9	91.7
3,5	0.6	14.8	29.9	42.2	55.4	69.1
Bibenzyl	24.5	72.8	125.2	181.1	239.6	300.3

Tab.8 ΔG_r -Werte für die Dimerisierungsreaktionen nach 1b [kJ/mol]

Die ΔG_r -Werte für die Bildung der in 2-Position substituierten DMBP-Isomere liegen im Durchschnitt um etwa 10kJ/mol höher.

Benzol ist energetisch ein etwas günstigerer Wasserstoffakzeptor als Toluol.

C ₁₄ H ₁₄ - Isomere	T [K]					
	300	400	500	600	700	800
2,2'/2,3	-15.4	-17.9	-20.5	-23.3	-25.6	-28.5
2,3'	-10.5	-12.2	-14.1	-16.2	-17.8	-20.0
2,4'/2,4/2,5	-12.3	-14.5	-17.0	-19.6	-21.8	-24.6
3,3'/3,4'	1.3	0.2	-1.2	-2.8	-4.1	-5.9
4,4'/3,4	-2.1	-4.4	-7.0	-9.7	-12.1	-15.1
2,6	-17.2	-20.2	-23.4	-26.8	-29.6	-33.1
3,5	-0.4	-2.1	-4.1	-6.3	-8.1	-10.5
Bibenzyl	-23.7	-25.3	-27.0	-28.9	-30.6	-32.4

Tab.9 ΔG_r -Werte für die Isomerisierungsreaktionen nach 2a [kJ/mol]

C ₁₄ H ₁₄ - Isomere	T [K]					
	300	400	500	600	700	800
2,2'/2,3	-19.9	-23.0	-26.2	-29.2	-31.8	-34.8
2,3'	-15.0	-17.3	-19.8	-22.1	-24.0	-26.3
2,4'/2,4/2,5	-16.8	-19.6	-22.7	-25.5	-28.0	-30.9
3,3'/3,4'	-3.2	-4.9	-6.9	-8.7	-10.3	-12.2
4,4'/3,4	-6.6	-9.5	-12.7	-15.6	-18.3	-21.4
2,6	-21.7	-25.3	-29.1	-32.7	-35.8	-39.4
3,5	-4.9	-7.2	-9.8	-12.2	-14.3	-16.8
Bibenzyl	-28.2	-30.4	-32.7	-34.8	-36.8	-38.7

Tab.10 ΔG_r -Werte für die Isomerisierungsreaktion nach 2b [kJ/mol]

Obwohl die weiteren Isomerisierungsreaktionen (2a und 2b, Tab.9 und 10) negativ sind, bleibt die Summe dieser beiden Reaktionsschritte (8a-d, Tab.16), mit Ausnahme der Werte bei 300K, positiv.

	T [K]					
	300	400	500	600	700	800
Teilreaktion: 8a	Benzol + Toluol \longrightarrow o-MDPM + n-Hexan					
	-4.7	8.5	19.9	31.1	42.3	53.4
Teilreaktion: 8b	Toluol \longrightarrow o-MDPM + n-Heptan					
	-0.8	12.7	24.4	35.9	47.3	58.6
Teilreaktion: 8c	Benzol + Toluol \longrightarrow p-MDPM + n-Hexan					
	-9.2	3.4	14.2	25.2	36.1	47.1
Teilreaktion: 8d	Toluol \longrightarrow p-MDPM + n-Heptan					
	-5.3	7.6	18.7	30.0	41.1	52.3

Tab.16 ΔG_r -Werte für die Basisreaktionen 8a-d [kJ/mol]

Die Kondensationsreaktionen der MDPM-Isomere zu Anthracen (3a-d, Tab.11) tragen ebenfalls nicht dazu bei, die Gesamtreaktionen im anaeroben Bereich (4a-d, Tab.12) energetisch zu favorisieren.

Zwischen den beiden MDPM-Isomeren ist kein wesentlicher Unterschied bezüglich der Kondensation festzustellen.

		T [K]					
		300	400	500	600	700	800
Reaktion:	Benzol + o-MDPM	→ Anthracen + n-Hexan					
ΔG_r	3a	-6.4	-2.4	2.2	6.4	10.5	14.2
Reaktion:	Toluol + o-MDPM	→ Anthracen + n-Heptan					
ΔG_r	3b	1.3	6.0	11.1	16.0	20.5	24.6
Reaktion:	Benzol + p-MDPM	→ 2-Methylfluoren + n-Hexan					
ΔG_r	3c	-3.8	-0.6	2.9	6.3	9.8	13.2
Reaktion:	Toluol + p-MDPM	→ 2-Methylfluoren + n-Heptan					
ΔG_r	3d	0.1	3.6	7.4	11.0	14.8	18.4

Tab.11 ΔG_r -Werte für die Kondensationsreaktionen nach 3a-d [kJ/mol]

		T [K]					
		300	400	500	600	700	800
Gesamtreaktion:	Benzol + Toluol	→ Anthracen + n-Hexan					
	4a	-10.1	6.1	22.1	37.5	52.8	67.6
Gesamtreaktion:	Toluol	→ Anthracen + n-Heptan					
	4b	1.6	18.7	35.5	51.8	67.8	83.2
Gesamtreaktion:	Benzol + Toluol	→ 2-Methylfluoren + n-Heptan					
	4c	-12.3	2.8	17.1	31.5	45.9	60.2
Gesamtreaktion:	Toluol	→ 2-Methylfluoren + n-Heptan					
	4d	-4.5	11.2	26.1	41.0	55.9	70.7

Tab.12 ΔG_r -Werte für die Gesamtreaktionen nach 4a-d [kJ/mol]

Wenn Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor verwendet wird, haben alle Reaktionen (5-7, Tab.13-15) einen negativen ΔG_r -Wert. Dies liegt an der exothermen Bildung von Wasser. Aus Tab.13 ist zu ersehen, daß schon die initiierenden Dimerisierungsreaktionen über den gesamten Temperaturbereich negativ sind. Die Werte für die einzelnen Isomere liegen in einem Bereich von ca. 25 kJ/mol.

Es fällt auch hier wieder auf, daß die Isomere, die in 3- und/oder 4-Position substituiert sind, negativere Werte haben als die in der 2-Position substituierten Isomere. Am ungünstigsten ist, wie auch unter anaeroben Bedingungen, immer die Bildung von Bibenzyl.

Zu den Teilreaktionen 6a und 6b kommt der negative Betrag der Isomerisierung noch hinzu.

C ₁₄ H ₁₄ - Isomere	T [K]					
	300	400	500	600	700	800
2,2'/2,3	-184.6	-175.5	-167.2	-159.0	-151.2	-142.9
2,3'	-189.5	-181.2	-173.6	-166.1	-159.0	-151.4
2,4'/2,4/2,5	-187.8	-178.9	-170.7	-162.6	-155.0	-146.8
3,3'/3,4'	-201.3	-199.7	-186.5	-179.5	-172.8	-165.5
4,4'/3,4	-197.9	-189.0	-180.8	-172.5	-164.7	-156.3
2,6	-182.9	-173.2	-164.3	-155.5	-147.2	-138.3
3,5	-199.6	-191.4	-183.6	-176.0	-168.7	-160.9
Bibenzyl	-176.3	-168.1	-160.7	-153.7	-146.2	-139.0

Tab.13 ΔG_r -Werte für die Dimerisierungsreaktionen nach 5 [kJ/mol]

Reaktion:	T [K]					
	300	400	500	600	700	800
6a	Toluol + Sauerstoff \longrightarrow o-MDPM + Wasser					
	-200.0	-193.4	-187.7	-182.3	-176.8	-171.4
6b	Toluol + Sauerstoff \longrightarrow p-MDPM + Wasser					
	-204.5	-198.5	-193.4	-188.2	-183.0	-177.7
6c	o-MDPM + Sauerstoff \longrightarrow Anthracen + Wasser					
	-398.5	-406.2	-413.2	-420.3	-427.7	-435.3
6d	p-MDPM + Sauerstoff \longrightarrow 2-Methylfluoren + Wasser					
	-199.8	-202.5	-204.8	-207.1	-209.3	-211.6

Tab.14 ΔG_r -Werte für die Kondensationsreaktionen nach 6a-d [kJ/mol]

Gesamtreaktion:	T [K]					
	300	400	500	600	700	800
7a	Toluol + Sauerstoff \longrightarrow Anthracen + Wasser					
	-598.5	-599.6	-600.9	-602.6	-604.6	-606.7
7b	Toluol + Sauerstoff \longrightarrow 2-Methylfluoren + Wasser					
	-404.3	-401.1	-398.2	-395.3	-392.3	-389.3

Tab.15 ΔG_r -Werte für die Gesamtreaktionen nach 7a und 7b [kJ/mol]

Die Bildung weiterer Kondensationsprodukte mit Sauerstoff (6c und 6d, Tab.14) ist ebenfalls exotherm.

Es ist zu erkennen, daß die Reaktion von o-MDPM zum Anthracen um den Faktor zwei größer ist als die des p-MDPM zu 2-Methylfluoren.

Dies befindet sich in Analogie zu den Reaktionen unter anaeroben Bedingungen (3a-d, Tab.11). Allerdings ist ein Unterschied um den Faktor zwei nicht so deutlich auszumachen.

Die Gesamtreaktionen (7a und 7b, Tab.15) verdeutlichen noch einmal, daß die Bildung kondensierter Produkte aus Toluol mit Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor stark exotherm ist. Der Wert des dabei gebildeten höher kondensierten Systems von Anthracen liegt dabei um ca 200kJ/mol niedriger als der von 2-Methylfluoren.

Insgesamt ist ΔG_r der Reaktionen 7a und 7b über den gesamten Temperaturbereich relativ konstant.

Obwohl die Berechnungen deutlich machen, daß Kondensationsreaktionen von Toluol in Gegenwart von Sauerstoff exotherm sind, lassen sich nur bei höheren Temperaturen ($< 400^\circ\text{C}$) Kondensationsprodukte nachweisen (Kap. 5). Dies bedeutet für niedrige Temperaturen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten extrem langsam sind und die Reaktionen praktisch nicht stattfinden.

Im Temperaturbereich der flüssigen Phase von Toluol sind solche Reaktionen nur mit einem Katalysator möglich, etwa nach dem Prinzip der Scholl-Reaktion.

Reaktionen mit Metalloxiden und Sauerstoff zeigen selbst bei 800K nur einen Kondensationsanteil von wenigen Prozent im Vergleich zu den Hauptprodukten [22-27].

2.4.3 Fehlerbetrachtung

Der relative Fehler für die ΔG_r -Werte berechnet sich aus der Summe der systematischen Fehler für die ΔG_f° -Werte aus Gl. 2.37 [48].

Soweit experimentell ermittelte Datenbankwerte zur Verfügung standen, wurden diese zur weiteren Berechnung verwendet. Für diese Werte lagen in der Datenbank keine Fehlerangaben dazu vor.

Der Fehler der berechneten ΔG_f° , für die keine experimentellen Vergleichswerte vorlagen, setzt sich zusammen aus der Summe der Einzelfehler für ΔH_f° und S° .

Der Fehler für ΔH_f° wird von Benson mit 1-2 kJ/mol für einfache Moleküle angegeben [43,44]. Die in Anhang I tabellierten Werte ergeben für die DMBP eine Standardabweichung von 8 kJ/mol $\hat{=}$ 6.6%. Dieser Wert wird für die MDPM bei weiteren Berechnungen übernommen.

Für die Entropie ergibt sich eine Standardabweichung von 3.1 J/K*mol $\hat{=}$ 0.6%. Dieser Wert wird ebenfalls bei weiteren Berechnungen für die MDPM übernommen.

Damit errechnet sich der Gesamtfehler für ΔG_f° zu 7.2%.

Vergleicht man die berechneten ΔG_f° -Werte der DMBP mit den experimentellen, dann ergibt sich eine Standardabweichung von 0.9 kJ/mol $\hat{=}$ 0.4%. Dieser Vergleich führt zu der Annahme, daß der ermittelte Gesamtfehler von 7.2% wahrscheinlich zu hoch ist, wenngleich dies auch mathematisch korrekt ist.

Der maximale Fehler für ΔG_r für die Basisreaktionen kann nun ebenfalls als Summe der Einzelfehler bestimmt werden.

Es ergibt sich für die Werte der einzelnen Reaktionen:

1a, 1b	Datenbankwerte; experimenteller Fehler nicht bekannt
2a, 2b, 3a, 3b	Standardabweichung 7.2%
3c, 3d, 6d	Standardabweichung 14.2%
4a, 4b, 5, 7a	Datenbankwerte; s.o.
4c, 4d, 6a-c, 7b, 8a-d	Standardabweichung 7.2%

3. Charakterisierung von Flugasche

Flugasche ist ein heterogenes Gemenge. Ihre Zusammensetzung und Eigenschaften sind sehr unterschiedlich und sind abhängig davon, was verbrannt wird und wie unter welchen Bedingungen der Verbrennungsprozeß abläuft.

Für Flugasche aus Kohlekraftwerken versucht man schon seit längerem eine Verwendung im Beton- und Straßenbau zu finden [39]. Dies ist möglich, weil sie nur geringe Konzentrationen an Schwermetallen aufweist. Ein gleichmäßiger Verbrennungsprozeß und hohe Verbrennungstemperaturen bis 1200°C bedingen die Bildung stabiler Oxide und Gläser. Diese sind nur wenig auslaugbar. Das bedeutet für die Schwermetalle, daß sie durch ein wäßriges Medium nur wenig mobilisiert werden.

Flugaschen aus MVAs unterscheiden sich dagegen von den oben beschriebenen. Ihre Zusammensetzung variiert mit der Zusammensetzung des Eingangsmaterials. Hausmüll als Input ist sehr inhomogen, enthält viele Schwermetalle und hat einen hohen Feuchtigkeitsgehalt. Dies hat zur Folge, daß der Verbrennungsprozeß relativ ungleichmäßig und bei niedrigeren Temperaturen von 700-900°C auf dem Verbrennungsrost abläuft. Ist ein Nachbrenner vorhanden, so sollten, wie bei Kraftwerken auch, Temperaturen von 1100-1200°C erreicht werden. Optimale Verbrennungsbedingungen mit relativ hohem Sauerstoffüberschuß können deshalb nicht immer gegeben sein. Dies kann, als Folge einer unvollständigen Verbrennung, zu Pyrolyseprozessen führen und zur Bildung von Kohle, die mit dem Rauchgasstrom aus dem Verbrennungsraum ausgetragen und zusammen mit anderen Bestandteilen als Flugasche abgeschieden wird.

Es läßt sich also schon anhand des Parameters Restkohlenstoff eine Aussage zu den Verbrennungsbedingungen bzw. den Betriebsparametern machen.

Die mit den Abfallstoffen eingeführten Schwermetalle werden als Schlacke und ein großer Teil mit der Flugasche ausgetragen. Auf der Flugasche liegen sie in vergleichsweise leicht mobilisierbarer Form vor. Deshalb kann sie in nicht konditionierter Form nur Untertage gelagert werden.

Die elementare Zusammensetzung von Flugasche aus MVAs kann noch relativ leicht mit atomspektrometrischen Methoden bestimmt werden. Über ihre chemisch-mineralogischen und morphologischen Bestandteile hingegen ist bislang wenig bekannt [37-39,49,61]. Dazu sind meist spezielle Methoden wie z.B. die Elektronenmikroskopie notwendig. Einige, im Gegensatz dazu einfache Untersuchungsmethoden, ihre Ergebnisse und Interpretationen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

3.1 Siebanalysen

Eine einfache Methode zur Charakterisierung von Flugasche ist die Siebanalyse. Sie ist Ausgangsbasis für weitere, spezifischere Analyse-schritte [37] wie z.B. Oberflächenbestimmung, Dichteverteilung oder Elementanalysen. Eine weitere wichtige Methode zur Analyse der chemisch-mineralogischen Bestandteile, den Phasen, ist die Elektronen-mikroskopie [37,38], die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte.

Für die Analysen wurden zwei Flugaschen aus verschiedenen Anlagen verwendet. Eine konventionelle Flugasche aus dem Elektrofiltersystem der MVA Göppingen und eine andere Flugasche aus dem Zyklon der Versuchsanlage TAMARA des KfK. Beide Flugaschen unterscheiden sich bereits rein optisch. Während die Flugasche aus der MVA durch einen relativ hohen Kohlenstoffanteil deutlich grau ist und viele Grobbestandteile zu erkennen sind, weist die TAMARA-Flugasche keine, mit dem Auge erkennbaren Grobbestandteile, auf. Sie ist aufgrund des hohen und gleichmäßigen Ausbrandes bei optimalem Sauerstoffüberschuß kohlenstoffarm und hat eine gleichmäßige braune, sandartige Farbe. Es wurden folgende Siebfractionen (SF) erhalten [μm]: SF1 > 800, 800 > SF2 > 500, 500 > SF3 > 300, 300 > SF4 > 150, 150 > SF5 > 63, 63 > SF6 > 38, 38 > SF7 > 20, SF8 < 20.

Sieb- fraktion	Flugasche Göppingen [%]	Flugasche Tamara [%]
SF1	2.3	0.1
SF2	3.1	0.5
SF3	6.2	0.7
SF4	20.4	0.9
SF5	32.8	5.1
SF6	29.7	73.6
SF7	5.4	16.0
SF8	0.1	3.1
	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>

Tab.17 Siebanalysen von Flugaschen
Einwaage 100g; Siebzeit 10min

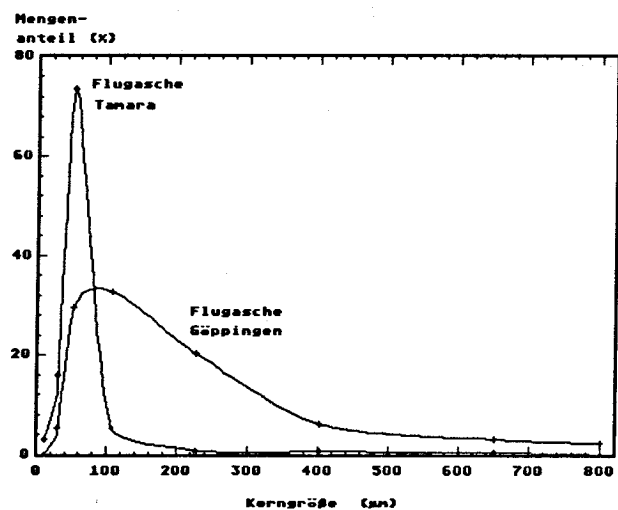


Abb.34 Graphik zur Tabelle

Die Siebanalysen in Tab. 17 und die Graphik dazu (Abb.34) zeigen für beide Flugaschen eine asymmetrische Verteilung. Das Verteilungsspektrum bei der MVA-Flugasche ist wesentlich breiter und das Maximum zu größeren Partikeln hin verschoben. Im Gegensatz dazu weist die TAMARA-Flugasche ein deutlich steileres Maximum mit geringerer Streubreite auf. Dieses Ergebnis lässt sich auf die unterschiedlichen Verbrennungsbedingungen zurückführen und mit der Vorstellung über die Bildung von Flugasche erklären.

In Abb. 13 ist die Bildung von Flugaschepartikeln bei der Verbrennung von Kohlestaub wiedergegeben. Diese Vorstellung lässt sich im Prinzip auch auf die Verbrennung von Abfällen übertragen.

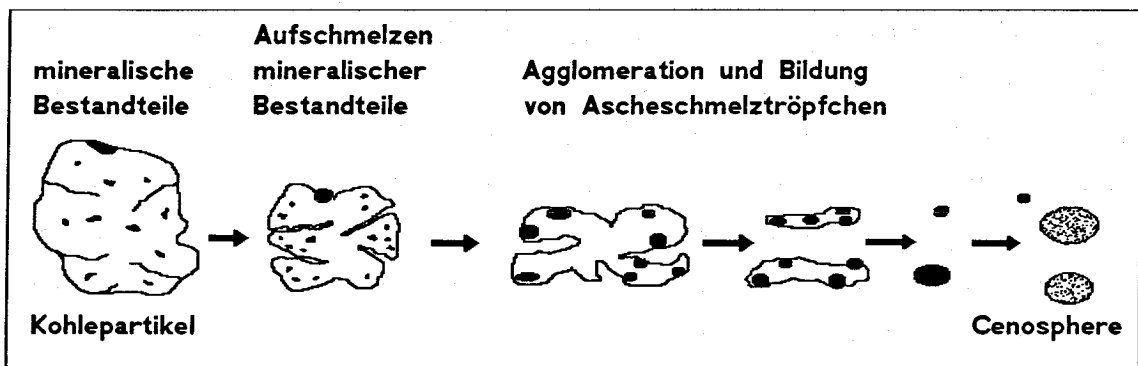


Abb.13 Entstehung von Flugaschen in Staubfeuerungen [39]

Hausmüll ist sehr heterogen und besteht aus den unterschiedlichsten brennbaren und nichtbrennbaren Bestandteilen. Während der Aufheiz- und Pyrolysephase kommt es zunächst nur zur Durchmischung der nichtbrennbaren mit den verbrennenden oder pyrolysierenden Bestandteilen und zur Ausgasung des Materials.

Im weiteren Verlauf des Verbrennungsprozesses und weiterer Temperatursteigerung kann es zur Aufschmelzung oder nur zur Erweichung mineralischer Bestandteile kommen. Es bilden sich Anhaftungen oder sogar Einschlüsse in die sich bildenden voluminösen und porösen kohleartigen Pyrolyseprodukte, von denen kleinere Teilchen mit dem Rauchgasstrom ausgetragen werden. Auf diesen Partikeln können nun bei voranschreitender Verbrennung aufgeschmolzene Tröpfchen agglomerieren, da sich die Oberfläche durch den Abbrand verkleinert und damit auch das gesamte Teilchen ständig kleiner wird.

Als Endprodukt der vollständigen Verbrennung bleiben größere Ascheschmelztröpfchen mit unterschiedlichen Korngrößen übrig. Die Korngrößenverteilung von Flugaschepartikeln läßt sich bei der Verbrennung von Kohle dabei nicht direkt mit der Größe der eingebrachten Kohleteilchen in Relation bringen [39].

Dieses Bild läßt sich auf die beiden in den Experimenten verwendeten Flugaschen übertragen. Die durchgeführten Siebanalysen stützen diese Vorstellung über die Bildung von Flugasche.

Die optimalen Verbrennungsbedingungen der Versuchsanlage TAMARA, z.B. hoher relativer Sauerstoffüberschuß ($\geq 10\%$), ermöglichen einen fast vollständigen Ausbrand und hohe Temperaturen. Dies wird auch dadurch ermöglicht, daß der zugeführte Input vorsortiert und geschreddert ist und damit einer gewissen Homogenisierung gleichkommt. Die relativ langen Verweilzeiten führen zur Agglomeration und zur Bildung von Ascheschmelztröpfchen mit geringem Restkohlenstoff ($< 0.1\%$) und geringer Korngrößenverteilung aufgrund der gleichmäßigen Bedingungen.

Die weniger optimalen Bedingungen einer konventionellen MVA dagegen führen als Folge größerer Inhomogenität, eines höheren Anteils an Inertmaterial und eines höheren Durchsatzes zu niedrigeren Verbrennungstemperaturen und kürzeren Verweilzeiten. Die mineralischen Bestandteile der mit dem Rauchgasstrom ausgetragenen Partikel können nicht genügend aufschmelzen und agglomerieren weniger. Darüberhinaus werden durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit größere Partikel aus dem Feuerungsraum ausgetragen, was zu insgesamt größeren Partikeln und einer breiteren Korngrößenverteilung führt.

Der geringere Sauerstoffüberschuß und die kürzeren Verweilzeiten führen zur Pyrolyse und der Bildung von Kohle. Der weitere Oxidationsprozeß im Rauchgas findet nur eingeschränkt statt. Dies zeigt sich in einem Restkohlenstoffgehalt von 4.6%.

Die mittlere Korngröße von Flugaschen aus Kohlekraftwerken liegt bei $5\mu\text{m}$ [39]. Im Vergleich dazu sind die Partikel aus MVAs wesentlich größer (Tab.17). Der Grund dafür ist, daß Kohle vor dem Einblasen in den Verbrennungsraum fein gemahlen wird, um einen möglichst homogenen und gleichmäßigen Verbrennungsprozeß zu bekommen. Dagegen wird Müll direkt aus dem Müllbunker in den Verbrennungssofen aufgegeben. Der Input ist nicht aufbereitet und außerdem feucht.

Die Korngröße differiert auch aus anderen Gründen. Einer davon liegt sicherlich in der Technik des Verbrennungsofens.

Bei einer MVA verbleibt der überwiegende Teil der mineralischen, inerten Bestandteile im Verbrennungsraum auf dem Rost und wird als Schlacke ausgetragen. Nur die kleineren und leichteren Teile werden mit dem starken Rauchgasstrom aufgewirbelt und aus dem Feuerungsraum heraustransportiert.

Bei der Staubfeuerung von Kohlekraftwerken hingegen verbleiben alle Rückstände im Rauchgasstrom und werden aus dem Feuerungsraum mit dem Rohgas abtransportiert.

Auch wenn die Verbrennungsprozesse im Feuerungsraum unterschiedlich gestaltet sind, lassen sich die chemischen Umsetzungen und Reaktionen im Rauchgas (Chlorierungsreaktionen, Kohlenstoffbildung, Kohlenstoffabbau) beider Verbrennungstechniken dennoch vergleichen.

3.2 Elementanalysen

Die elementare Zusammensetzung von Flugasche ist eine wichtige Grundlage für deren Vergleichbarkeit.

Als Bestimmungsmethoden für die Schwermetallanalyse wurden die AAS und zum Vergleich die TRFA herangezogen. Die beiden Methoden unterscheiden sich außerdem in der Probenvorbereitung.

Für die TRFA wurde ein konz. HNO₃/HF-Aufschluß (5h bei 180°C in einer Teflonbombe) durchgeführt, während die Proben für die AAS 24h mit Königswasser unter Rückfluß gelaugt wurden. In Tab. 18 sind die Ergebnisse für die Göppinger Flugasche wiedergegeben.

Element	Gesamtanalyse [ppm] (KfK-LIT 1988)	AAS [ppm] (Fa. Weber 1991)	TRFA [ppm] (LIT 1991)
Cu	1000	1000	1000
Fe	30000	22000	20000
Ni	140	21	420
Zn	16000	14000	24000
Cr	810	34	542
Pb	5000	12000	13000
Cd	280	26	300
Sn	2000	2000	3000
Ca	89000	28000	72000
Mg	13000	11000	-
Na	20000	25000	-
K	33000	41000	39000
Si	167000	-	-
Al	82000	-	-
Ti	7000	-	8000
Ba	3000	-	3000
Mn	1000	-	2000
Sb	580	-	1060
As	100	-	-
Hg	20	-	-
S	-	-	26000
V	-	-	160
Se	-	-	25
Rb	-	-	136
Sr	-	-	403
Zr	-	-	84
Mo	-	-	66
J	-	-	432

Tab.18 Elementanalysen von Göppinger Flugasche
("-" : Element wurde nicht analysiert)

Die verschiedenen Aufschlußmethoden sind wahrscheinlich der Grund für die teilweise erheblichen Abweichungen zwischen AAS und TRFA. Die Differenzen der beiden TRFA-Ergebnisse, die am LIT durchgeführt wurden, sind auf unterschiedliche Flugasche-Chargen zurückzuführen.

Anionen	Analyse [%] LIT 1988	Analyse [%] LIT 1991
SO ₄ ²⁻	8.2	6.5
Cl ⁻	3.0	6.3
CO ₃ ²⁻	1.2	-
F ⁻	0.2	1.2
PO ₄ ³⁻	0.02	-
NO ₃ ⁻	0.01	-
Rest O	36.3	-
Rest C	4.2	4.7

Tab.19 Anionenbestimmung (Ionenchromatographie)
Flugasche Göppingen

Die Analysen zeigen, daß in Flugasche aus einer MVA fast das gesamte Spektrum der Schwermetalle vorhanden ist.

Vergleicht man TAMARA-Flugasche mit den Werten aus Tab. 18, so kann man einige Unterschiede feststellen (Tab. 20).

Element	Flugasche Göppingen [ppm]	Flugasche TAMARA [ppm]
Cu	100	54
Fe	22000	34000
Ni	21	4
Zn	14000	9000
Cr	34	7
Pb	12000	2000
Cd	26	4
Sn	200	10
Ca	28000	5000
Mg	11000	2000
Na	25000	9000
K	41000	6000

Tab.20 Vergleich der AAS-Analysen von Flugaschen

Die niedrigeren Metallkonzentrationen der TAMARA-Flugasche liegen an der unterschiedlichen Zusammensetzung des Inputs. Hier werden die Auswirkungen der Vorsortierung erkennbar. Die Schwermetallkonzentrationen sind deutlich niedriger. Durch den geringeren Eintrag an inertem und sehr feuchtem Material, wie z.B. Kompostabfällen, sind auch die Werte für die Alkali- und Erdalkalimetalle geringer.

Eine Ausnahme ist Eisen, dessen Konzentration deutlich höher liegt. Möglicherweise ist der hohe Wert der TAMARA-Flugasche durch eine stärkere Korrosion dieser Kleinanlage oder aber auf einen Anreicherungseffekt durch insgesamt niedrigere Flugaschemengen pro Tonne verbrannten Abfalls erklärbar. Diese Frage ist jedoch nur von geringer Relevanz.

Neben den Gesamtanalysen für die Flugaschen war bei den Siebanalysen von Interesse, ob Tendenzen zur Anreicherung in bestimmten Siebfractionen zu erkennen sind.

Die je acht Fraktionen der beiden Flugaschen wurden auf ihren Schwermetallgehalt hin untersucht. Die Ergebnisse für die Göppinger Flugasche ist in Tab. 21 und die der TAMARA-Flugasche in Tab. 22 zusammengefaßt.

Element	SF1	SF2	SF3	SF4	SF5	SF6	SF7	SF8
S	9331	7730	10214	21200	25638	29100	29250	36200
K	23864	24854	29340	38207	45536	52430	44329	51844
Ca	64468	64052	78158	106442	114468	121221	66727	98900
Ti	8200	7079	7808	7903	7990	6572	4962	6106
Cr	411	466	389	767	773	778	468	750
Mn	542	707	911	1686	1913	1715	1218	1430
Fe	17768	17629	17040	27918	26896	25192	15964	21973
Ni	255	336	246	542	415	456	475	517
Cu	588	630	744	1117	1207	1524	1567	2043
Zn	15212	11576	16182	24957	28295	29600	25136	31950
Sr	279	370	379	631	600	646	343	482
Ba	1635	1740	2409	2867	3361	3489	2101	2614
Pb	7214	5792	9540	11155	12753	21629	17985	24380

Tab.21 Elementgehalte der Siebfractionen von Göppinger Flugasche [ppm]

Element	SF1	SF2	SF3	SF4	SF5	SF6	SF7	SF8
S	36400	41800	46500	35300	29650	25150	29100	30550
K	50039	49297	55109	45505	33484	36087	38067	36792
Ca	57611	38979	57270	78875	102540	142153	146257	157974
Ti	814	1101	2142	3420	4581	4162	4028	4818
Cr	188	225	314	297	221	275	264	331
Mn	1105	1458	1640	1351	1270	1400	1717	2200
Fe	152145	213370	193667	97557	39208	29712	28415	33423
Ni	267	339	318	222	203	235	202	198
Cu	1215	1289	1090	641	637	575	736	627
Zn	3755	5411	6675	4679	5300	9666	10920	14053
Sr	165	115	164	257	337	425	424	465
Ba	965	471	651	1151	1481	1679	1907	2026
Pb	16303	16189	13815	7072	4765	7021	8668	11326

Tab.22 Elementgehalte der Siebfractionen von TAMARA-Flugasche [ppm]

Beide Flugaschen zeigen kein übereinstimmendes Konzentrationsverhalten beim gleichen Element. Dies wäre auch nur dann zu erwarten gewesen, wenn Input und Betriebsparameter zu vergleichbaren Bildungsbedingungen für die verschiedenen Phasen führen könnten.

Eine Tendenz läßt sich jedoch für beide Flugaschen ableiten. Diese besteht darin, daß der überwiegende Teil der Schwermetalle ein Konzentrationsmaximum bei oder direkt neben dem Maximum der Korngrößenverteilung aufweist.

Zink dagegen zeigt immer eine Konzentrationszunahme zu kleineren Korngrößen hin. Dies ist bei der Göppinger Flugasche auch für Kupfer und Blei zu beobachten. Möglicherweise ist das ein Hinweis darauf, daß beide Elemente als chemisch gleiche Verbindungen und Phasen wie Oxide, Silikate, Sulfide oder als Metall vorkommen [49].

Titan zeigt für beide Flugaschen ein konträres Verhalten. Bei der Göppinger Flugasche nimmt die Konzentration kontinuierlich zu kleineren Korngrößen hin ab, während bei der TAMARA-Flugasche der entgegengesetzte Effekt zu beobachten ist.

Die Anreicherungsfaktoren sind nicht einheitlich und liegen in der Größenordnung zwischen 1 und 4.

Eine signifikante Anreicherung zu größeren Fraktionen hin zeigt hingegen Kohlenstoff (Tab. 23) bei der Göppinger Flugasche.

Siebfraktion	Restkohlenstoff [%]
SF1	30.6
SF2	16.5
SF3	8.6
SF4	5.2
SF5	3.1
SF6	2.3
SF7	2.5
SF8	2.2
FAGP	4.6

Tab.23 Kohlenstoffgehalt der Siebfraktionen von Göppinger Flugasche

Die Kohlenstoffanalysen wurden coulometrisch und cerimetrisch mit einem analytischen Fehler von $\pm 0.01\%$ bzw. $\pm 0.1\%$ bestimmt und stimmten im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

Dunkle, kohlenstoffreiche Partikel sind bis zur SF5 erkennbar und von hellen, sandartigen zu unterscheiden. Der Abbau dieses Restkohlenstoffs der Flugasche konnte eindeutig zur Bildung von Organohalogenverbindungen [1,51,52] in Beziehung gebracht werden. Um sie näher untersuchen zu können, wurde versucht, die kohlenstoffreichen Partikel aus der Flugasche zu separieren.

Einfache Methoden wie Sedimentation und Flotation mit Wasser führten zu keinem Ergebnis. Die Grundüberlegung dabei war, daß diese kohleartigen Teilchen aufgrund verschiedener Dichte abgetrennt werden sollten. Die Verwendung organischer Verbindungen als Trennmedium war wegen der oben erwähnten Korrelation nicht möglich. Die Behandlung mit Ultraschall führte lediglich zur Zerkleinerung der Partikel. Eine anschließende Zentrifugation führte zu keiner erkennbaren Abtrennung aufgrund unterschiedlicher Dichte.

Bei allen Versuchen wurde wegen des hohen Kohlenstoffgehalts SF1 verwendet.

Die Experimente haben ergeben, daß der Restkohlenstoff in Flugasche eine größere Dichte aufweist als Aktivkohle, die in Modellmischungen verwendet wird. Dies läßt sich anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen erklären. Hierzu bietet die Kohleforschung ebenfalls einen vergleichbaren Erklärungsansatz [37].

Zur weiteren Anreicherung des Kohlenstoffs in SF1 wurde diese verschiedenen Waschprozeduren unterzogen, und der Kohlenstoffgehalt sowie Cu- und Cl⁻-Konzentrationen in den Rückständen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 24 zusammengefaßt.

Für diese Untersuchungen wurde Flugasche gesiebt und in SF1 und eine Restfraktion RF getrennt. Für den unbehandelten Zustand wurden die Konzentrationen von beiden Fraktionen bestimmt. Ein Teil beider Fraktionen wurde mit Wasser, ein anderer mit verdünnter Schwefelsäure 24h am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde abfiltriert und der Rückstand noch dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und die in Tab. 24 aufgelisteten Konzentrationen bestimmt.

	Cu [ppm]	Chlorid [%]	Rest C [%]
RF(unbehandelt)	1250	6.1	3.6
RF (Wasser)	1600	0.6	5.1
RF (Schwefelsäure)	960	0.2	9.0
SF1 (unbehandelt)	855	5.8	30.5
SF1 (Wasser)	520	0.6	41.9
SF1 (Schwefelsäure)	295	0.9	57.2

Tab.24 Laugungsversuche mit Göppinger Flugaschefraktionen

Die Konzentrationen in Tab. 24 werden durch zwei Effekte bestimmt. Zum einen findet durch das Lösen anderer leichtlöslicher Bestandteile eine Anreicherung statt und zum anderen verringert sich die Konzentration durch das Herauslösen von Kupfer- und Chloridionen. Kohlenstoff wird in beiden Fällen immer angereichert.

Auf den kohlenstoffreichen Partikeln scheint sich eine oder mehrere Kupferverbindung zu befinden, die in Wasser löslich sind. Die Restfraktion weist eine Anreicherung bei der Behandlung mit Wasser auf, woraus zu schließen ist, daß im kohlenstoffarmen Teil der Flugasche keine wasserlöslichen Kupferverbindungen vorliegen.

In der Restfraktion finden sich jedoch wasserunlösliche Chloride, die mit Säure in Lösung gehen. SF1 dagegen weist ausschließlich wasserlösliche Chloride auf. Deshalb findet mit Säure eine Anreicherung statt. Insgesamt kann festgestellt werden, daß mehr als 90% der Chloride in wasserlöslicher Form (Alkali-, Erdalkalichloride) vorliegen.

Dieses Lösungsverhalten der Kupferverbindungen bei SF1 mit Wasser ist mit ungesiebter Flugasche nicht zu beobachten. Addiert man SF1+RF (unbehandelt) und SF1+RF (Wasser), so zeigen die Summen annähernd gleiche Werte (~2100). Das bedeutet, daß durch die beiden geschilderten Effekte mit Wasser als Lösungsmittel bei oberflächlicher Betrachtung keine Veränderung der Kupferkonzentration stattfindet. Dies ist indirekt schon ein Hinweis auf einen Lösungsvorgang, da sonst eine Anreicherung aufgrund der geringer werdenden Rückstandsmenge beobachtet werden müßte.

Dieser experimentelle Befund bestätigt die Annahme, daß Kupfer als Halogenierungsmittel in einer Form auf Flugasche, und hier insbesondere im kohlenstoffreichen Anteil, vorkommt, die Ähnlichkeit mit seinen Chloriden aufweist oder zumindest in leicht mobilisierbarer Form, die einen Ionenaustausch ermöglicht.

Es verbleibt jedoch der Widerspruch, daß Kupfer bei ungesiebter Flugasche nicht eluierbar vorliegt. Darauf begründet sich auch die Aussage, daß Kupfer (und Eisen) nicht in Form seiner leichtlöslichen Chloride auf Flugasche vorliegt.

3.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Bei der Erforschung von Reaktionsmechanismen mit Flugaschen aus MVAs liegt der Schwerpunkt eindeutig bei den Mechanismen zur Bildung von Organohalogenverbindungen. Dabei sind Kenntnisse über die chemisch-mineralogische und morphologische Zusammensetzung von grundlegender Bedeutung.

Die Lichtmikroskopie ist eine einfache Untersuchungsmethode für erste, innovative Überlegungen zum chemisch-mineralogischen Vorkommen der Schwermetalle auf Flugasche.

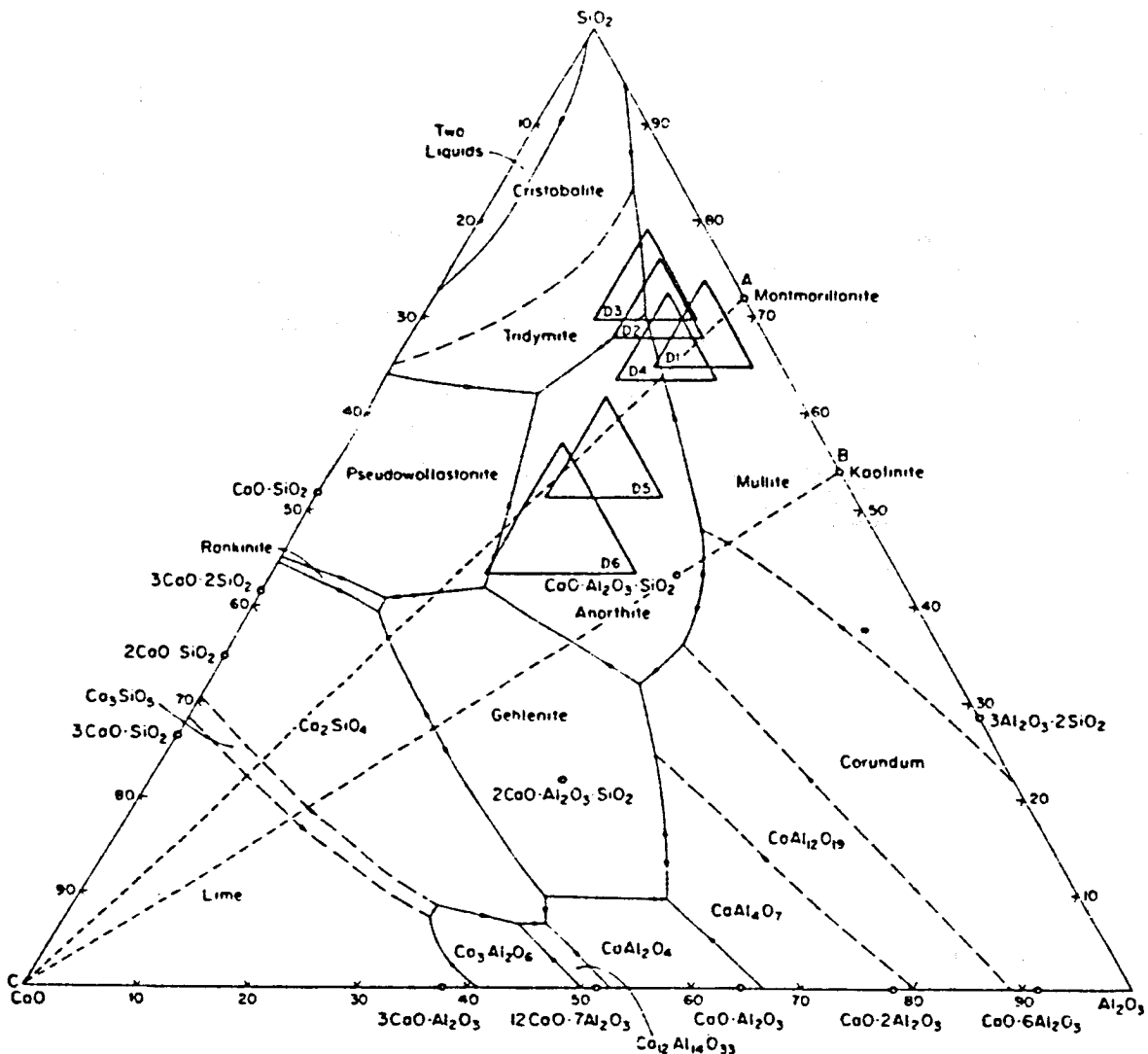


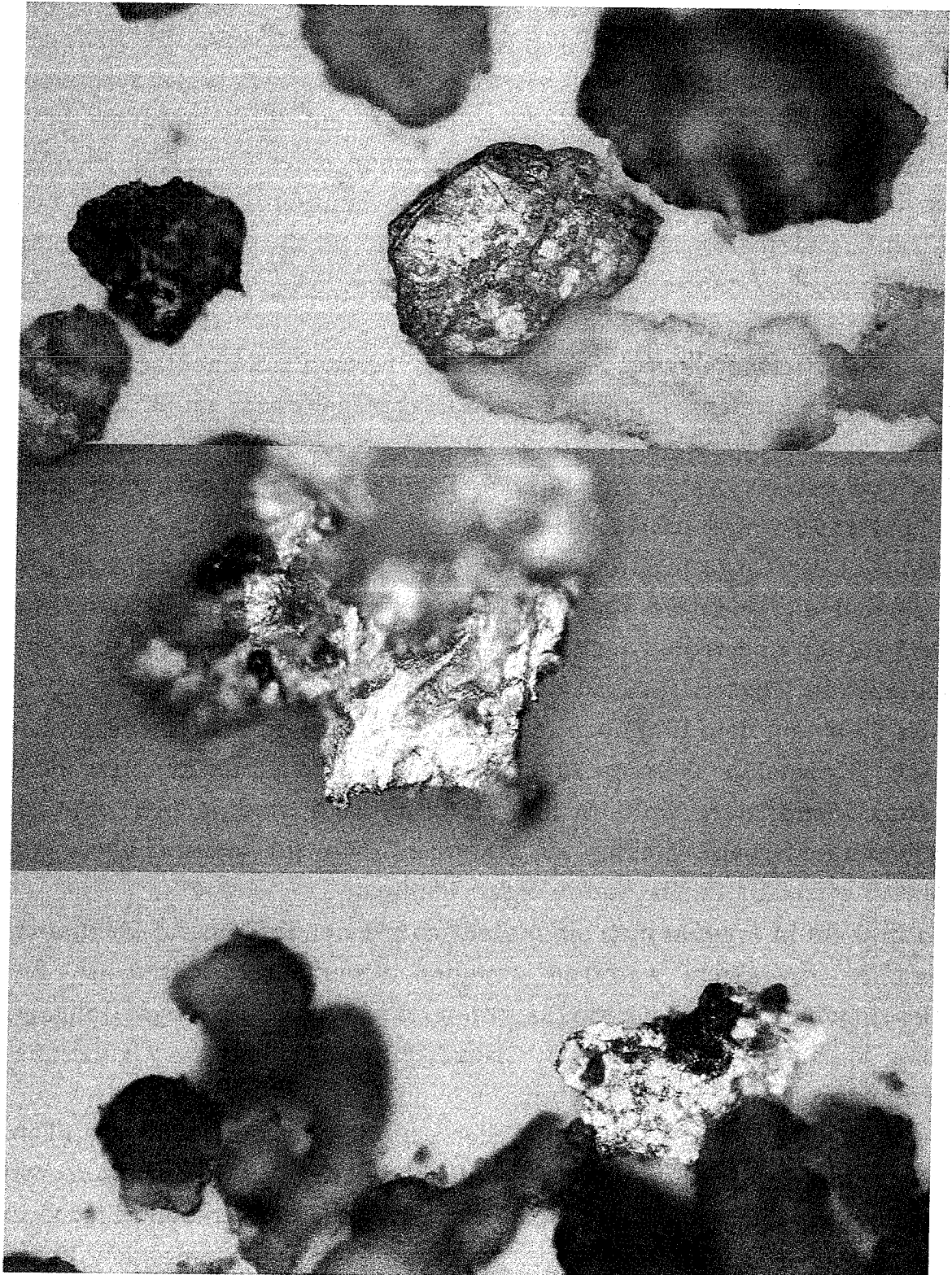
Abb.14 Lokalisierung einiger Gläser für die Dichtefractionen einer Flugasche im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Die Linien AC und BC verdeutlichen die Reaktionen zwischen den Mineralien Montmorillonit und Kaolinit mit CaO.

Quarz, NaCl und KCl gehören zu den Hauptbestandteilen von Flugasche. Ca kommt sowohl als CaSO_4 (Gips, Anhydrit, Bassanit) als auch als $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor [38]. Quarz bildet zusammen mit Al_2O_3 und CaO verschiedene Gläser und Tonminerale [37]. Diese sind für verschiedene Dichtefractionen einer Flugasche in Abb. 14 wiedergegeben. Sie verdeutlicht die Funktion, die Gläser und Tonminerale als weitere Hauptbestandteile für die Zusammensetzung von Flugasche spielen. Bei Anwesenheit von TiO_2 stellt sich dieses Phasendiagramm noch anders dar [61].

Einige Schwermetalle wie Fe, Cu und Pb treten als elementare Phasen, infiltriert in Kohlenstoffteilchen und Salzaggregationen, auf [37,38]. Dies trägt zu der Vorstellung über den Bildungsprozeß von Restkohlenstoff bei und erklärt dessen relativ hohe Dichte. Kupfer kommt aber auch in anderen Formen auf Flugasche vor, nämlich hauptsächlich als CuSiO_4 und als $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (Cuprit) [38]. CuO ist meistens noch vermischt mit CuS und elementarem Cu [49]. Zink tritt vor allem als ZnSiO_4 und ZnO auf. Zu finden sind auch noch ZnS und metallisches Zn [49]. Reine metallische Phasen sind auch als größere Partikel zu beobachten. In Abb. 15 ist auf dem Bild oben metallisches Kupfer zu sehen. Die metallisch glänzenden Teilchen in der Bildmitte und unten konnten nicht genau identifiziert werden. Im mittleren Bild sind jedoch deutlich regenbogenfarbene Muster zu erkennen, wie sie beim Glühen von Metall ebenfalls beobachtet werden können.

Im Bild unten erkennt man ein metallisch glänzendes Mineral (Hämatit), welches mit einem weiteren, braunen Mineral verwachsen ist. Bei diesem könnte es sich um ein Eisenmineral wie Almandin ($\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$) oder Melanit [$\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3 + (\text{Na}, \text{Ti})$] handeln, die als Oxidationsprodukte von Hämatit auftreten.

Eisen kommt in relativ hohen Konzentrationen auf Flugasche vor (Tab. 19). Seine Erscheinungsformen sind sehr vielfältig und hängen von seiner Umgebung ab. Der Oxidationsprozeß des elementaren Eisens in Flugaschepartikeln läßt sich gut verfolgen [38]. Die elementare Phase ist umgeben von Magnetit (Fe_3O_4), dem ersten Oxidationsprodukt. Die nächsthöhere Oxidationsstufe ist Hämatit (Fe_2O_3) und Limonit ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), die sich vom Rand des Teilchens her aus Magnetit bilden. Magnetit haftet immer an den magnetischen Rührstäbchen, die beim Rühren von Flugasche mit einem Magnetrührer verwendet werden.



**Abb.15 Elementare Phasen und Mineralien mit hohem Reflexionsvermögen
Bilder: Vergrößerung 250, Korngröße 63 μ m**

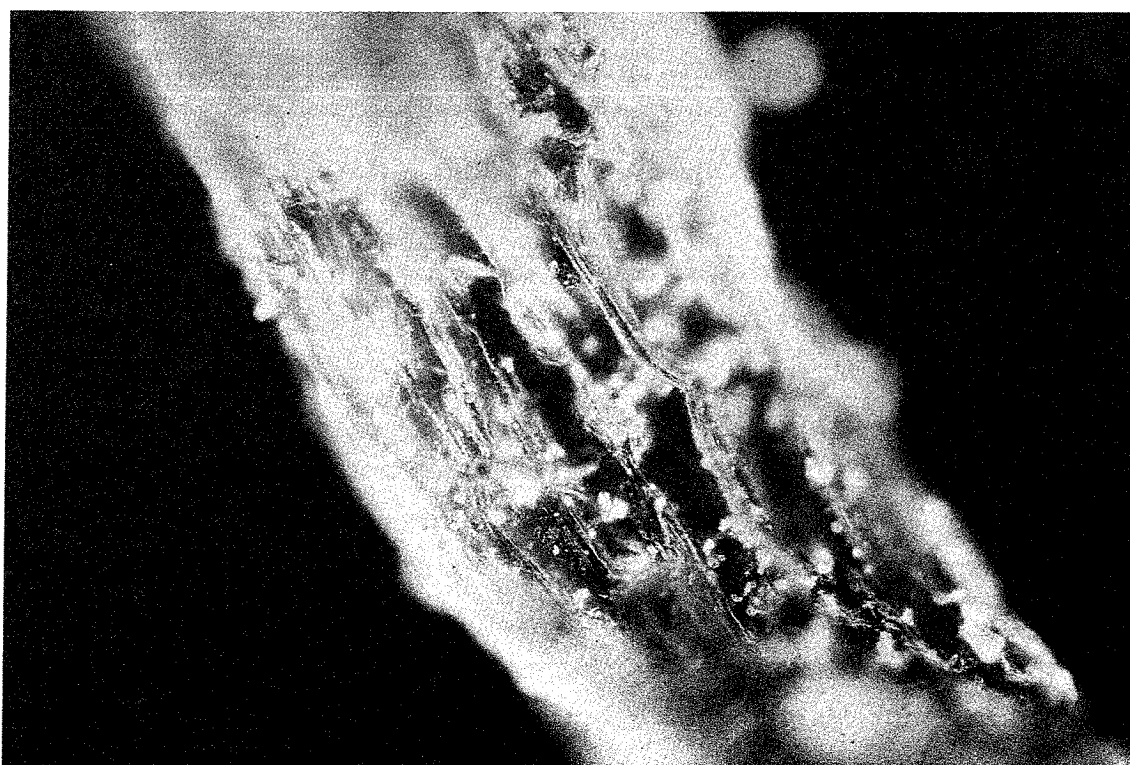
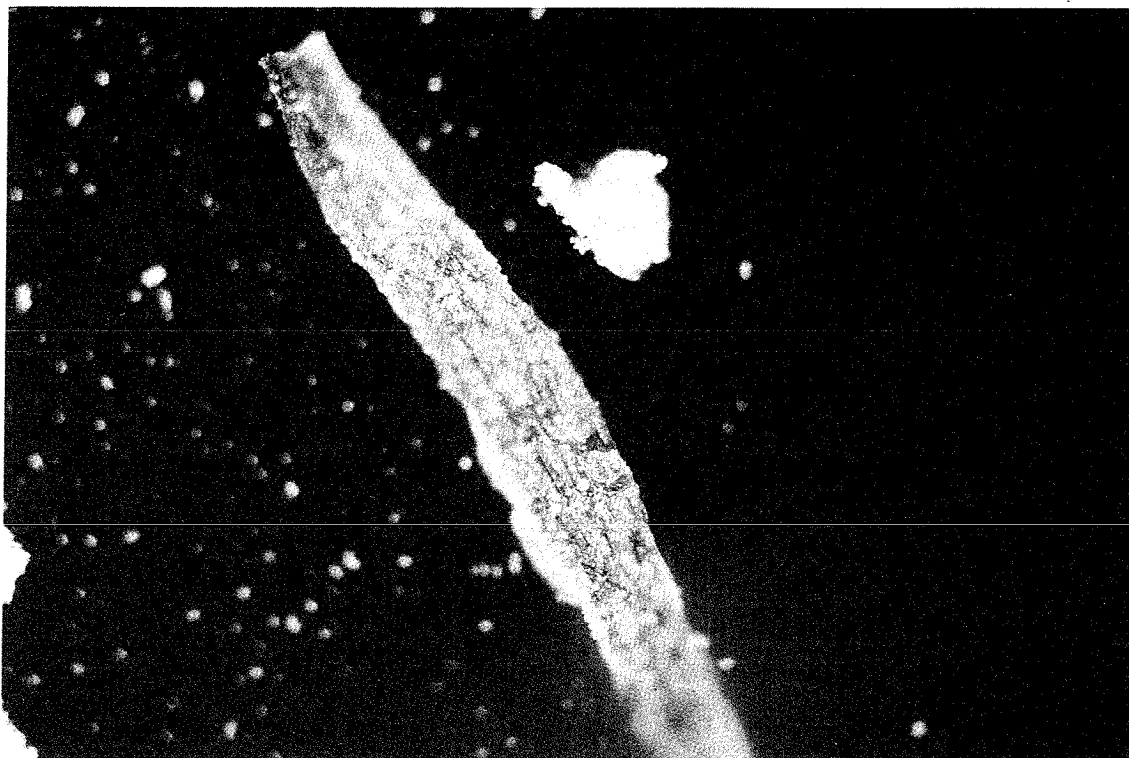


Abb.16 Charakteristische braune kristalline Teilchen der TAMARA-Flugasche
Bild oben: Vergrößerung 125, Korndurchmesser 150 μ m
Bild unten: Vergrößerung 500, Bildbreite 100 μ m

Aber auch Phasen mit TiO_2 , das als Pigment und Füllstoff in vielen Konsumgütern verwendet wird, lassen sich nachweisen. Zum Beispiel kann die Entmischung von Ilmenit (Titaneisenerz FeTiO_3) in Rutil (TiO_2) und Hämatit beobachtet werden [38].

Der hohe Eisengehalt der TAMARA-Flugasche zeigt sich deutlich in ihrer braunen, sandartigen Farbe. Unter dem Mikroskop erkennt man viele hellbraune, glasartige, wahrscheinlich kristalline Massen (Abb. 16). Nicht immer sind diese Teilchen so groß und deutlich ausgebildet. Sie kommen jedoch häufig mit anderen dunkleren, rostartigen Partikeln vor. Diese rostartige, kristalline Phase scheint mit Wasser oxidiertes Eisen zu sein. Möglicherweise handelt es sich dabei um Korrosionspartikel der Anlage (Abb. 17).

Die Oberfläche dieser braunen Partikel ist immer mit kleinen, milchig weißen Kügelchen besetzt. Dies sind wahrscheinlich quarzhaltige Ascheschmelztröpfchen. Sie sind auf allen größeren Partikeln zu finden.

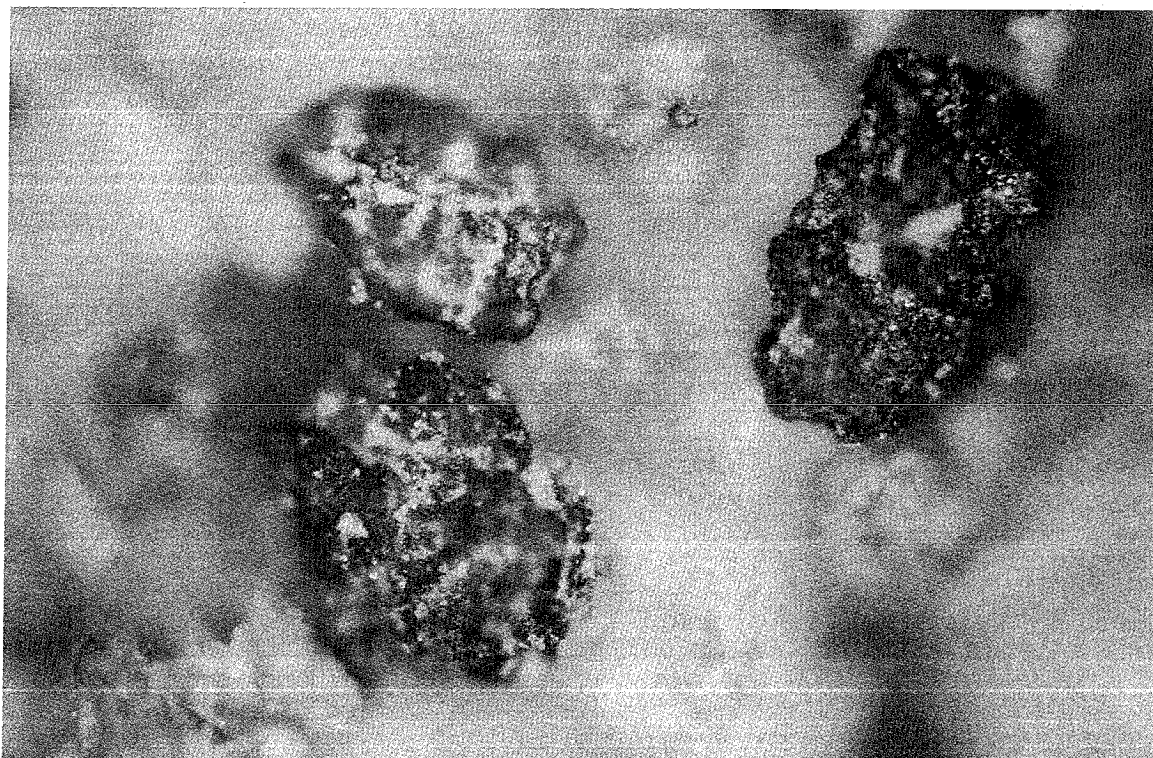
Die relative Häufigkeit von TiO_2 im Input wird durch seinen Konzentrationswert von ca. 1% Ti in Flugasche verdeutlicht. Die beiden wichtigsten Modifikationen von TiO_2 auf Flugasche sind Rutil (gelbbraun bis braunschwarz) und Anatas (dunkelblau bis blauschwarz) [54].

Eine weitere, auffällige Form, die unter dem Mikroskop sichtbar wird, ist ein blaues Mineral. Es könnte sich dabei um ein kupferhaltiges Mineral wie z.B. Aurichalcit $(\text{Zn,Cu})_5[(\text{OH})_3 \mid \text{CO}_3]_2$, Linarit $\text{PbCu}[(\text{OH})_2 \mid \text{SO}_4]$ oder Azurit $\text{Cu}_3[\text{OH} \mid \text{CO}_3]_2$ handeln. Aber auch Al und Si, die häufig zu finden sind, könnten als blaues Mineral Sodalith $\text{Na}_8[\text{Cl}_2 \mid (\text{AlSiO}_4)_6]$ vorkommen (Abb. 18).

Zur besseren Aufklärung wären hier intensivere Untersuchungsmethoden oder zumindest Mikropräparationstechniken erforderlich.

Dennoch vermitteln diese unerwartet deutlichen Aufnahmen eine Vorstellung von den geschilderten Bildungsmöglichkeiten. Sie sollen insbesondere als Anregung dafür dienen, die Phasenidentifizierung fortzuführen, um damit die chemischen Voraussetzungen für die Bildungsmechanismen, insbesondere der organischen Halogenverbindungen, aufzuklären.

Ein Großteil der Göppinger Flugasche kann unter dem Mikroskop als milchig weiße bis farblose, durchsichtige kristalline Partikel ausgemacht werden, wahrscheinlich Quarz in Form von Gläsern.



**Abb.17 Rostartige, mineralische Phase in TAMARA-Flugasche
(Vergrößerung 250, Korngröße 150 μ m)**

Die Gläser sind Umwandlungs- oder Reaktionsprodukte von Tonmineralien mit CaO (Abb. 14) [37]. Insbesondere ist die Entstehung von Silico-Aluminium-Gläsern und von Calcium-Silicoaluminat-Gläsern zu beobachten. Ebenso wahrscheinlich ist die Bildung von Mineralien der Zeolithgruppe mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung wie die Gläser in Abb. 14.

Aufgrund der dargestellten vielfältigen Möglichkeiten sind auch Strukturumwandlungen bei höheren Temperaturen in Betracht zu ziehen. Dieser Aspekt könnte bei der Erklärung einiger Vorgänge, die bei DSC-Messungen [52,55] mit Flugasche beobachtet werden, von Bedeutung sein.

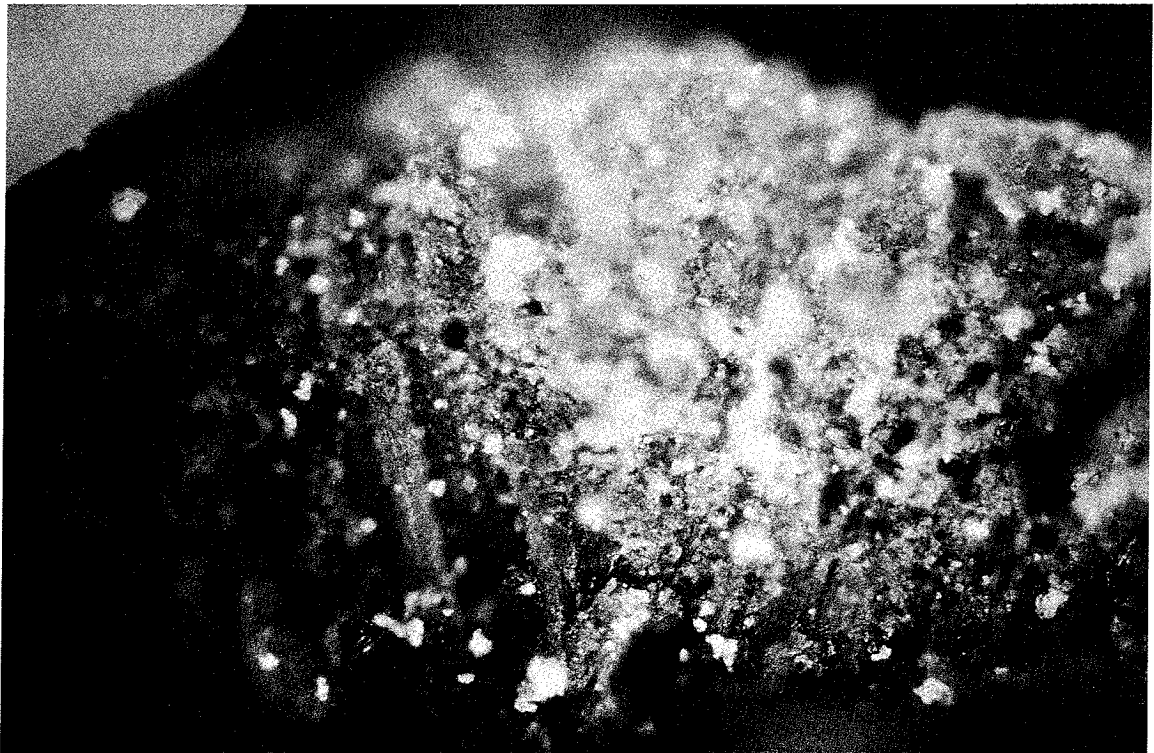
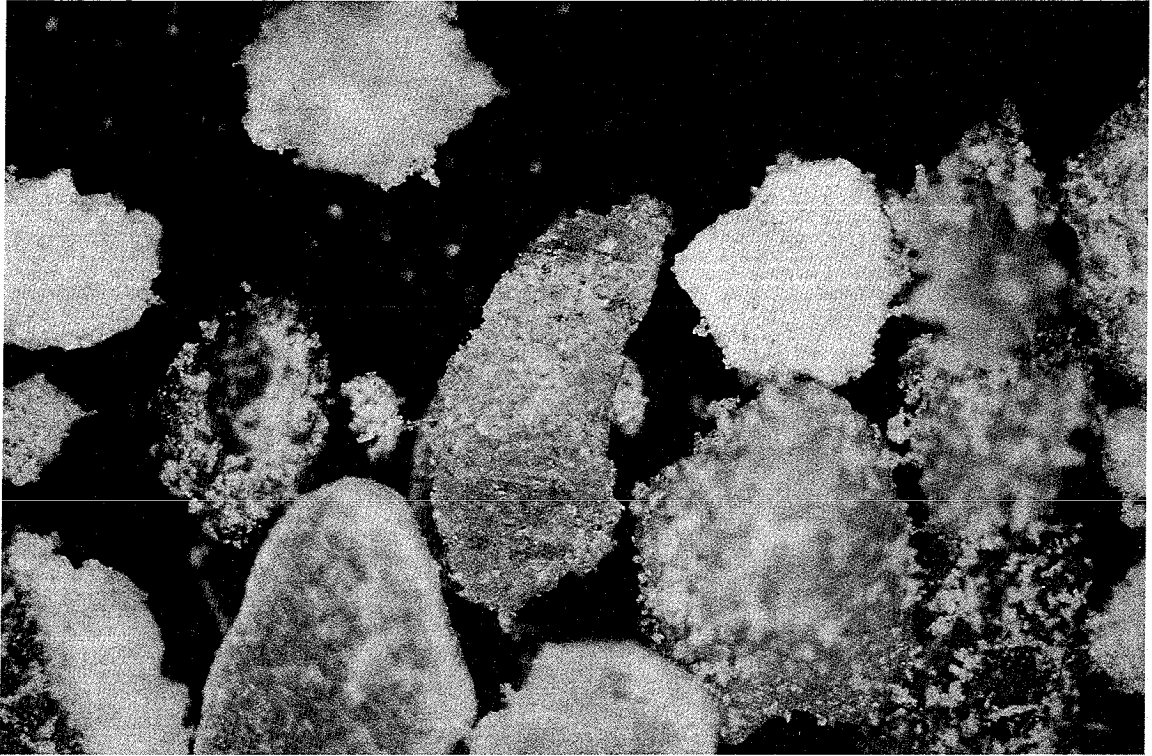


Abb.18 Verschiedene mineralische Formen von TAMARA-Flugasche
Bild oben: Vergrößerung 125, Korngröße 150 μ m
Bild unten: Vergrößerung 500, Bildbreite 100 μ m

3.4 Untersuchungen zur Struktur des Restkohlenstoffs in Flugasche

In ungemahlener Göppinger Flugasche lassen sich ohne Hilfsmittel dunkle und helle Partikel ausmachen. Unter dem Mikroskop ist es möglich, schwarze, braune und milchig weiße Partikel zu unterscheiden. In Abb. 19 im Bild oben ist eine solche allgemeine Ansicht von der Göppinger Flugasche wiedergegeben. Es sind verschiedene schwarze, kohlenstoffreiche Partikel zu erkennen, deren Struktur faden- und nadelförmig, aber auch amorph, zusammengebacken erscheint. Im Bild darunter sind kleine Kugeln zu erkennen, die Cenosphere. Ihr Vorkommen stellt einen Hinweis für den geschilderten Bildungsprozeß von Flugasche dar.

Die relativ hohe Konzentration an Restkohlenstoff (4.6%) läßt sich auf unterschiedliche Art erklären. Zum einen kann Restkohlenstoff in Flugasche durch Pyrolyseprozesse aus organischem Material entstehen, wenn ein nicht ausreichender Sauerstoffüberschuß während des Verbrennungsprozesses vorhanden ist. Dies wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits dargestellt. Diese Vorstellung von der Bildung wird durch die kohlenstoffarme Flugasche der TAMARA (0.1%) -mit optimierten Verbrennungsverhältnissen- gestützt.

Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß Kohlenstoff in der Abkühlungsphase des Rauchgasstromes als Produkt des Boudouard-Gleichgewicht entsteht:



Bei Sauerstoffüberschuß tritt eine Folgereaktion in Konkurrenz zur Rückreaktion, nämlich die weitere Oxidation von CO zu CO₂:



Diese Reaktion kann ebenfalls in der Abkühlphase des Rauchgases anstelle der Disproportionierung nach dem Boudouard-Gleichgewicht auftreten und den Gehalt an Kohlenstoff in Flugasche mitbeeinflussen.

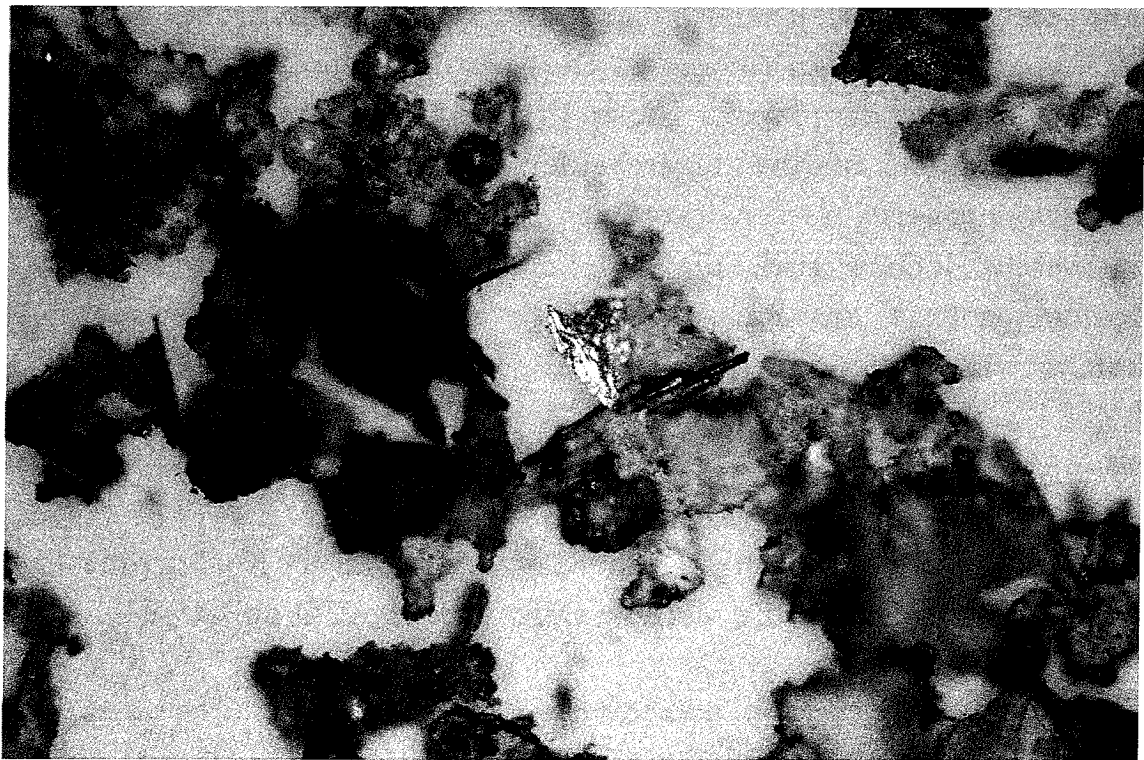
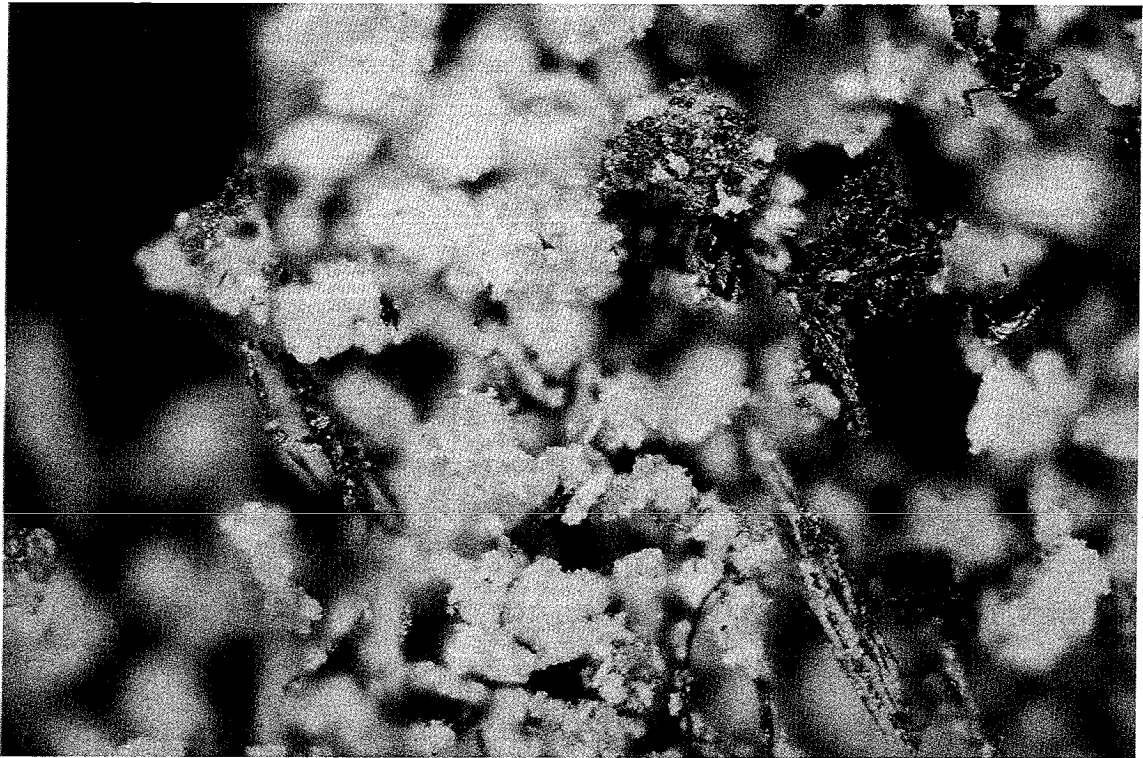


Abb.19 Übersichtsbild von Göppinger Flugasche
Vergrößerung 250₀, Bildbreite 1000 μ m

Detaillierte Messungen zu diesen beiden Reaktionen im Rauchgas der verschiedenen Temperaturfelder einer MVA stehen noch aus. Für die weiteren Betrachtungen zur Kohlenstoffstruktur von der Göppinger Flugasche wurde die SF1 ($> 800\mu\text{m}$) herangezogen.

In Abb. 20 im Bild oben ist zu erkennen, daß in dieser Fraktion hauptsächlich zwei Arten von Partikeln vorhanden sind. Die einen sind schwarz und bestehen zum größten Teil aus Kohlenstoff. Die anderen sind milchig weiß mit kleinen, schwarzen Kohlenstoffeinschlüssen. Bei den schwarzen Partikeln fällt auf, daß außer der vollkommen unregelmäßigen Struktur noch eine andere vorhanden ist. Sie zeigt an ihrer Oberfläche ein parallel verlaufendes Muster (Abb. 20 Bild unten).

Die Vergrößerung (Abb. 21 Bild oben) vermittelt den Eindruck vieler parallel liegender, kleiner Rinnen, ähnlich einem Wellblechdach. In den Vertiefungen sind Ablagerungen oder Ansammlungen winziger, glasartiger Bestandteile zu sehen. Dabei könnte es sich möglicherweise um Ascheschmelztröpfchen handeln. Diese kleinen Teilchen finden sich auf allen größeren Partikeln der Flugasche wie Anhaftungen wieder.

Eine Vergrößerung der Kohlenstoffteilchen mit unregelmäßiger Struktur (Abb. 21 Bild unten) läßt erkennen, daß diese Partikel aus vielen kleinen faden- oder nadelartigen Kohlefasern zusammengebacken sind. Ihre gleiche, äußere Struktur deutet darauf hin, daß sie unter gleichen Bildungsbedingungen entstanden sind.

Verschiedene Kunststoffe als Ausgangsmaterial führen bei Pyrolyseprozessen um 1000°C zur Bildung von Aktivkohle [56,57]. Die so gebildeten Aktivkohlen haben vergleichbare Oberflächen und Oberflächenkomplexe, da diese beiden Größen vor allem von den Bildungsbedingungen abhängig sind. Die Oberfläche, Poren und Porengröße sowie die Oberflächenkomplexe sind für die weitere Reaktivität und andere Eigenschaften, die bei Oxidations- und Abbaureaktionen eine Rolle spielen, von ausschlaggebender Bedeutung.

Aktivkohle mit einheitlicher Struktur wird über das Boudouard-Gleichgewicht oder aus einfachen Kohlenwasserstoffen wie Methan, Ethylen oder Acetylen mit einem Reaktionskeim hergestellt. Dies kann z.B. ein Metall- oder Salzpartikel sein. Die Bedingungen sind ähnlich wie bei Pyrolyseprozessen, nämlich mäßiger Sauerstoffüberschuß und Temperaturen oberhalb 900°C [58,59]. Selbst bei hohem Sauerstoffüber-

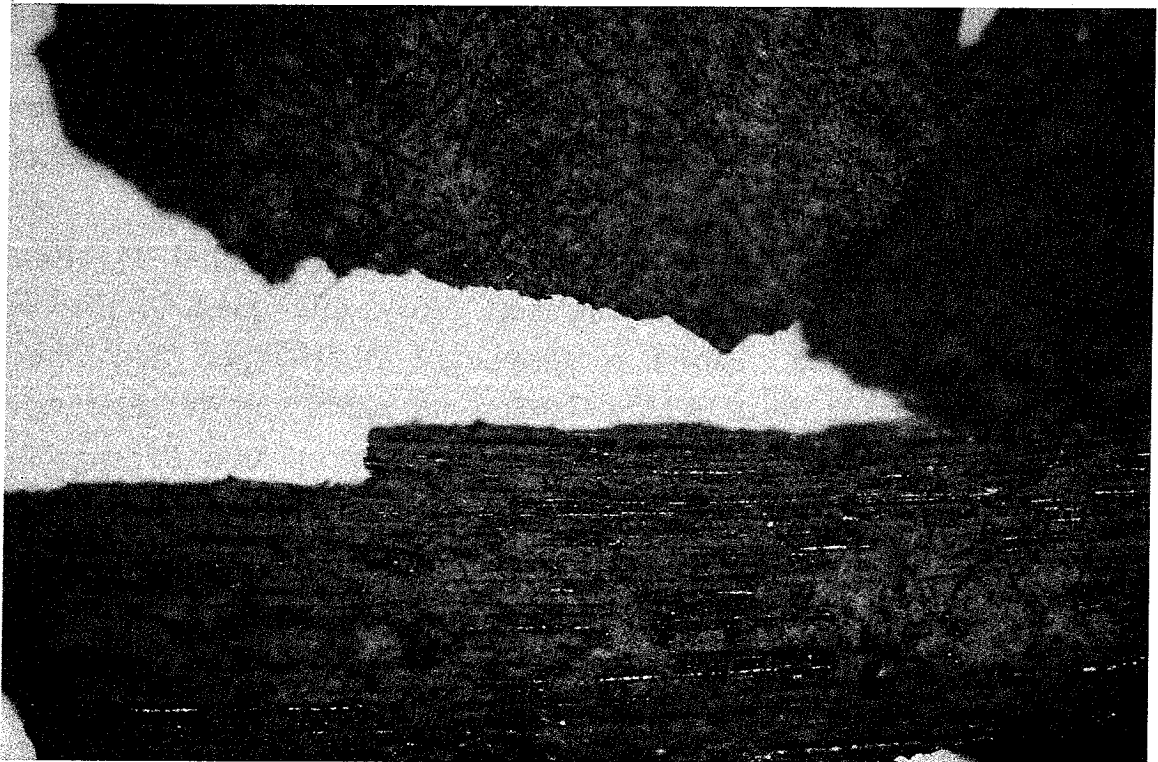
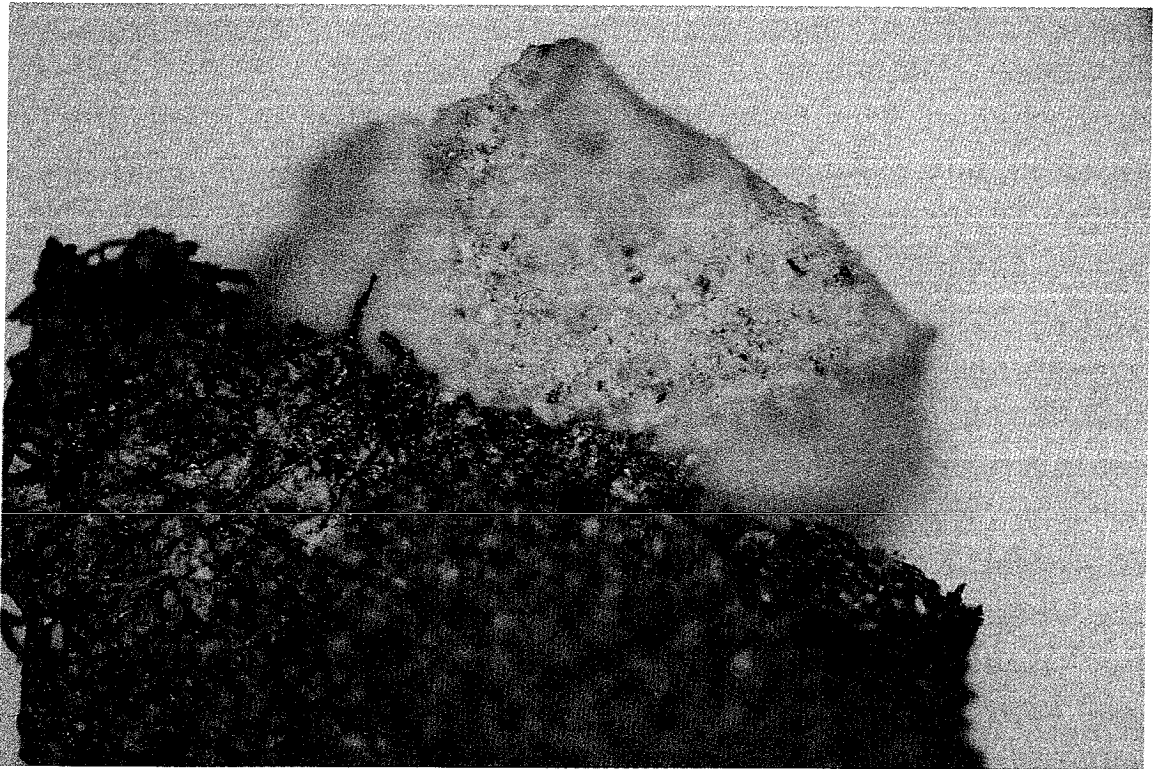


Abb.20 Kohlenstoffpartikel der SF1 von Göppinger Flugasche
Bild oben: Vergrößerung 250, Bildbreite 1000 μ m
Bild unten: Vergrößerung 125, Bildbreite 1500 μ m

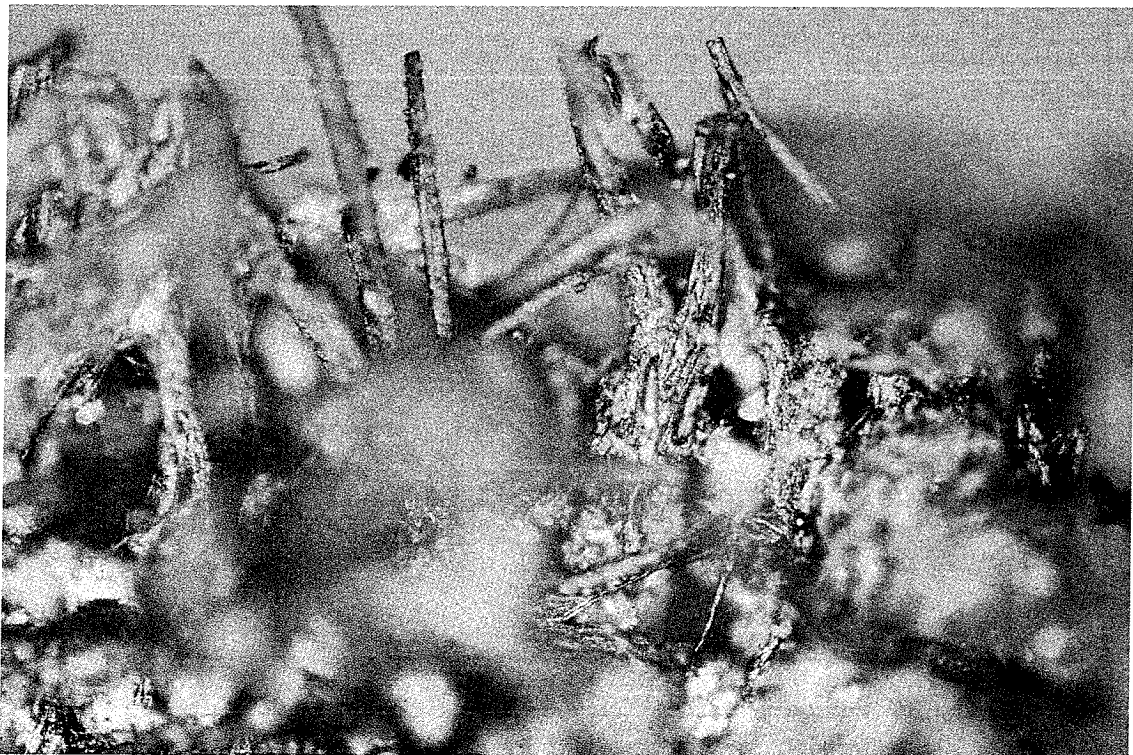
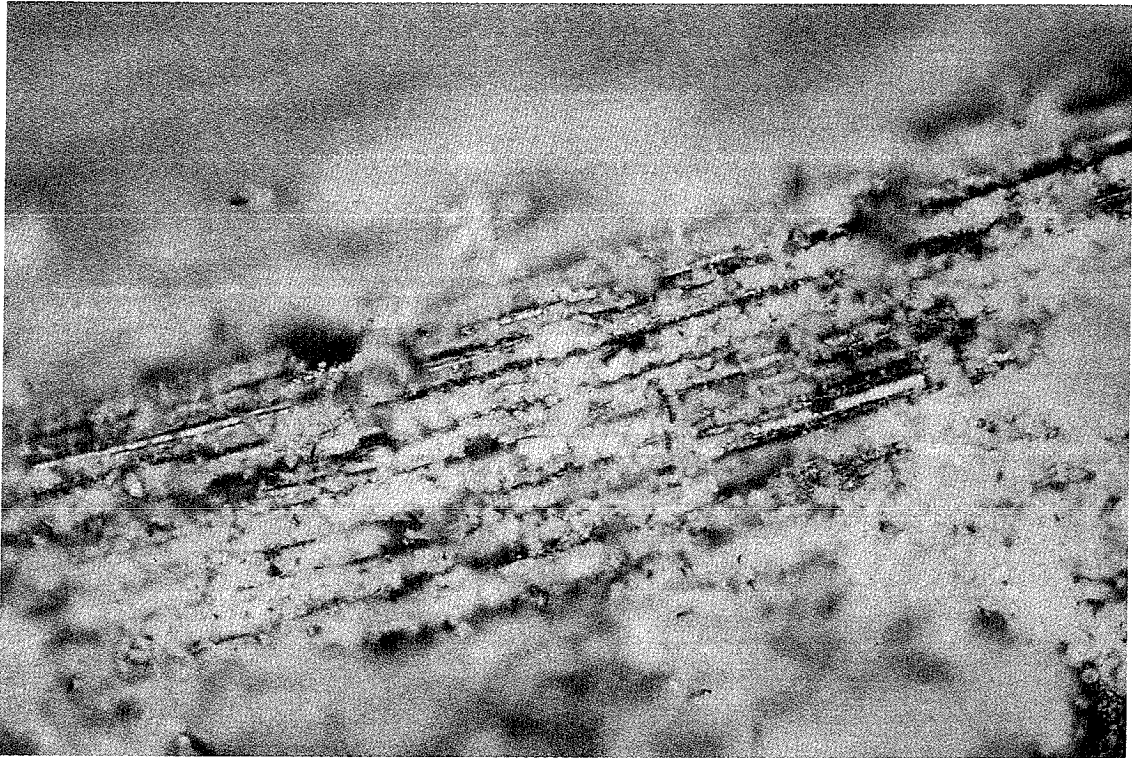


Abb.21 Oberfläche der Kohlenstoffpartikel; Vergrößerungen der Abb.20
Bild oben: Vergrößerung 500, Bildbreite 200 μ m
Bild unten: Vergrößerung 1250, Bildbreite 50 μ m

schuß läßt sich in einer Ethylen- oder Acetylenflamme die Bildung von Kohlenstoff nachweisen.

Beide Prozesse zur Kohlenstoffbildung scheinen somit möglich. Sie sollten jedoch in verschiedenen Temperaturzonen einer Verbrennungsanlage ablaufen. Die Pyrolyse sollte ebenso wie die Bildung von Kohlenstoff aus gasförmigen organischen Verbindungen eher im Hochtemperaturbereich stattfinden. Die Bildung von Kohlenstoff aus dem Boudouard-Gleichgewicht (Gl. 3.1) sollte mehr in Temperaturzonen unterhalb 500°C liegen. Bei 400°C liegt das Gleichgewicht praktisch ganz auf der Seite des Kohlendioxids und bei 1000°C praktisch ganz auf der Seite des Kohlenmonoxids (Abb.34).

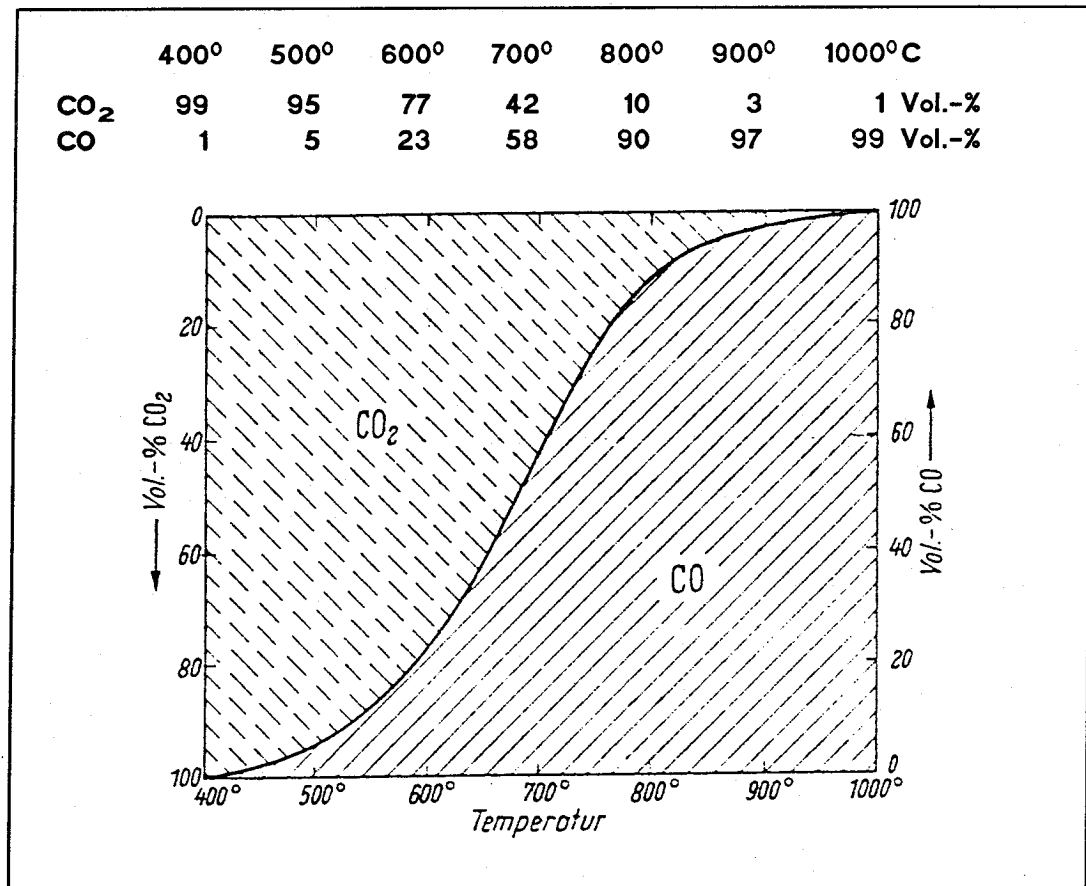


Abb.34 Volumenprozent Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Boudouard-Gleichgewicht bei 1 atm Druck [32]

Entlang der Kurve befinden sich CO₂ und CO bei Gegenwart von Kohlenstoff und den jeweiligen Temperaturen (Abszisse) miteinander im Gleichgewicht (Volumenprozent - Ordinate). In dem mit "CO" bezeichneten

Feld *bildet* sich CO aus CO₂ und C; in dem mit "CO₂" bezeichneten Feld *zerfällt* CO in CO₂ und C jeweils bis zu den Konzentrationen des Gleichgewichtszustandes, der durch die Kurve beschrieben wird [32]. Erste Beobachtungen, daß Flugasche aus Zonen höherer Temperatur weniger Kohlenstoff enthält als Flugasche aus dem Filtersystem der gleichen Anlage, weisen auf eine mögliche Lokalisierung und Identifizierung dieser Bildungsprozesse hin [60]. Quantitative Ergebnisse liegen dazu bisher jedoch noch nicht vor.

Neben der geschilderten Kohlenstoffart findet man, wenn auch nur selten, graphitartige Kohlenstoffteilchen. Sie haben eine strukturlose, glatte Oberfläche mit hohem Reflexionsvermögen. Dieser Kohlenstoff verbleibt selbst nach vielstündiger Oxidation bei Temperaturen bis zu 700°C mit Luftsauerstoff auf Flugasche. Graphitartiger Kohlenstoff ist auch bei Aktivkohle als "Restkohlenstoff" nach langen Oxidationsreaktionen bekannt [56,57]. Dies könnte ein Hinweis auf die Bildung von Restkohlenstoff bei Pyrolysevorgängen sein.

Die gezeigten Bilder vermitteln die Vorstellung, daß selbst gemahlene Flugasche, wie sie zu den Experimenten verwendet wird, nur makroskopisch homogen ist. Mikroskopisch gesehen liegen jedoch teilweise völlig verschiedene Phasen nebeneinander vor: ein vollkommen heterogenes Gemenge.

Die Phasen des Gemenges bilden lokal individuelle chemische Systeme, an deren Oberfläche eine Chemie abläuft, die im Detail allerdings bisher weitestgehend unbekannt ist. Dabei werden unter anderem die unterschiedlichsten organischen Moleküle gebildet.

4. Reaktionen von Toluol mit Flugasche in flüssiger Phase

4.1 Probenvorbereitung und Versuchsreihen

Für die Experimente in flüssiger Phase wurde die Flugasche aus dem Elektrofiltersystem der kommunalen Hausmüllverbrennungsanlage Göppingen (FAGP) und eine weitere aus dem Zyklon der TAMARA verwendet. Die FAGP wurde zunächst gemahlen, um damit eine gewisse Homogenisierung für die Einwaage zu erreichen.

Um Störungen und Einflüsse der bereits auf der Flugasche vorhandenen organischen Verbindungen auf ein Minimum zu reduzieren, wurde diese bei Raumtemperatur extrahiert. Die Extraktion erfolgte jeweils 24h mit Toluol, Benzol und Cyclohexan in einem Erlenmeyerkolben. Es wurden jeweils Portionen zu 250g Flugasche mit 500ml Lösungsmittel extrahiert und das Lösungsmittel während der Extraktionszeit dreimal durch Abdekantieren erneuert.

Nach der Extraktion wurde abfiltriert, mit dem letzten Lösungsmittel gewaschen und die Flugasche im Ölpumpenvakuum über Nacht getrocknet. Die Chromatogramme der Flugascheproben zeigen, daß dieses Extraktionsverfahren zur Entfernung der organischen Verbindungen völlig ausreichend war.

Da eine Homogenisierung der TAMARA-Flugasche wegen der geringen Korngrößenverteilung nicht notwendig erschien, wurde diese deshalb nur der Extraktion und dem anschließenden Aufarbeitungsprozeß unterzogen.

Die verwendeten Lösungsmittel waren alle von der Qualität *zur Rückstandsanalyse* und wurden von der Fa. Merck bezogen. Alle Chemikalien für die Modellmischungen und Reaktionen mit Toluol und Benzol wurden im höchsten Reinheitsgrad, der von den Firmen Aldrich und Merck erworben werden konnte, verwendet.

4.1.1 Qualitative Experimente

Die Reaktion zwischen Toluol und Flugasche führt zur Bildung dimerer, aromatischer Produkte [2,3]. Um diese aromatischen $C_{14}H_{14}$ -Isomere identifizieren zu können, wurden zunächst 16 Isomere synthetisiert, die für diese Reaktion von Bedeutung waren und auf anderem Wege nicht erhältlich waren.

Die Isomere der Dimethylbiphenyle (DMBP) wurden nach der Methode von Gomberg und Pernet synthetisiert [62-64]. Für die Synthese der X,X'-DMBP wurden die Toluidine und für die Synthese der X,Y-DMBP die Dimethylaniline bzw. die Xylole verwendet. Die Isomere der Methyl-diphenylmethane (MDPM) und Bibenzyl wurden nach verschiedenen Methoden aus aromatischen Chloriden und unedlen Metallen hergestellt [65-67]. Die Synthesevorschriften sind im Anhang VI zusammengefaßt. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde diese einrotiert und die Produkte über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Die Isomere wurden mit einem Spaltrohr oder - bei Siedepunktsdifferenzen unter $20^{\circ}C$ - über eine Drehbandkolonne feindestilliert. Die Produktfraktionen wurden zunächst über eine Aluminiumoxidsäule, mit n-Hexan als Elutionsmittel, gereinigt. Abschließend wurde noch eine Reinigung über eine präparative HPLC-Säule (Silikagel) durchgeführt. Die so erhaltenen Isomere wurden mit verschiedenen Methoden identifiziert und charakterisiert. Eine ausführliche Beschreibung hierzu findet sich in Kap. 4.2.1 (Analytik).

Die qualitativen Experimente wurden zunächst mit den Flugaschen durchgeführt. Dazu wurden jeweils Portionen von 1g Flugasche mit 80ml Toluol 20h am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde abfiltriert, Interner Standard (Naphthalin) für die Quantifizierung zugesetzt und am Rotationsverdampfer auf ca. $50\mu l$ aufkonzentriert. Diese Verhältnisse entsprechen etwa denen der Probenvorbereitung zur Dioxinanalytik von Flugaschen.

Außer den Flugaschen (TAMARA-, Göppinger Flugasche) wurden auch die Siebfraktionen der Göppinger Flugasche auf die gleiche Weise umgesetzt. Mit diesen Versuchen sollte festgestellt werden, ob eine der Bildungsreaktionen auf eine oder mehrere Siebfraktionen beschränkt ist. Aufgrund der bisherigen Betrachtungen könnte auch ein Zusammenhang mit dem Restkohlenstoff bestehen.

Mit verschiedenen Verbindungsklassen anorganischer Salze wurden weitere Versuchsreihen durchgeführt, um über die Bildung der aromatischen $C_{14}H_{14}$ - Isomere und die Isomerenverhältnisse Hinweise auf bestimmte Verbindungen bzw. Phasen auf Flugasche zu erhalten. Dazu wurden Experimente mit Chloriden, Oxiden, Säuren und Laugen sowie speziellen Vorbehandlungen durchgeführt. Das Mengenverhältnis Toluol:Reaktant sollte etwa der Konzentration des Metalls in Flugasche, berechnet auf 1g Flugasche/80ml Toluol, entsprechen. Die Quantifizierung sollte einen ersten groben Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten ermöglichen.

Die verwendeten Glasgeräte wurden vor jeder Verwendung gründlich gereinigt und kurze Zeit in ein Chromschwefelsäurebad gelegt. Anschließend wurden sie nur noch mit entsalztem Wasser gespült und getrocknet.

4.1.2 Kinetische Experimente

Außer den qualitativen Ergebnissen zu Reaktionen von Flugasche sollten auch einige kinetische Daten ermittelt werden. Im Blickpunkt standen hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit, die Reaktionsordnung und die Aktivierungsenergie der Dimerisierungsreaktion, da zu diesen Parametern Vergleichswerte für Metalloxide vorliegen.

Die Zeitabhängigkeit der Reaktion von Toluol mit Flugasche wurde über einen Zeitraum von 400h aufgezeichnet. Dazu wurde eine Reihe von Einzelversuchen durchgeführt, wobei in jedem Experiment 1g Flugasche mit 80ml Toluol umgesetzt wurde. Nach der jeweiligen Reaktionszeit wurde das gesamte Reaktionsgemisch aufgearbeitet und analysiert. Selbst nach einer solch langen Reaktionszeit konnte ein weiterer Anstieg der Dimerenkonzentration noch festgestellt werden. Deshalb erschien es sinnvoll, die Reaktionszeit auf maximal 16-24h zu beschränken. Dies entspricht in etwa der Dauer bei der Extraktion von Feststoffproben mit Toluol.

Durch diese experimentelle Vorgehensweise sollten systematische Fehler soweit als möglich vermieden werden. Die quantitativen Ergebnisse der ersten Meßreihen von Flugasche und Toluol, die mehrmals wiederholt wurden, machten jedoch deutlich, daß das System "Flugasche" dafür zu inhomogen ist. Die Werte waren nur eingeschränkt reproduzierbar und von großer Streubreite. Dies war vor allem bei Reaktionszeiten von mehr als 24h zu beobachten. Zudem wurden noch weitere Phänomene festgestellt wie z.B. die Gelbfärbung einiger Reaktionslösungen eines Ansatzes von zehn Experimenten und zwar bei gleicher Vorbehandlung der Glasgefäße, gleicher Flugaschencharge und Toluol aus der gleichen Flasche. Diese Gelbfärbung konnte nicht auf die Bildung organischer Moleküle zurückgeführt werden. Solche Reaktionen verdeutlichen die unvorhersehbaren Schwierigkeiten, die beim Umgang mit Flugasche auftreten können.

Aus diesen Gründen wurde die Experimentführung geändert. Toluol wurde mit einer größeren Menge Reaktant (Flugasche, Metalloxide und andere Feststoffe) in einem 1l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Kontaktthermometer umgesetzt und jede Stunde eine Probe von 10ml entnommen und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Diese Methode erwies sich als praktikabel. Die Mengen

wurden so gewählt, daß die Konzentrationen bei einem Probenvolumen von 10ml zur quantitativen Analyse ausreichend war.

Das Mengenverhältnis Toluol:Flugasche lag zwischen 10 und 20, bei den Reaktionen mit Metalloxiden und Tonmineralien bei ca. 100. Dadurch sollte eine Störung durch die kleiner werdende Toluolmenge minimiert werden. Eine Beeinträchtigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Veränderung des Reaktionsverhältnisses über den Beprobungszeitraum wurde nicht festgestellt.

Bei den Reaktionen von Toluol mit Flugasche wurde auch der Einfluß von Benzol bzw. Sauerstoff als Protonenakzeptor bei der Dimerisierung untersucht. Dazu wurde über ein Gaseinleitungsrohr Stickstoff oder Sauerstoff zugeführt. Die Reaktion in Gegenwart von Benzol wurde ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Dimerisierungsreaktion in flüssiger Phase wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Toluol mit Flugasche bestimmt. Dafür wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten im Temperaturintervall zwischen 90-111°C gemessen. Die Reaktionssysteme waren über den Rückflußkühler zur Raumluft hin offen. Es wurden keine Gase eingeleitet.

Es ergeben sich somit für die Experimente mit Flugasche die folgenden Meßreihen:

1. Göppinger Flugasche/Toluol (1:10); N₂-Atmosphäre; Siedepunkt (111°C);
Probenkennzeichnung: FAGT
2. Göppinger Flugasche/Toluol/Benzol (6:60:10); N₂-Atmosphäre; Sdpkt;
Probenkennzeichnung: FABT
3. Göppinger Flugasche/Toluol (1:10); O₂-Atmosphäre; Sdpkt;
Probenkennzeichnung: FATO2
4. Göppinger Flugasche/Toluol (1:10)
Temperatur 105°C; Probenkennzeichnung: FA105
Temperatur 100°C; Probenkennzeichnung: FA100
Temperatur 95°C; Probenkennzeichnung: FA95
Temperatur 90°C; Probenkennzeichnung: FA90
5. Göppinger Flugasche/Benzol (1:10); Sdpkt;
Probenkennzeichnung: FAB

6. TAMARA-Flugasche/Toluol (1:5); Sdpkt;
Probenkennzeichnung: TAFA

In einem weiteren Versuch sollte die Reaktionsordnung ermittelt werden. Dazu wurde die Abhängigkeit der Dimerenkonzentration von der Menge der eingesetzten Flugasche bestimmt. Die Reaktionszeit betrug 24h. Weitere Meßreihen wurden mit Metalloxiden, Tonmineralien und Zeolithen durchgeführt.

7. Göppinger Flugasche/Toluol; 24h; Sdpkt;
Proben: 1, 2, 5, 10, 20 (g Flugasche)
Probenkennzeichnung: FARO

8. Metalloxid (Tonmineral, Zeolithmischung)/Toluol (1:100); Sdpkt;
Probe: Fe_2O_3 ; Probenkennzeichnung: Fe2O3
Probe: Fe_3O_4 ; Probenkennzeichnung: Fe3O4
Probe: V_2O_5 ; Probenkennzeichnung: V2O5
Probe: TiO_2 ; Probenkennzeichnung: TiO2
Probe: MnO_2 ; Probenkennzeichnung: MnO2
Probe: CuO ; Probenkennzeichnung: CuO
Probe: Montmorillonit; Probenkennzeichnung: MONT
Probe: Zeolithmischung; Probenkennzeichnung: ZEOM

4.2 Analytik

4.2.1 Qualitative Analyse

Zur Identifizierung der dimeren Produkte wurden 16 Dimethylbiphenylisomere synthetisiert und gereinigt. Einige Isomere konnten mit den angewandten Methoden nicht in Reinsubstanz erhalten werden. M-MDPM konnte von dem bei der Synthese durch Dealkylierung gebildeten Diphenylmethan nicht separiert werden. Dieses Substanzgemisch wurde deshalb nur zur qualitativen Identifizierung von m-MDPM verwendet. O-MDPM konnte ebenfalls nur zusammen mit p-MDPM erhalten werden. Nach dem Abdestillieren der o-Verbindung verblieb im Sumpf ein Rest an p-MDPM, der zur Reinsubstanz aufgearbeitet werden konnte. 3,3'-DMBP konnte ebenfalls nicht vollständig von 3,4'-DMBP abgetrennt werden. Da 3,3'-DMBP jedoch als Reinsubstanz vorlag, konnte auch das Isomerengemisch zur Quantifizierung verwendet werden. Die als Reinsubstanz erhaltenen Isomere wurden zunächst charakterisiert. Die IR-Spektren sollten Aufschluß über die Substitution geben. In Tab. 24 sind die zu erwartenden Banden beim jeweiligen Substitutionsgrad aufgelistet [68]. Die flüssigen Isomere wurden als Reinsubstanz und die festen Isomere als Lösung in Dodecan vermessen.

Gruppe	Bande	Substitutionsgrad
fünf benachbarte H	770-730 (s) 720-680 (s)	Monosubstitution; gewöhnlich zwei Banden
vier benachbarte H	770-735 (s)	1,2-Disubstitution
drei benachbarte H	810-750 (s)	1,3-Disubstitution 1,2,3-Trisubstitution
zwei benachbarte H	860-800 (s)	1,4-Disubstitution 1,3,4-Trisubstitution
isoliertes H	900-800 (w)	1,3-Disubstitution etc.; gewöhnlich nicht intensiv genug, um von Nutzen zu sein

Tab.24 Substitutionsmuster des Benzol-Ringes [68]

In Anhang II sind die IR-Spektren der einzelnen Verbindungen aufgeführt. In jedes Spektrum ist das jeweilige Isomer und die zu erwartenden

Banden eingetragen. Soweit Literaturdaten verfügbar waren [69], sind diese ebenfalls aufgeführt. Die Spektren weisen alle Peaks auf, die aufgrund der Substitutionsmuster zu erwarten waren. Der Vergleich mit den Datenbankspektren, soweit dies möglich war, weist jedoch an einigen Stellen Peakverschiebungen auf.

Zur weiteren Identifizierung wurden NMR-Spektren der Reinsubstanzen aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren (Abb. 22) weisen im Bereich der aromatischen Protonen viele H,H- und C,H-Kopplungen auf, die sehr nahe beieinander liegen und deren Interpretation nur über zusätzliche, aufwendige Resonanzexperimente möglich wäre. Datenbankspektren für die Dimethylbiphenyle und Isomere, soweit sie zur Verfügung standen, geben ebenfalls nur einen Bereich für die auftretenden aromatischen Protonensignale an [69].

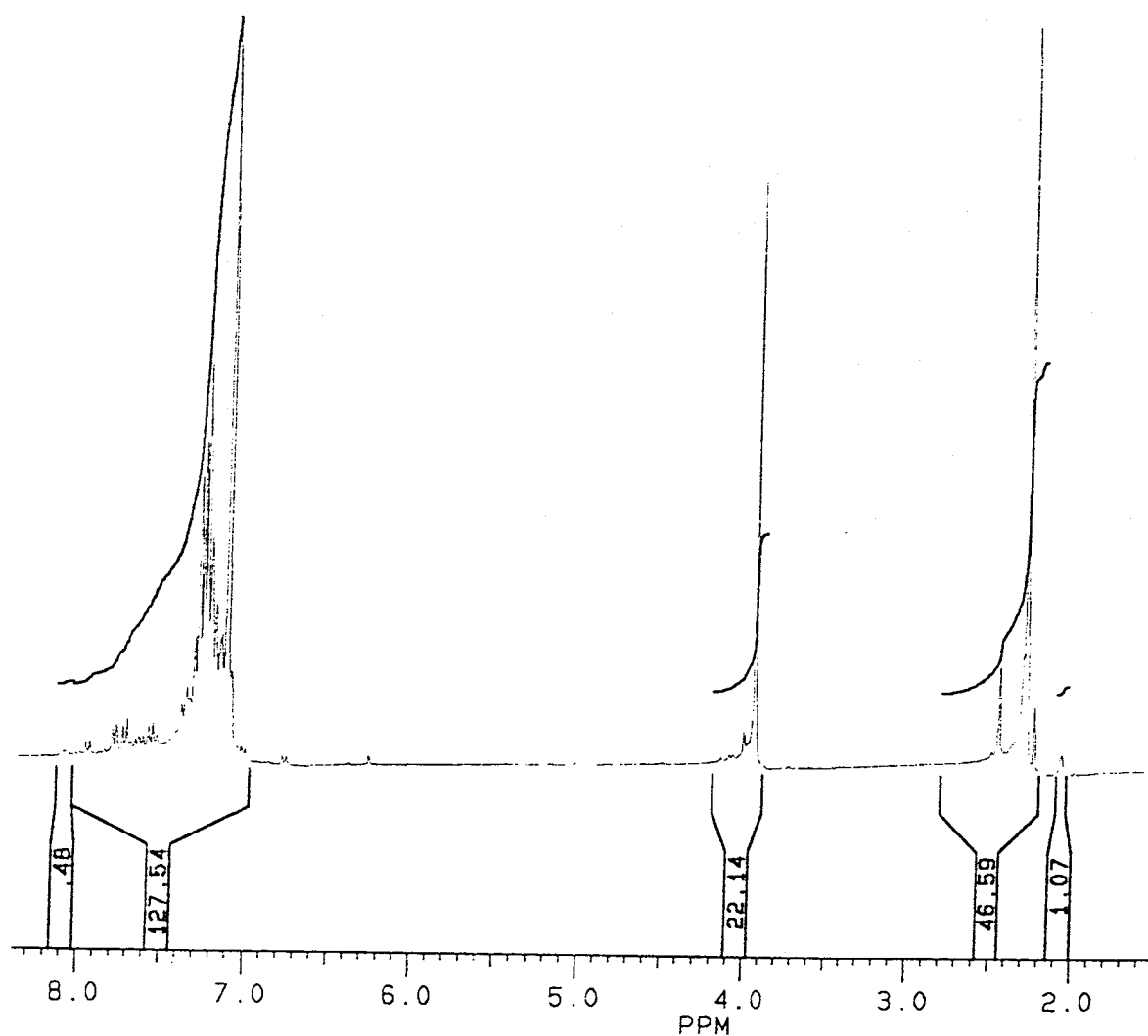


Abb.22 ^1H -NMR-Spektrum von p-Methyldiphenylmethan

Die breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren hingegen zeigen die erwarteten Resonanzsignale (Anhang III). Zum Vergleich waren für einige Verbindungen Literaturspektren zugänglich. Für die anderen Isomere konnten ^{13}C -NMR-Spektren berechnet werden [69,70]. Die Literaturdaten sind zusammen mit den gemessenen Spektren aufgeführt. Sie erlauben eine eindeutige Zuordnung und Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen.

Zusätzlich zu den NMR- und IR-Spektren wurden noch die Massenspektren der einzelnen Isomere aufgenommen. Sie vervollständigen die Charakterisierung. Aus den Massenspektren lassen sich für einige Isomerengruppen Tendenzen aufzeigen.

Bei allen DMBP-Isomeren weisen die Massen 182 (Molekülpeak) und 167 die höchsten Intensitäten auf. Dabei ist der Basepeak bei den in 2-Position substituierten DMBP-Isomeren entweder auf der niedrigeren (167) oder höheren Masse (182) zu finden. Bei den nicht in 2-Position substituierten DMBP-Isomere dagegen ist der Molekülpeak auch immer der Basepeak. Die geringere sterische Hinderung der Methylgruppen bei diesen Isomeren wirkt wahrscheinlich stabilisierend auf diese.

Bei den MDPM-Isomeren dagegen ist immer der Peak mit der Masse 167 der Basepeak. Bibenzyl fällt vollkommen aus dem Fragmentierungsmuster der DMBP und MDPM heraus. Das Massenspektrum zeigt im Prinzip nur den Molekülpeak bei der Masse 182 und den Basepeak bei der Masse 91 (Tropylium). Das bedeutet, daß das Molekül im Massenspektrum in zwei identische Bruchstücke zerfällt. Diese Fragmentierung unterscheidet sich von denen der anderen Verbindungen.

Für die weitere qualitative Analyse wurde zunächst über die Retentionszeit die Retentionsabfolge der einzelnen Isomere bestimmt. Gemessen wurde an einem Gaschromatographen vom Typ Vega 6000 Serie 2 von Carlo Erba mit Split-Splitlos-Injektor, automatischem Probengeber AS200S und Flammenionisationsdetektor. Eingespritzt wurde immer $1\mu\text{l}$ Probe splitlos auf eine DB5 (60m) mit 0.32mm Innendurchmesser, die mit Methylphenylpolysiloxan (5% Phenylreste) in einer Schichtdicke von $0.25\mu\text{m}$ belegt war. Vor diese Hauptsäule wurde noch eine unbelegte und desaktivierte Vorsäule (5m) gesetzt, um die Probe nach der Verdampfung im Injektor auf der Säule wieder auszukondensieren und aufzukonzentrieren. Für die Trennung wurde folgendes Temperaturprogramm erarbeitet:

Starttemperatur: 80°C/1min
 1. Anstiegsrate: 49.9°C/min → 110°C/5min
 2. Anstiegsrate: 2.5°C/min → 180°C
 3. Anstiegsrate 5.0°C/min → 280°C/20min

Verbindung	Retentionszeit [min]	Retentionsindex	Siedepunkt [°C]	Dichte [g/ml]
1. Benzylchlorid	7.74	-	179.3	1.1002 ²⁰
2. Benzylalkohol	9.21	-	205.3	1.0419 ²⁴
3. o-Kresol	9.58	-	191.1	1.0465 ²⁰
4. p-Kresol	10.15	-	202.5	1.0341 ²⁰
5. m-Kresol	10.90	-	202.7	1.0338 ²⁰
6. Naphthalin (IS)	14.60	-	218.05	0.9757 ⁸⁵
7. Biphenyl	23.67	1032.3	255.9	0.9890 ⁷⁷
8. 2,2'-DMBP	25.94	1040.3	256.0	0.9906 ²⁰
9. Diphenylmethan	26.40	1042.0	265.6	1.0060 ²⁰
10. 2,6-DMBP	26.93	1043.8	265.0	0.9907 ²⁰
11. 2,3'-DMBP	29.58	1053.3	270.0	0.9933 ²⁵
12. 2,5-DMBP	29.94	1054.6	278.0	0.9931 ²⁰
13. 2,4-DMBP	30.22	1055.5	276.0	0.9974 ²⁰
14. 2,4'-DMBP	30.27	1055.7	276.0	0.9924 ²⁰
15. Bibenzyl	30.94	1058.1	285.0	1.1019 ²³
16. 2,3-DMBP	31.22	1059.1	281.0	-
17. m-MDPM	31.41	1059.8	279.2	0.9913 ²⁰
18. o-MDPM	31.47	1060.0	280.5	0.9985 ²³
19. p-MDPM	31.87	1061.4	282.0	1.0000 ²⁰
20. 3,3'-DMBP	34.44	1070.6	280.0	0.9993 ²⁰
21. 3,5-DMBP	34.54	1070.9	276.0	0.9990 ²⁰
22. 3,4'-DMBP	34.91	1072.2	289.0	0.9978 ²⁰
23. 4,4'-DMBP	35.37	1073.9	295.0	1.102 ²⁰
24. 3,4-DMBP	36.25	1077.0	283.0	1.0087 ²⁰
25. Benzophenon	36.31	1077.2	305.4	1.0869 ⁵⁰
26. 9,10-Dihydroanthracen	38.46	1084.9	313.0	1.208 ⁰
27. 1-Methylfluoren	39.63	1089.0	120.0 ¹⁷	-
28. Phenanthren	42.32	1098.6	332.0	1.0412 ¹³¹
29. Anthracen	42.72	-	342.0	1.252 ⁰

Tab.25 Retentionsabfolge der als Standards verwendeten Verbindungen mit einigen physikalischen Konstanten

Die Retentionsabfolge der zusammengestellten beiden Standardmischungen ist in Tab. 25 dargestellt. Die temperaturprogrammierten Retentionsindizes wurden mit der Gleichung nach Van Den Dool und Kratz berechnet [86]:

$$I_x = 100z + 100 \frac{t_x - t_z}{t_{z+1} - t_z} \quad (4.1)$$

- I_x = temperaturprogrammierter Retentionsindex der Substanz X
- t = Bruttoretentionszeit
- z = Anzahl der Kohlenstoffatome der ersten Standardverbindung
- $z+1$ = Anzahl der Kohlenstoffatome der zweiten Standardverbindung

Außer den DMBP- und MDPM-Isomeren wurden noch einige weitere Verbindungen, die aufgrund der geschilderten Reaktionsmechanismen in Kap. 2 von Interesse sein könnten, aufgenommen. Die physikalischen Daten, die in Tab. 25 mitaufgeführt sind, sollen die recherchierten Informationen zur Synthese und Aufarbeitung vervollständigen. Sie sind für die Herstellung von Standardlösungen und für die Kontrolle der Retentionsabfolge von Bedeutung [74,75]. Insbesondere die Dichte war bei der Einwaage der Standards für die Quantifizierung unerlässlich, da der überwiegende Teil der aromatischen $C_{14}H_{14}$ -Isomere in flüssiger Phase vorliegt. Die Daten für die Isomere wurden aus unterschiedlichen Literaturquellen zusammengetragen.

4.2.2 Quantitative Analyse

Die Optimierung der Säulen- und Geräteparameter ist für die Quantifizierung mit minimalem analytischem Fehler notwendig. Vor der Eichung des FID wurden die Brenngase optimiert. Damit waren die Voraussetzungen für eine größtmögliche Empfindlichkeit des Detektors für die zu messenden Substanzen gegeben. Anschließend wurde der Linearitätsbereich des Detektors ermittelt. Die Abschwächung des Detektorsignals wurde so gewählt, daß das Grundrauschen des Detektors gerade in der Grundlinie unterging ($\sim 0.05\text{mV}$). Der lineare Meßbereich erstreckte sich damit von $100\mu\text{g}$ bis zu $5\mu\text{g}$ Absolutmenge bezogen auf Naphthalin als Internen Standard.

Mit dem "Grobtest II" für unpolare Säulen wurde die Trennleistung bzw. der optimale Trägergasstrom eingestellt [71]. Damit waren alle gerätespezifischen Voraussetzungen für die quantitative Analyse mit minimalem analytischem Fehler geschaffen.

Eine weitere Spezifizierung der Retentionszeiten und der Retentionsabfolge über die Berechnung der Retentionsindizes [72] wurde für die quantitative Berechnung nicht durchgeführt. Die gute und reproduzierbare Trennleistung der Säule machte eine Berechnung für die Einzelsubstanzen bei jeder Analyse nicht notwendig. Ein Vergleich der Retentionsdaten [73,74] und die weitere Interpretation des Zusammenhangs zwischen Struktur und Retentionsverhalten [75] bestätigen die in Tab. 25 aufgeführten Ergebnisse.

Die Datenaufnahme und die quantitative Auswertung erfolgten mit der CHROMSTAR-Software der Fa. Bruker. Dabei wurden programmspezifisch die Responsefaktoren für die einzelnen Standards nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$RF_{\text{Komp}} = \frac{m_{\text{Komp}}}{F_{\text{Komp}}} \quad (4.2)$$

RF_{Komp} = Responsefaktor einer Komponenten

m_{Komp} = Einwaage

F_{Komp} = Peakfläche

Bei der Methode des Internen Standards ergibt sich somit die Konzentration einer Komponente nach

$$m_{\text{Komp}} = \frac{F_{\text{Komp}} * RF_{\text{Komp}} * m_{\text{IS}}}{F_{\text{IS}} * RF_{\text{IS}}} \quad (4.3)$$

IS = Interner Standard

Die nach Gl. 4.3 berechneten Konzentrationswerte sind in Konzentration pro Milliliter angegeben. Für die Angabe als Absolutkonzentration der Substanz pro Gramm Flugasche wurden die Werte, entsprechend der Einwaage an Flugasche bzw. Feststoff und dem Gesamtvolumen der Reaktionslösung, korrigiert. Vor jeder Meßreihe wurden die beiden Standardlösungen je zehnmals gemessen und aus den Messergebnissen die Mittelwerte für die Responsefaktoren bestimmt. Die Standardabweichung und damit der Meßfehler dieser analytischen Methode beträgt maximal 2%.

4.3 Fehlerbetrachtung

Die berechneten Konzentrationswerte für die zu betrachtenden Reaktionsprodukte sind mit einigen Fehlern behaftet. Die Fehlerquellen sind bei der Versuchsdurchführung, der Probenvorbereitung und der Analytik zu suchen. Der relative Fehler für die Konzentration berechnet sich aus der Summe der Einzelfehler [48]. Der zufällige Fehler für die Konzentrationswerte ergibt sich aus den Einzelfehlern nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz [77].

Bei der Versuchsdurchführung ergibt sich bei der Einwaage der Flugasche bzw. bei anderen Feststoffen aufgrund der Genauigkeit der Waage ein maximaler Fehler von 1%. Bei der Probenentnahme aus dem Reaktionsgefäß entsteht ein weiterer Fehler entsprechend der Pipettengenauigkeit von 1%. Der Substanzverlust vor der Zugabe des Internen Standards durch das Filtrieren wird mit maximal 5% angesetzt. Der Pipettierfehler bei der Zugabe des Internen Standards liegt aufgrund der Pipettengenauigkeit bei 5%. Nach Einsetzen der Einzelfehler in das Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich für die Versuchsdurchführung und Probenvorbereitung ein Fehler von 7.2%.

Der Fehler der analytischen Methode liegt, wie zuvor bereits ausgeführt, bei 2%. Hinzu kommt noch ein Wiege- und Verdünnungsfehler beim Ansatz der Standardlösungen und Standardmischungen. Der Wiegefehler liegt bei 1% und der Verdünnungsfehler aufgrund der Pipettengenauigkeit bei 5%. Damit besteht ein Fehler für den analytischen Teil zu 5.5%.

Daraus ergibt sich ein prozentualer Gesamtfehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von 9.1, aufgerundet 10%.

4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 Qualitative und quantitative Untersuchungen

Die Reaktion zwischen Toluol und Flugasche führt zur Bildung von o- und p-MDPM als Hauptprodukte. Daneben können noch m-MDPM und Bibenzyl identifiziert werden. Durch direkte Oxidation der Methylgruppe von Toluol findet man Benzaldehyd und Benzylalkohol. In Abb. 23 ist ein Gaschromatogramm wiedergegeben. Auch nach mehrmaliger Extraktion findet man immer wieder Kohlenwasserstoffe in der Analysenprobe. Diese Kohlenwasserstoffe stammen aus dem Restkohlenstoff. Sie sind entweder Zwischenprodukte beim Carbonisierungs- oder Pyrolyseprozeß, die nur langsam aus dem porösen Kohlenstoff herausgelöst werden, oder sie entstehen durch die thermische Behandlung bei der Extraktion als "Crackprodukte". Es sind aber auch noch andere Interpretationsmöglichkeiten gegeben. Dazu müßten jedoch weitere experimentelle Untersuchungen angestellt werden.

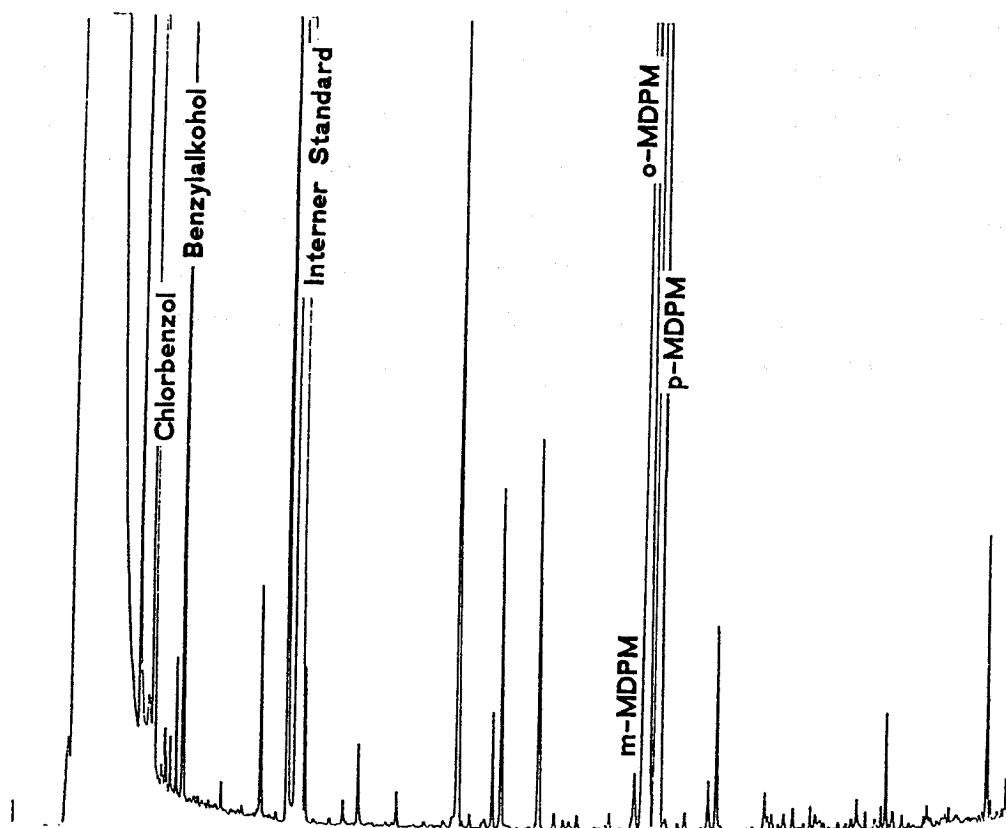


Abb.23 Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte der Reaktion zwischen FAGP und Toluol

Für die weitere Interpretation der Reaktionen mit Flugasche wurden einige halbquantitative Experimente durchgeführt. Sie sollten hauptsächlich dazu dienen, den reaktiven Teil bzw. die "aktiven Zentren" zu lokalisieren. Dazu wurden folgende Reaktionen angesetzt (die Probennummer ist lediglich für die Zuordnung relevant; die nacheinander durchgeführten Experimente wurden fortlaufend numeriert und standen nicht zwingend in sachlichem Zusammenhang):

Probe 14: FAGP/Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 15: FATA/Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 18: FAGP_{getempert}/Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 36: FAGP (mit Königswasser extrahiert und chloridfrei gewaschen) /Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 37: Königswasser-Extrakt (neutralisiert mit Na₂CO₃)/Toluol/t=24h /T=Sdp.

Probe 38: NaCl/Na₂CO₃/Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 44: FAGP (mit Wasser extrahiert)/Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 45: Wasser-FAGP-Extrakt/Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 40: Aktivkohle (verwendet in Modellmischungen)/Toluol/t=24h /T=Sdp.

Probe 46: FAGP/Benzol/t=24h/T=Sdp.

mit t = Reaktionszeit

T = Reaktionstemperatur (Sdp. = Siedetemperatur)

Die gelaugten Flugaschen und deren Extrakte sind die gleichen, die für die Elementanalysen (Kap. 3.2) verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 26 zusammengefaßt.

Die Bildung der MDPM-Isomere und Bibenzyl zeigt bei den Reaktionen mit Flugaschen immer ein ähnliches Verteilungsmuster, welches in Abb. 23 zu sehen ist. Das o- und p-MDPM treten immer zusammen und in vergleichbaren Konzentrationen auf. Die anderen Isomere dagegen sind nicht immer vorhanden. Deshalb wurden o- und p-MDPM als Summe aufgeführt. Dieses Verteilungsmuster tritt auch bei FATA auf. Die

	o+p-MDPM	m-MDPM	Bibenzyl	DMBP
Probe 14	++	+	+	-
Probe 15	++	+	+	-
Probe 18	++	+	+	-
Probe 36	++	-	-	-
Probe 37	++	+	-	-
Probe 38	-	-	-	-
Probe 44	++	+	+	-
Probe 45	-	-	-	-
Probe 40	++	+	+	-
Probe 46	-	-	-	-

Tab.26 Reaktionen von Toluol mit Flugaschen und deren Produkte
 ++ = Hauptprodukt; + = Nebenprodukt; - = keine Bildung

Konzentrationen sind jedoch beträchtlich niedriger. Probe 15 und Probe 18 zeigen, daß die grundsätzliche Bildung und Verteilung dieser Isomere vom Restkohlenstoffgehalt ($\leq 0.1\%$) relativ unabhängig zu sein scheinen. Durch das Tempern von FAGP bei 550°C wird zwar der Restkohlenstoff (4.6%) bis auf die graphitartigen Bestandteile ($\leq 0.1\%$) entfernt, der daraus resultierende Konzentrationseffekt liegt jedoch weit unter dem Faktor der Mehrbildung gegenüber Probe 14 (Tab. 27). Die Flugasche wird durch diesen Behandlungsprozeß aktiviert. Die wasserlöslichen Bestandteile der Flugasche sind für das Verteilungsmuster bedeutungslos (Probe 44). Allerdings verdeutlicht auch dieses Experiment, daß jegliche Art der Behandlung von Flugasche zu einer Veränderung der Aktivität

	o-MDPM	p-MDPM	o/p-Verhältnis
Probe 14	22	28	0.79
Probe 15	2.0	2.4	0.83
Probe 18	321	419	0.77
Probe 40	28	39	0.72
Probe 44	778	1144	0.68

Tab.27 Quantitative Ergebnisse zu Tab.26; Konzentrationen in $\mu\text{g/g}$ Flugasche

und damit der Bildungsrate als auch der Bildungsverhältnisse führt. Die Konzentrationszunahme an Dimeren (Tab.27) ist um ein vielfaches höher als der Gewichtsverlust durch die Laugung mit Wasser (~ 25%). Solche Experimente können deshalb nur noch bedingt ausgewertet und interpretiert werden, da die beeinflussenden Effekte nicht bekannt sind. Die Kontrollversuche (Probe 45 und 38) bestätigen, daß die wasserlöslichen Salze keinen Einfluß auf die Reaktion zwischen Toluol und Flugasche haben. Die Behandlung der Flugasche mit Königswasser (Probe 36) führt zur Herauslösung der Schwermetalle. Ihr Effekt auf das Isomerenmuster wird deutlich. Die verbleibenden Bestandteile, soweit sie nicht verändert wurden, führen ausschließlich zur Bildung von o- und p-MDPM. Die herausgelösten Metalle hingegen reagieren fast analog der Flugasche. Der quantitative Vergleich (Tab. 27) zeigt keine signifikante Abweichung beim Isomerenverhältnis. Dies läßt auf annähernd gleiche Bildungsmechanismen mit geringen Verschiebungen der Bildungsmaxima schließen. Die gebildeten Isomere deuten auf einen Mechanismus hin, wie er in Kap. 2 z.B. mit Metalloxiden beschrieben wurde.

Die Umsetzung von Aktivkohle, wie sie zur Herstellung von Modellmischungen verwendet wird, mit Toluol zeigt eine mit FAGP (Probe 14) vergleichbare Bildung. Die Konzentrationen (Tab.27) wurden auf einen Gehalt von 4.6% Kohlenstoff umgerechnet. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Kohlenstoffoberfläche bzw. den Oberflächenkomplexen wahrscheinlich eine wichtige Rolle bei der Dimerisierungsreaktion zukommt.

Um eine bessere Vorstellung davon zu erzielen, welche Produkte und Isomere bei verschiedenen Mechanismen entstehen, wurden weitere Experimente mit spezifischer Reaktionsinitiierung durchgeführt. Dies waren ionische Reaktionen unter dem Einfluß von Säuren und Basen, radikalische Reaktionen, initiiert durch Photolyse und Radikalstarter, sowie auch eine radikalkationische Reaktion [18,19]:

Probe 32: $\text{NaOH}_{\text{fest}}$ /Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 34: H_2SO_4 /Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 35: HNO_3 /Toluol/t=24h/T=Sdp.

Probe 2: Benzoylperoxid/Toluol/t=2h/T=Sdp.

Probe 33: UV-Bestrahlung/Toluol/t=30min/T=25°C

Probe 27: Na₂S₂O₈/Toluol in Acetonitril/t=24h/T=Sdp.

Die Ergebnisse sind in Tab. 28 dargestellt. Danach haben Säuren und Basen keinen Einfluß auf die Bildung dimerer Verbindungen, was auch nicht zu erwarten war.

Die Bildung von Benzylradikalen in höheren Konzentrationen führt dagegen eindeutig zur Bildung von Bibenzyl. Als Nebenprodukte entstehen die MDPMs. Die Bildung von DMBPs wird in keinem Fall beobachtet. Damit kann die Bildung von Toluol- bzw. Benzylradikalen in größerem Ausmaß bei der Reaktion mit Flugasche als unwahrscheinlich angesehen werden.

	o+p-MDPM	m-MDPM	Bibenzyl	DMBP
Probe 32	-	-	-	-
Probe 34	-	-	-	-
Probe 35	-	-	-	-
Probe 2	-	-	++	-
Probe 33	+	+	++	-
Probe 27	+	-	++	-

Tab.28 Qualitative Versuche zur Reaktionsinitiiierung

Zu den bisher angeführten Versuchszusammenstellungen wurden noch einige Verbindungsklassen, die aufgrund der theoretischen Betrachtungen von Interesse waren, besonders untersucht. Dies waren anorganische Chloride und Metalloxide sowie Cu-Pulver und FeOCl. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 zusammengefaßt.

Für die qualitativen Experimente wurden generell zwischen 1-5g Flugasche je Versuch eingesetzt. Die Metallsalze wurden in etwa der Größenordnung ihres Gehaltes als Reinsubstanz verwendet. Um die Ergebnisse mit denen von Flugasche vergleichen zu können, sollten ähnliche Konzentrationsverhältnisse geschaffen werden.

CuCl₂, FeCl₃ und FeOCl, die bei Reaktionen mit Flugasche eingesetzt werden, weisen bei diesen Konzentrationsverhältnissen alle die Tendenz zur Bildung von o- und p-MDPM auf. Dies deutet auf die initiierende Bildung eines Radikalkations hin, welches im weiteren Verlauf zum Benzykation oxidiert wird und mit einem weiteren Toluolmolekül der in Kap.2 geschilderten Substitutionsroute unterliegt. Nur bei CuCl₂ sind Folgeprodukte der Zwischenstufe, dem Benzylradikal, zu finden.

Substanz	o+p-MDPM	m-MDPM	Bibenzyl	DMBP
PbO	+	-	++	-
V ₂ O ₅	++	+	-	-
MgO	-	-	-	-
CuO	++	+	+	+
Cu-Pulver	+	+	+	-
TiO ₂	+	-	-	-
MoO ₃	++	+	-	-
Fe ₃ O ₄	++	+	+	+
Fe ₂ O ₃	++	+	+	+
MnO ₂	++	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-
CuCl ₂	++	+	+	-
FeCl ₃	++	-	-	-
AlCl ₃	-	-	-	-
AlCl ₃ /CuCl ₂	+	-	-	+
FeOCl	++	-	-	-

Tab.29 Reaktionen von Metalloxiden und -chloriden mit Toluol

Die Bildung der DMBPs nach dem Mechanismus der Scholl-Reaktion findet nicht statt. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Konzentration an Metallsalz im Verhältnis zum Aromat zurückzuführen und die daraus resultierende niedrige Konzentration (und zu geringe Lebensdauer) an Radikalkationen. Mit AlCl₃ als Cokatalysator zeigt die Mischung AlCl₃/CuCl₂ jedoch eindeutig, daß selbst geringe Katalysatormengen

die Scholl-Reaktion in gewissem Umfang bewirken. AlCl_3 alleine bildet im Gegensatz zu CuCl_2 keine der gesuchten dimeren Verbindungen. Die Metalloxide der Übergangsmetalle bilden mit Toluol die Reaktionsprodukte, die nach dem geschilderten Mechanismus erwartet wurden. Mit PbO führt die Oxidation nur bis zum Benzylradikal, das mit einem anderen zu Bibenzyl rekombiniert. CuO und die Eisenoxide weisen das typische Verteilungsmuster von Flugasche auf. Darüber hinaus scheinen sie bei der Reaktion in Reinsubstanz den radikalkationischen Übergangszustand zu stabilisieren. Dies führt zur beobachteten Bildung von DMBPs. Bei V_2O_5 unterbleibt im Vergleich zu den eben genannten Metalloxiden die Bildung von Bibenzyl. TiO_2 und MnO_2 hingegen bilden ausschließlich o- und p-MDPM. Sie begünstigen somit, entsprechend dem Reaktionsschema, die Bildung eines Benzylkations. Die Reaktivität von Cu-Pulver liegt sicherlich daran, daß es an seiner Oberfläche mit Luftsauerstoff zu CuO reagiert und damit die Bildung dimerer Produkte auf CuO zurückzuführen ist. Die anderen Oxide der Hauptgruppenelemente Al und Mg zeigen keinerlei Reaktion mit Toluol.

Ein quantitativer Vergleich der Bildungsverhältnisse einiger Metalloxide mit Flugasche ist in Tab. 30 wiedergegeben. Die Werte für die Metalloxide sind auf ihren Gehalt in Flugasche umgerechnet. Dabei liegt die Annahme zugrunde, daß das jeweilige Element nur in dieser zu berücksichtigenden Modifikation vorliegt.

	o-MDPM	p-MDPM	o/p-Verhältnis
Flugasche	13.3	21.0	0.63
CuO	2.1	8.7	0.24
Fe_2O_3	2.0	2.8	0.71
Fe_3O_4	2.9	5.4	0.54
MnO_2	0.3	0.4	0.75
TiO_2	0.6	0.9	0.66

Tab.30 Quantitativer Vergleich der MDPM-Bildung
(Konzentrationen in $\mu\text{g/g}$ Flugasche/20h)

	o+p-MDPM	m-MDPM	Bibenzyl	DMBP
Montmorillonit	++	+	-	-
Zeolithmix	++	+	-	-
Mg-Al-Silikat	-	-	-	-
Quarz	-	-	-	-

Tab.31 Reaktionen von Toluol mit Silikaten und Montmorillonit

Die Ergebnisse verdeutlichen, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen Flugasche und Metalloxiden für die Bildung der MDPMs besteht. Die aufgeführten Metalloxide repräsentieren dabei sicherlich nur einen Teil aller Verbindungen auf Flugasche, die zu dieser Bildung beitragen. Dieses Bild wird durch einige Versuche mit Silikaten und dem Tonmineral Montmorillonit vervollständigt.

Montmorillonit und Zeolithe reagieren entsprechend dem in Kap. 2 beschriebenen Mechanismus. Silikate, wie das zur Herstellung von Modellmischungen verwendete Magnesium-Aluminiumsilikat oder gekörnter Quarz, reagieren nicht mit Toluol. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen. Sie machen deutlich, daß neben den bisher genannten Bestandteilen der Flugasche auch andere Komponenten zur Bildung der MDPMs beitragen können.

	o-MDPM	p-MDPM	o/p-Verhältnis
Flugasche	8.5	13.5	0.63
V ₂ O ₅	692	718	0.96
Montmorillonit	208	199	1.05
Zeolithmix	125	65	1.93

Tab.32 Quantitativer Vergleich der MDPM-Bildung
(Konzentrationen in µg/g Substanz/12h)

Die in Tab. 32 aufgeführten quantitativen Vergleichswerte konnten nicht auf ihren möglichen Gehalt in Flugasche umgerechnet werden. Die aufgelisteten Verbindungen zeigen jedoch, daß auch sie zur Bildung der MDPMs mit der eindeutigen Tendenz zur bevorzugten Bildung des o-Isomeren beitragen können.

Die Auswertung der mit Flugasche durchgeführten Experimente legt den Schluß nahe, daß der Restkohlenstoff der Flugasche für die Dimerisierungsreaktion von Toluol von gewisser Bedeutung ist. Deshalb wurden die Siebfractionen der FAGP auf ihr MDPM-Bildungspotential hin untersucht. Da Flugasche immer im gemahlene und homogenisierten Zustand für die Reaktion mit Toluol eingesetzt wurde, erschien es sinnvoll, die Fraktionen SF1-SF5 auf eine Korngröße zu mahlen, die zwischen SF6 und SF8 liegt. Als Vergleich wurden SF1-SF5 auch im

Fraktion	o+p-MDPM [µg/g]	o/p- Verhältnis	% C	MDPM/C [µg/mg]
SF1/g	489.2	0.81	30.6	1.6
SF2/g	207.9	0.74	16.5	1.3
SF3/g	73.5	0.75	8.6	0.9
SF4/g	27.6	0.77	5.2	0.5
SF5/g	40.2	0.76	3.1	1.3
SF6	73.0	0.77	2.3	3.2
SF7	94.8	0.74	2.5	3.8
SF8	19.8	0.68	2.2	0.9
SF1/ug	402.3	0.73	30.6	1.3
SF2/ug	115.0	0.74	16.5	0.7
SF3/ug	19.5	0.61	8.6	0.2
SF4/ug	10.3	0.63	5.2	0.2
SF5/ug	8.5	0.64	3.1	0.3

Tab.33 Reaktionen von Toluol mit FAGP-Siebfractionen
(g=gemahlen; ug=ungemahlen)

ungemahlene Originalzustand mit Toluol umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 zusammengefaßt. Zum besseren Vergleich wurde die Bildung auf den Restkohlenstoff normiert.

Die Werte zeigen, daß die Reaktivität nicht direkt mit dem Restkohlenstoffgehalt der Flugasche in Beziehung gesetzt werden kann. Die Konzentration der MDPMs weist zwei Bildungsmaxima auf. Eines liegt bei SF1 und das zweite bei SF7. Die spezifische Bildung in Bezug auf Kohlenstoff ist beim Maximum der Fraktion mit kleineren Partikeln doppelt so groß wie bei den großen Teilchen. Das Isomerenverhältnis liegt im statistischen Fehlerbereich. Dies deutet darauf hin, daß gleiche Bildungsmechanismen für die einzelnen Fraktionen, aber mit möglicherweise verschiedenen mineralischen Phasen, vorliegen und die Vorgänge und Reaktionen in diesem Multielement und -komponentensystem "Flugasche" bestimmen.

Einige Bildungspotentiale lassen sich mit dem Restkohlenstoff von Flugasche korrelieren [1,51,52,55]. Die Reaktivität bzw. der Kohlenstoffabbau wird insbesondere durch Schwermetallsalze katalysiert, die im Kohlenstoff oder auf dessen Oberfläche an freie Valenzen chemisch gebunden sind. Sie katalysieren auch die Sauerstoffübertragung.

In den verschiedenen Siebfraktionen weisen einige Elemente unterschiedliche Konzentrationen auf (siehe Tab.21). Dies ist wahrscheinlich auf die Verbindung bzw. die Phase zurückzuführen, in der das betreffende Element vorliegt [37-39,49,61]. Kupfer kommt zum Beispiel in den größeren Fraktionen vermehrt als Kupfersilikat vor, während es in den kleineren als Kupferoxid vorliegt, vermischt mit elementarem Kupfer und Kupfersulfid. Bei den größeren Partikeln könnten die Metalloxide des Eisens möglicherweise die bestimmende Substanzklasse sein, die zusammen mit Kohlenstoff, ebenso wie Kupfer, besonders reaktiv sind. Dies wird durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen, die in Kap. 3 dargestellt sind, nahegelegt. Wie dort zu sehen ist, befinden sich auf der Kohlenstoffoberfläche immer anorganische Bestandteile bzw. sind solche im Kohlenstoff eingeschlossen.

Bei den kleineren Siebfraktionen treten häufig Tonmineralien in verschiedenen Phasen auf [39]. Sie könnten die Reaktionen in diesem Bereich bestimmen, da sie dort etwas konzentrierter vorkommen. Das spezifische Bildungsverhältnis der MDPMs zum Restkohlenstoff steigt zu den kleineren Siebfraktionen hin an. Dies liegt zum einen an der Abnahme des Restkohlenstoffs zu kleineren Korngrößen hin und zum anderen an der weiteren Dimerenbildung durch mineralische Phasen,

die nicht an Kohlenstoff gebunden sind. Die hohen Gesamtkonzentrationen an MDPM der Fraktionen SF1 und SF2 werden jedoch nicht erreicht.

Zur genaueren Aufklärung sind hier weitere, differenziertere Untersuchungen zu den in den einzelnen Siebfraktionen vorliegenden mineralischen Phasen und den Phasen, die zusammen mit dem Restkohlenstoff auftreten, notwendig.

Der Vergleich mit den Werten der ungemahlene Siebfraktionen macht deutlich, daß insbesondere bei den großen Kohlenstoffpartikeln durch das Mahlen und der dadurch bewirkten Oberflächenvergrößerung, keine so drastische Veränderung der Bildungsrate stattfindet. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß die Kohleteilchen der Flugasche sehr porös und weniger kompakt sind. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der großen Kohlenstoffpartikel und die darin erkennbare Struktur verdeutlichen dies. Die zusammengebackenen bzw. aus kleineren, faserartigen Bestandteilen zusammengesetzten Teilchen erfahren durch die Zerkleinerung wahrscheinlich keine für die Dimerisierungsreaktion wesentliche Vergrößerung der Oberfläche und damit keine Änderung der Reaktivität. Möglicherweise werden durch das Mahlen nur vermehrt mikroskopische kristalline Bereiche mit graphitartigen Kohlenstoffmodifikationen freigelegt, die für die Reaktion weniger von Bedeutung sind und in allen Kohlenstoffarten auftreten.

4.4.2 Kinetische Untersuchungen

Zur weiteren Untersuchung der Bildung von MDPMs aus Toluol und Flugasche wurden einige kinetische Experimente durchgeführt. Daraus wurden die Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie berechnet und mit den vorliegenden Daten für Metalloxide verglichen.

Dafür wurde zunächst die Zeitabhängigkeit der Reaktion von Toluol mit Flugasche unter Inertgasatmosphäre und in Gegenwart von Sauerstoff

Zeit [h]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
1	1.1	1.6	2.7	0.69
2	2.1	3.2	5.3	0.66
3	2.5	3.7	6.2	0.68
4	2.8	4.4	7.2	0.64
5	4.2	6.6	10.8	0.64
7	5.7	8.9	14.6	0.64
9	7.4	11.7	19.1	0.63
12	9.0	14.2	23.2	0.63
15	12.2	19.2	31.4	0.63
20	13.3	21.0	34.3	0.63
25	16.3	25.6	41.9	0.63
30	19.6	31.0	50.6	0.63

Tab.34 Konzentrationen der MDPM des Reaktionssystems FA/Toluol/N₂/384K (Konzentrationen in µg/g FA);
o/p-Verhältnis: $\bar{x} = 0.64 \pm 0.02$

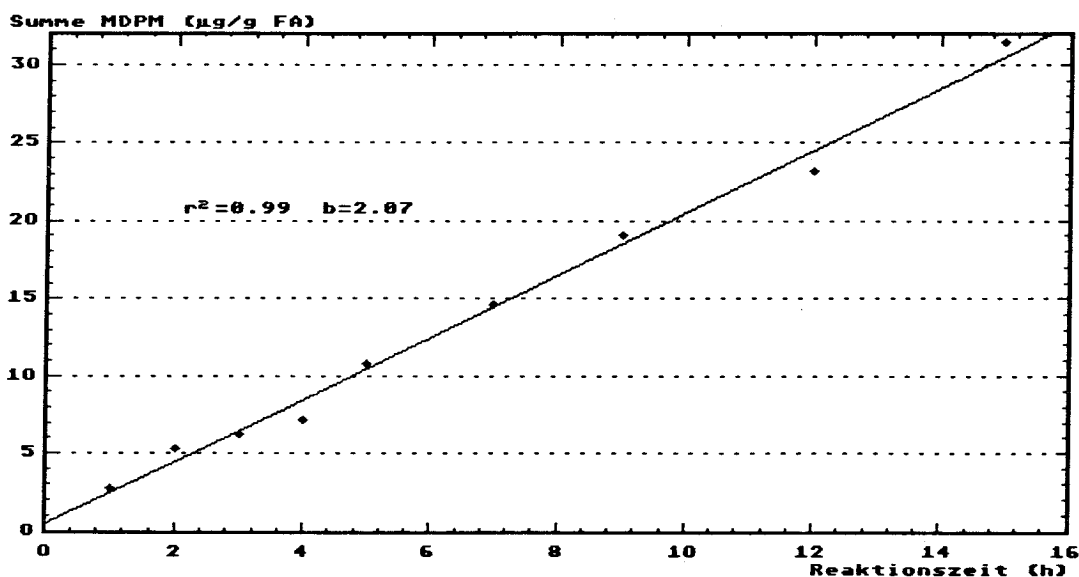


Abb.24 Graphische Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs zu Tab.34

ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 34 aufgeführt. Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse (Abb. 24) zeigt einen linearen zeitlichen Konzentrationsverlauf der MDPM bei 384K. Aus dieser ergibt sich die folgende Geradengleichung

$$c_t(1) = b_1 \times t = 2.07 t \quad (4.4)$$

Dies entspricht einer Reaktion nullter Ordnung. Diese Reaktionsordnung bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig ist von den Konzentrationen. Dieses Ergebnis ist typisch für katalytische oder photochemische Reaktionen.

Zeit [h]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
1	0.8	1.2	2.0	0.66
2	1.6	2.5	4.1	0.64
3	2.1	3.3	5.4	0.63
4	2.4	3.7	6.1	0.64
5	3.6	5.5	9.1	0.64
6	4.4	6.9	11.3	0.63
7	4.4	6.8	11.2	0.64
8	5.2	8.2	13.4	0.63
9	5.8	9.1	14.9	0.63
10	7.1	11.2	18.3	0.63
12	8.5	13.5	22.0	0.63
15	10.6	16.9	27.5	0.63
25	13.7	21.9	35.6	0.63
30	15.8	25.1	40.9	0.63
35	17.7	28.0	45.7	0.63
73	26.3	41.9	68.2	0.63

Tab.35 Konzentrationen der MDPM des Reaktionssystems FA/Toluol/O₂/384K (Konzentrationen in µg/g FA);
o/p-Verhältnis: $\bar{x} = 0.63 \pm 0.01$

Aus Abb.25, der graphischen Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs zu Tab.35, läßt sich die folgende Geradengleichung aufstellen:

$$c_t(2) = b_2 \times t = 1.81 t \quad (4.5)$$

Aus den beiden Geradengleichungen (4.4 und 4.5) folgt

$$c_t(1) = 1.15 c_t(2) \quad (4.6)$$

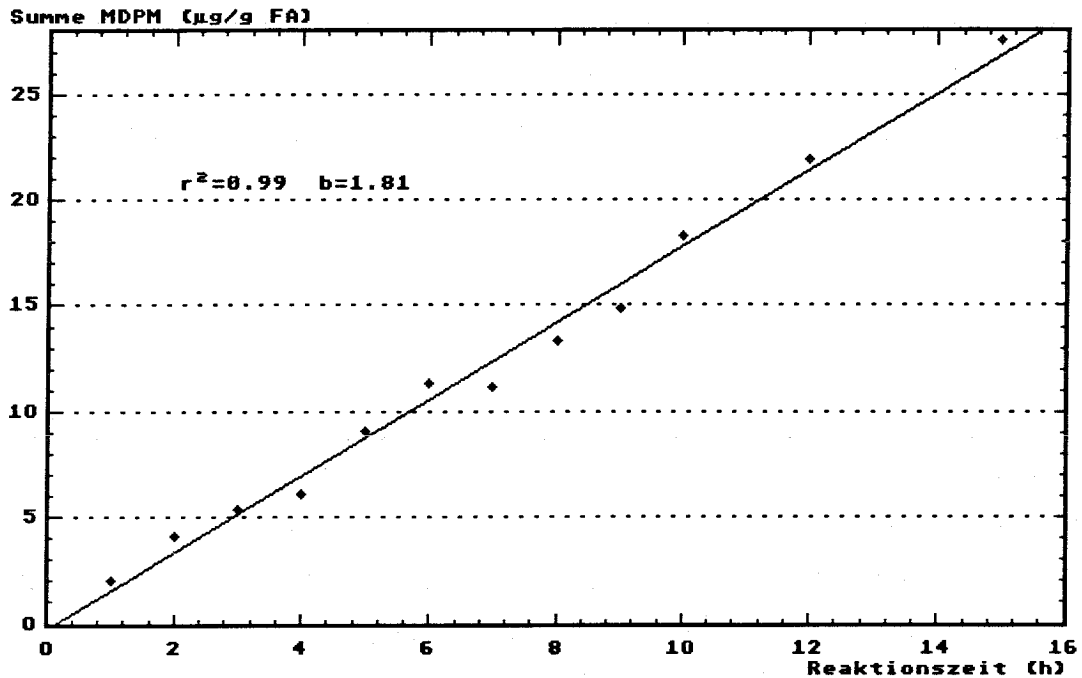


Abb.25 Graphische Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs zu Tab.35

Dies bedeutet für beide Konzentrationen eine Differenz von 15%. Nach den Ausführungen zur Fehlerbetrachtung (Kap. 4.3) sind beide Ergebnisse mit einem Fehler von 10% behaftet. Daraus berechnet sich ein prozentualer Gesamtfehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für die Differenz von 14%. Dies bedeutet, daß sich die Bildungsgeschwindigkeiten beider Reaktionssysteme im Rahmen ihrer Fehlergrenzen praktisch nicht unterscheiden lassen.

Die Dimerisierungsreaktion von Toluol in Gegenwart von Sauerstoff sollte zwar thermodynamisch begünstigt sein gegenüber der Reaktion unter N_2 -Atmosphäre. Eine erhöhte Bildung an dimeren Produkten ist jedoch nicht zu beobachten. Da die Werte im Durchschnitt sogar geringfügig niedriger sind, führt dies zu dem Schluß, daß die theoretisch in Betracht kommenden Wasserstoffakzeptoren Toluol und Sauerstoff in flüssiger Phase für die Dimerisierungsreaktion keine wesentliche Rolle spielen sollten. Die Differenz der beiden Meßreihen verdeutlicht vielmehr, welcher mögliche Fehler durch das heterogene System "Flugasche" verursacht werden kann.

Eine weitere Meßreihe mit Benzol als Wasserstoffakzeptor zeigt im Vergleich zu Tab.34 und Tab.35 keine wesentliche Abweichung. Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Dimerenkonzentration von der Reaktionszeit (Abb. 26) läßt sich die folgende lineare Beziehung aufstellen:

$$c_t(3) = b_3 \times t = 1.76 t \quad (4.7)$$

Es muß dabei jedoch bemerkt werden, daß durch die Zugabe von Benzol eine Siedepunktserniedrigung auf 376K erfolgt. Dennoch liegt die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich der Meßreihen der Systeme Toluol/Flugasche bei 384K. Sie ist, wie später noch gezeigt wird, um das 3.5 fache höher als beim Vergleichssystem FA/Toluol/O₂/378K (Tab. 37). Die Zugabe von Benzol zu dem Reaktionssystem bewirkt somit eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zeit [h]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
1	0.7	0.9	1.6	0.80
2	1.1	1.3	2.4	0.81
3	1.8	2.8	4.6	0.64
4	2.2	3.3	5.5	0.64
5	3.6	5.7	9.3	0.63
7	5.0	8.0	13.0	0.63
9	6.0	9.6	15.6	0.63
12	7.3	11.7	19.0	0.63
15	10.2	16.1	26.3	0.63
18	9.7	15.4	25.1	0.63
25	13.2	21.0	34.2	0.63
30	20.0	26.9	46.9	0.74

Tab.36 Konzentrationen der MDPM des Reaktionssystems
FA/Toluol/Benzol/N₂/376K (Konzentrationen in µg/g FA)
o/p-Verhältnis: $\bar{x} = 0.67 \pm 0.07$

Inwieweit hier Benzol tatsächlich als Wasserstoffakzeptor die Dimerenbildung beeinflusst, wurde durch weitere qualitative Untersuchungen zur Produktbildung, insbesondere in Bezug auf die reduzierten Reaktionsprodukte, nicht weiter verfolgt.

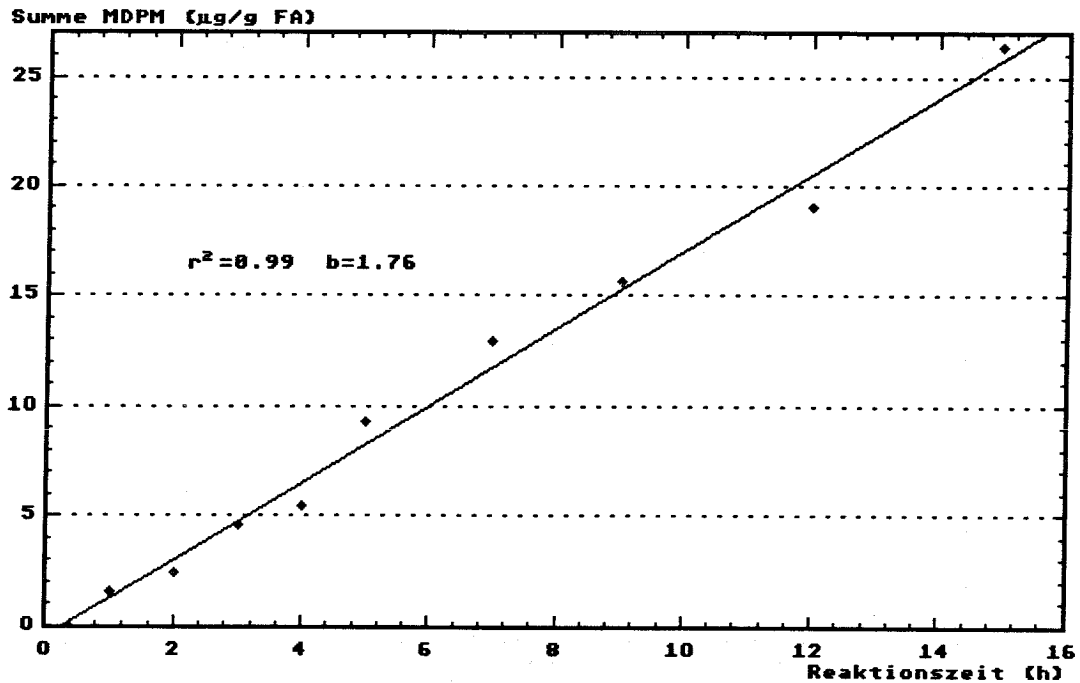


Abb.26 Graphische Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs zu Tab.36

In weiteren Meßreihen wurde die Temperaturabhängigkeit der MDPM-Bildung untersucht. Die Ergebnisse für die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Arrheniusdarstellung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie sind in Tab. 37 und Abb.27 dargestellt. Die tabellarischen Werte und die zugehörigen Graphiken für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Meßreihen im Temperaturintervall 363K-378K sind in Anhang V wiedergegeben. Die Temperaturdifferenz der Meßreihen betrug 5°C. Nach der "RGT-Regel" von van't Hoff verdoppelt sich in grober Näherung die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur um 10°C [84].

Temperatur [K]	1000/T [K ⁻¹]	k	ln k
384	2.60	1.81	0.59
378	2.64	0.56	-0.58
373	2.68	0.49	-0.71
368	2.72	0.29	-1.24
363	2.75	0.20	-1.61

Tab.37 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für das System FA/Toluol/O₂

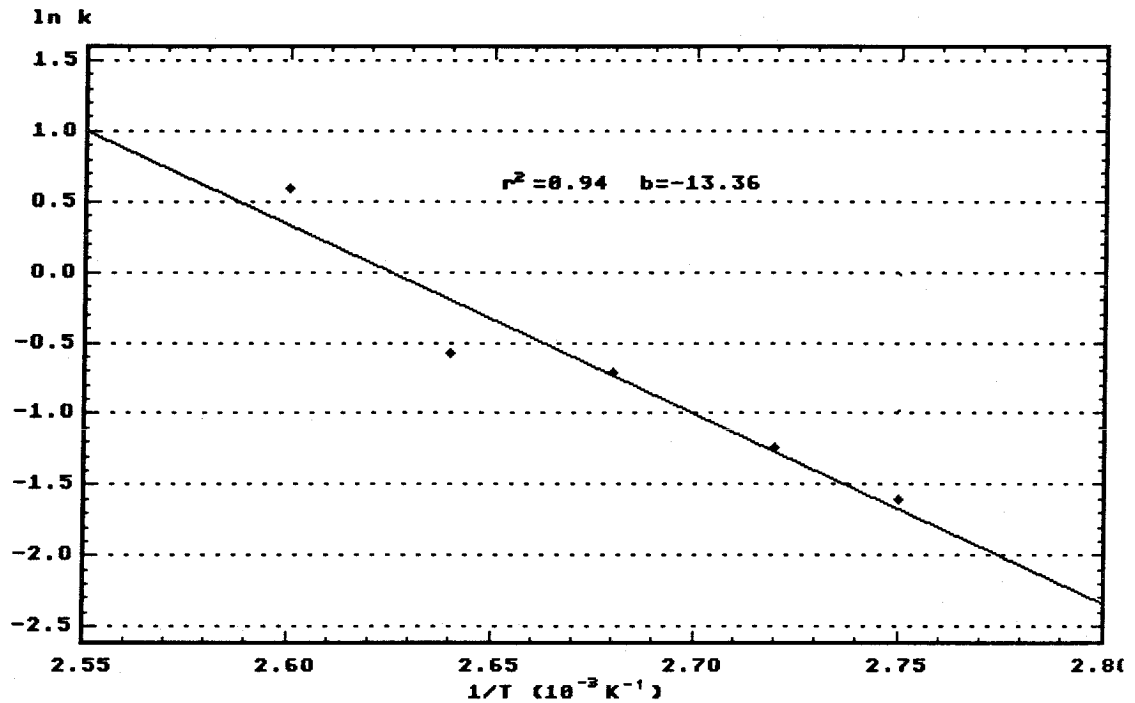


Abb.27 Arrheniusdiagramm zu den Werten aus Tab.37

Aus dem Arrheniusdiagramm ergibt sich für die Steigung der Ausgleichsgeraden ein Wert von $b = -13.36 \times 10^3$ [K]. Aus der Arrheniusgleichung

$$k = A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.8)$$

folgt für die Aktivierungsenergie

$$E_A = -b \times R \quad (4.9)$$

Daraus errechnet sich für $E_A = 111.0$ kJ/mol für das Reaktionssystem Toluol/Flugasche. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Aktivierungsenergien der Systeme Toluol/Metalloxid (Tab.5, Kap.2.2.3).

In einer weiteren Meßreihe wurde die Bildung der MDPM in Abhängigkeit von der Menge der eingesetzten Flugasche untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 38 zusammengefaßt.

Menge FA [g]	o-MDPM [µg]	p-MDPM [µg]	Summe [µg]	o/p-Verhältnis
1	22	33	55	0.67
2	63	83	146	0.76
5	112	148	260	0.76
10	149	232	381	0.64
20	480	622	1102	0.77

Tab.38 Konzentrationen der MDPM in Abhängigkeit von der Flugaschemenge (Reaktionszeit: 24h)

Die graphische Darstellung (Abb. 28) zeigt einen linearen Verlauf. Dies entspricht ebenfalls einer Reaktion nullter Ordnung und befindet sich damit in Übereinstimmung mit den anderen kinetischen Ergebnissen.

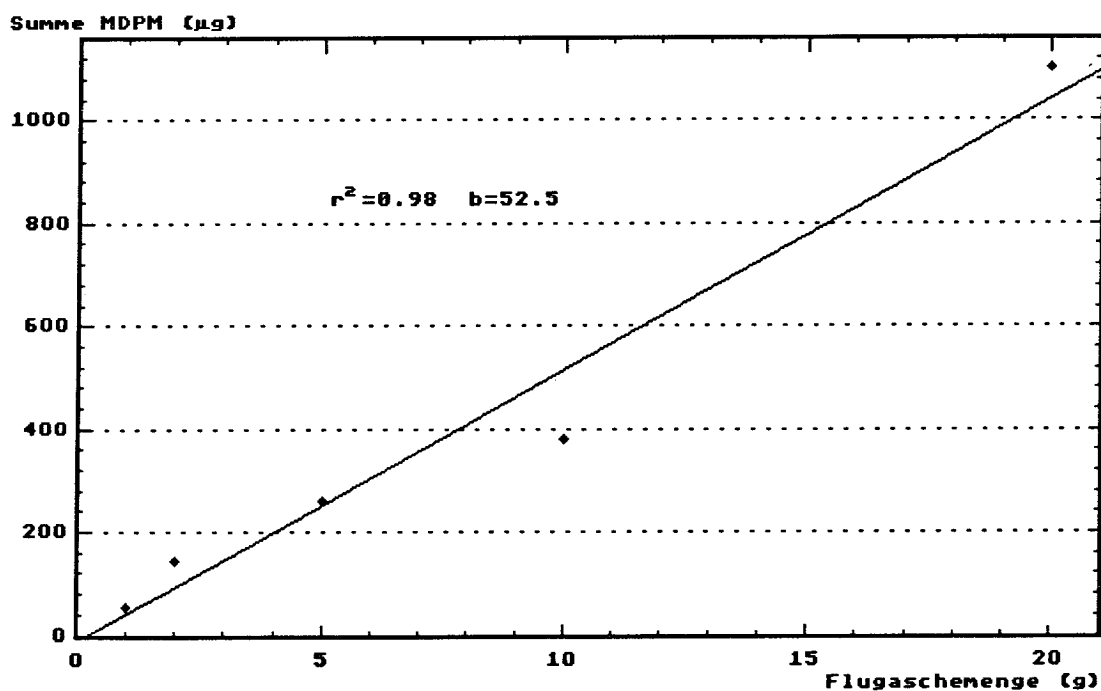


Abb.28 Graphische Darstellung des mengenabhängigen Konzentrationsverlaufs zu Tab.38

Die Mengenabhängigkeit der Dimerenkonzentration kann durch die folgende Geradengleichung beschrieben werden:

$$c_m = b_4 \times m = 52.5 m \quad (4.10)$$

(m = eingesetzte Flugaschemenge in Gramm)

Die lineare Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit und der Menge kann somit durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$c_{t,m} = b \times t \times m \quad (4.11)$$

Mit dieser Gleichung läßt sich die Kinetik der Reaktion von Toluol mit Flugasche in flüssiger Phase unter Bildung dimerer Produkte, den Methyldiphenylmethanen, beschreiben.

5. Reaktionen von Toluol mit Flugasche in der Gasphase

Diese experimentellen Arbeiten sind die Fortführung der Untersuchungen zu den Reaktionsmechanismen von Flugasche bei höheren Temperaturen. Wie zuvor schon dargelegt, beginnt ab $\sim 250^{\circ}\text{C}$ der Abbau des Restkohlenstoffs von Flugasche in Gegenwart von Sauerstoff. Ein interessanter Aspekt hierbei ist, daß sowohl Metalloxide als auch Tonminerale für den Oxidationsprozeß in Frage kommen. Es tritt somit eine Konkurrenzreaktion zur Dimerisierungsreaktion auf. Außerdem wird erwartet, daß bei höheren Temperaturen die Oxidations- bzw. Kondensationsreaktion von Toluol zu den MDPMs nicht bei diesen stehen bleibt, sondern Folgeprodukte auftreten sollten.

Der Abbau des Restkohlenstoffs führt zur Bildung von CO und CO_2 als Hauptprodukte. Daneben entstehen aber auch leicht- und schwerflüchtige organische Moleküle in unterschiedlichen, aber zumeist geringen Mengen. Bei Gegenwart von Chlor in unterschiedlicher anorganischer Form (z.B. Cl_2 , HCl, Chlorid) findet Halogenierung des Kohlenstoffs statt, und es werden chlorierte Produkte gebildet [1,51,52,78]. Werden zudem noch organische Verbindungen wie Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen oder Biphenyl zugesetzt, wird die Bildung von polychlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet [79-81]. Neben diesen bisherigen Erkenntnissen zur Bildung dieser polychlorierten Verbindungen war das Chlorierungspotential, das allein von Flugasche ohne irgendwelche anorganischen Chlorzusätze ausgeht, von Interesse.

5.1 Experimenteller Teil und Analytik

Die Probenvorbereitung der Flugasche sowie die verwendeten Chemikalien entsprechen den in Kap. 4.1 beschriebenen Abschnitten.

Die Versuchsreihen wurden in einem Durchflußreaktor durchgeführt, der in anderen Arbeiten bereits ausführlich beschrieben wurde [82,83]. Zur Produktsammlung wurden jedoch, abweichend davon, keine Waschflaschen verwendet, sondern eine Ethanol/Trockeneiskühlfalle.

Im Reaktionsrohr wurde die Flugasche von Helium oder synthetischer Luft (80% N₂, 20% O₂) durchströmt. Diesem Gasstrom konnte Toluol oder Benzol beigemischt werden. Die Zudosierung erfolgte über ein automatisches Dosiergerät der Fa. Metrohm. Zudosiert wurde eine Menge von 5µl/min in einen Gasstrom von 50ml/min bei Raumtemperatur außerhalb des Reaktors. Dies entspricht ca. 2/3 des Sättigungsdampfdrucks der verwendeten Lösungsmittel bei 25°C.

Nach der Durchführung eines Experiments wurde die Flugasche mit Toluol, analog der Beschreibung in Kap. 4.1, extrahiert. Der Inhalt der Kühlfalle wurde in einen Spitzkolben überführt und das Reaktionsrohr mit insgesamt 50ml Toluol gespült. Die Spülung erfolgte direkt in den Spitzkolben zur bereits vorhandenen Probenlösung. Dem Ganzen wurde Standardlösung zugesetzt. Nach der Extraktion der Flugasche wurde die Extraktionslösung direkt zur Probenlösung abfiltriert und die gesamte Probe aufkonzentriert.

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der gebildeten Substanzen wurden Versuche im Temperaturbereich zwischen 150°-450°C in Heliumatmosphäre und in synthetischer Luft im Bereich von 150°-300°C und einer Reaktionszeit von 2 Stunden durchgeführt. Der bei 300°C in Gegenwart von Sauerstoff beginnende Kohlenstoffabbau und die damit verbundene Bildung organischer Verbindungen beeinträchtigten die quantitativen Untersuchungen erheblich. Deshalb wurden weitere Experimente oberhalb 300°C nicht durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche bis 300°C in synthetischer Luft erwiesen sich zudem für eine Interpretation als ausreichend.

Für die Bestimmung eines "Blindwertes" der Flugasche wurden alle Versuche ohne Zugabe von Toluol durchgeführt. Damit sollten auch zusätzlich Erkenntnisse zum Chlorierungspotential möglich sein.

Eine weitere Meßreihe wurde bei 250°C mit synthetischer Luft durchgeführt und die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen einiger Verbindungen über einen Zeitraum von vier Stunden bestimmt.

Zur qualitativen Bestimmung der Einzelkomponenten wurden zunächst GC-MS-Messungen durchgeführt. Dabei wurde ein Massenbereich von 70-500 Masseneinheiten vorgegeben.

Die Chlorbenzole, -phenole, PCDD und PCDF wurden mit GC-MSD gemessen und ausgewertet. Die Quantifizierung der MDPMs erfolgte analog derjenigen, wie sie in Kap. 4.2 beschrieben wurde. Die Konzentrationen der Methylbenzophenone wurden mit Hilfe des Responsefaktors für Benzophenon berechnet.

5.2 Fehlerbetrachtung

Der Gesamtfehler, wie er in Kap. 4.3 errechnet wurde, liegt auch im wesentlichen den Werten aus den Experimenten in der Gasphase zugrunde. Er muß jedoch klassenspezifisch korrigiert werden.

Der Substanzverlust bei der Probenvorbereitung muß für alle Verbindungen mit weiteren 5%, also insgesamt 10%, angesetzt werden. Dies wird bedingt durch Verluste beim Spülen des Reaktionsrohres und der Kühlfalle. Daraus folgt ein Gesamtfehler für die MDPM-Konzentrationswerte von 12.5%.

Der Gesamtfehler für die Chlorbenzole, -phenole, PCDD und PCDF liegt, bedingt durch den höheren analytischen Fehler, bei 20% [82].

Zum Gesamtfehler bei der Berechnung der Oxidationsprodukte kommt zu dem Gesamtfehler von 12.5% noch ein Fehler über die Responsefaktoren hinzu. Da nicht für alle Substanzen Standards vorhanden waren, wurden alle Responsefaktoren der eingesetzten Standardverbindungen gemittelt und die Standardabweichung berechnet. Sie liegt bei 7%. Der Fehler für die Berechnung der Konzentrationen durch Übernahme dieses Mittelwertes sollte sich auch in dieser Größenordnung befinden. Daraus ergibt sich nach Einsetzen in das Fehlerfortpflanzungsgesetz ein Gesamtfehler von 15% für diese Berechnungen.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Die qualitative Auswertung der Massenspektren führt bei den Meßreihen im Heliumstrom zur Identifizierung von Kondensationsprodukten (Abb. 29). Sie stellen die Hauptreaktionsprodukte dar. Im einzelnen wurden identifiziert: Biphenyl, Diphenylmethan, Bibenzyl, MDPMs, Benzophenon, Stilben, Dihydroanthracen, Anthracen, Phthalsäure, Triphenylethen und in geringen Mengen Benzoessäure.

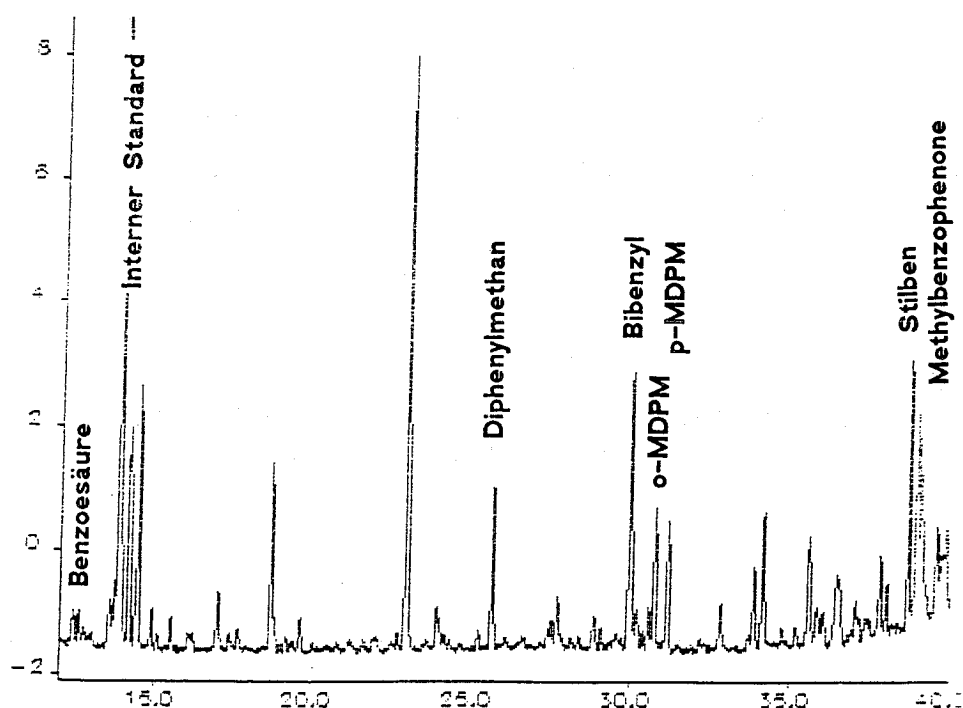


Abb.29 Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte von Toluol und Flugasche bei 450°C im Heliumstrom

Diese Produktzusammensetzung macht deutlich, daß die auf Flugasche vorliegenden Metalloxide nur in geringem Umfang zur Sauerstoffübertragung in der Lage sind. Es überwiegt eindeutig die Kondensation. Eine gleiche Meßreihe im Heliumstrom, aber ohne Zugabe von Toluol, zeigt keine Bildung dieser Kondensationsprodukte, die allein vom Restkohlenstoff der Flugasche ausgehen würde.

In Tab. 39 ist die Temperaturabhängigkeit der MDPM-Bildung wiedergegeben. Die Graphik (Abb. 30) verdeutlicht ein Minimum bei 300°C. Dies deutet darauf hin, daß bei unterschiedlichen Temperaturen möglicherweise verschiedene Folgereaktionen einsetzen. Darauf deutet auch die sprunghafte Änderung des o/p-Verhältnisses hin. Während bei

den ersten stattfindenden Bildungs- und Folgereaktionen im unteren Temperaturbereich die Konzentration des o-Isomeren zunimmt bzw. die Folgereaktion des p-Isomeren schneller verläuft als die des o-MDPM, ist bei höheren Temperaturen oberhalb 300°C eine Umkehrung dieser Verhältnisse zu beobachten. Da in diesem Temperaturbereich auch die Bildung von Dihydroanthracen und Anthracen beobachtet werden kann,

T [°C]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
150	4880	5175	10005	0.95
200	3780	1750	5530	2.16
250	1785	670	2455	2.66
300	300	136	436	2.20
350	670	796	1466	0.84
400	925	2082	3007	0.44
450	1160	4550	5710	0.26

Tab.39 Temperaturabhängigkeit der MDPM-Bildung im Heliumstrom (Konzentrationen in ng/g FA; Reaktionszeit 2h)

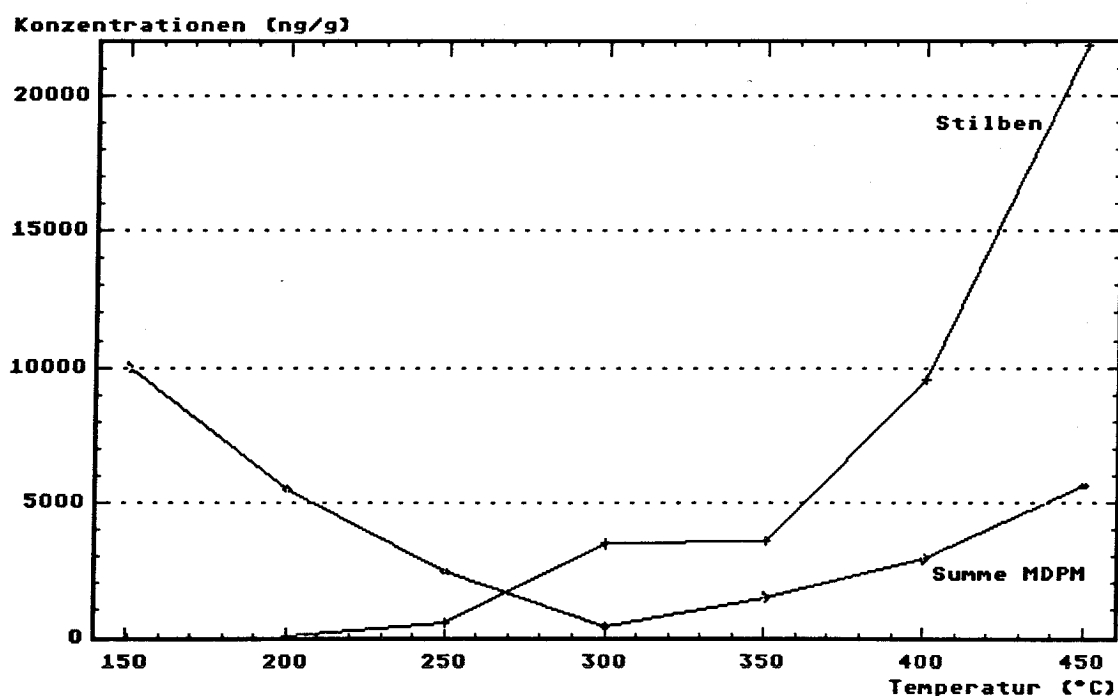


Abb.30 Graphische Darstellung des temperaturabhängigen Konzentrationsverlaufs zu Tab.39 und von Stilben

liegt der Schluß nahe, daß die weitere Kondensation von o-MDPM zum Anthracen schneller als die weitere Kondensation von p-MDPM ist. Die Bildung der MDPM oberhalb 300°C überwiegt eindeutig gegenüber den Folgereaktionen. Möglicherweise ist diese Bildung auf die katalytische Wirkung zeolitartiger Strukturen oder Tonmineralien, die in der Literatur bei diesen Temperaturen beschrieben wird (siehe Kap. 2), zurückzuführen. Die Ergebnisse aus Kap. 4.4.1 deuten dagegen eher darauf hin, daß große Werte für das o/p-Verhältnis durch Katalyse von Tonen und Zeoliten und kleinere Werte eher durch Metalloxide erreicht werden. Das o/p-Verhältnis kann jedoch ebensogut durch Überlagerung mehrerer Reaktionen stark beeinflusst werden.

In einem vergleichbaren Experiment bei 300°C wurde Toluol durch Benzol ersetzt. Benzol bestätigt jedoch lediglich seine Reaktionsträgheit. Nach einer Reaktionszeit von 2h liegt die Konzentration an Biphenyl gerade an der Nachweisgrenze von 0.5ng.

Eine weitere Meßreihe wurde zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Produktkonzentrationen bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche im Luftstrom durchgeführt. Schon bei 150°C findet man neben den MDPMs bereits deren Oxidationsprodukte, die Methylbenzophenone bzw. deren Isomere, Benzylbenzaldehyd und 1,2-Diphenylethanon.

Ab 250°C sind weitere Oxidationsprodukte, wie sie nach dem Schema der oxidativen Kopplung von Toluol beschrieben werden, zu finden. Dazu gehören insbesondere Benzil, das Oxidationsprodukt von Bibenzyl bzw. Diphenylethanon, und Benzoessäuretolylester als Oxidationsprodukt der Methylbenzophenone. Daneben findet sich noch Anthrachinon als Oxidationsprodukt der MDPMs bzw. von Benzylbenzaldehyd (vgl. hierzu Kap. 2 "Oxidative Kopplungsreaktionen").

Bei dieser Temperatur ist schon deutlich der Einfluß des Kohlenstoffabbaus und der damit verbundenen Chlorierungsreaktionen festzustellen. Chlorbenzole und einige Chlortoluole treten in höheren Konzentrationen über das ganze Chromatogramm verteilt auf.

Bei 300°C dominieren die Chlorbenzole im Spektrum. Die Bildung der MDPMs und der Methylbenzophenone wird ganz zurückgedrängt. Dafür werden jetzt einige chlorierte Benzophenone gebildet. Die hohen Konzentrationen der Chlorbenzole stören die quantitative Analyse anderer, im gleichen Retentionszeitraum auftretender Verbindungen.

Untersuchungen der Oxidations- und Kondensationsprodukte sind nur durch zusätzliche Trennungsschritte und auf die dadurch erhaltenen Substanzklassen abgestimmten Temperaturprogramme möglich. Für die Quantifizierung sind außerdem weitere Standardverbindungen notwendig, die zum überwiegenden Teil, wie bei den DMBP und MDPM, zu synthetisieren sind. In Tab. 40 sind die Konzentrationswerte bei den verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Abb. 31 zeigt den Konzentrationsverlauf der MDPMs und den der Methylbenzophenone.

T [°C]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
150	6.18	4.64	10.82	1.33
200	6.75	2.86	9.61	2.36
250	4.62	2.71	7.33	1.71
300	3.74	2.51	6.25	1.49

Tab.40 Temperaturabhängigkeit der MDPM-Bildung im Luftstrom
(Konzentrationen in $\mu\text{g/g}$ FA; Reaktionszeit 2h)

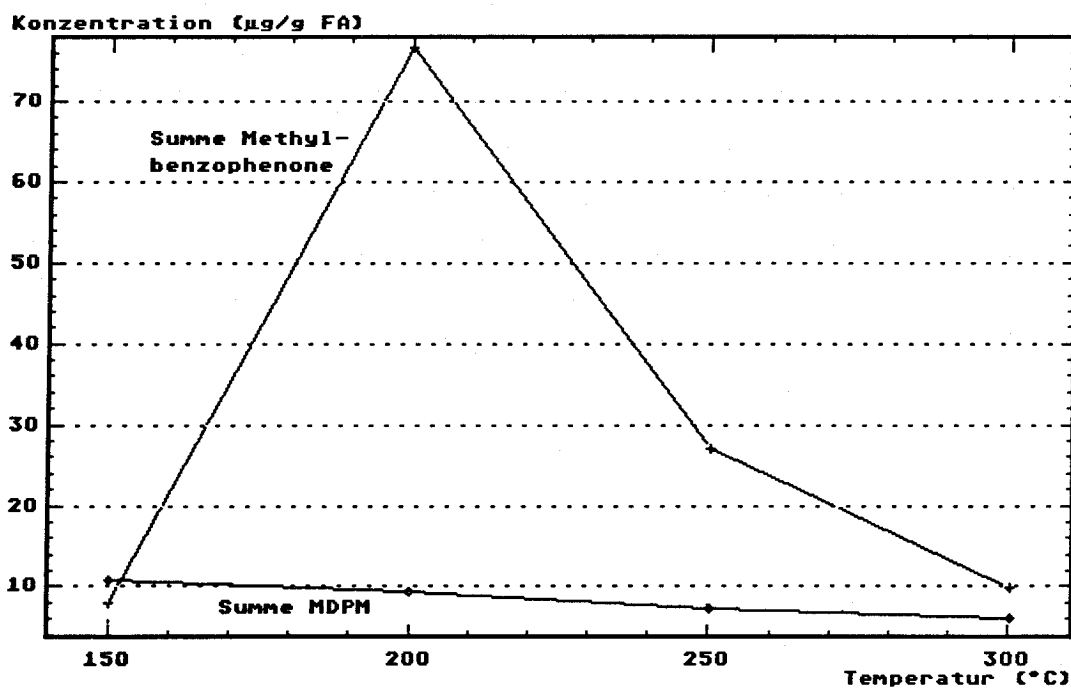


Abb.31 Graphische Darstellung des temperaturabhängigen Konzentrationsverlaufs zu Tab.40 und der Methylbenzophenone

Die Graphik zeigt keine direkte Gegenläufigkeit beider Kurven. Damit kann zunächst kein Zusammenhang abgeleitet werden. Beide Kurven zeigen jedoch, läßt man den Beginn des Kurvenverlaufs der MBPs außer Betracht, eine Abnahme der Konzentration an. Diese Abnahme läßt sich entweder auf schneller werdende Folgereaktionen bei steigender Temperatur oder aber auf zunehmende Konkurrenzreaktionen zurückführen, die mit dem Kohlenstoffabbau in Verbindung stehen. Ergänzend zu den vorliegenden Ergebnissen wurden noch einige kinetische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde Flugasche im Luftstrom bei 250°C mit Toluol zur Reaktion gebracht und die Konzentrationen der MDPM, Chlorbenzole und Chlorphenole über einen Zeitraum von vier Stunden gemessen. Zum Vergleich dazu wurde die Meßreihe ohne Zugabe von Toluol wiederholt, um die Bildung, die allein durch den Abbau des Restkohlenstoffs entsteht, zu ermitteln. Die Daten sind in Tab. 41 zusammengefaßt.

Zeit [h]	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
o-MDPM	850	1300	2365	3800	4089
(Blindwert)	38	425	105	-	70
p-MDPM	373	690	1365	2388	2198
(Blindwert)	40	431	115	-	60
Summe	1223	1990	3730	6188	6287
(Blindwert)	78	856	220	-	130
o/p-Verhältnis	2.28	1.89	1.73	1.59	1.86
(Blindwert)	0.93	0.99	0.92	-	1.17
Chlorbenzole	425	1083	2936	8433	8232
(Blindwert)	186	467	1355	2125	3450
Chlorphenole	n.n.	11	15	27	26
(Blindwert)	n.n.	27	44	123	147

Tab.41 Zeitabhängigkeit der Bildung beim Reaktionssystem
 FA/Toluol/Luft/250°C; Blindwert = FA/Luft/250°C/4h
 (Konzentrationen in ng/g FA; n.n. = nicht nachweisbar)

Der Konzentrationsverlauf der MDPM zeigt eine stetige Zunahme. Die Blindwerte für die MDPM-Bildung kommen durch die vorangegangene Extraktion zustande, da selbst durch das Trocknen der extrahierten Flugasche über einen Zeitraum von zwei Tagen bei 10⁻³bar nicht alle

Lösungsmittelreste (Toluol) entfernt werden. Dies führt deshalb schon zu Dimerisierungsprodukten, deren Konzentration in der Folge durch Weiterreaktion abnimmt. Wird dem Luftstrom Toluol zugesetzt, dann dominiert bei dieser Temperatur die MDPM-Bildung. Die Kurve (Abb. 32) zeigt jedoch im Vergleich zur flüssigen Phase einen eher logarithmischen Verlauf. Dies würde einer Reaktion erster Ordnung entsprechen.

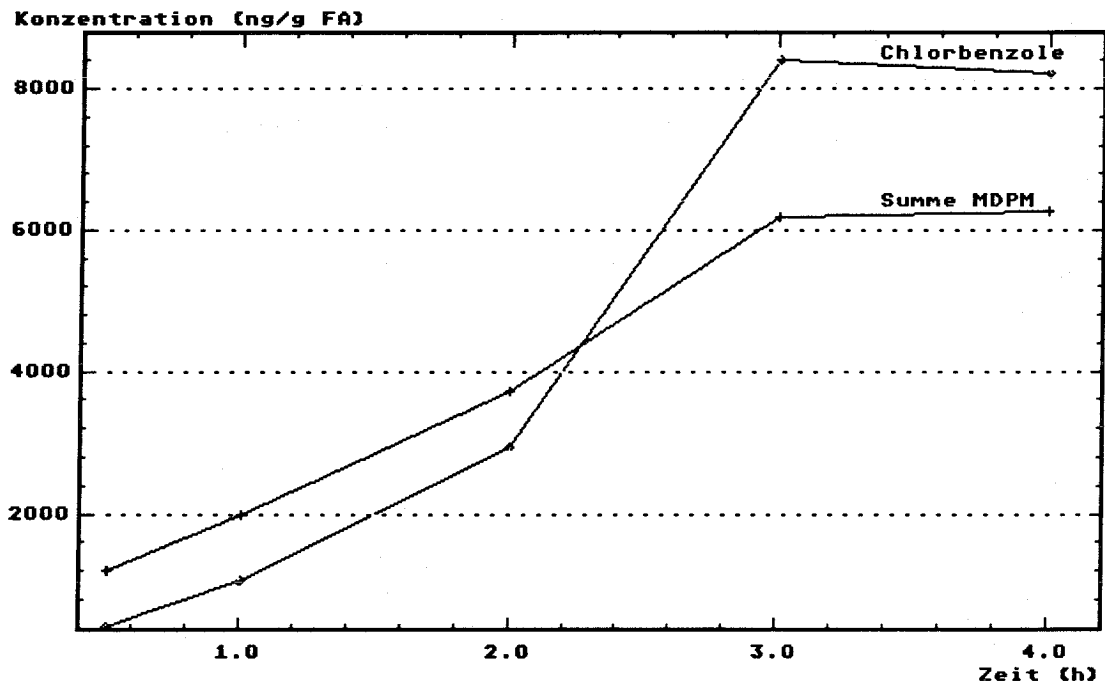


Abb.32 Graphische Darstellung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs für die MDPM-Bildung und die der Chlorbenzole aus Tab.41

Das o/p-Verhältnis ist in der Gasphase grundsätzlich höher als in der flüssigen Phase. Dies zeigt, daß die Bildungsreaktion in der flüssigen Phase stärker thermodynamisch kontrolliert ist und damit die p-MDPM-Bildung bevorzugt. Dies ist in der Gasphase nicht mehr gegeben. Die kinetische Kontrolle der Gasphasenreaktionen wird auch daran deutlich, daß bei der Dimerisierung auch m-MDPM gebildet wird.

Der Konzentrationsverlauf der Chlorbenzole zeigt den gleichen Verlauf wie die MDPMs. Die Zugabe von Toluol bewirkt einen Anstieg der Konzentrationen um das 2-3fache. Das Auftreten der Chlorbenzole ausschließlich im Luftstrom und die damit verbundene Oxidation des Restkohlenstoffs macht deutlich, daß der Chlorierungsmechanismus nur bei gleichzeitiger Kohlenstoffoxidation auftritt. Wahrscheinlich wird

durch den Sauerstoff das Redoxpotential für einen Ligandentransfer von an der Kohlenstoffoberfläche komplex gebundenen Schwermetallionen erniedrigt und eine Chlorierung sowohl des Kohlenstoffs als auch anderer organischer Moleküle, die gerade an diesen adsorbieren, ermöglicht [1,51,52,82]. Die verwendete Flugasche mit einem hohen Restkohlenstoffgehalt (4.6%) zeigt damit, daß eine De-novo-Synthese chlorierter aromatischer Verbindungen aufgrund eines vorhandenen Chlorierungspotentials nicht auf den Abbau dieses Restkohlenstoffs beschränkt bleibt.

Die Ergebnisse der Tab. 42 und Abb. 33 hinsichtlich der Konzentrationen der PCDD und PCDF bei 300°C nach einer Reaktionszeit von 4h zeigen eine vermehrte Bildung, die bei den hochchlorierten (hepta und okta) etwa um den gleichen Faktor, bei den niedriger chlorierten Verbindungen (tetra bis hexa) aber ungleich höher liegt. Hier bleibt jedoch die Frage offen, ob die höheren Konzentrationen an PCDD und PCDF durch die Bildung aus Toluolmolekülen entstehen oder ob durch die an der Oberfläche vorhandenen Toluolmoleküle die Oxidation bzw. der Abbau von Dioxin- und Furanmolekülen reduziert wird und an dieser Stelle bei den thermodynamisch stabilen PCDD und PCDF endet.

Die Graphik der Kongenerenverteilung (Abb. 33) und die Verhältnissfaktoren (VF: PCDD/TCDD) verdeutlichen, daß Toluol die Bildung der niedrigeren Chlorierungsstufen begünstigt.

	mit Toluol	VF	ohne Toluol	VF	[mit Tol]/[ohne Tol]
Summe TetraCDD	650	1.0	28	1.0	23.2
Summe PentaCDD	862	1.3	95	3.4	9.1
Summe HexaCDD	1912	2.9	422	15.1	4.5
Summe HeptCDD	1968	3.0	952	34.0	2.1
OktaCDD	2675	4.1	1694	60.5	1.6
Summe TetraCDF	2225	1.0	365	1.0	6.1
Summe PentaCDF	1917	0.9	434	1.2	4.4
Summe HexaCDF	2132	1.0	758	2.1	2.8
Summe HeptaCDF	2817	1.3	1212	3.3	2.3
OktaCDF	1242	0.6	599	1.6	2.1

Tab.42 PCDD/PCDF-Konzentrationen des Reaktionssystems FA/Luft/300°C/4h
(Konzentrationen in ng/g FA)

Reaktion mit Toluol

Reaktion ohne Toluol

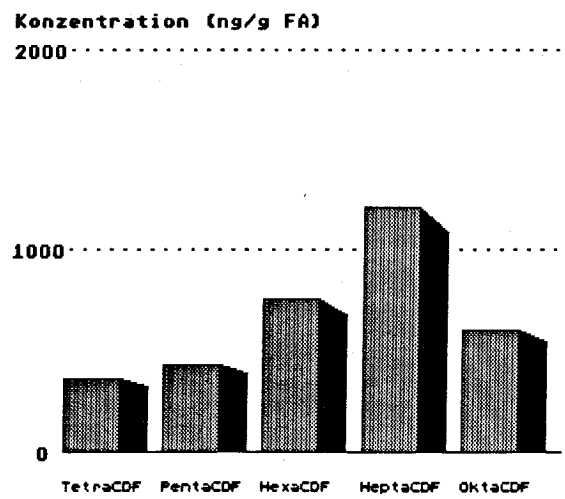
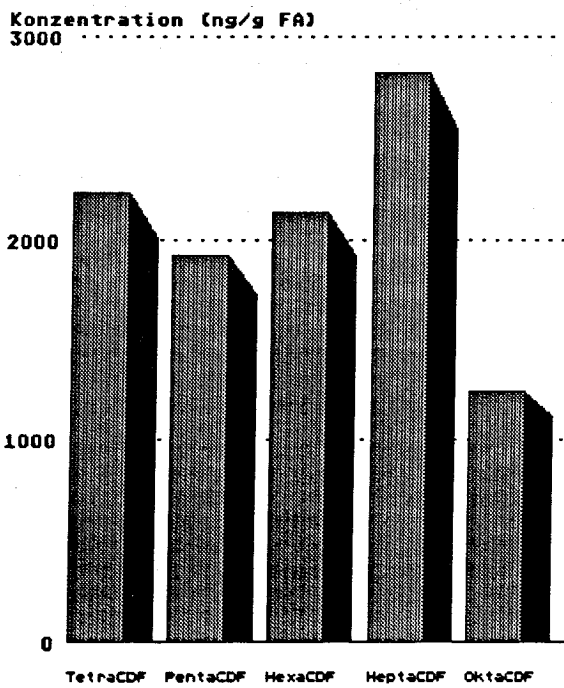
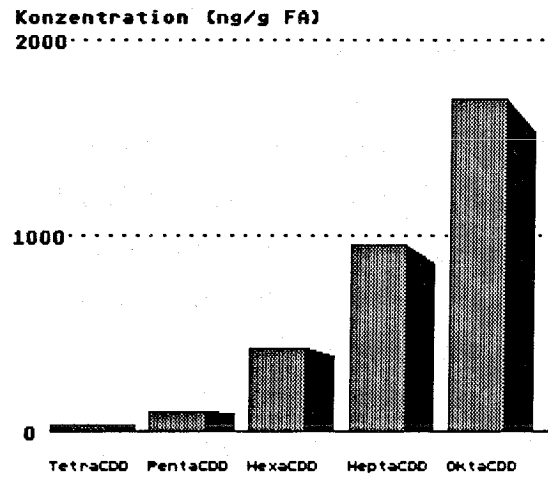
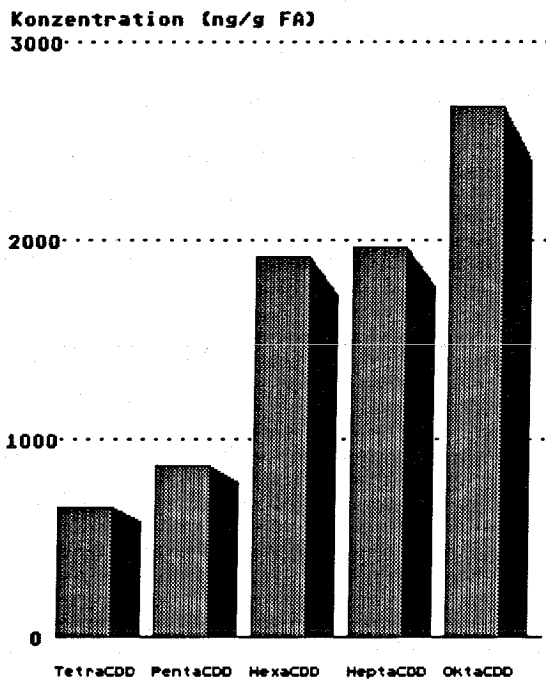


Abb.33 Graphische Darstellung der Kongenerenverteilung der Dioxine (oben) und Furane (unten) zu Tab.42

6. Schlußfolgerungen und Perspektiven

Die Auswertung aller Ergebnisse der Reaktion von Toluol mit Flugasche in Bezug auf die Dimerisierungsreaktion zeigt, daß es sich dabei um eine Oxidationsreaktion handelt. Diese Reaktion wird durch Metalloxide und Mineralien, die in Flugasche vorkommen, bewirkt. Zur Bestätigung sind hierzu jedoch weitere kinetische Untersuchungen mit Modellmischungen notwendig. Erste Ansätze hierzu mit Metalloxiden in flüssiger Phase weisen einen linearen zeitlichen Konzentrationsverlauf bei konstanter Temperatur auf. Die berechneten Korrelationskoeffizienten (< 0.8) liegen allerdings deutlich unterhalb derer, die in den vorangegangenen Kapiteln aufgeführt wurden. Intensivere Betrachtungen und Erklärungen dazu, sowie die Ausarbeitung der experimentellen Durchführung wurden nicht weiter verfolgt.

Die heterogene Zusammensetzung von Flugasche erfordert jedoch zunächst eine weitere Identifizierung der Phasen und Komponenten mit elektronenmikroskopischen und oberflächenanalytischen Untersuchungsmethoden. Sie könnten auch dazu beitragen, den Reaktivitätsunterschied der verschiedenen Siebfraktionen zu erklären. Dieser ist sicherlich damit verbunden, daß verschiedene Phasen oder unterschiedliche Oxidationsstufen der Metalle vorliegen.

Friedel-Crafts-Reaktionen und Chlorierungsreaktionen mit Metallchloriden konnten nicht nachgewiesen werden. Insbesondere die wasserlöslichen Modifikationen der Übergangsmetallchloride wie CuCl_2 oder FeCl_3 , die in dieser Form in Modellmischungen verwendet werden, sind auf Flugasche auszuschließen.

Die Ergebnisse der Reaktion von Toluol und Flugasche im Heliumstrom bei höheren Temperaturen bestätigen die Dimerisierungsreaktion, wie sie in flüssiger Phase zunächst gefunden wurde. Als Folgereaktion der Dimerisierung wurde die Kondensation beobachtet.

Weitere Reaktionen, die zur Bildung organischer Verbindungen führen, wurden nicht beobachtet. Insbesondere Chlorierungsreaktionen bzw. Reaktionen, die zur Bildung chlorierter Verbindungen führen, werden bei Ausschluß von Sauerstoff zurückgedrängt. Dies bestätigt die zentrale Rolle des Kohlenstoffabbaus bei der Bildung organischer Halogenverbindungen in Flugaschen (De-novo Synthese [1,51,52]).

Die gleichen Experimente im Luftstrom führen dagegen zur Bildung von Oxidationsprodukten und zur Bildung chlorierter Produkte. Der Abbau des Restkohlenstoffs und die damit verbundene Bildung von Chlorverbindungen drängt die Oxidationsreaktionen mit steigender Temperatur zurück.

Der interessanteste Punkt der Gasphasenreaktionen liegt jedoch bei der Bildung der PCDD und PCDF. Damit konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Zugabe von Toluol in den Luftstrom zu höheren Konzentrationen dieser Substanzklassen führt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß aus den Toluolmolekülen Dioxine und Furane, neben der Bildung durch den Abbau von Restkohlenstoff, gebildet werden oder aber der Abbaumechanismus durch Adsorption von Toluol an Kohlenstoff, beeinflusst wird. Dieser Effekt von Toluol auf den Abbaumechanismus wird wahrscheinlich auch der Grund für die Verschiebung der Kongenerenverhältnisse sein.

Weitere Untersuchungen mit Metalloxiden in Modellmischungen würden zu deren Reaktivität unter diesen Bedingungen weitere Aufschlüsse geben.

Die Ergebnisse untermauern die bisherigen Erkenntnisse zur Emissionsminderung bei der Müllverbrennung. Ein wesentlicher Aspekt ist dabei, den Verbrennungsprozeß durch größtmöglichen Sauerstoffüberschuß zu optimieren. Dadurch wird der Restkohlenstoffgehalt in Flugaschen und die Konzentration an organischen Molekülen im Rauchgasstrom auf ein Minimum gesenkt.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, W. Roth, *Chemosphere* 19 (1989) 283
- [2] L. Stieglitz: unveröffentlichte Laboraufzeichnungen (1989)
- [3] B. Mandl: Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1989)
- [4] J. March: *Advanced Organic Chemistry* 1985, 3. Aufl., Wiley NY
- [5] A.T. Balaban, C.D. Nenitzescu. In: *Friedel-Crafts and Related Reactions*. G.A. Olah Ed., 1964 Vol 2, Part 2:979, Interscience NY
- [6] P. Kovacic, M.B. Jones, *Chem. Rev.* 87 (1987) 357
- [7] A.J. Bard, A. Ledwith, H.J. Shine: *Formation, Properties and Reactions of Cation Radicals in Solution*. In: *Advances in Physical Organic Chemistry*; V. Gold, D. Bethell (Eds.), 1976 Vol.13, Academic Press
- [8] W.B. England, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1088
- [9] A.T. Balaban, C.D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2109
- [10] N.T. Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*. 1972 VCH, Weinheim
- [11] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; Deutsche Ausgabe
- [12] M.J.S. Dewar, *Angew. Chem.* 83 (1971) 859; Deutsche Ausgabe
- [13] H.E. Zimmermann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 45; Deutsche Ausgabe
- [14] K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. chem. Soc. (Japan)* 40 (1967) 2018
- [15] R.T. Morrison, R.N. Boyd: *Organic Chemistry* 3rd Ed. 1980 Allyn and Bacon, Boston
- [16] L. Ebersson, Z. Blum, *Tetrahedron* 34 (1977) 731
- [17] L. Ebersson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1975) 826
- [18] S.R. Bansal, D.C. Nonhebel, *Tetrahedron* 29 (1973) 993
- [19] A. Ledwith, P.J. Russell, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1974) 291
- [20] J.K. Kochi, *Science* 155 (1967) 415
- [21] G.F. Williams: *Essays in Free Radical Chemistry*, Chem. Soc. Lond. Special Publ. No 24 (1970) 25
- [22] S. Lars, T. Andersson, *J. Catal.* 98 (1986) 138
- [23] S. Singh, *Catalytic Vapor Phase Oxidation of Toluene*. Proceeding of the symposium on science of catalysis and its application in industry (1979) 57
- [24] T.A. Chaudri, M.A. Akhtar, *Pak. J. Sci. Ind. Res.* 33 (1990) 237
- [25] W.W. Kaeding, *Hydrocarbon Processing* 43 (1964) 173

- [26] P.G. Firuzi, E.A. Mamedov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 18 (1981) 401
- [27] J.R. Anderson, Y.F. Chang, R.J. Western, *J. Catal.* 127 (1991) 113
- [28] R.W. Petts, K.C. Waugh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 78 (1982) 803
- [29] S.T. King, *J. Catal.* 131 (1991) 215
- [30] A.A. Davydov, *Mat. Chem. Phys.* 19 (1988) 97
- [31] K. Tanabe: *Solid Acid and Base Catalysis*. In: *Catalysis - Science and Technology*, J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Vol.2 (1981)
- [32] A.F. Hollemann, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 81.-90. Aufl. (1976), Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [33] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Gmelin Datenbank (1992)
- [34] J. Zhu, S. Lars, T. Andersson, *J. Catal.* 126 (1990) 92
- [35] D. Kallo, Kh.M. Minachev: *Catalysis on Zeolites* (1988) Verlag Akademiai Kiado, Budapest
- [36] R.M. Roberts, A.A. Khalaf: *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry* (1984) Marcel Dekker Verlag, New York
- [37] R.T. Hemmings, E.E. Berry, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 65 (1986) 91
- [38] T. Hundesrügge, *Aufschluss* 41 (1990) 281
- [39] C. Tauber: *Spurenelemente in Flugaschen* (1988) Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln
- [40] S.A. Boyd, M.M. Mortland, *Nature* 316 (1985) 532
- [41] M. Knorr: Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1988)
- [42] M. Knorr, L. Stieglitz, *Dioxin '90*, Proceedings of the 10th Meeting (1990) Vol.3, Bayreuth
- [43] T.H. Lowry, K. Schueller Richardson: *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie* (1980) VCH, Weinheim
- [44] S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics* (1976) John Wiley, New York
- [45] J.D. Cox, G. Pilcher: *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds* (1970) Academic Press, London
- [46] I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances Part I+II* (1989) VCH, Weinheim
- [47] TRC Thermo Datenbank, Thermodynamic Tables Database (1992)
- [48] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew: *Taschenbuch der Mathematik* 18. Aufl. (1979), Verlag Harri Deutsch, Frankfurt
- [49] C. Nerin, J. Casado, J. Cacho, *Fresenius J. Anal. Chem.* 337 (1990) 359

- [50] A.S. Padia: *The behaviour of ash in pulverized coal under simulated combustion conditions*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology (1976)
- [51] L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, W. Roth, H. Vogg, *Chemosphere* 18 (1989) 1219
- [52] G. Schwarz, L. Stieglitz, *Chemosphere* 25 (1992) 277
- [53] M. Metzger, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 327 (1987) 726
- [54] J. Bauer: *Der Kosmos-Mineralienführer* (1974)
Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart
- [55] M. Eichberger: Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1992)
- [56] J.S. Nill: Dissertation, Universität Karlsruhe (1989)
- [57] G. Hermann: Dissertation, Universität Karlsruhe (1986)
- [58] P.L. Walker jr: *Chemistry and Physics of Carbon* Vol.6 (1970)
Marcel Dekker, New York
- [59] P.L. Walker jr., P.A. Thrower: *Chemistry and Physics of Carbon*
Vol.14 (1978), Marcel Dekker, New York
- [60] L. Stieglitz, Persönliche Mitteilung
- [61] L.D. Hulett, A.J. Weinberger, N.M. Ferguson: *Trace Element and Phase Relations* (1981) EPRI-Report EA-1822
- [62] Organikum, 15. Aufl. (1977) VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
- [63] M. Gomberg, J.C. Pernet, *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1926) 1372
- [64] E.A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4155
- [65] G. Zincke, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 161 (1872) 93
- [66] P. Senff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 220 (1883) 225
- [67] A.M. Comey, *Chemische Berichte* 23 (1890) 1115
- [68] M. Hesse, H. Meyer, B. Zeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 2. Aufl. (1984) Thieme Verlag, Stuttgart
- [69] SPECINFO, STN-Spektren-Datenbank (1992)
- [70] ¹³C-NMR, STN-Spektren-Datenbank der BASF, Ludwigshafen (1992)
- [71] K. Grob, K. Grob jr., *J. Chromatogr.* 156 (1978) 1
- [72] C.E. Rostad, W.E. Pereira, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 9 (1986) 328
- [73] J. Kriz, M. Popl, J. Mostecky, *J. Chromatogr.* 97 (1974) 3
- [74] J. Novrocik, M. Novrocikova, J. Foniok, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.* 49 (1984) 218

- [75] R. Kaliszan: *Quantitative Structure-Chromatographic Retention Relationships*. In: Chemical Analysis, Monographseries Vol. 93 (1987) J.D. Winefordner Ed., Wiley NY
- [76] G. Zincke, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 6 (1873) 906
- [77] H.G. Zachmann: *Mathematik für Chemiker* 3. Aufl. (1977) VCH Weinheim
- [78] G.A. Eiceman, H.O. Rghei, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 53
- [79] G.A. Eiceman, R.V. Hoffman, *Chemosphere* 21 (1990) 35
- [80] T.J. Nestruck, L.L. Lamparski, *Chemosphere* 16 (1987) 777
- [81] W.B. de Leer, R.J. Lexmond, *Chemosphere* 19 (1989) 1141
- [82] G. Schwarz: Dissertation 1991, Universität Heidelberg
- [83] M. Knorr: Dissertation 1992, Universität Heidelberg
- [84] J. Eggert, L. Hock, G.-M. Schwab: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* 9. Aufl. (1968), Hirzel-Verlag, Stuttgart
- [85] J. Novrocik, M. Novrocikova, M. Titz, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.* 45 (1980) 3140
- [86] H. Van Den Dool, P.D. Kratz, *J. Chromatogr.* 11 (1963) 463

Anhang I

Datentabellen zu den thermodynamischen Berechnungen

Erläuterungen zu den Berechnungen sind in Kap. 2.4 wiedergegeben.

Standardbildungsenthalpien ΔH_f° [kJ/mol]			
	nach Benson	experimentell	Abweichung
Benzol	82.9	82.9	0.0
Toluol	49.9	50.2	-0.3
n-Hexan	-167.2	-166.9	0.3
n-Heptan	-187.9	-187.8	-0.1
Anthracen	218.3	227.7	9.4
Diphenylmethan	163.5	154.0	-9.4
2,2'-DMBP	118.5	129.7	11.2
2,3'-DMBP	116.1	127.2	11.1
2,4'-DMBP	116.1	127.2	11.1
3,3'-DMBP	113.7	117.2	3.5
3,4'-DMBP	113.7	117.2	3.5
4,4'-DMBP	113.7	117.2	3.5
2,3-DMBP	118.5	129.7	11.2
2,4-DMBP	116.1	127.2	11.1
2,5-DMBP	116.1	127.2	11.1
2,6-DMBP	118.5	129.7	11.2
3,4-DMBP	116.1	119.7	3.6
3,5-DMBP	113.7	117.2	3.5
o-MDPM	123.5	-	8.0
m-MDPM	121.1	-	8.0
p-MDPM	121.1	-	8.0
Bibenzyl	142.8	-	8.0
2-Methylfluoren	170.8	-	8.0

Standardabweichung für die DMBP: 8.0 kJ/mol

=> unterstellte Standardabweichung für die MDPMs: 8.0 kJ/mol \approx 6.6 %

Standardentropien S° [J/mol*K]			
	nach Benson	experimentell	Abweichung
Benzol	268.8	269.3	-0.5
Toluol	321.4	321.0	0.4
n-Hexan	388.1	388.9	-0.8
n-Heptan	427.5	428.1	-0.6
Anthracen	387.2	386.0	1.2
Diphenylmethan	440.2	439.7	0.5
2,2'-DMBP	466.3	465.8	0.5
2,3'-DMBP	478.7	473.8	4.9
2,4'-DMBP	478.7	468.0	10.7
3,3'-DMBP	479.8	479.9	-0.1
3,4'-DMBP	485.5	479.9	5.6
4,4'-DMBP	468.2	468.4	-0.2
2,3-DMBP	466.2	465.8	0.4
2,4-DMBP	472.9	468.0	4.9
2,5-DMBP	473.0	468.0	5.0
2,6-DMBP	460.5	460.0	0.5
3,4-DMBP	473.0	475.4	-2.4
3,5-DMBP	474.0	474.1	-0.1
o-MDPM	493.7	-	3.1
m-MDPM	500.5	-	3.1
p-MDPM	500.5	-	3.1
Bibenzyl	479.6	478.8	0.8
2-Methylfluoren	440.6	-	3.1

Standardabweichung für die DMBP: 3.1J/mol*K

=> unterstellte Standardabweichung für die MDPM: 3.1J/mol*K \approx 0.6%

Freie Standardbildungsenthalpien ΔG_f° [kJ/mol]			
	berechnet	experimentell	Abweichung
Benzol	129.8	129.7	0.1
Toluol	122.3	122.3	0.0
n-Hexan	0.2	0.2	0.0
n-Heptan	8.2	8.2	0.0
Anthracen	331.4	331.4	0.0
Diphenylmethan	278.9	279.0	0.1
2,2'-DMBP	287.5	288.4	-0.9
2,3'-DMBP	282.6	283.5	-0.9
2,4'-DMBP	284.4	285.3	-0.9
3,3'-DMBP	270.8	271.7	-0.9
3,4'-DMBP	270.8	271.7	-0.9
4,4'-DMBP	274.2	275.1	-0.9
2,3-DMBP	287.5	288.4	-0.9
2,4-DMBP	284.4	285.3	-0.9
2,5-DMBP	284.4	285.3	-0.9
2,6-DMBP	289.2	290.2	-1.0
3,4-DMBP	274.7	275.5	-0.8
3,5-DMBP	272.5	273.4	-0.9
o-MDPM	273.0	-	18.5
m-MDPM	268.6	-	18.5
p-MDPM	268.6	-	18.5
Bibenzyl	296.7	-	18.5
2-Methylfluoren	297.1	-	18.5

Standardabweichung für die DMBP: -0.9 kJ/mol

=> berechnete Standardabweichung für die MDPM: 18.5 kJ/mol \approx 6.6 %

Thermodynamische Daten berechnet für
o-, m-, und p-Methylbiphenylmethan

o-Methyldiphenylmethan					
	C_p	ΔC_{pf}	S	H_f	G_f
	[J/K*mol]	[J/K*mol]	[J/K*mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
T[K]					
300	209.6	-111.4	493.7	123.5	273.0
400	274.2	-97.1	563.3	112.9	326.4
500	330.6	-79.1	630.8	104.1	380.8
600	378.9	-62.8	695.5	96.9	436.7
700	415.1	-51.3	756.7	91.2	493.8
800	451.3	-33.7	814.6	87.0	551.6

Gruppeninkremente und Korrekturen nach Benson:

9 $C_B-(H)$ $C-(H)2(C)2$ 1 ortho-Korrektur
 3 $C-(C)$ $C-(H)3(C)$ $\Delta C_{pf} = C_p(C_{14}H_{14}) - 14C_p(C) - 7C_p(H_2)$
 Symmetriekorrektur $-R \ln 3$

m- und p-Methyldiphenylmethan					
	C_p	ΔC_{pf}	S	H_f	G_f
	[J/K*mol]	[J/K*mol]	[J/K*mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
T[K]					
300	204.9	-116.1	500.5	121.1	268.5
400	268.6	-102.7	568.6	109.9	321.3
500	325.2	-84.5	634.9	100.5	375.1
600	374.0	-67.7	698.6	92.9	430.8
700	410.8	-55.6	759.1	86.7	487.6
800	447.6	-37.4	816.4	82.1	545.3

Gruppeninkremente nach Benson:

9 $C_B-(H)$ $C-(H)2(C)2$ Symmetriekorrektur $-R \ln 3$
 3 $C_B-(C)$ $C-(H)3(C)$

Thermodynamische Daten berechnet für
Bibenzyl und 2-Methylfluoren

Bibenzyl					
	C_p	ΔC_{pf}	S	H_f	G_f
	[J/K*mol]	[J/K*mol]	[J/K*mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
T[K]					
300	204.4	-116.7	478.7	142.8	296.7
400	270.4	-100.9	547.1	131.7	351.7
500	327.8	-81.9	613.8	122.6	407.8
600	377.0	-64.7	678.0	115.3	465.6
700	413.6	-52.8	738.9	109.4	524.4
800	450.2	-34.8	796.6	105.0	584.0

Gruppeninkremente und Korrekturen nach Benson:

10 $C_B-(H)$ 2 $C-(H)_2(C)_2$ Symmetriekorrektur $-R_{ln}8$
 2 $C_B-(C)$ $\Delta C_{pf} = C_p(C_{14}H_{14}) - 14C_p(C) - 7C_p(H_2)$

2-Methylfluoren					
	C_p	ΔC_{pf}	S	H_f	G_f
	[J/K*mol]	[J/K*mol]	[J/K*mol]	[kJ/mol]	[kJ/mol]
T[K]					
300	178.3	-113.9	440.6	170.8	297.1
400	243.8	-98.3	501.3	160.0	342.6
500	301.8	-78.6	562.2	151.2	289.3
600	349.3	-63.0	621.6	144.1	437.6
700	385.2	-51.7	678.2	138.4	487.0
800	420.9	-34.4	732.0	134.1	537.1

Gruppeninkremente nach Benson:

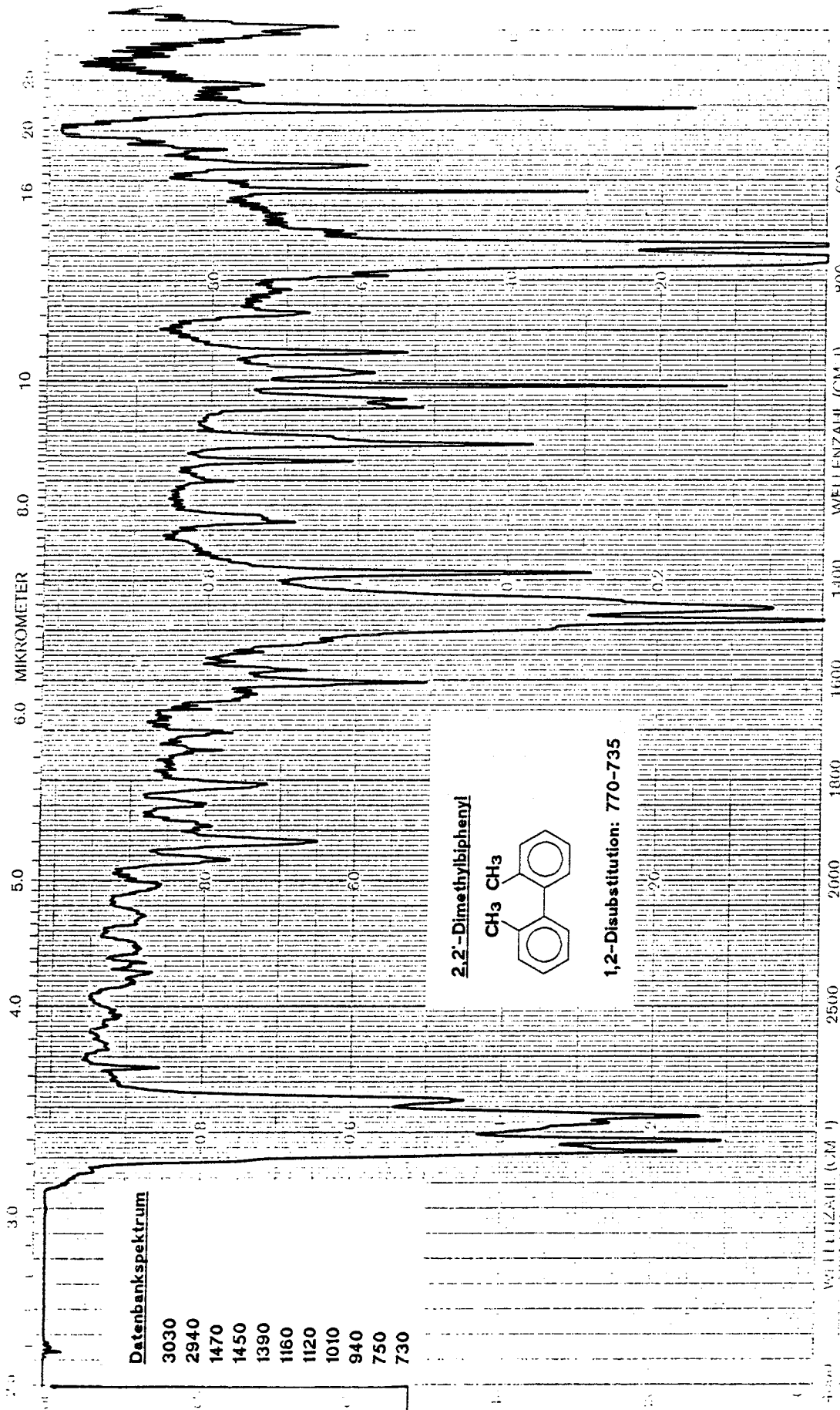
7 $C_B-(H)$ $C-(H)_2(C)_2$ Ringspannungskorrektur (Cyclopentan)
 3 $C_B-(C)$ $C-(H)_3(C)$ Symmetriekorrektur $-R_{ln}3$

Anhang II

IR-Spektren

Die Spektren wurden an einem Gerät der Fa. Perkin Elmer Modell 283 gemessen. Alle flüssigen Isomere wurden in reiner Form verwendet, während die festen Isomere in Dodekan gelöst wurden. Die Schichtdicke der verwendeten Küvette betrug 25 μ m.

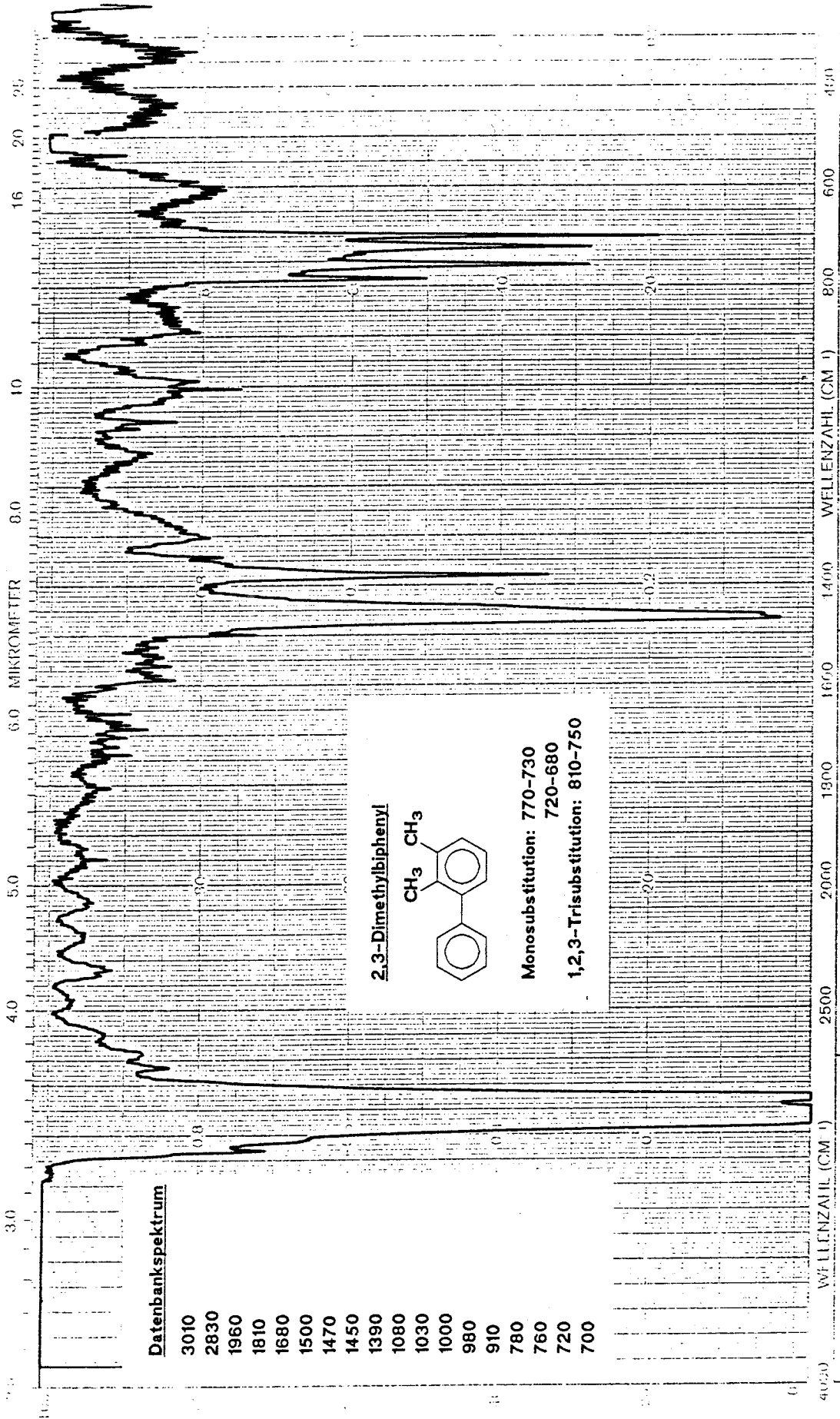
PERKIN-ELMER[®] BEST. NR. 083646



PROBE	HERKUNFT	LÖSUNGSMITTEL
SPEKTROLEITER	PHASE	KONZENTRATION
BEMERKUNGEN	SCHICHTDÜCKE	REFERENZ

PERKIN ELMER®

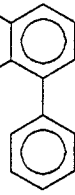
BFST NR. 093 646



Datenbankspektrum

- 3010
- 2830
- 1960
- 1810
- 1680
- 1500
- 1470
- 1450
- 1390
- 1080
- 1030
- 1000
- 980
- 910
- 780
- 760
- 720
- 700

2,3-Dimethylbiphenyl



Monosubstitution: 770-730

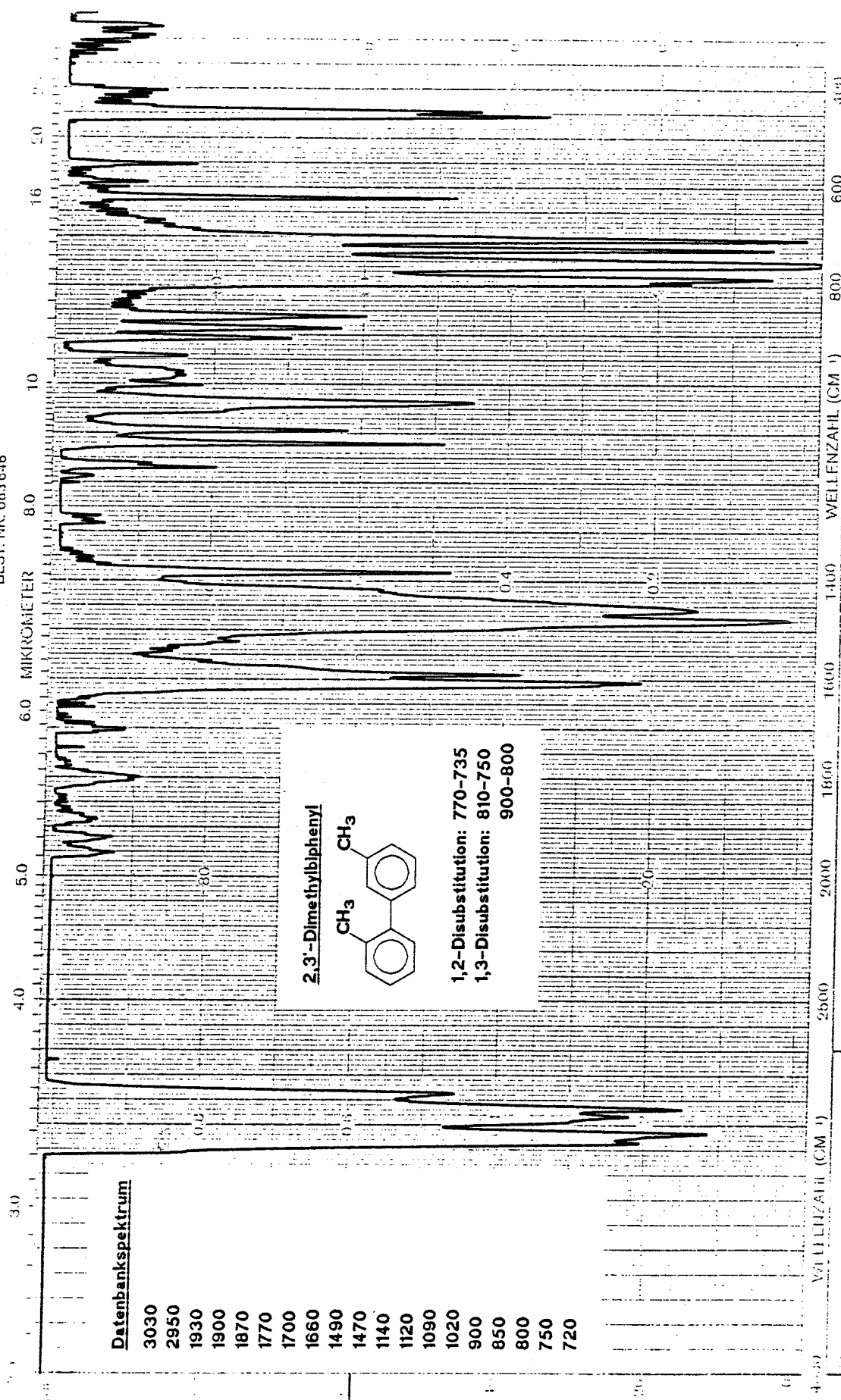
720-680

1,2,3-Trisubstitution: 810-750

PRÜFE	BEMERKUNGEN	HERKUNFT	LÖSUNGSMITTEL
SPURKONZENTRATION		PHASE	Konzentration
		SCHICKE	REFERENZ
			Dodecan

PERKIN ELMER®

BEST. NR. 003646

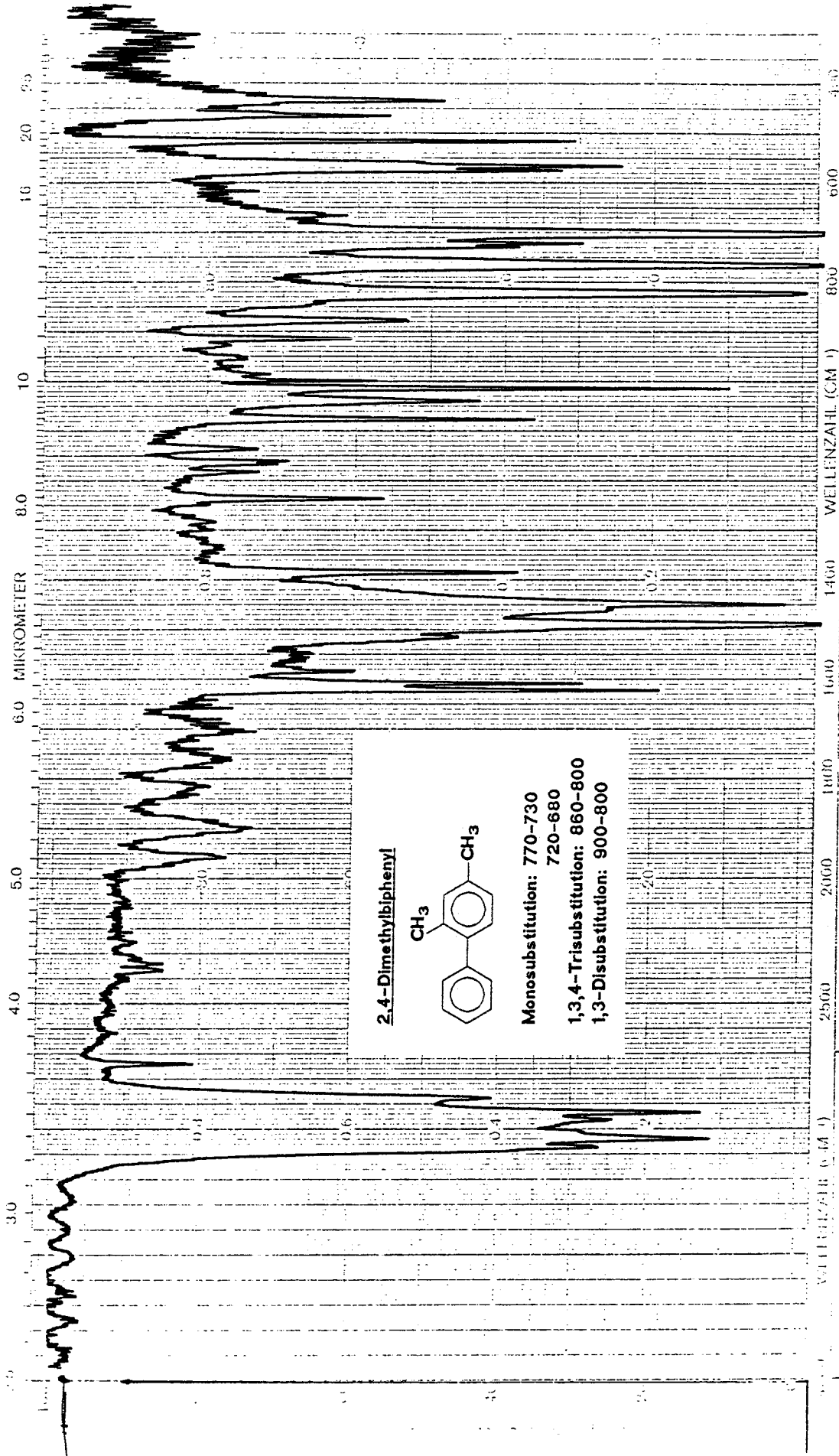


PROBE:						
BEMERKUNGEN						
HERKUNFT						
PHASE						
SCHICHTDÜCKE						
LÖSUNGSMITTEL						
KONZENTRATION						
REFERENZ						

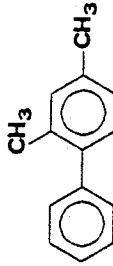
347 KARLEHUR

PERKIN ELMER®

BEST. NR. 083 646



2,4-Dimethylbiphenyl

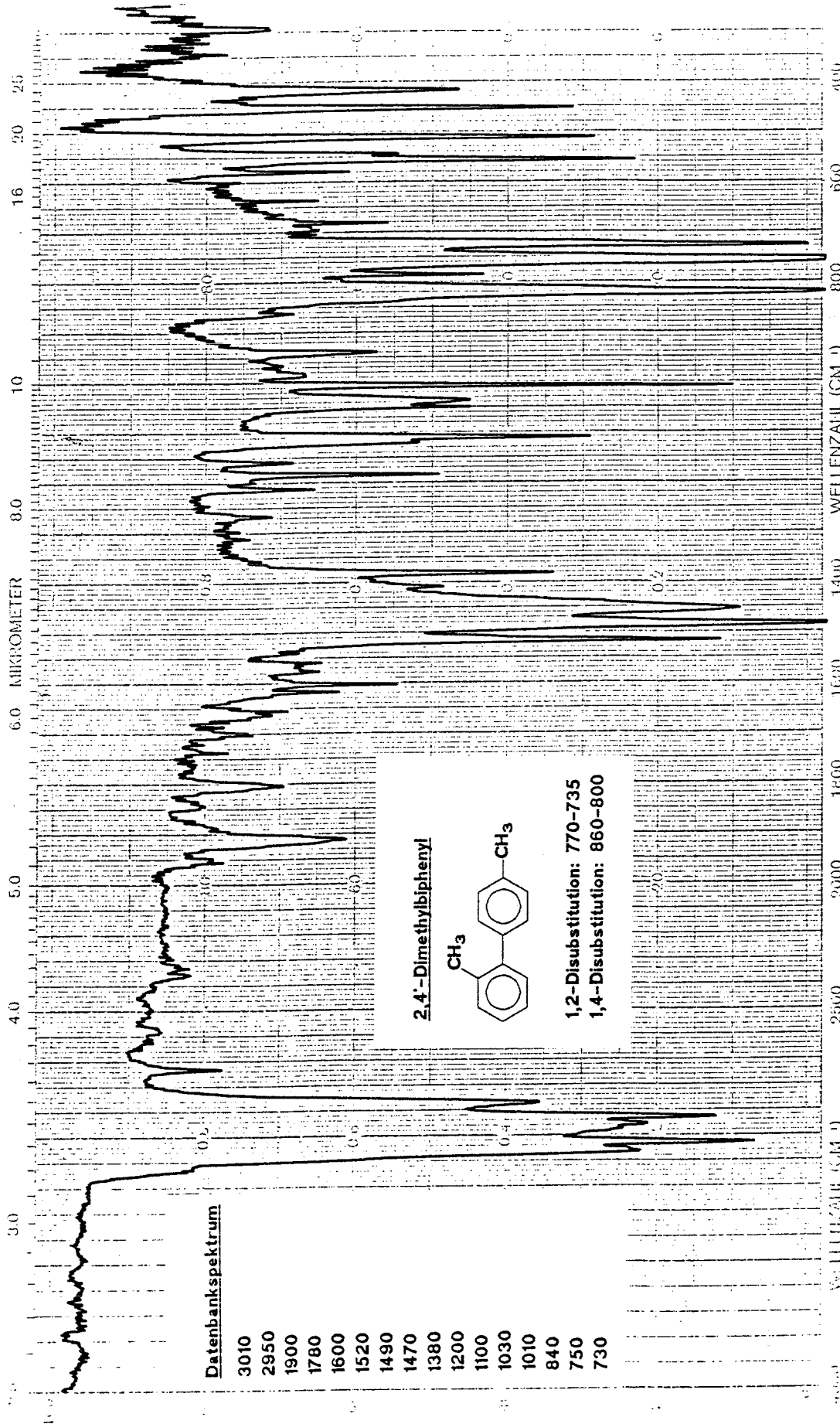


- Monosubstitution: 770-730**
- 720-680**
- 1,3,4-Trisubstitution: 860-800**
- 1,3-Disubstitution: 900-800**

BEWERTUNG	BEWERTUNG	BEWERTUNG
HERKUNFT	HERKUNFT	LÖSUNGSMITTEL
PHASE	PHASE	KONZENTRATION
STICHDICKE	STICHDICKE	REFERENZ

PERKIN ELMER®

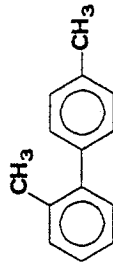
BEST. NR. 083646



Datenbankspektrum

- 3010
- 2950
- 1900
- 1780
- 1600
- 1520
- 1490
- 1470
- 1380
- 1200
- 1100
- 1030
- 1010
- 840
- 750
- 730

2,4'-Dimethylbiphenyl

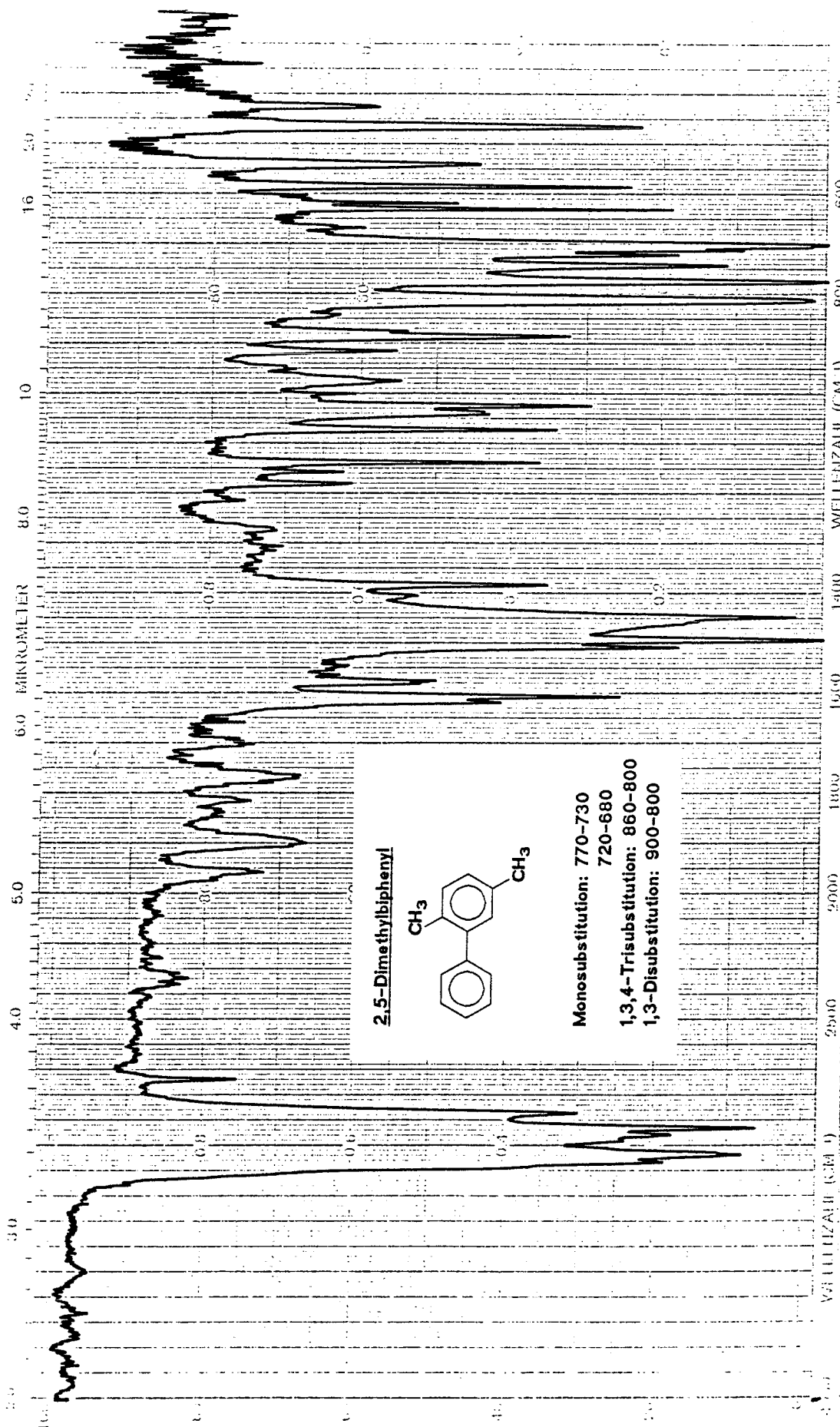


1,2-Disubstitution: 770-735
1,4-Disubstitution: 860-800

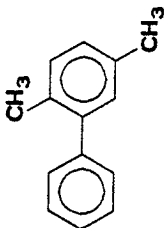
PROBE	DEMLERKUNGEN	HERKUNFT	LÖSUNGSMITTEL
PERKIN ELMER		PHASE	KONZENTRATION
		SCHEIBENDICKE	REFERENZ

PERKIN ELMER[®]

BEST. NR. 063646



2,5-Dimethylbiphenyl



**Monosubstitution: 770-730
720-680**
1,3,4-Trisubstitution: 860-800
1,3-Disubstitution: 900-800

WELLENLÄNGE (CM. μ) WELLENZAHL (CM⁻¹)

LÖSUNGSMITTEL
KONZENTRATION
REFLEXION

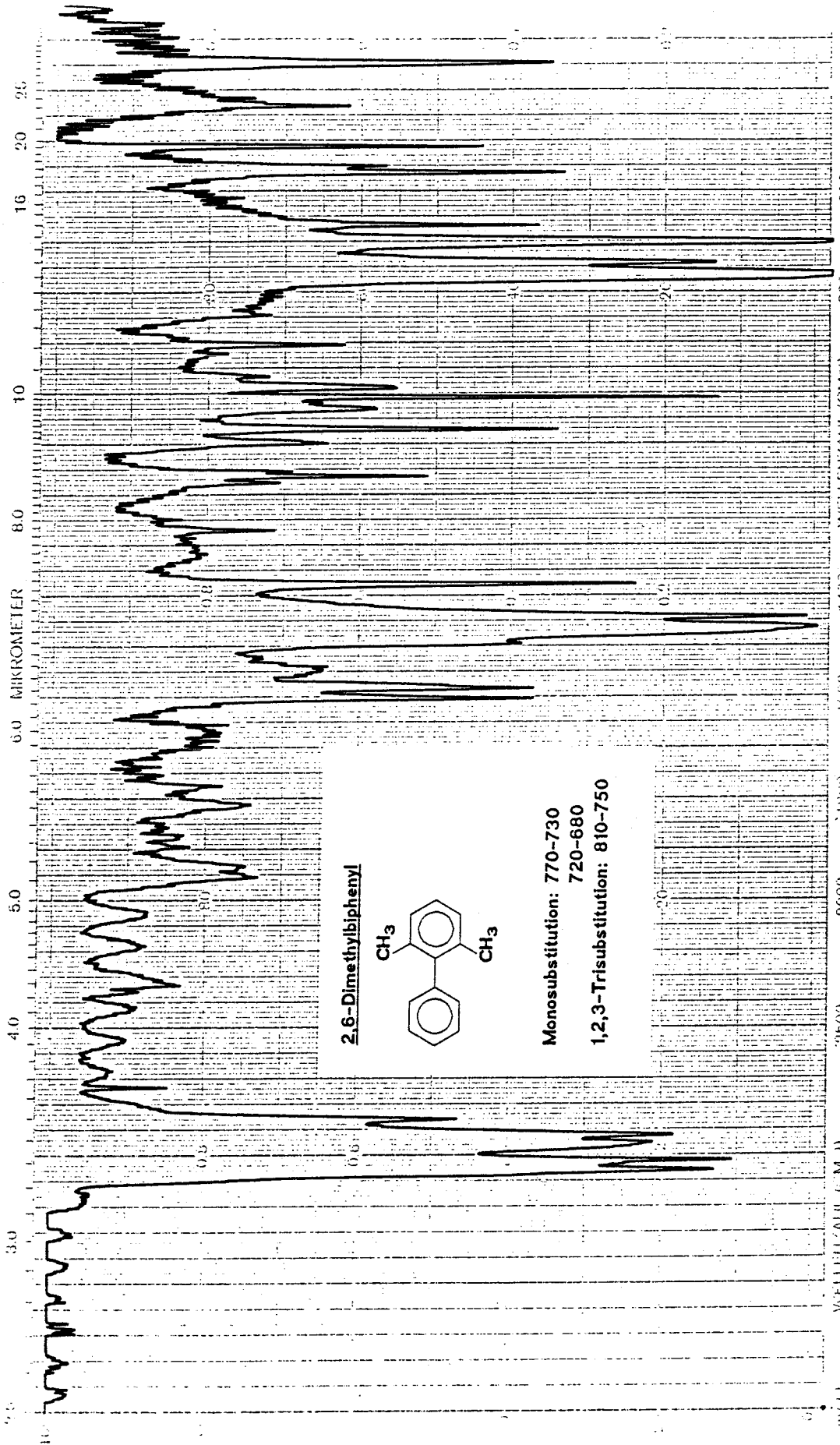
HERKUNFT
PHASE
SCHICHTDICKE

PELMERKURVEN

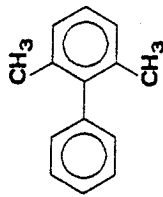
DATE COURS NR.

PERKIN ELMER®

BEST. NR. 083646



2,6-Dimethylbiphenyl



**Monosubstitution: 770-730
720-680
1,2,3-Trisubstitution: 810-750**

130-131

131-132

BEMERKUNGEN

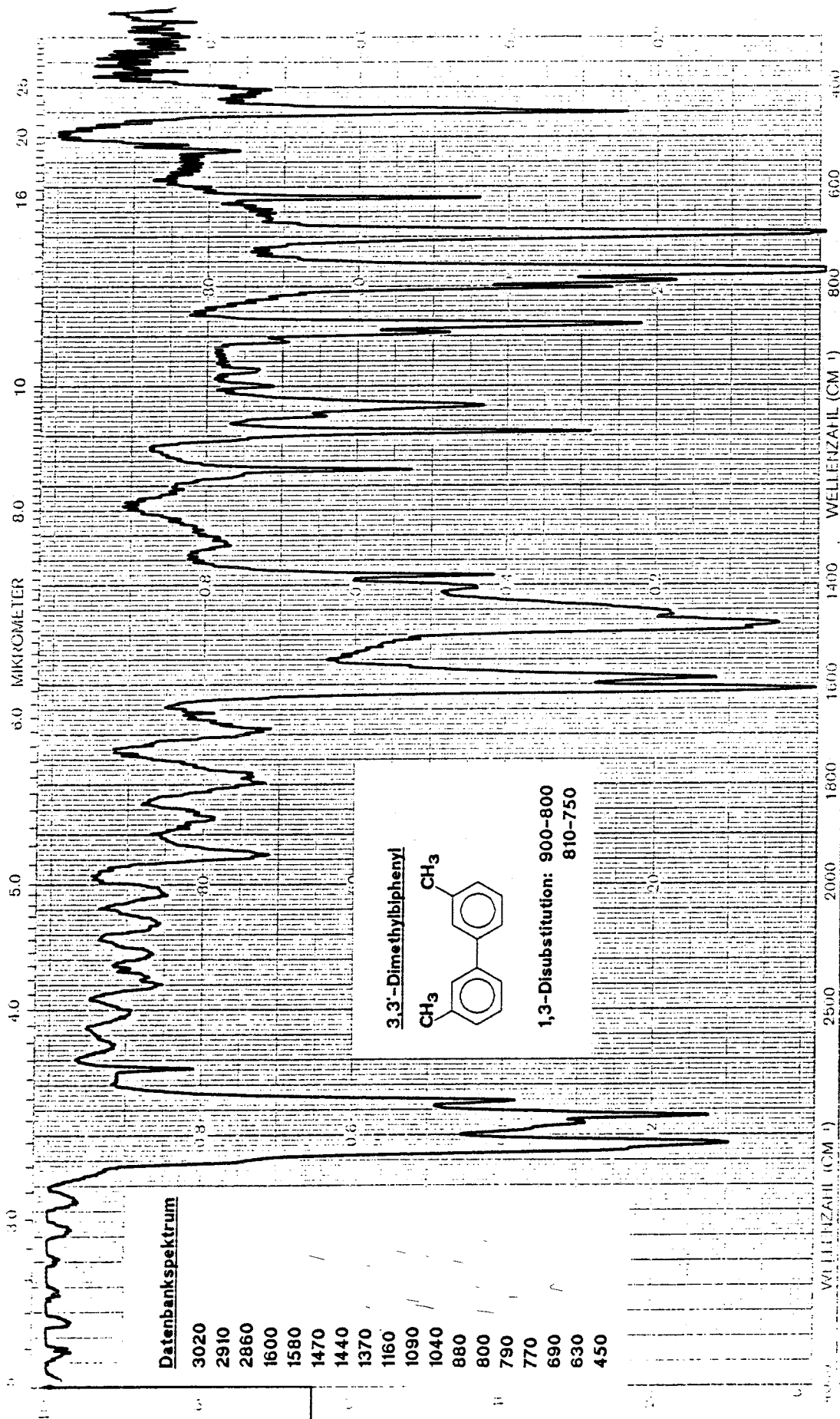
HERKUNFT
PHASE
SCHICHTDICKE

WELLENZAHL (CM⁻¹)

LÖSUNGSMITTEL
KONZENTRATION
REFERENZ

PERKIN ELMERTM

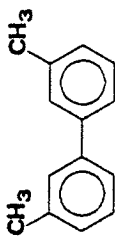
BEST. NR. 063 646



Datenbankspektrum

- 3020
- 2910
- 2860
- 1600
- 1580
- 1470
- 1440
- 1370
- 1160
- 1090
- 1040
- 880
- 800
- 790
- 770
- 690
- 630
- 450

3,3'-Dimethylbiphenyl

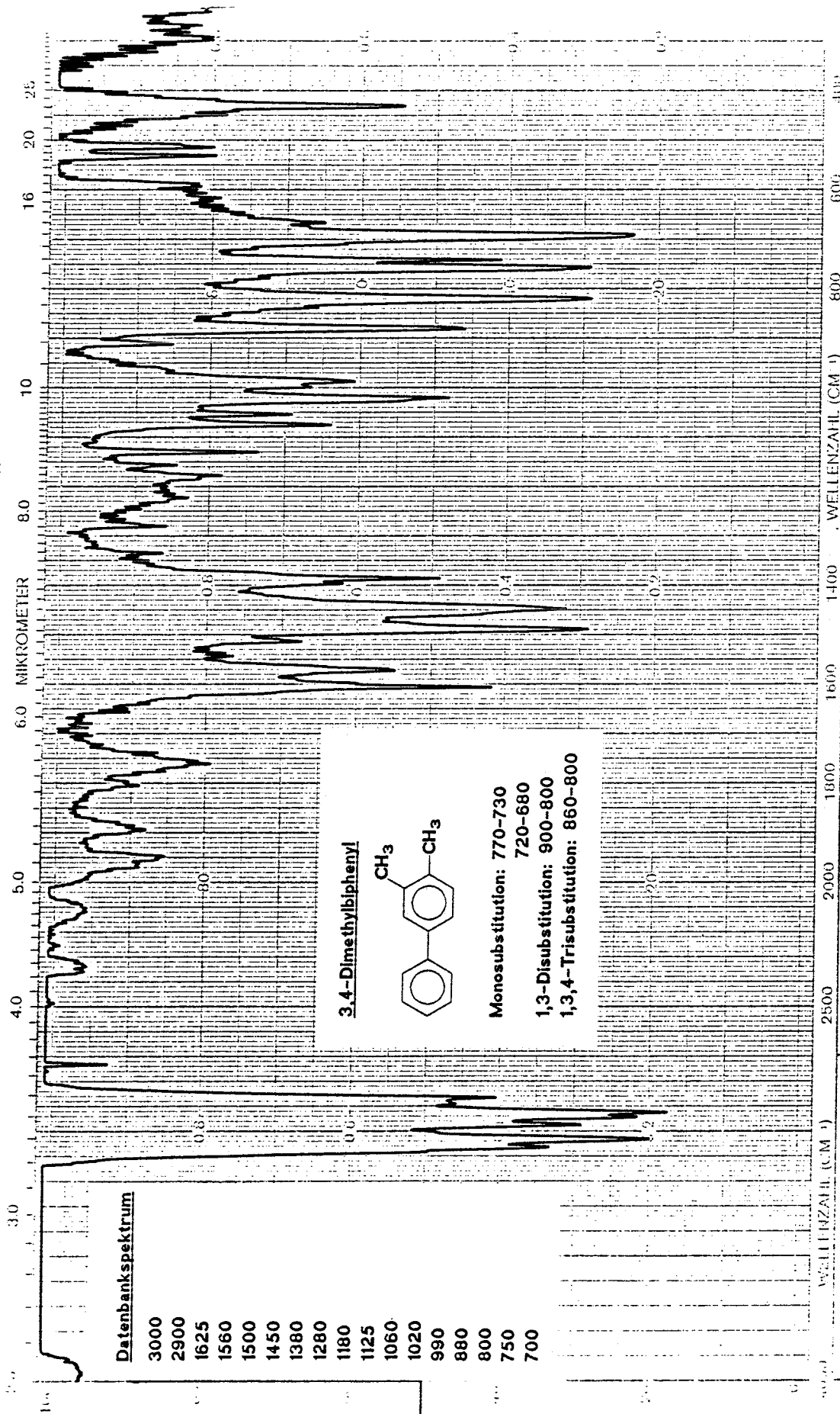


**1,3-Disubstitution: 900-800
810-750**

PROBEN	BEMERKUNGEN	HERKUNFT	LÖSUNGSMITTEL
IDENTIFIKATION		PHASE	KONZENTRATION
		SCHICHTDÜCKE	REFERENZ

PERKIN ELMER®

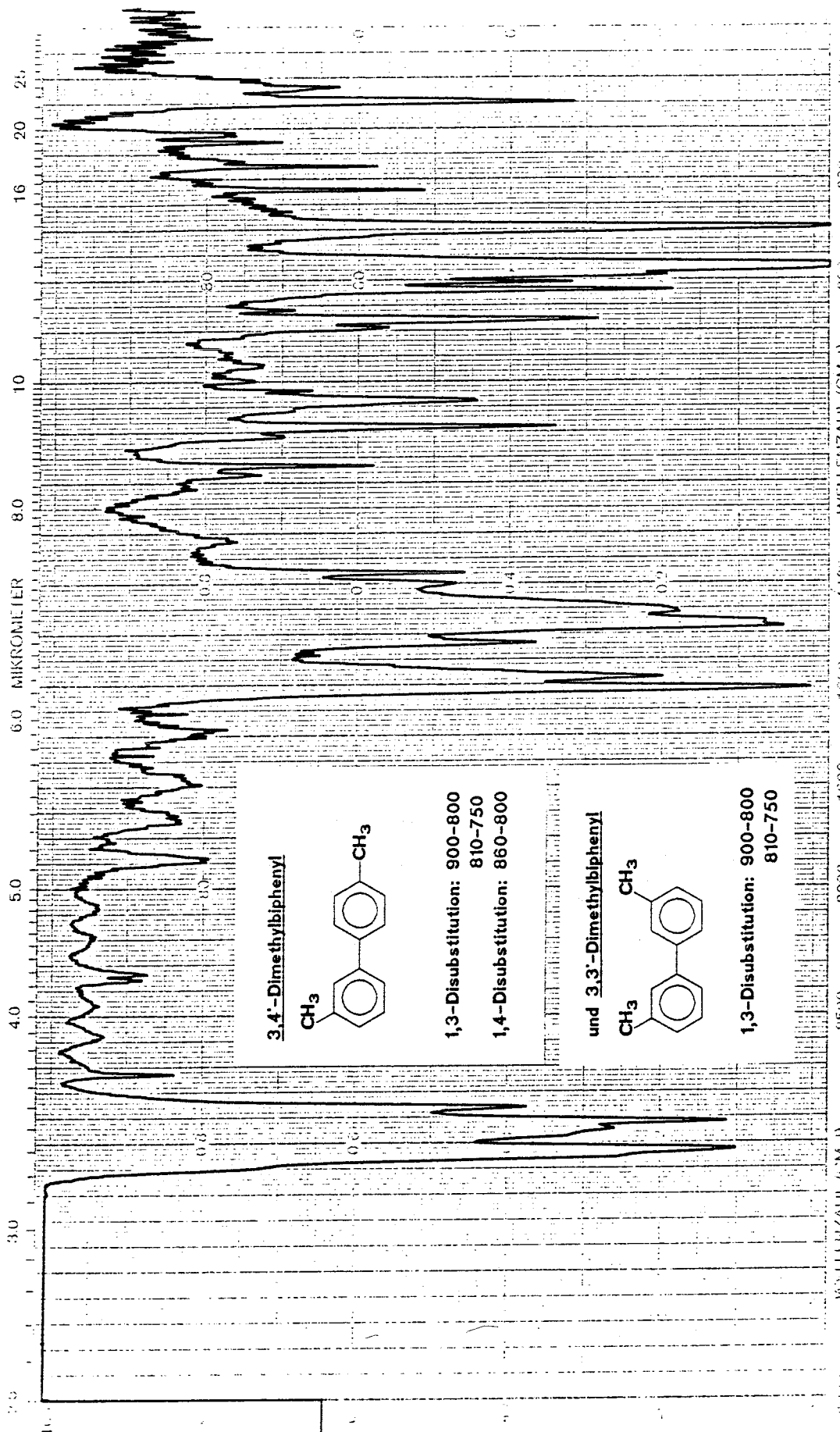
BEST. NR. 083 646



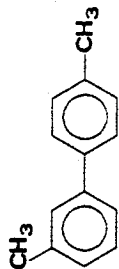
PROBE	BEMERKUNGEN	HERKUNFT PHASE SCHICHDICKE	LÖSUNGSMITTEL KONZENTRATION REFERENZ

PERKIN ELMER®

BEST. NR. 083646

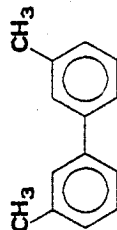


3,4'-Dimethylbiphenyl



1,3-Disubstitution: 900-800
810-750
1,4-Disubstitution: 860-800

und 3,3'-Dimethylbiphenyl



1,3-Disubstitution: 900-800
810-750

WELLENZAHL (CM⁻¹)	MIKKROMETER	WELLENZAHL (CM⁻¹)	MIKKROMETER	WELLENZAHL (CM⁻¹)	MIKKROMETER	WELLENZAHL (CM⁻¹)	MIKKROMETER
2500	4.0	1800	5.6	1400	7.1	800	12.5
2000	5.0	1600	6.3	1200	8.3	600	16.7
1500	6.7	1400	7.1	1000	10.0	400	25.0
1000	10.0	800	12.5	600	16.7	400	25.0

LÖSUNGSMITTEL
KONZENTRATION
REFERENZ

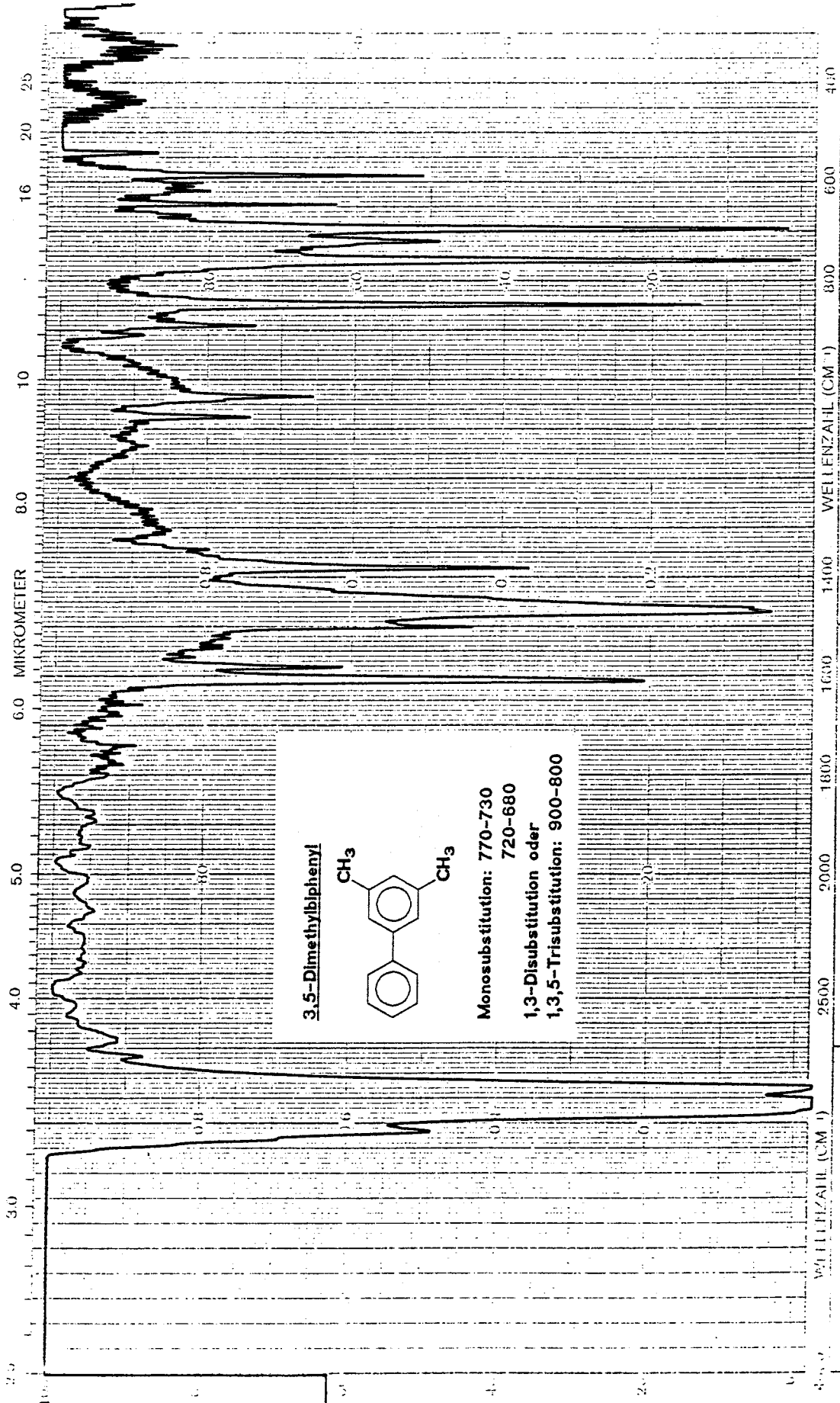
HERKUNFT
PHASE
SCHICHTDÜCKE

MEMERKUFÜGALIN

PERKIN ELMER

PERKIN ELMER®

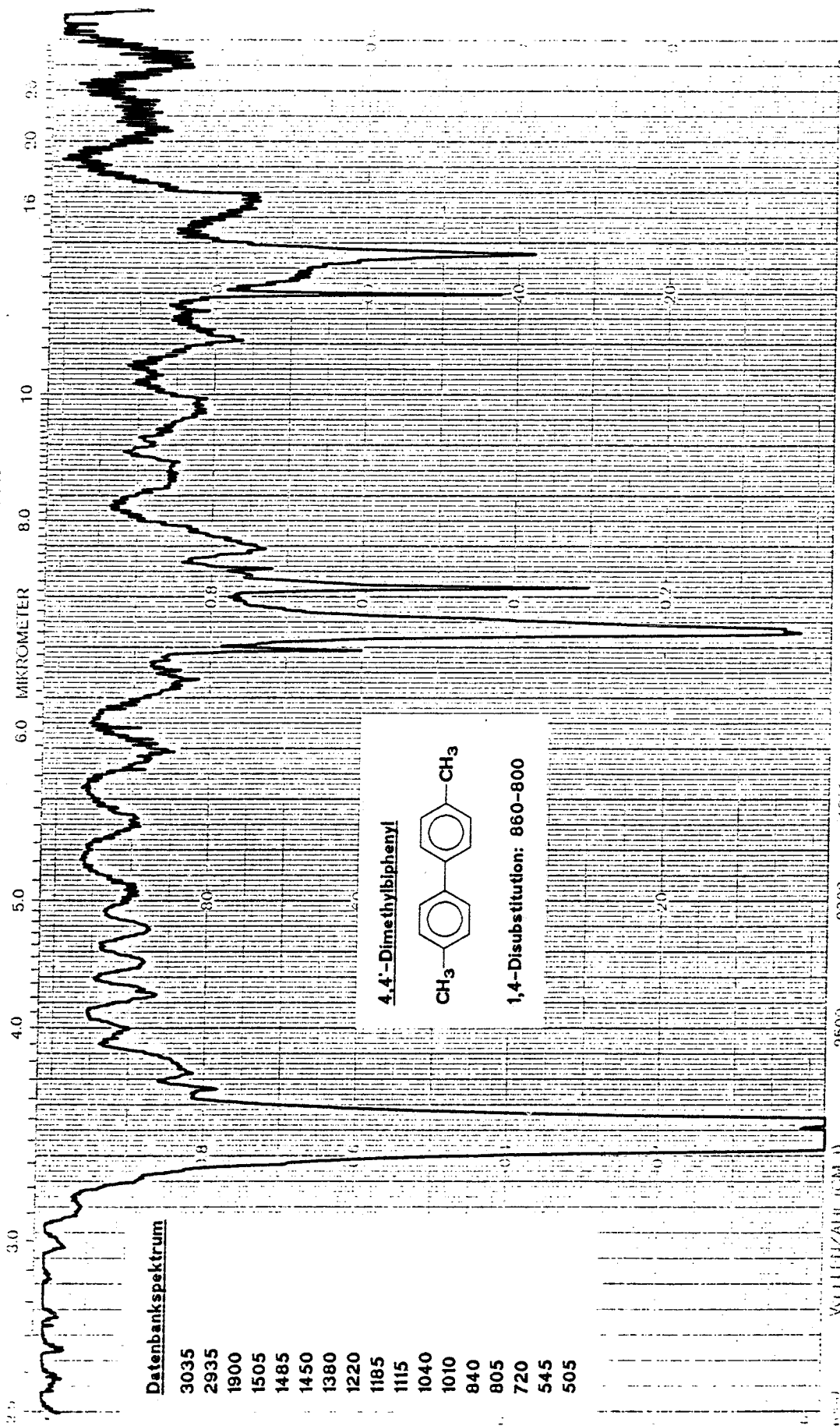
DEST. NR. 0693646



PROBE	BEMERKUNGEN	MERKUNFT PHASE SCHICHTDÜCKE	LÖSUNGSMITTEL KONZENTRATION REFERENZ

PERKIN ELMER®

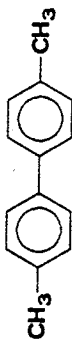
BLST. NR. 083646



Datenbankspektrum

- 3035
- 2935
- 1900
- 1505
- 1485
- 1450
- 1380
- 1220
- 1185
- 1115
- 1040
- 1010
- 840
- 805
- 720
- 545
- 505

4,4'-Dimethylbiphenyl

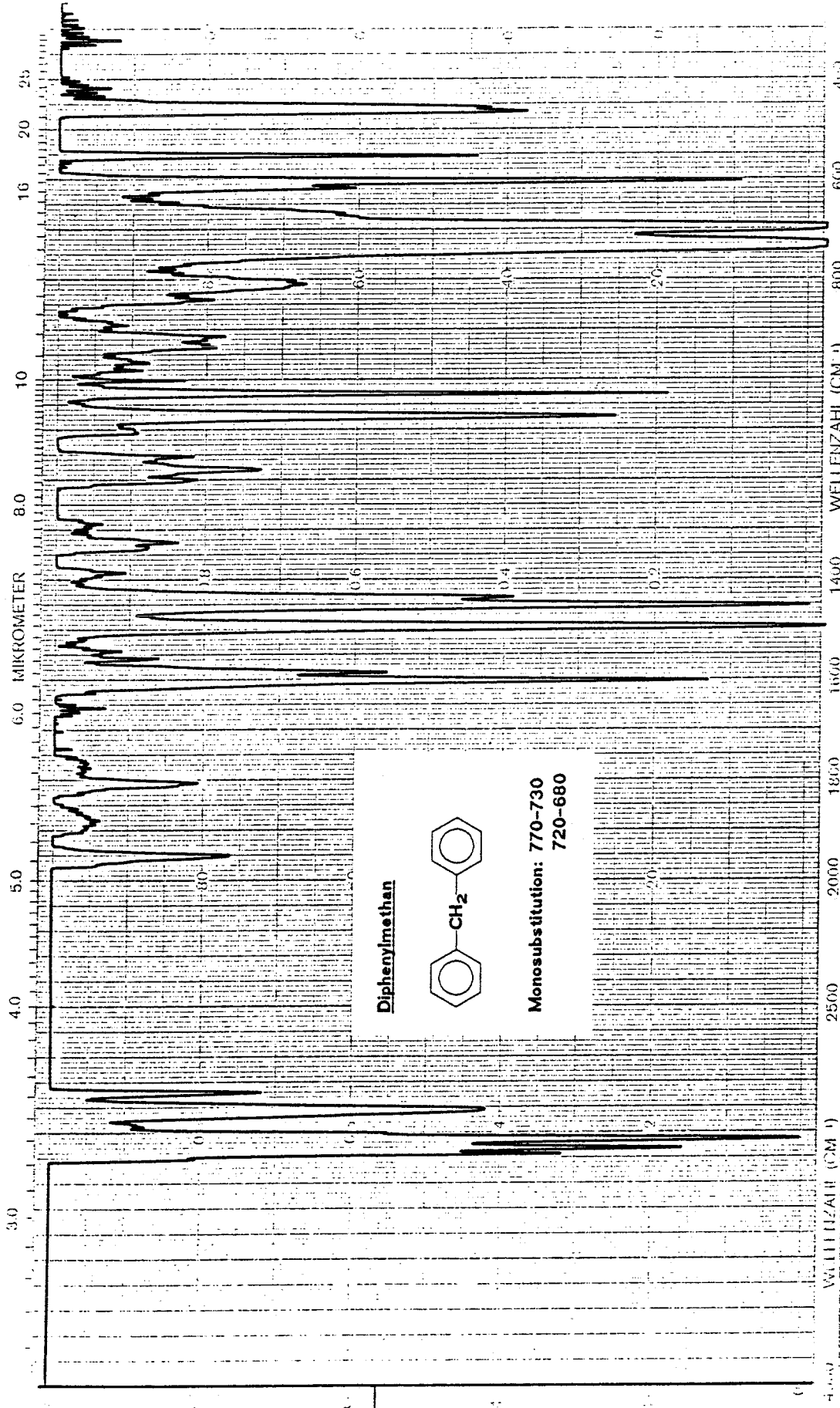


1,4-Disubstitution: 860-800

PROBE	BEMERKUNGEN	HERKUNFT PHASE SCHICHTDÜCKE	LÖSUNGSMITTEL KONZENTRATION REFERENZ
			Dodecan

BEST. NR. 088646

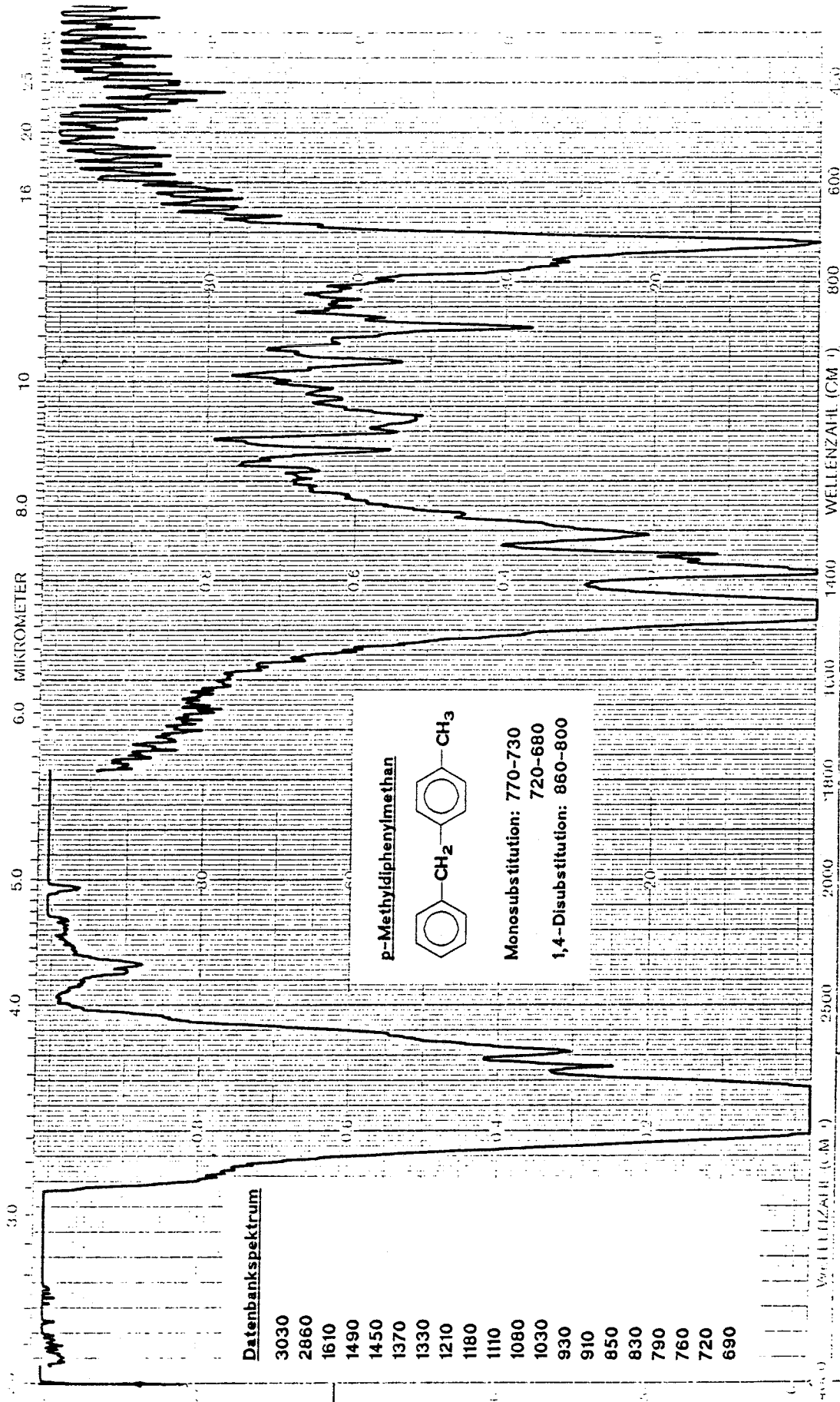
PERKIN ELMER



NAME: PERKIN ELMER	BEMERKUNGEN	HERKUNFT PHASE SCHICHTDICKE	LÖSUNGSMITTEL KONZENTRATION REFERENZ
-----------------------	-------------	-----------------------------------	--

PERKIN ELMER[®]

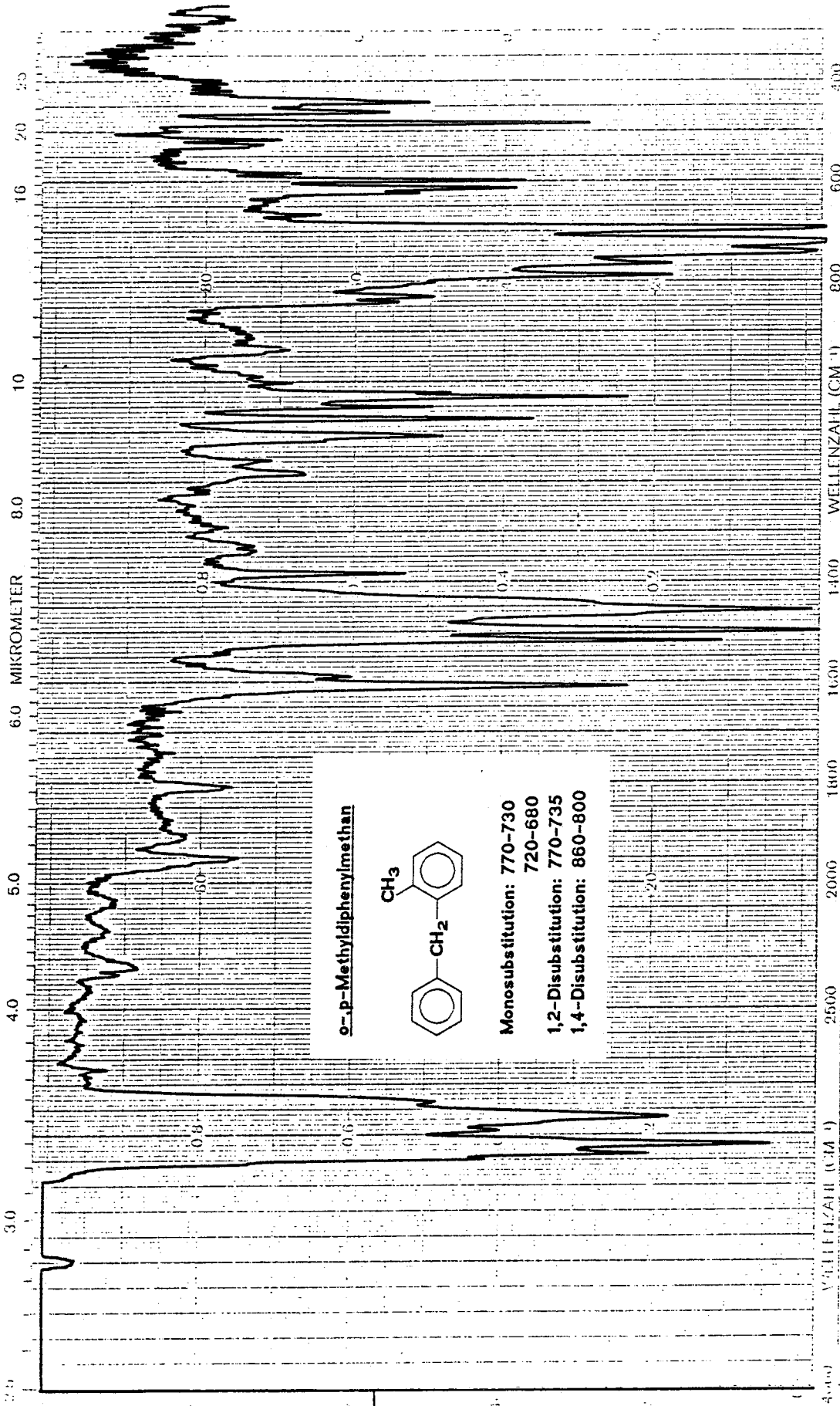
BEST. NR. 083 646



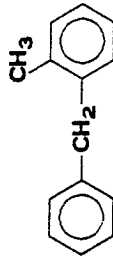
PROBE			
BEWERTUNGEN			
PROBENART	PHASE	SCHICHTDICKE	
	HERKUNFT		
	LÖSUNGSMITTEL	KONZENTRATION	REFERENZ
			Dodecan

PERKIN ELMER®

BEST. NR. 063646



o,p-Methyldiphenylmethan



Monosubstitution: 770-730

720-680

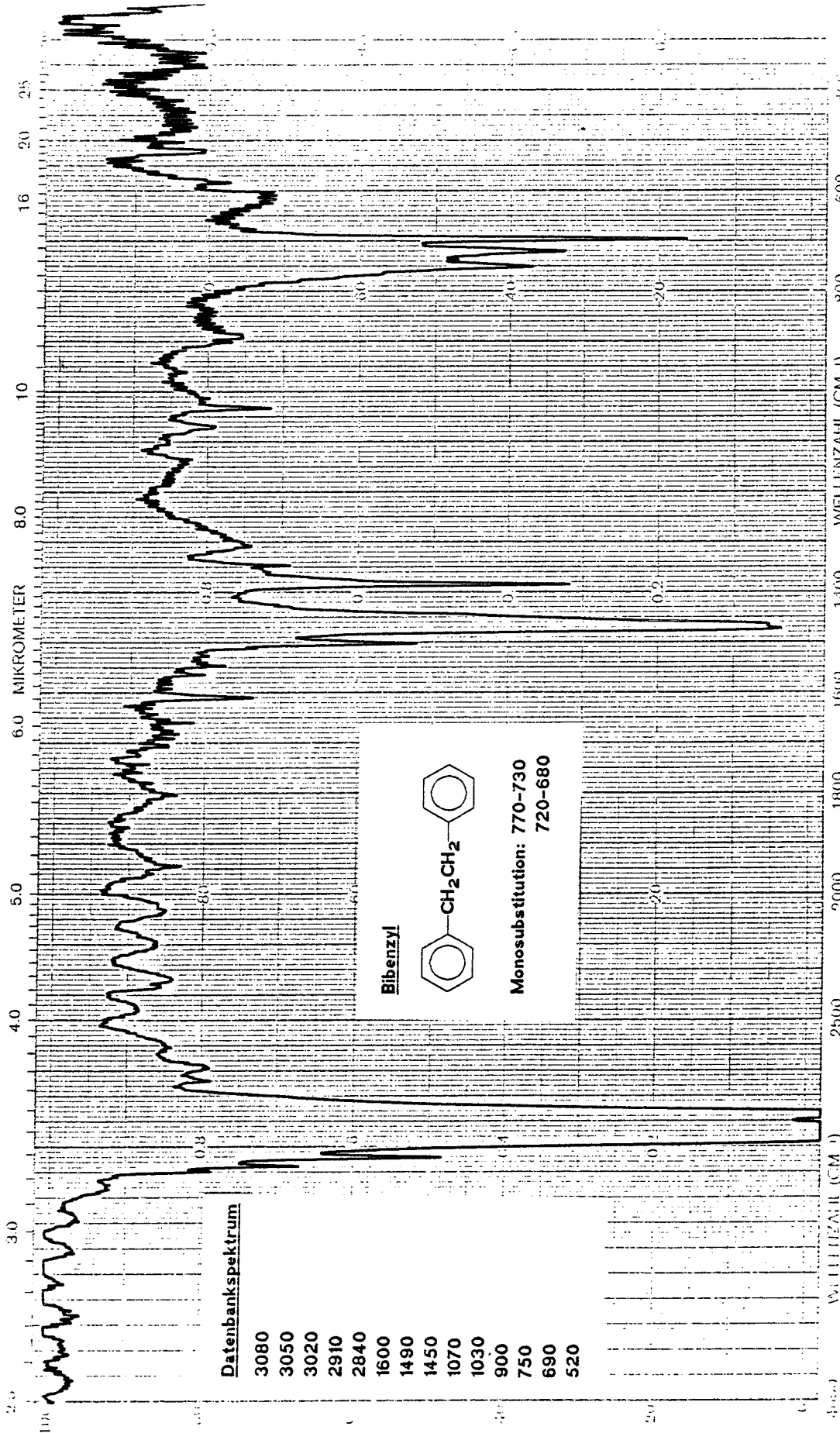
1,2-Disubstitution: 770-735

1,4-Disubstitution: 860-800

PROBE	BEMERKUNGEN	HERKUNFT	LÖSUNGSMITTEL
PROBENTICHTEN		PHASE	KONZENTRATION
		SCHICHDICKE	REFERENZ

PERKIN ELMER®

BEST. NR. 083646



PROBE	HERKUNFT	LÖSUNGSMITTEL	Dodecan
SPEKTROSKOP	PHASE	KONZENTRATION	
	SCHICKE	REFERENZ	

Anhang III

^{13}C -NMR-Spektren

Die Spektren wurden an einem Gerät der Fa. Bruker Modell 250 aufgenommen. Als Lösungsmittel für die Isomere wurde Aceton- d_6 verwendet.

205.567
PPM

13C-NMR Spectrum :

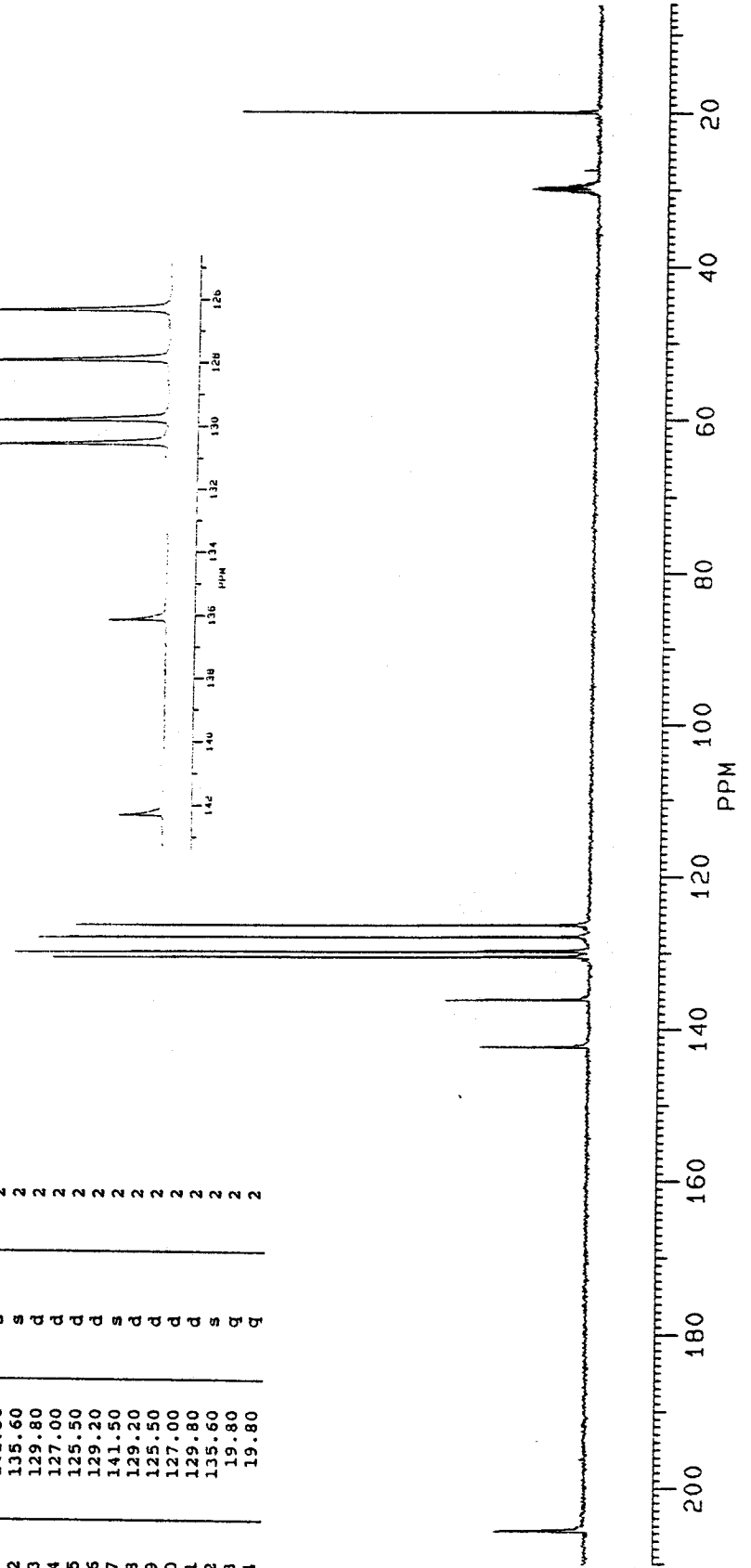
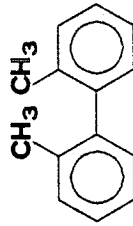
Atom No.	Peak Pos. .PP (ppm)	Multipl. .MUL	Intens. .IN
1	141.50	s	2
2	135.60	s	2
3	129.80	d	2
4	127.00	d	2
5	125.50	d	2
6	129.20	d	2
7	141.50	s	2
8	129.20	d	2
9	125.50	d	2
10	127.00	d	2
11	129.80	d	2
12	135.60	s	2
13	19.80	q	2
14	19.80	q	2

142.273
136.118
130.939
130.635
129.791
127.919
126.330

30.565
30.305
30.049
29.793
29.538
29.281
29.027
27.426
19.932

2,2'-DIMETHYLBIPHENYL IN ACETON-D6

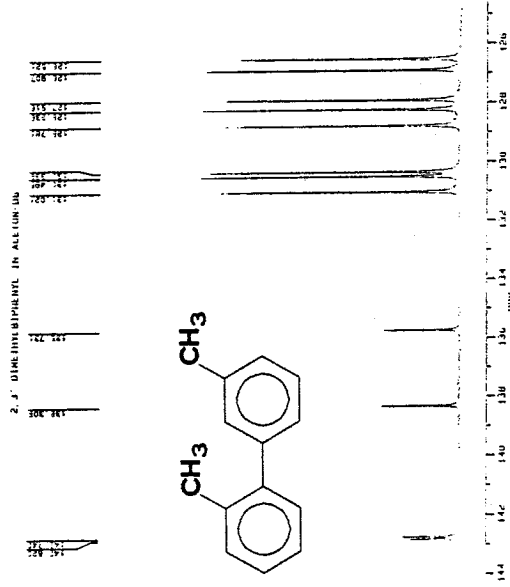
142.281
136.126
135.643
127.796
127.927
126.326



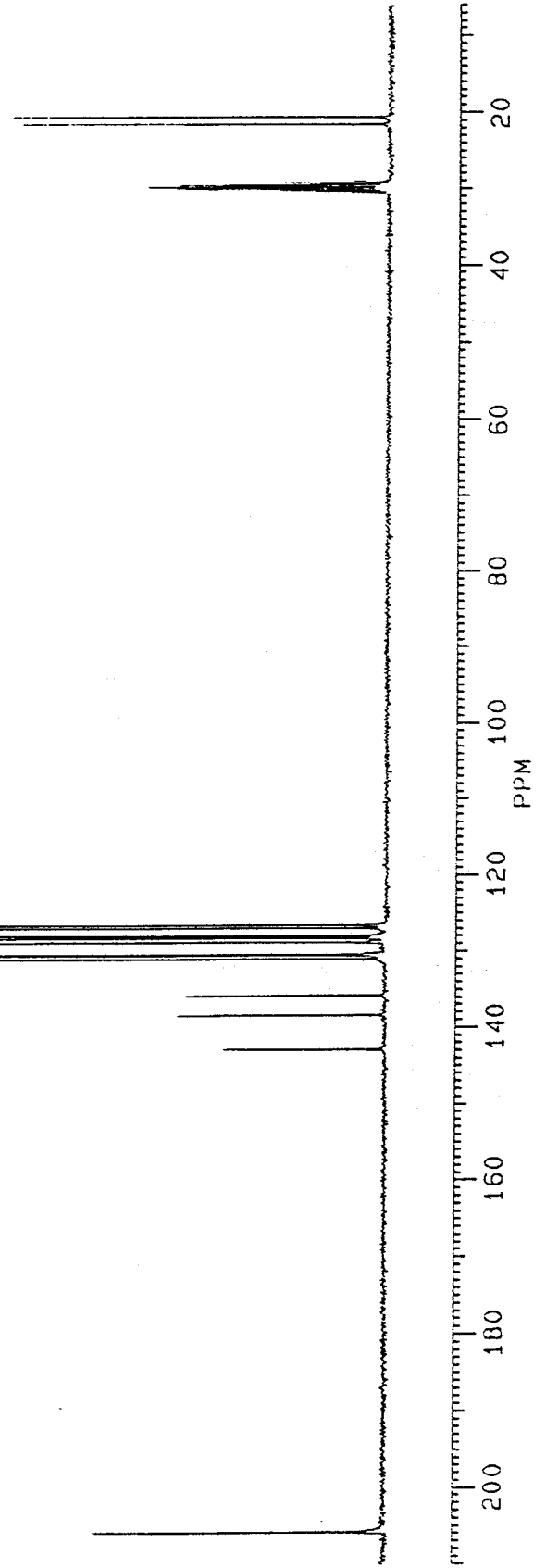
30.566
30.310
30.053
29.797
29.540
29.283
29.028
21.488
20.595

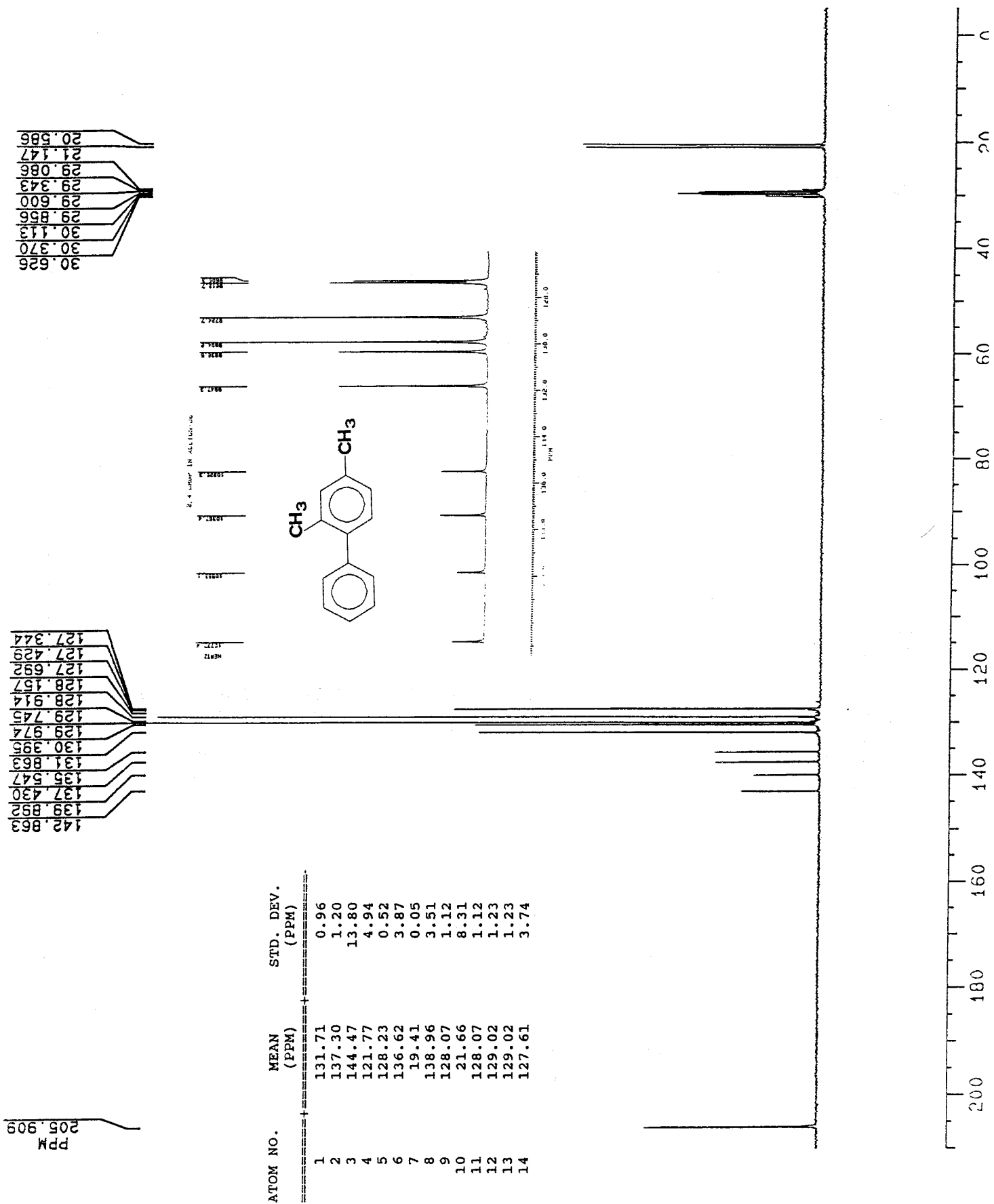
142.620
142.740
138.309
135.731
131.021
130.495
130.339
128.781
128.236
127.916
126.907
126.521

205.797
PPM



ATOM NO.	MEAN (PPM)	STD. DEV. (PPM)
1	129.80	0.00
2	135.83	1.64
3	144.47	13.80
4	129.14	0.77
5	127.59	3.46
6	127.58	2.01
7	132.12	7.05
8	126.16	6.40
9	127.18	4.22
10	128.65	0.05
11	138.08	0.08
12	127.98	2.23
13	19.80	0.00
14	21.66	8.31

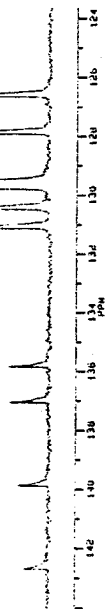
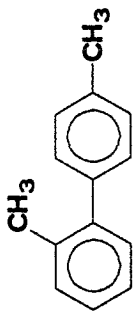




ATOM NO.	MEAN (PPM)	STD. DEV. (PPM)
1	131.71	0.96
2	137.30	1.20
3	144.47	13.80
4	121.77	4.94
5	128.23	0.52
6	136.62	3.87
7	19.41	0.05
8	138.96	3.51
9	128.07	1.12
10	21.66	8.31
11	128.07	1.12
12	129.02	1.23
13	129.02	1.23
14	127.61	3.74

30.614
30.358
30.103
29.846
29.591
29.334
29.078
21.198
20.668

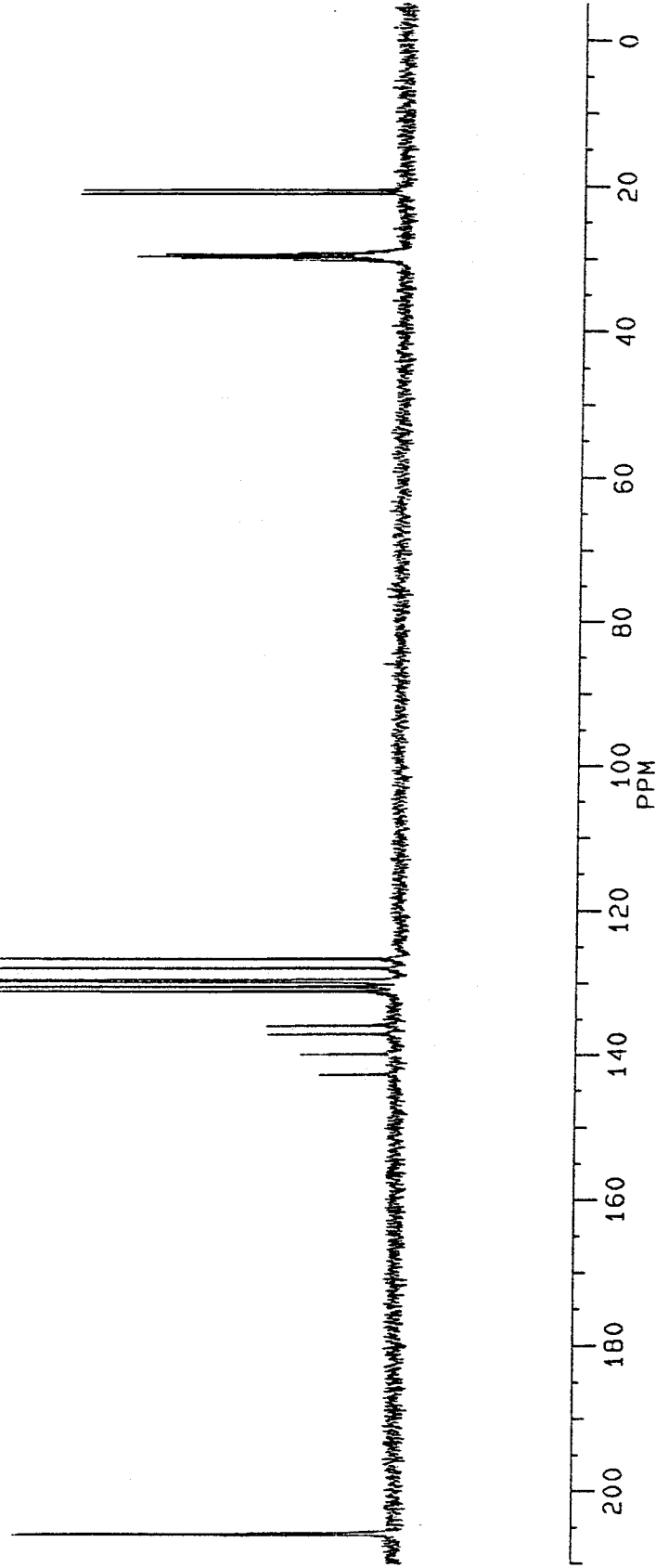
2.4' - GUM ENTHREPHANT IN ACETONE-D6



142.703
139.895
137.068
135.855
131.114
130.473
129.781
129.618
127.906
126.629

ATOM NO.	MEAN (PPM)	STD. DEV. (PPM)
1	129.80	0.00
2	135.83	1.64
3	144.47	13.80
4	129.14	0.77
5	127.59	3.46
6	127.58	2.01
7	19.80	0.00
8	143.61	5.97
9	129.44	0.00
10	129.44	0.00
11	129.12	0.79
12	129.12	0.79
13	137.68	4.30
14	21.27	2.77

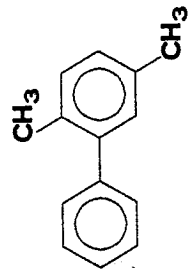
205.915 PPM



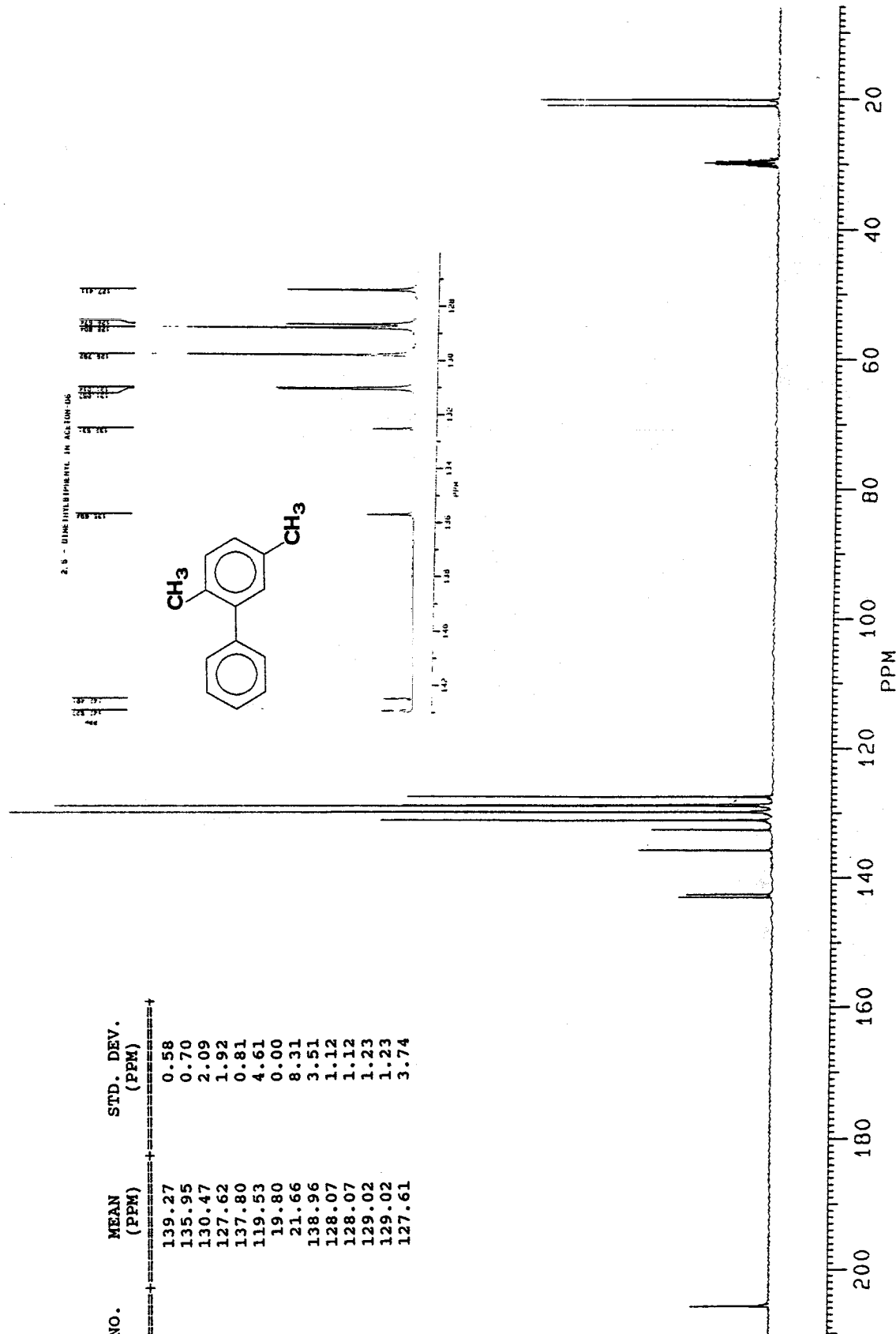
30.569
30.312
30.056
29.800
29.544
29.287
29.031
21.039
20.157

142.927
142.491
135.694
132.531
131.057
131.014
129.792
128.804
128.674
127.411

2,6 - DIMETHYLBIPHENYL IN ACETONE-D6



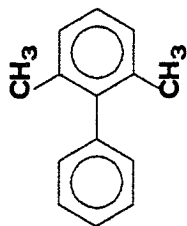
ATOM NO.	MEAN (PPM)	STD. DEV. (PPM)
1	139.27	0.58
2	135.95	0.70
3	130.47	2.09
4	127.62	1.92
5	137.80	0.81
6	119.53	4.61
7	19.80	0.00
8	21.66	8.31
9	138.96	3.51
10	128.07	1.12
11	128.07	1.12
12	129.02	1.23
13	129.02	1.23
14	127.61	3.74



30.719
30.462
30.206
29.949
29.693
29.437
29.180
21.097

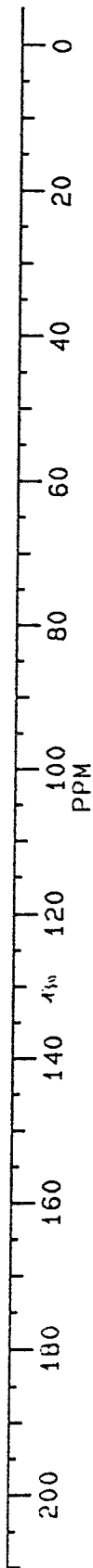
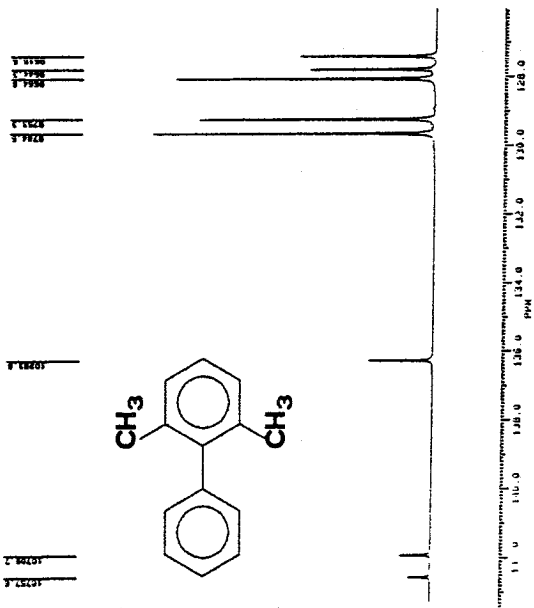
142.685
142.054
136.411
130.205
130.145
129.795
129.624
129.517
129.384
129.069
128.556
128.209
128.034
127.937
127.557

2, 6 DMP IN ACETONE-D6



ATOM NO.	MEAN (PPM)	STD. DEV. (PPM)
1	142.87	12.35
2	135.02	5.30
3	129.06	0.81
4	127.50	1.83
5	129.06	0.81
6	135.02	5.30
7	136.66	4.29
8	127.50	1.73
9	22.64	1.74
10	22.64	1.74
11	127.50	1.73
12	129.02	1.23
13	129.02	1.23
14	127.61	3.74

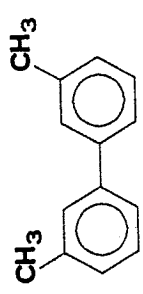
205.89
PPM



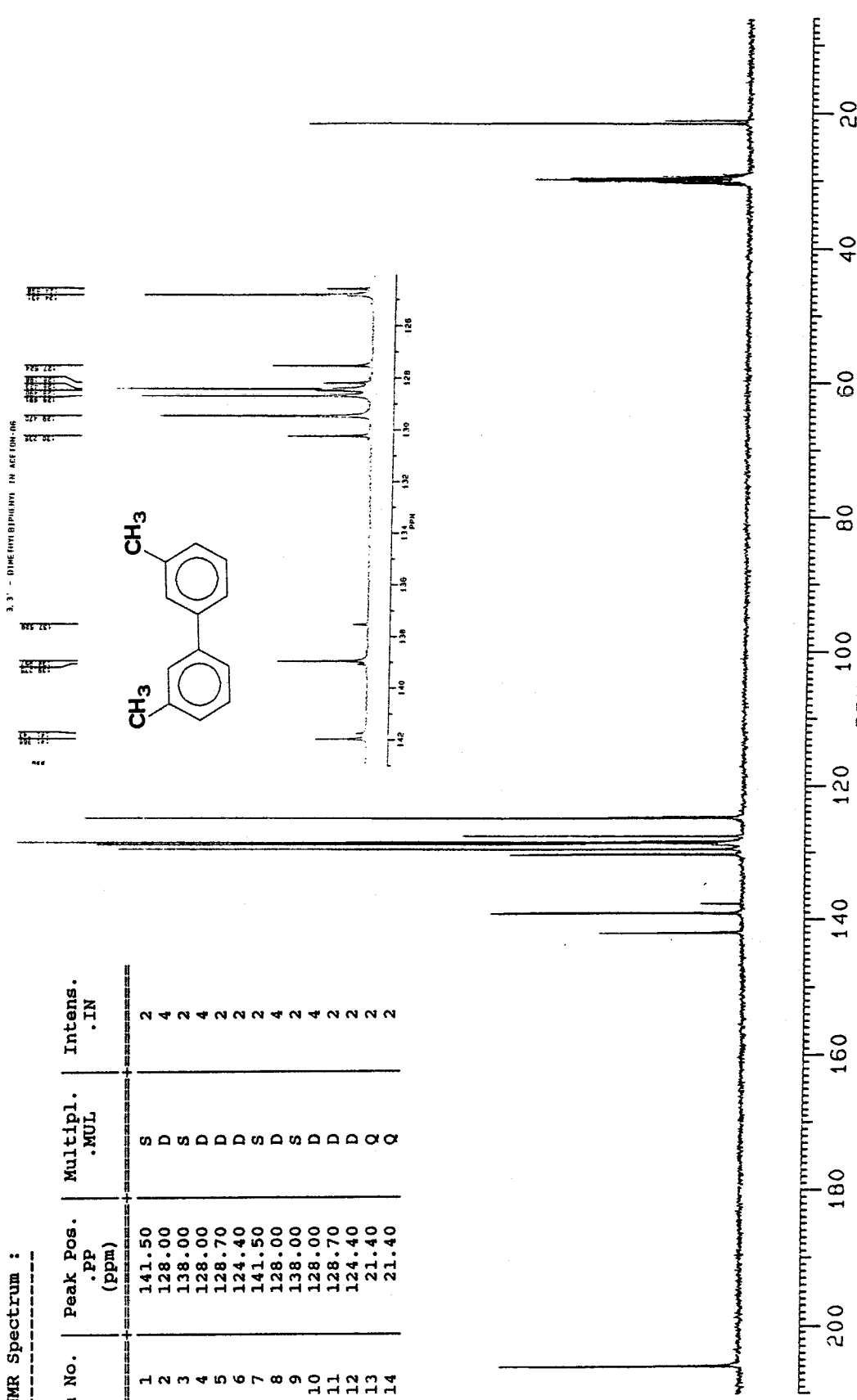
30.571
30.315
30.059
29.802
29.546
29.290
29.034
21.549
21.084

141.966
141.743
139.075
138.957
137.529
130.235
129.470
128.691
128.490
128.423
128.188
127.524
124.831
124.598

3,3'-DIHEXYLBIPHENYL IN ACETONE



Atom No.	Peak Pos. (ppm)	Multipl. MUL	Intens. IN
1	141.50	S	2
2	128.00	D	4
3	138.00	S	2
4	128.00	D	4
5	128.70	D	2
6	124.40	D	2
7	141.50	S	2
8	128.00	D	4
9	138.00	S	2
10	128.00	D	4
11	128.70	D	2
12	124.40	D	2
13	21.40	Q	2
14	21.40	Q	2

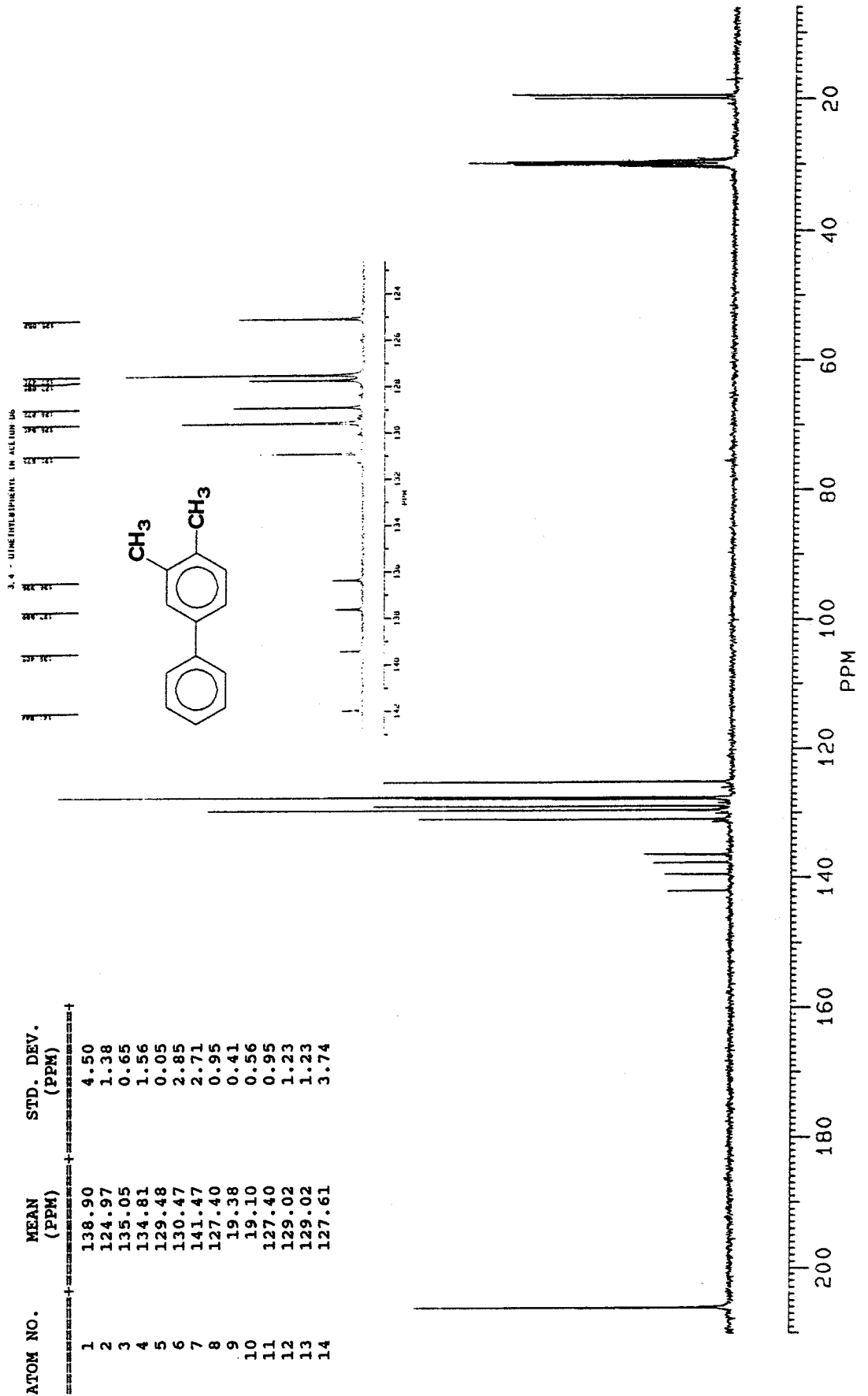


13C-NMR Spectrum :

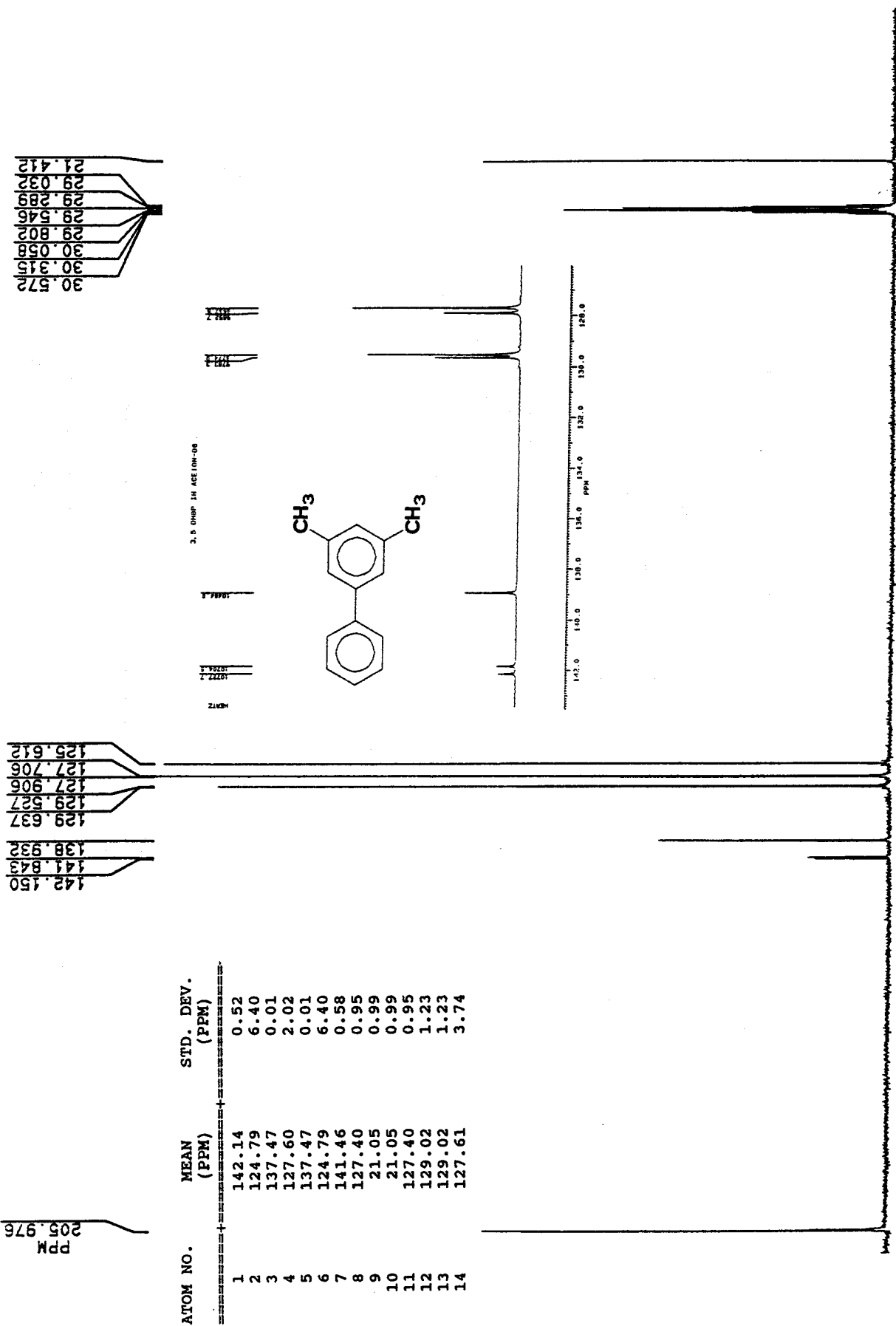
205.889
ppm

30.571
30.315
30.058
29.802
29.546
29.289
29.032
19.891
19.393

141.944
139.405
137.589
136.339
130.873
129.540
128.872
127.695
127.470
125.052



205.962
PPM



ATOM NO.	MEAN (PPM)	STD. DEV. (PPM)
1	142.14	0.52
2	124.79	6.40
3	137.47	0.01
4	127.60	2.02
5	137.47	0.01
6	124.79	6.40
7	141.46	0.58
8	127.40	0.95
9	21.05	0.99
10	21.05	0.99
11	127.40	0.95
12	129.02	1.23
13	129.02	1.23
14	127.61	3.74

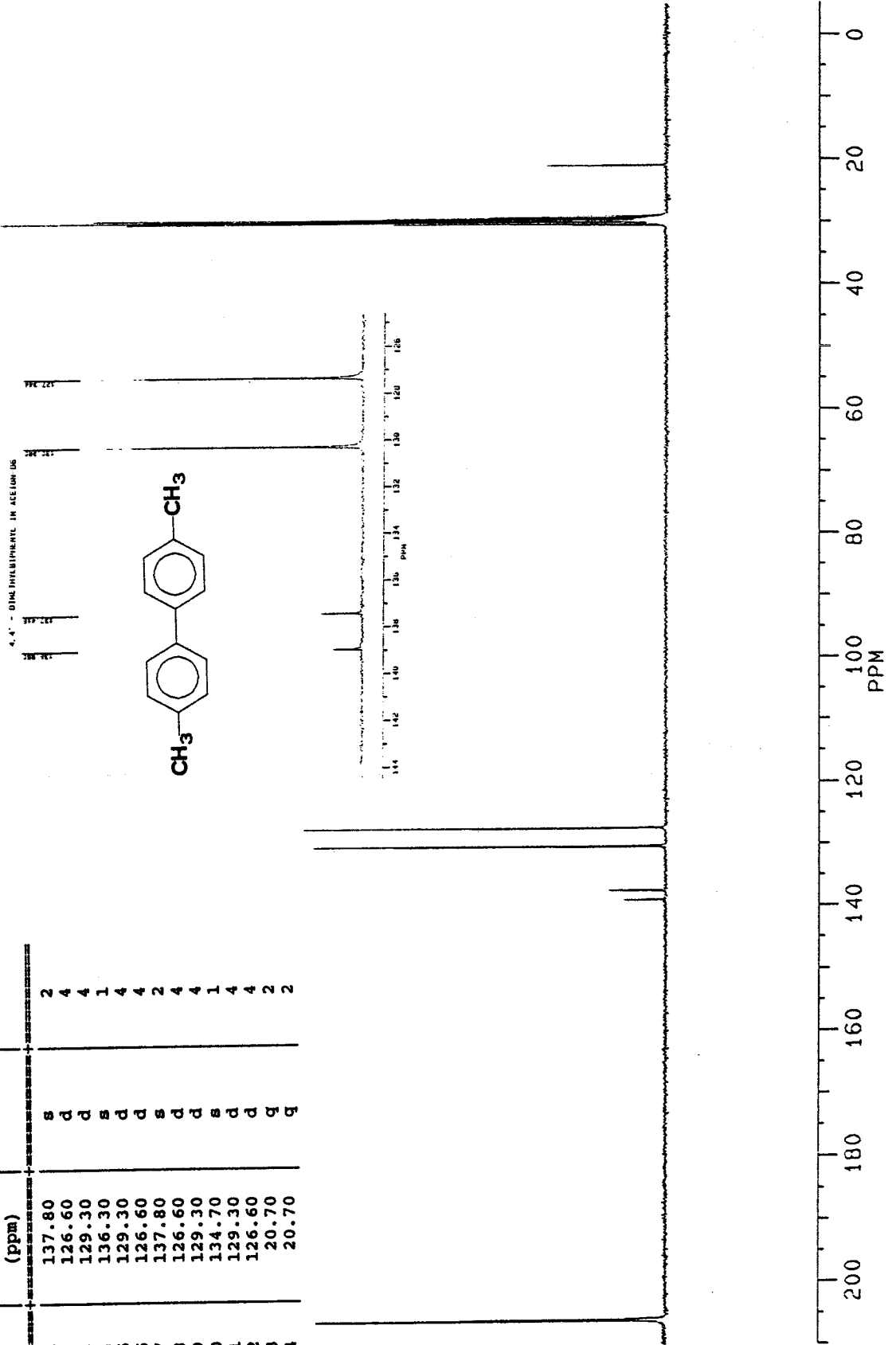
30.514
30.258
30.001
29.745
29.489
29.233
28.976
20.950

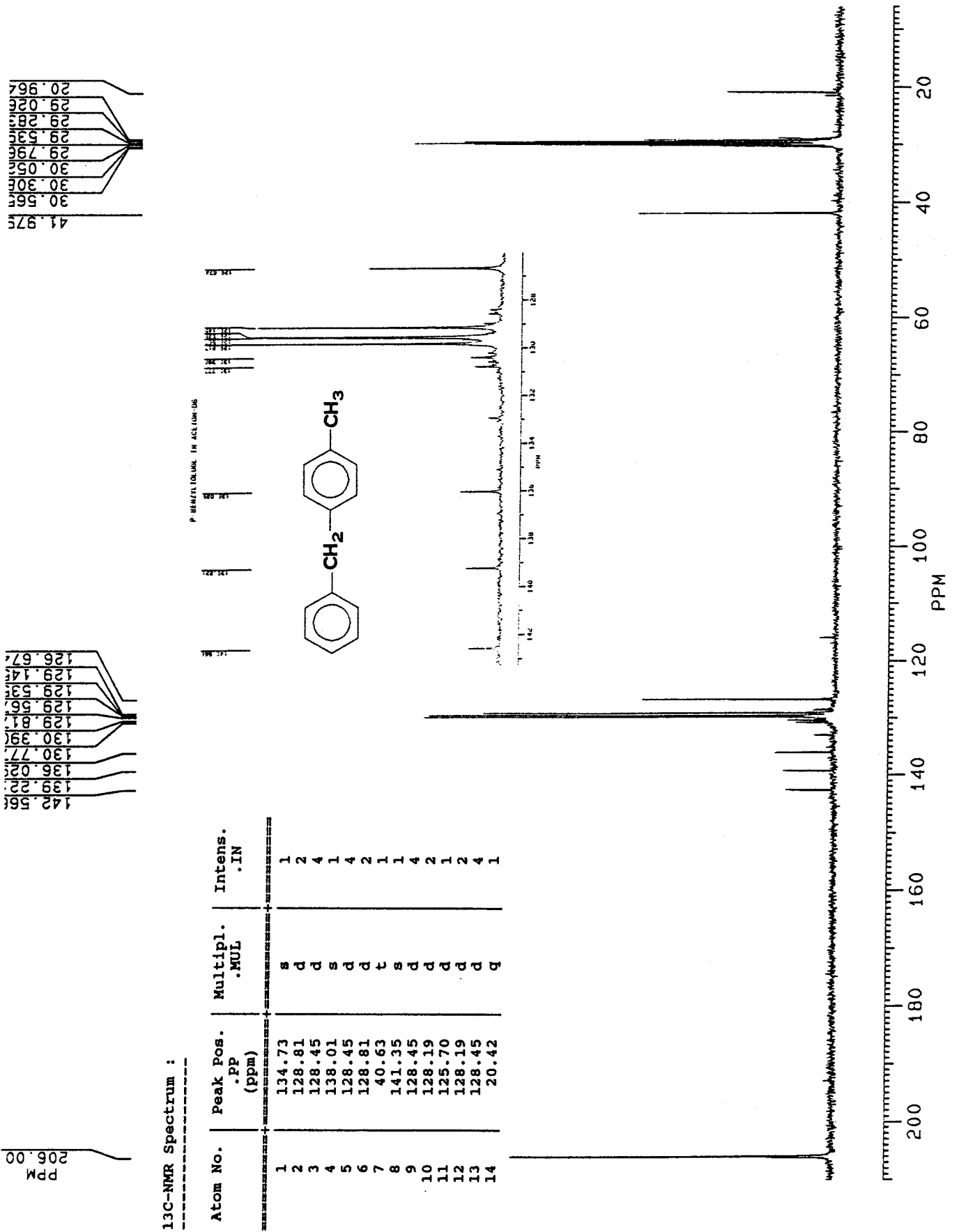
138.894
137.360
130.224
127.288

PM
205.93

13C-NMR Spectrum :

Atom No.	Peak Pos. (ppm)	Multipl. .MUL	Intens. .IN
1	137.80	s	2
2	126.60	d	4
3	129.30	d	4
4	136.30	s	1
5	129.30	d	4
6	126.60	d	4
7	137.80	s	2
8	126.60	d	4
9	129.30	d	4
10	134.70	s	1
11	129.30	d	4
12	126.60	d	4
13	20.70	q	2
14	20.70	b	2





13C-NMR Spectrum :

38.551
30.579
30.322
30.066
29.810
29.553
29.296
29.040

142.667
129.255
129.054
126.625

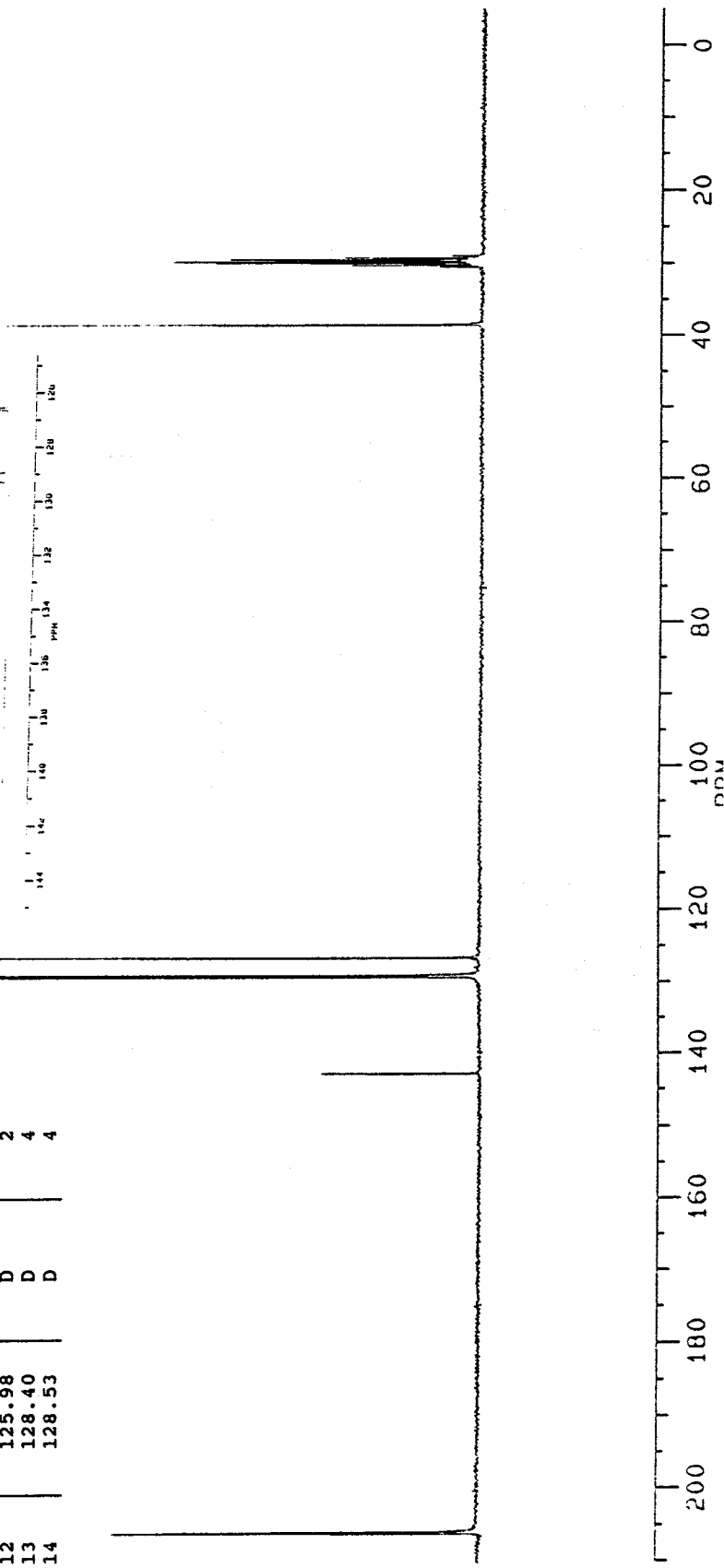
WIBENZYL IN ACETON-D6

142.667
129.255
129.054
126.625



13C-NMR Spectrum :

Atom No.	Peak Pos. .PP (ppm)	Multipl. .MUL	Intens. .IN
1	38.11	T	2
2	141.69	S	2
3	128.53	D	4
4	128.40	D	4
5	125.98	D	2
6	128.40	D	4
7	128.53	D	4
8	38.11	T	2
9	141.69	S	2
10	128.53	D	4
11	128.40	D	4
12	125.98	D	2
13	128.40	D	4
14	128.53	D	4

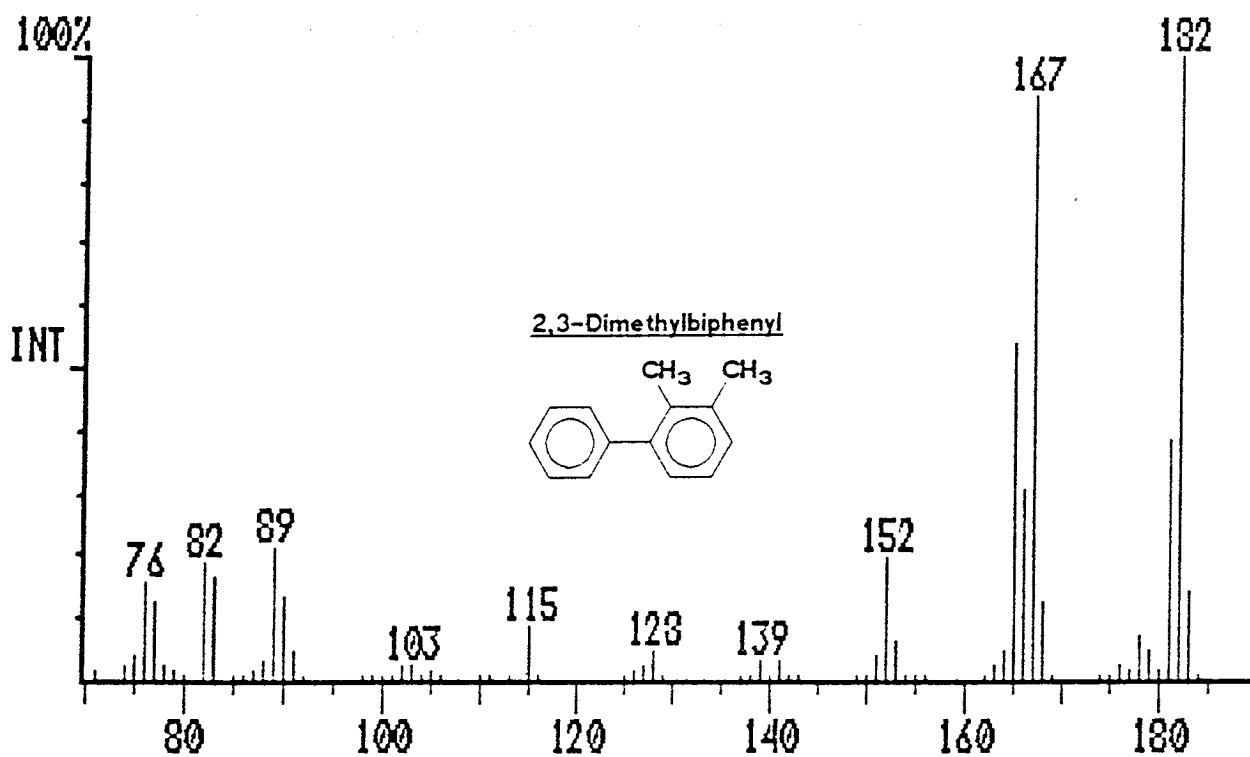
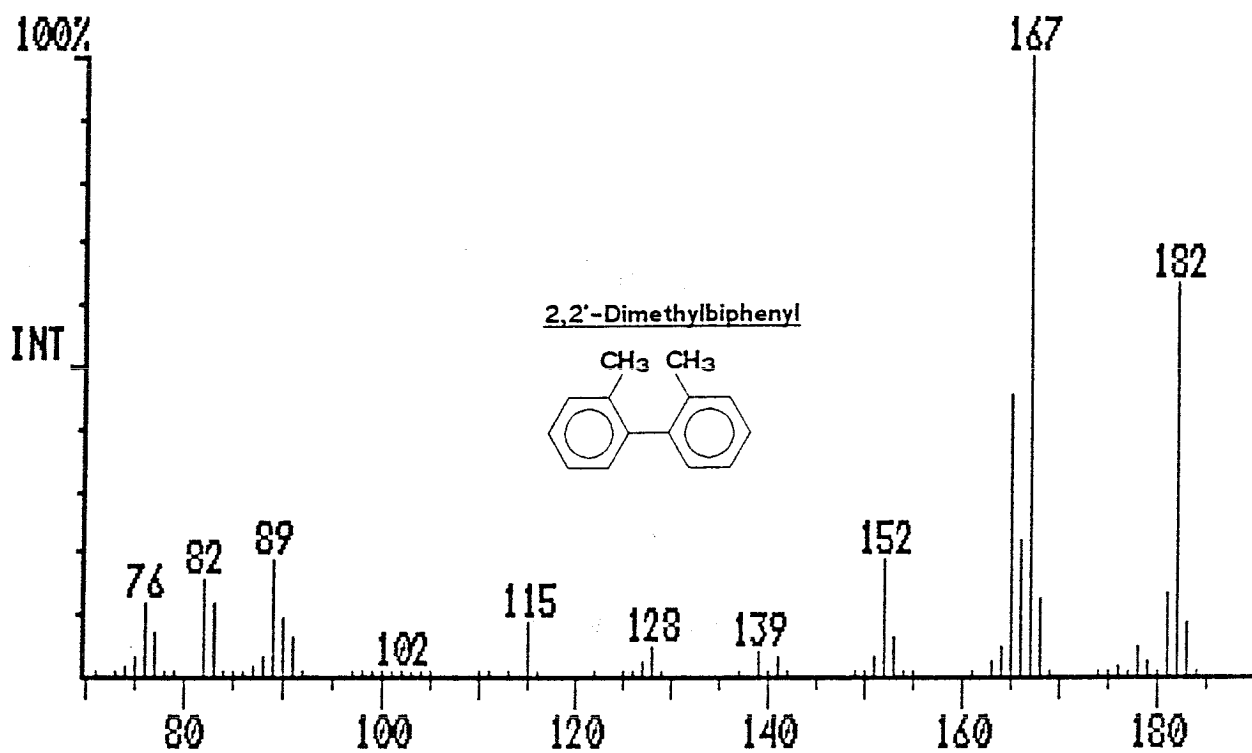


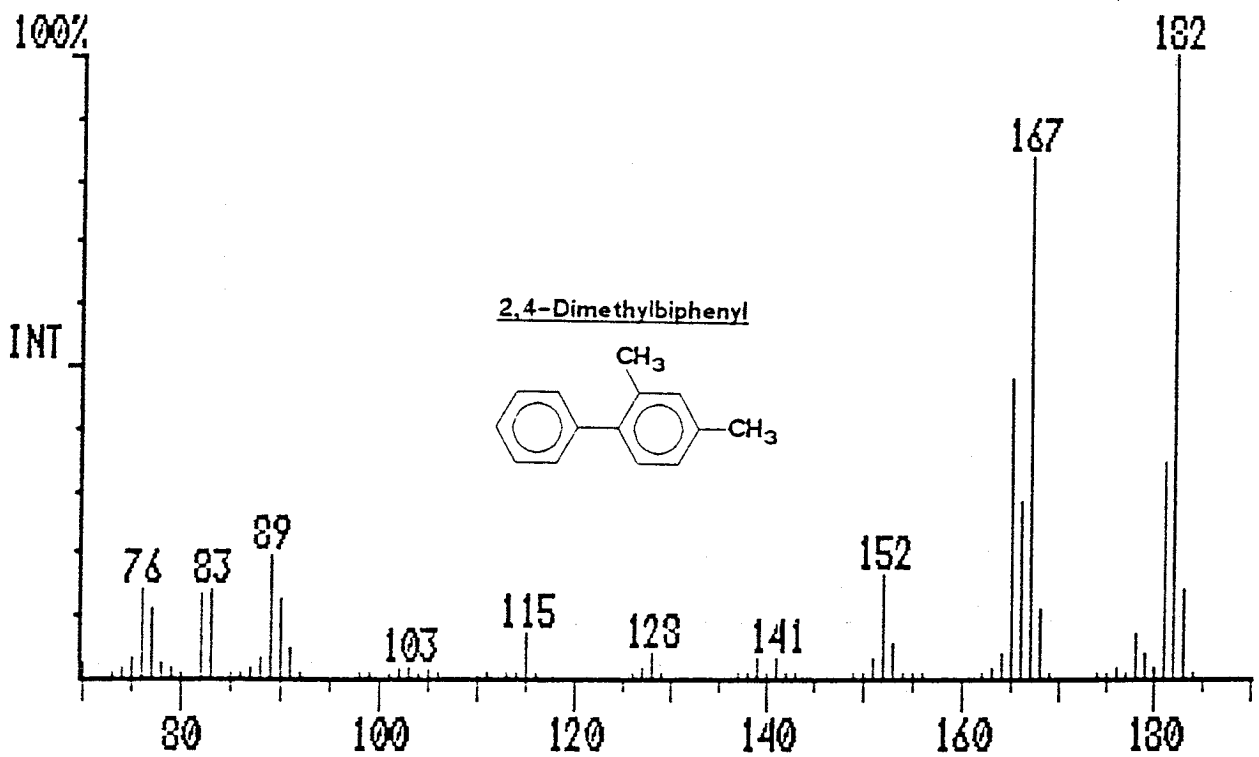
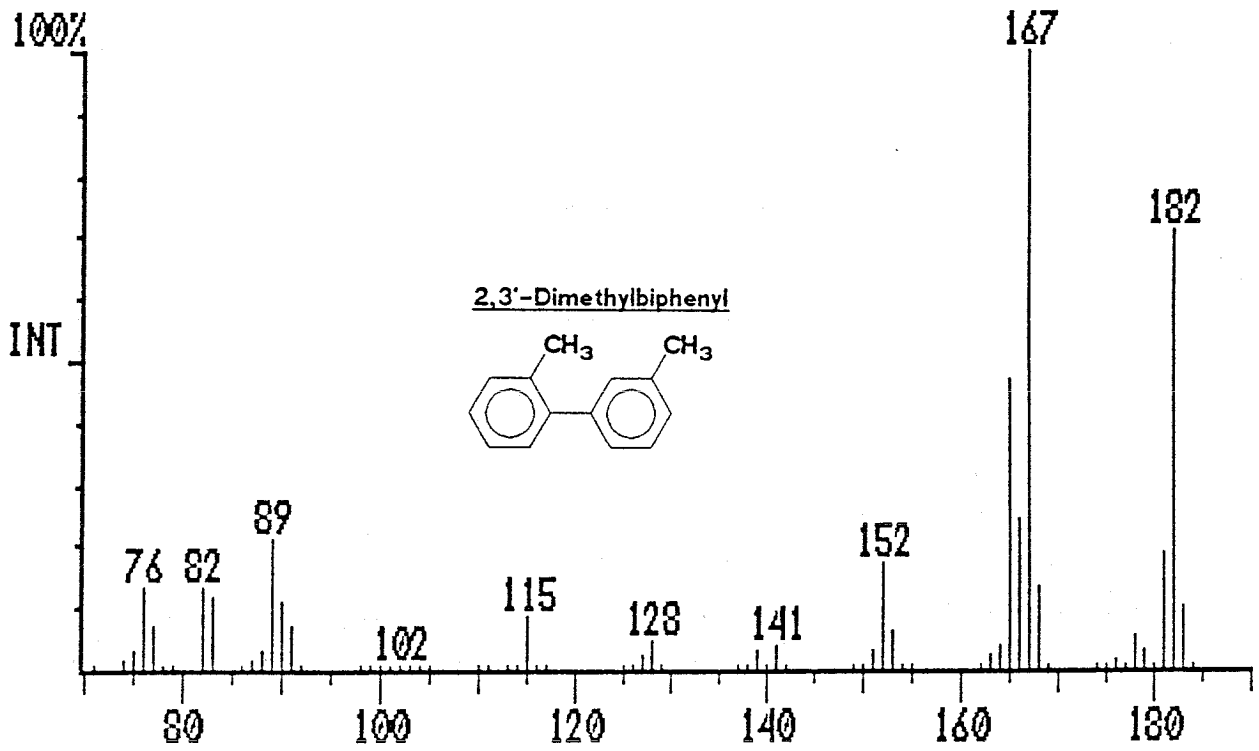
PPM
209.945

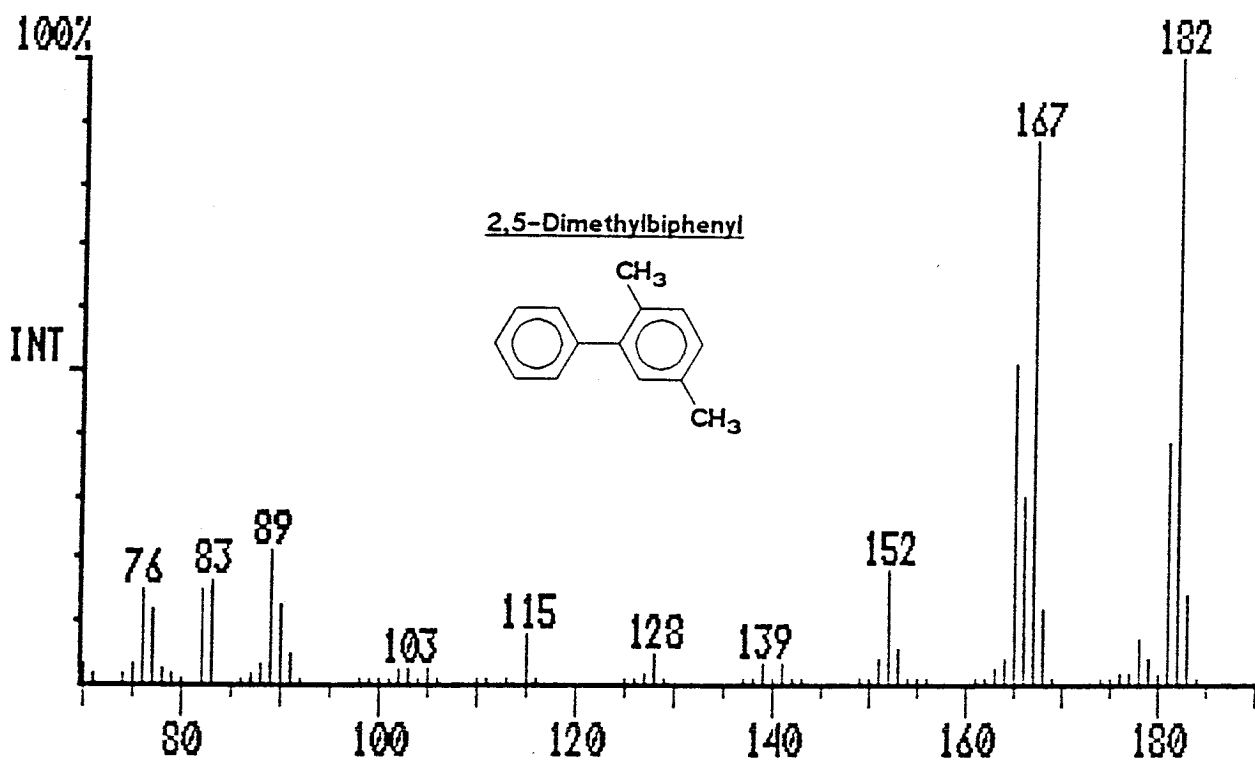
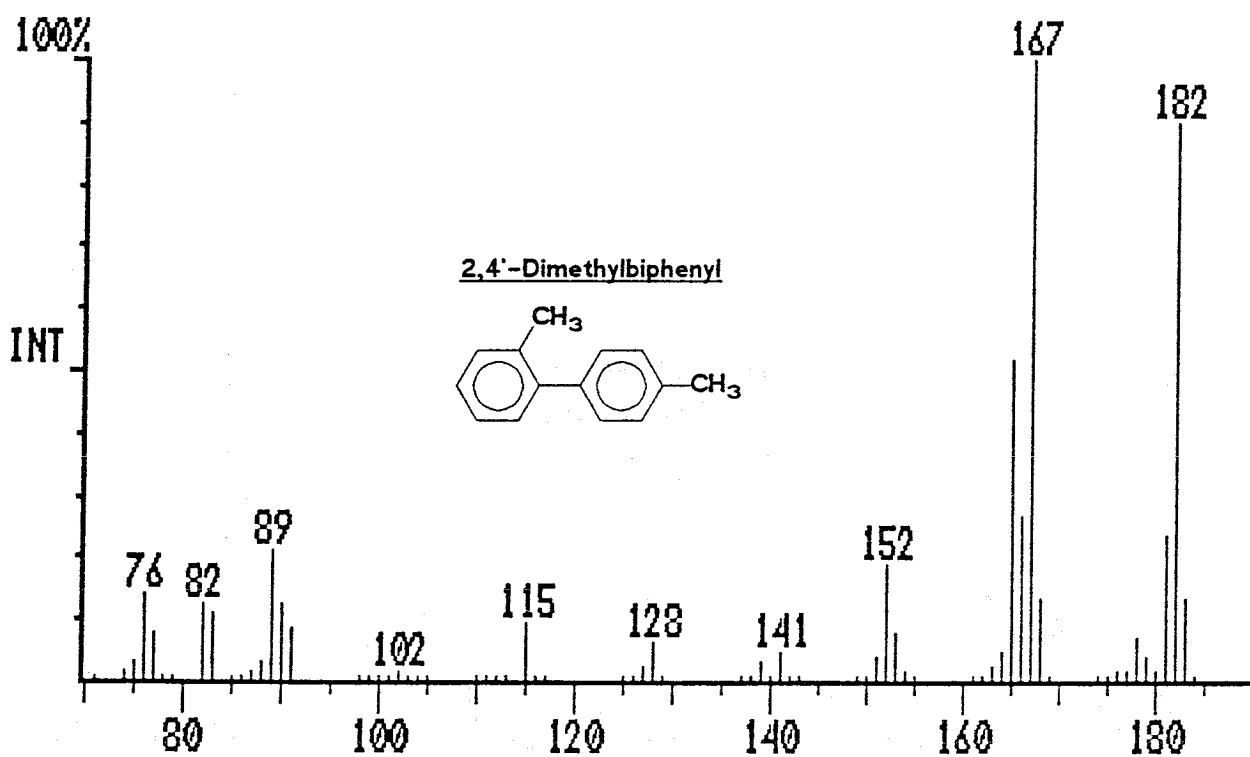
Anhang IV

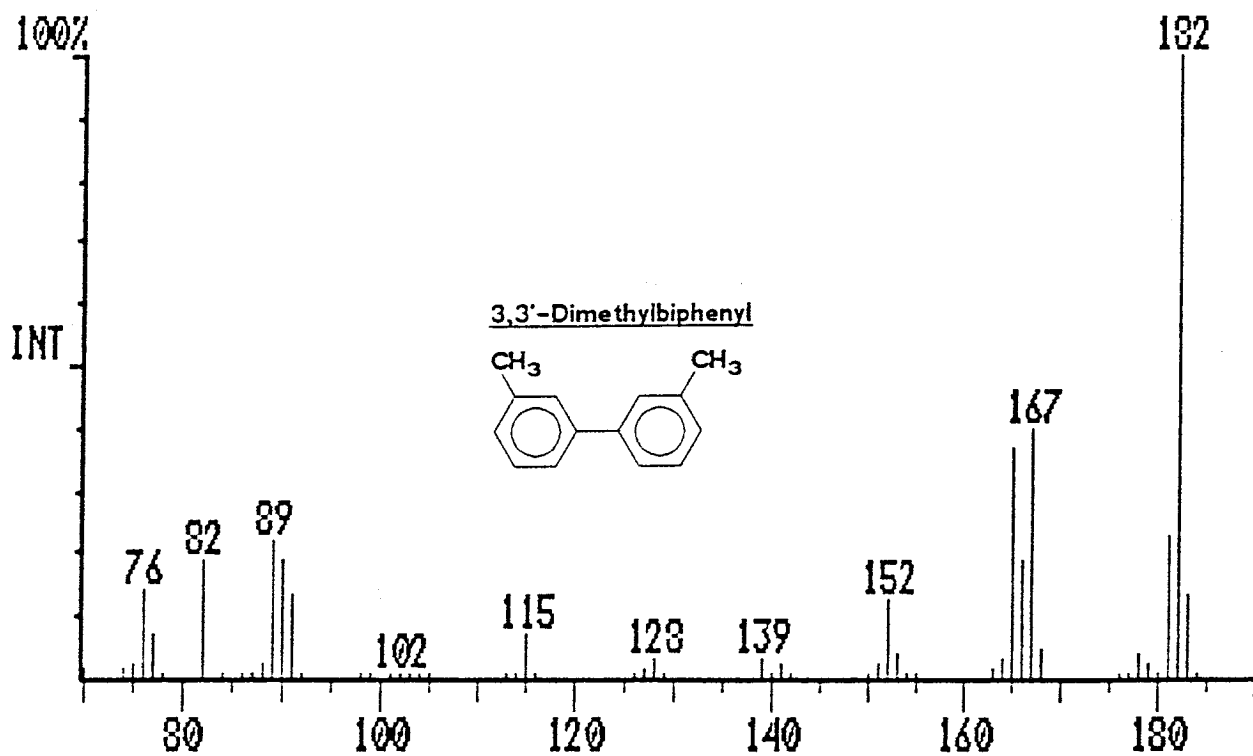
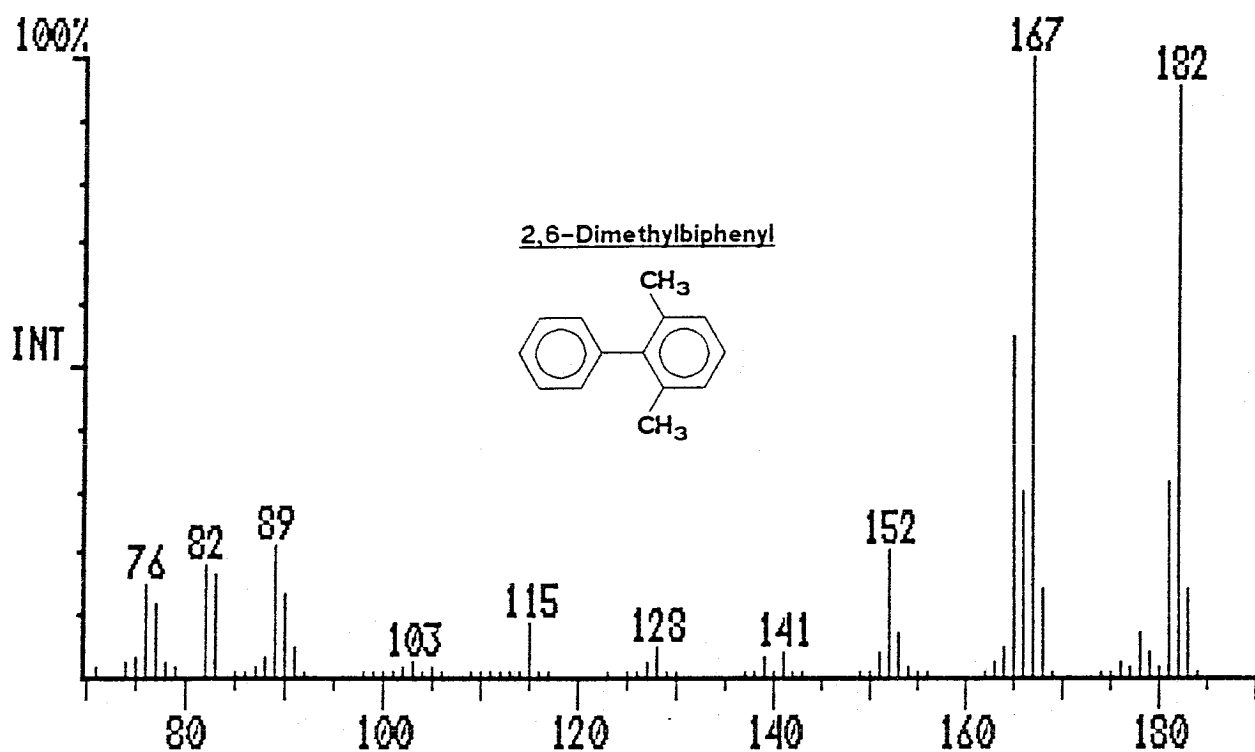
Massenspektren

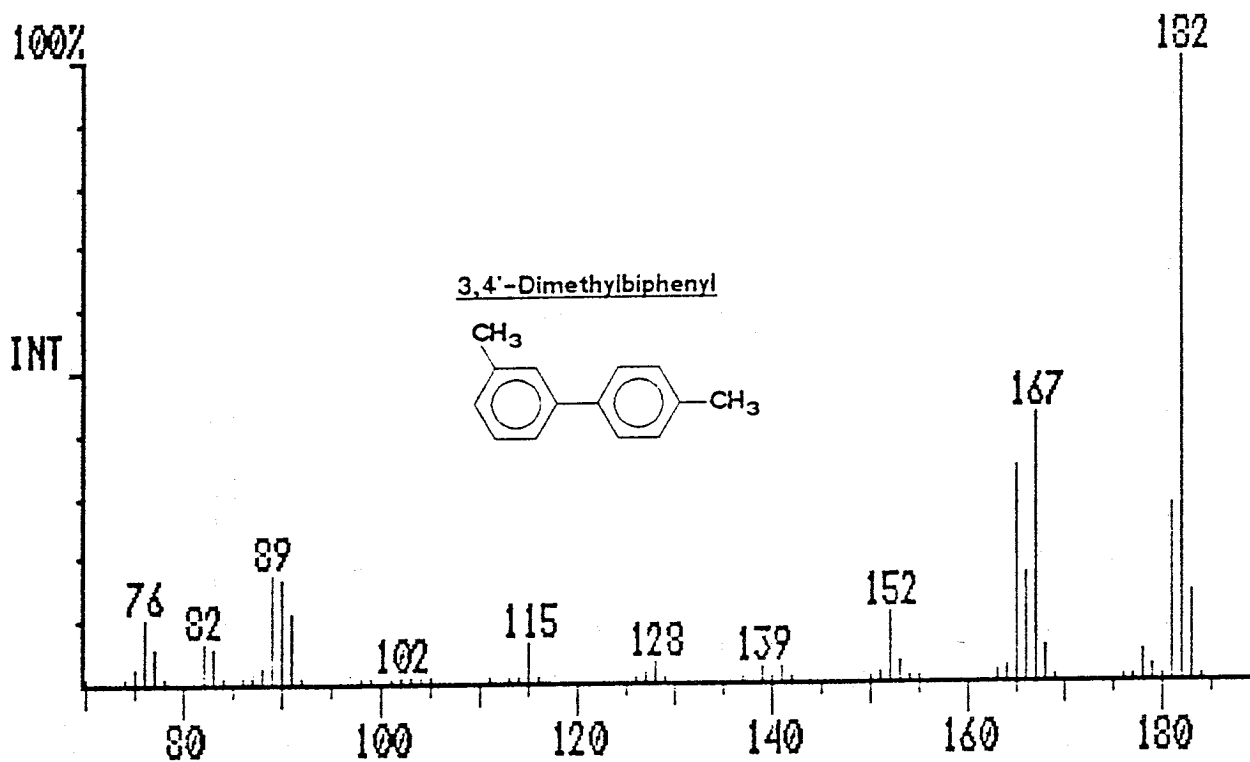
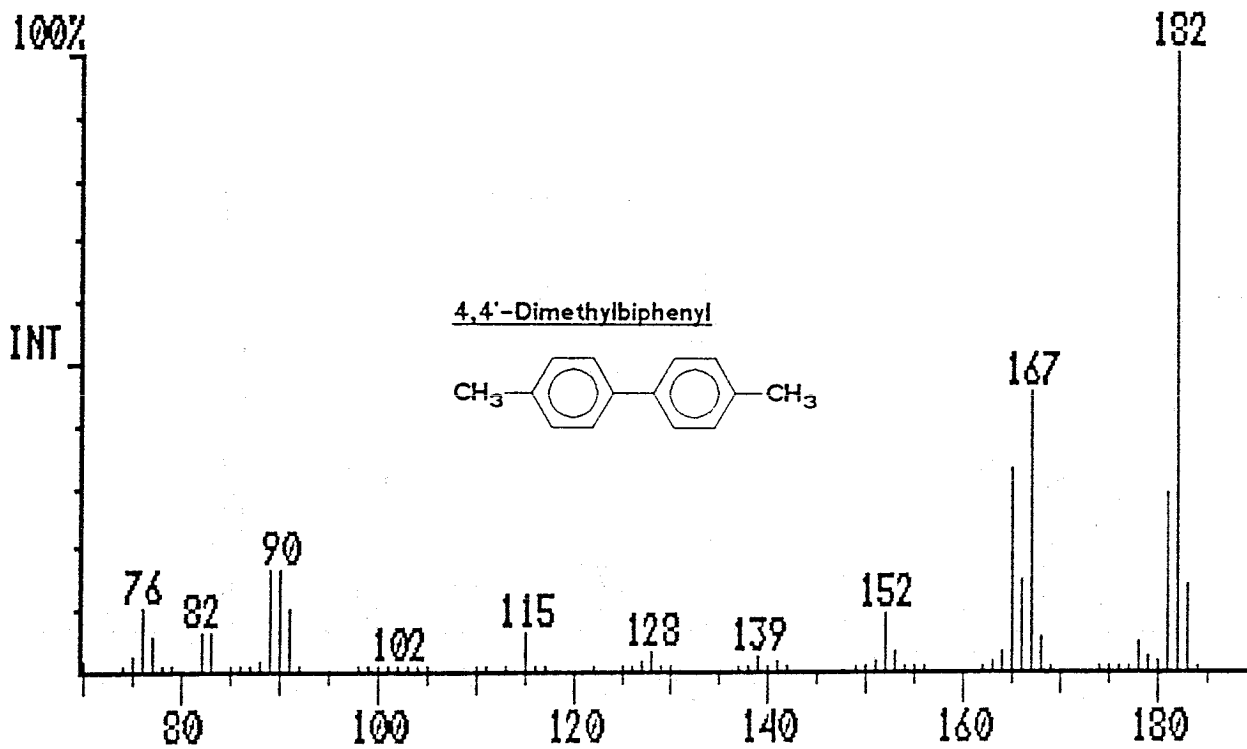
Zur Aufnahme der Spektren wurde eine GC-MS-Einheit verwendet. Sie bestand aus einem Gaschromatographen der Fa. Carlo Erba Modell Vega 6000 mit On-Column-Injektor. Als Massenspektrometer wurde ein Finnigan Mat Quadrupolmassenspektrometer MS 4500 verwendet. Die Ionenerzeugung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (70eV).

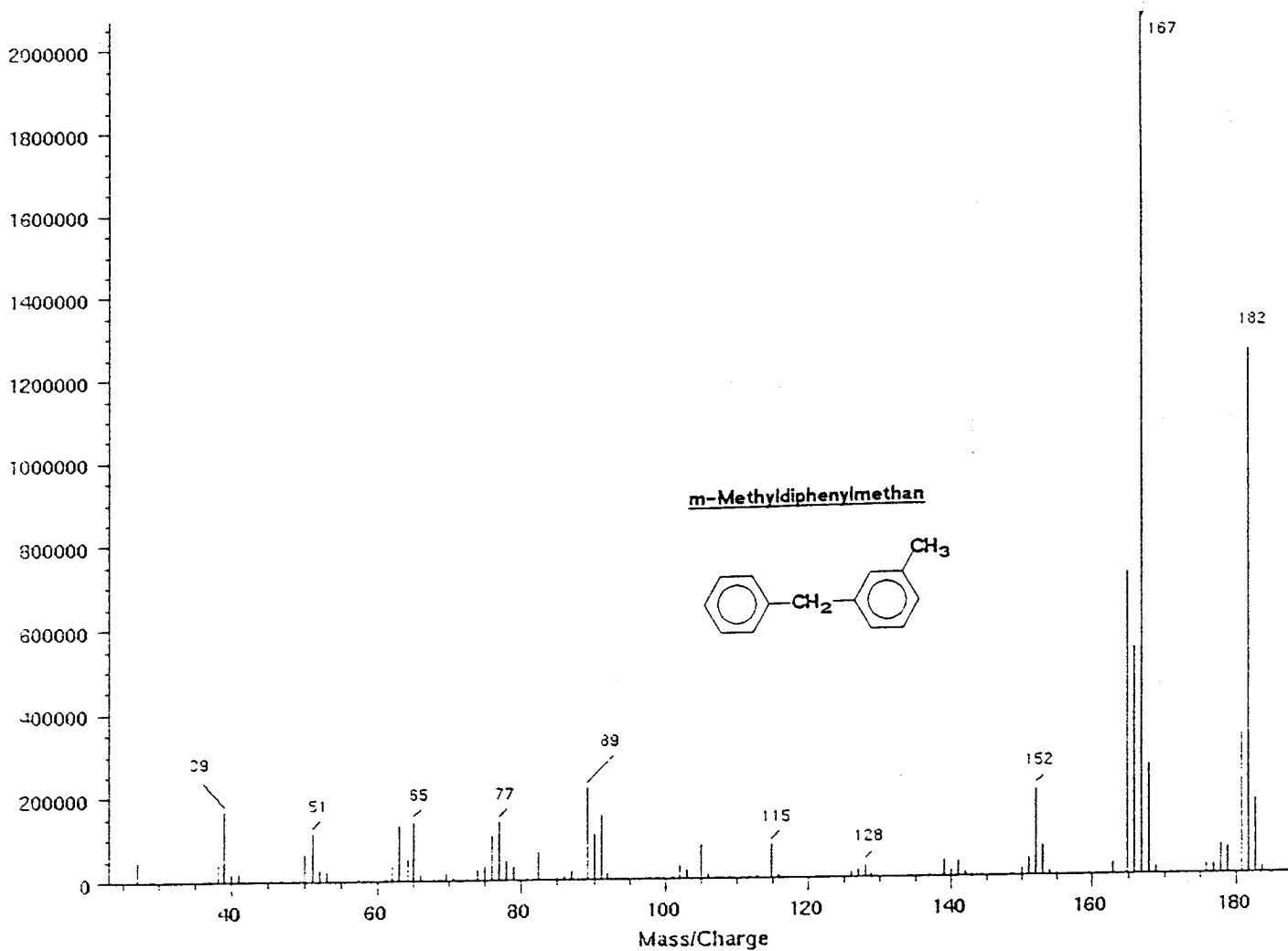
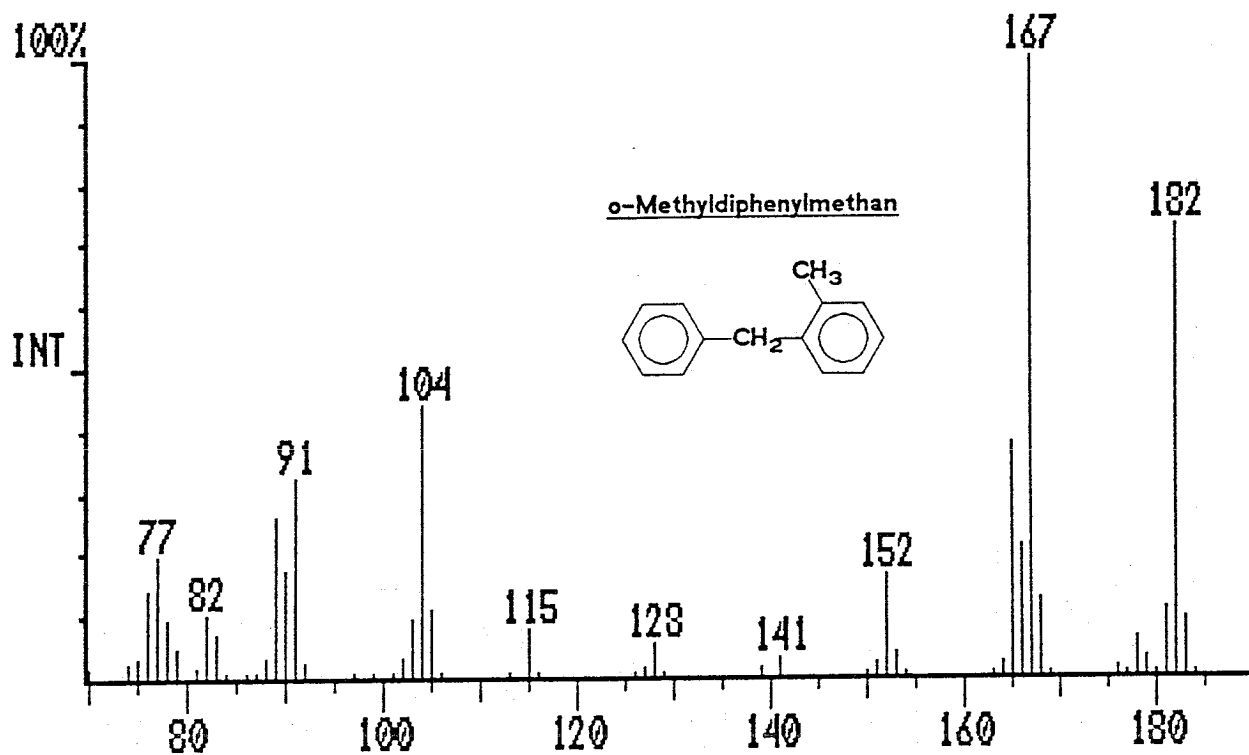


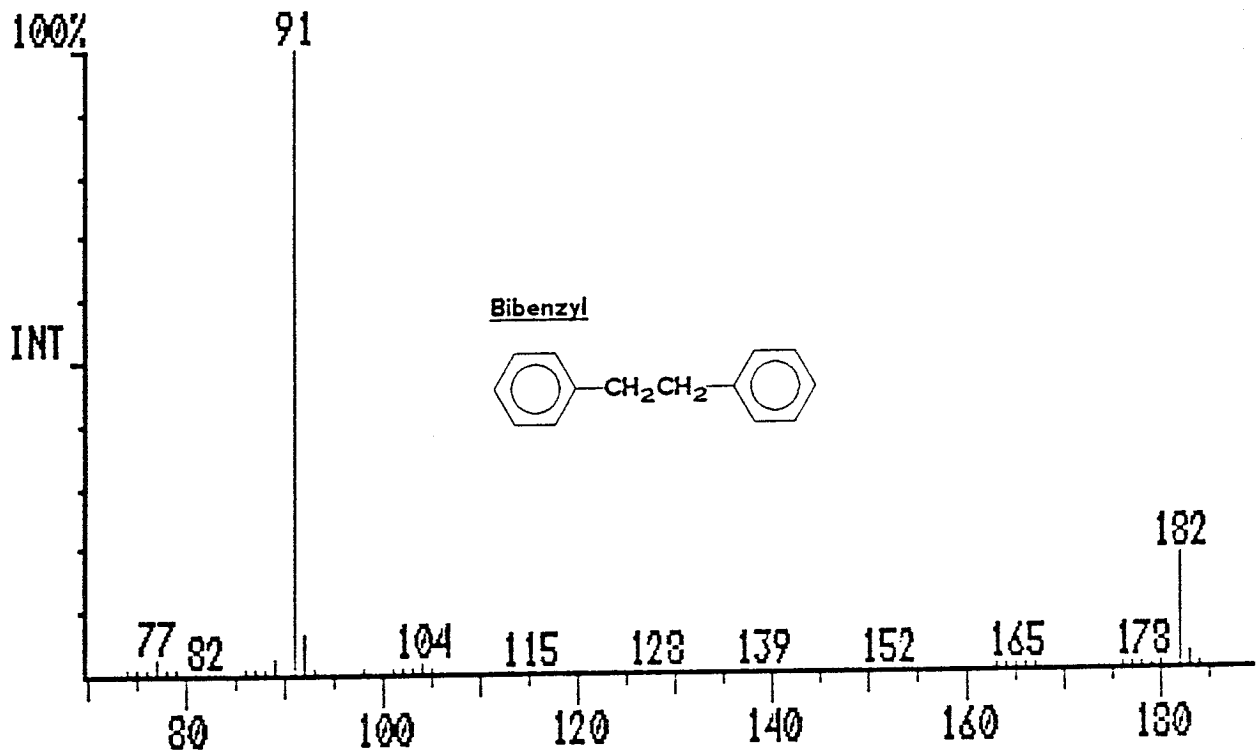
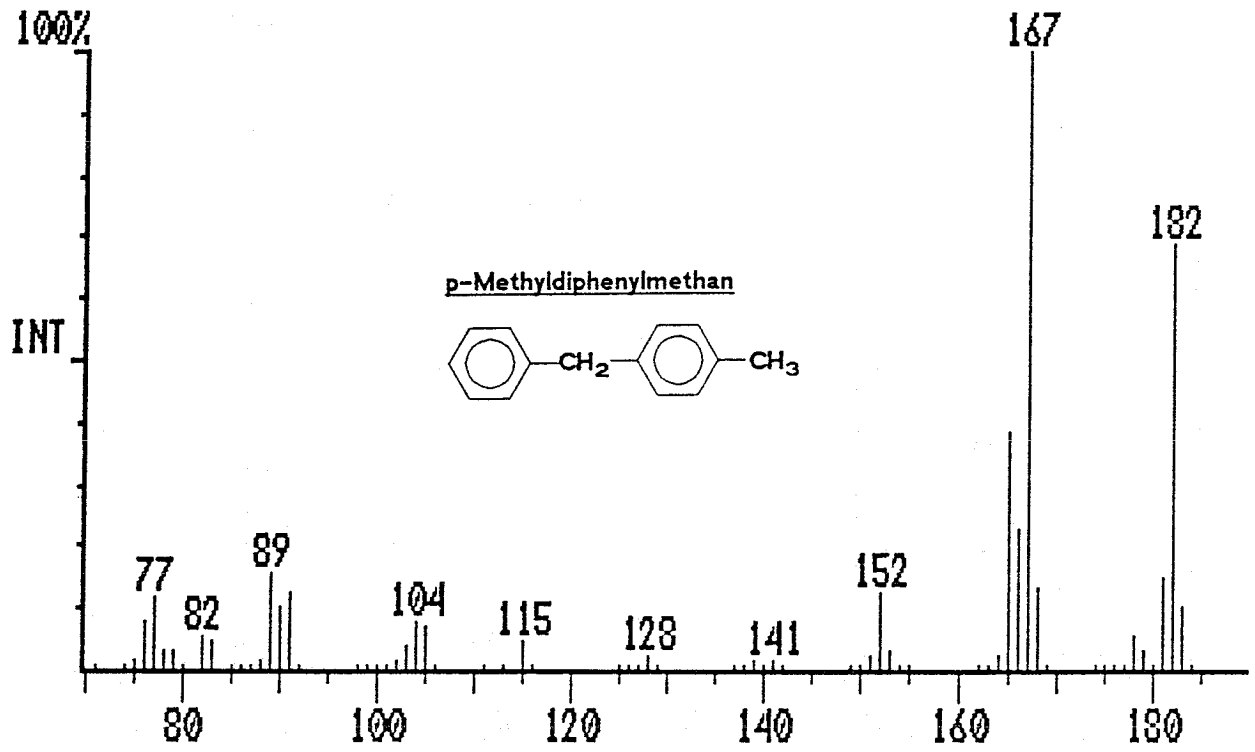


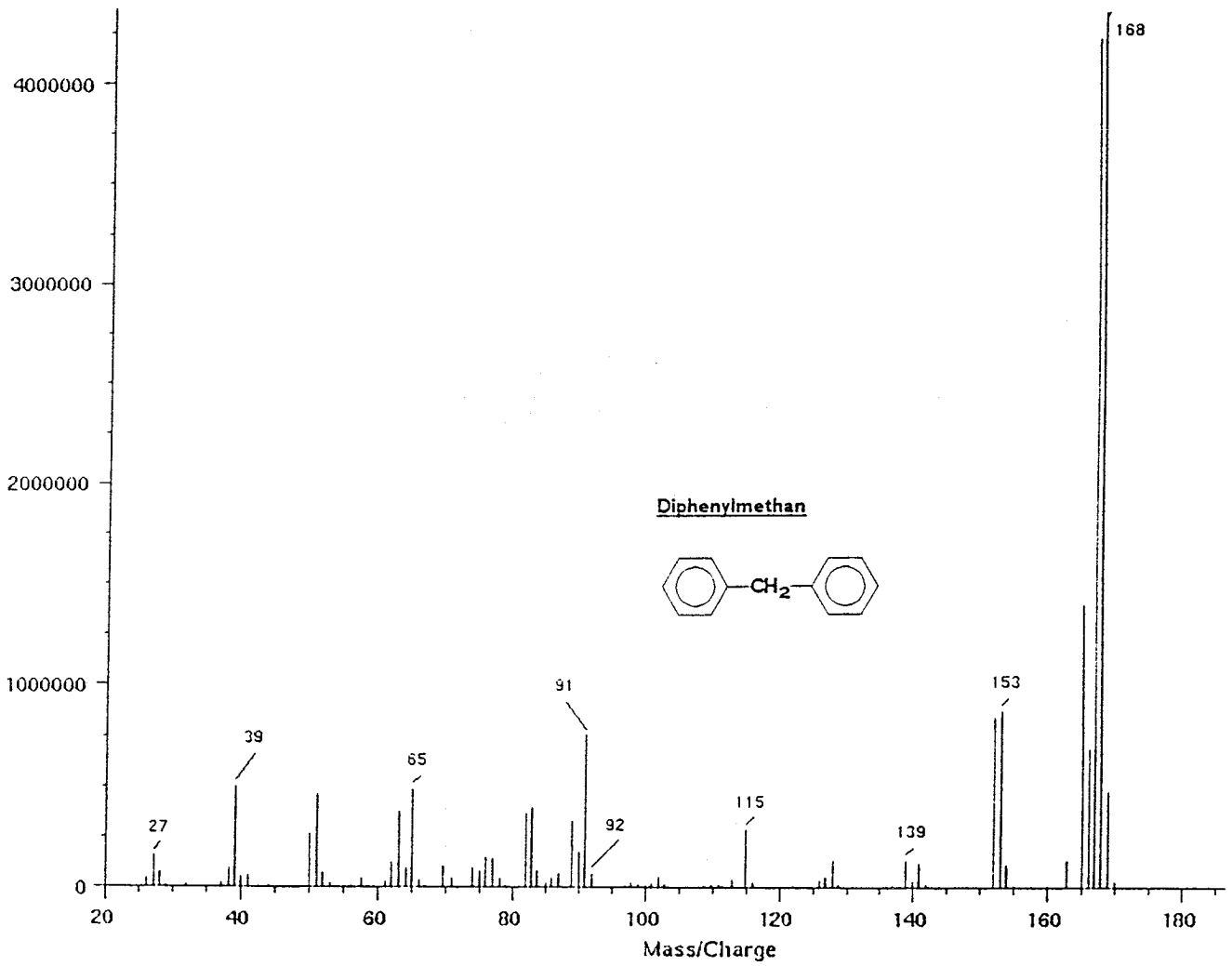


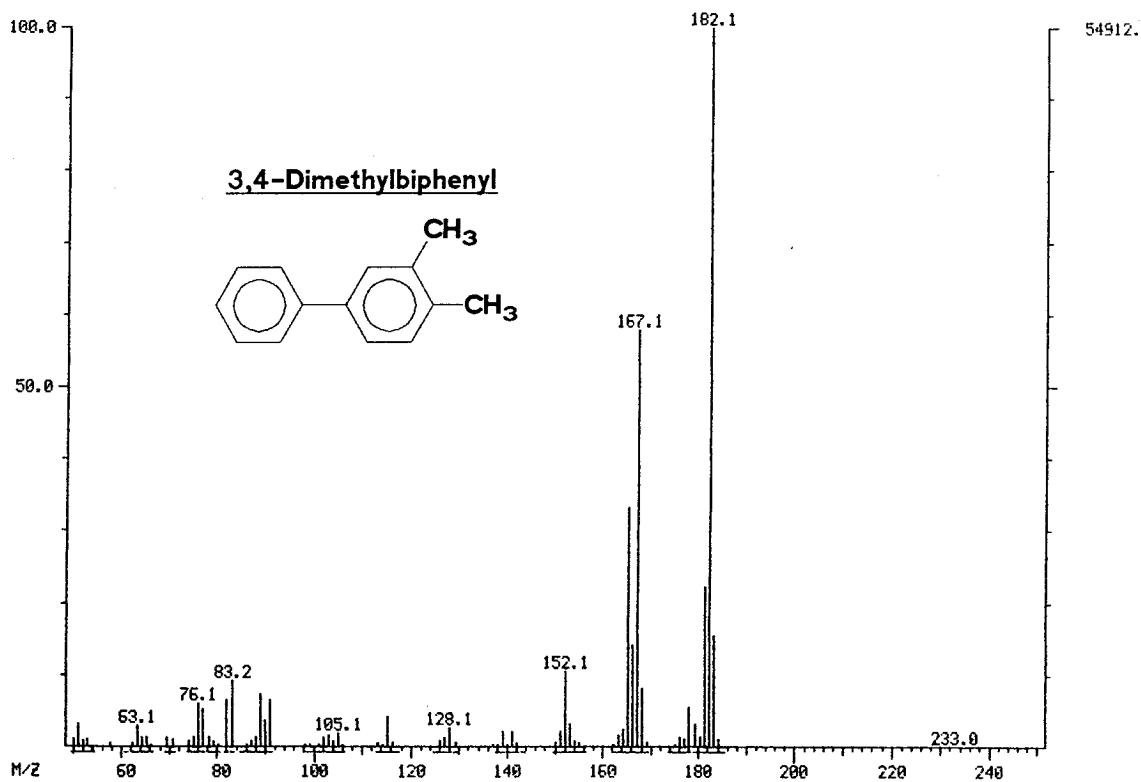
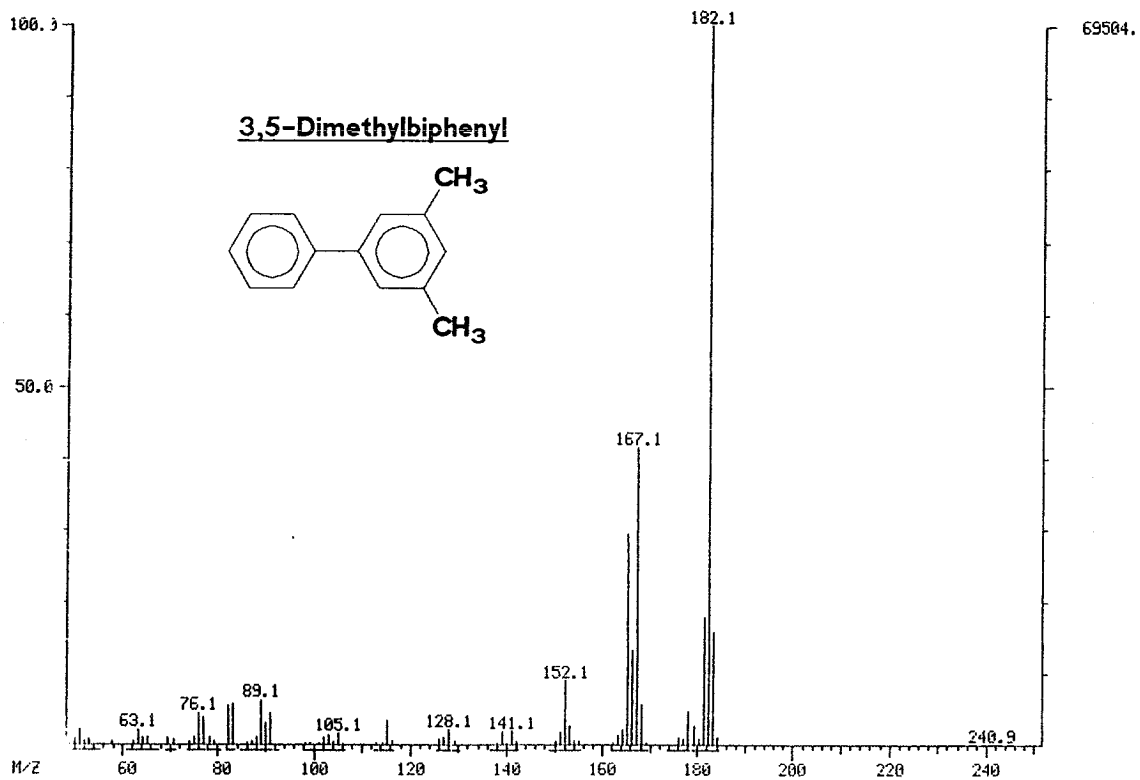










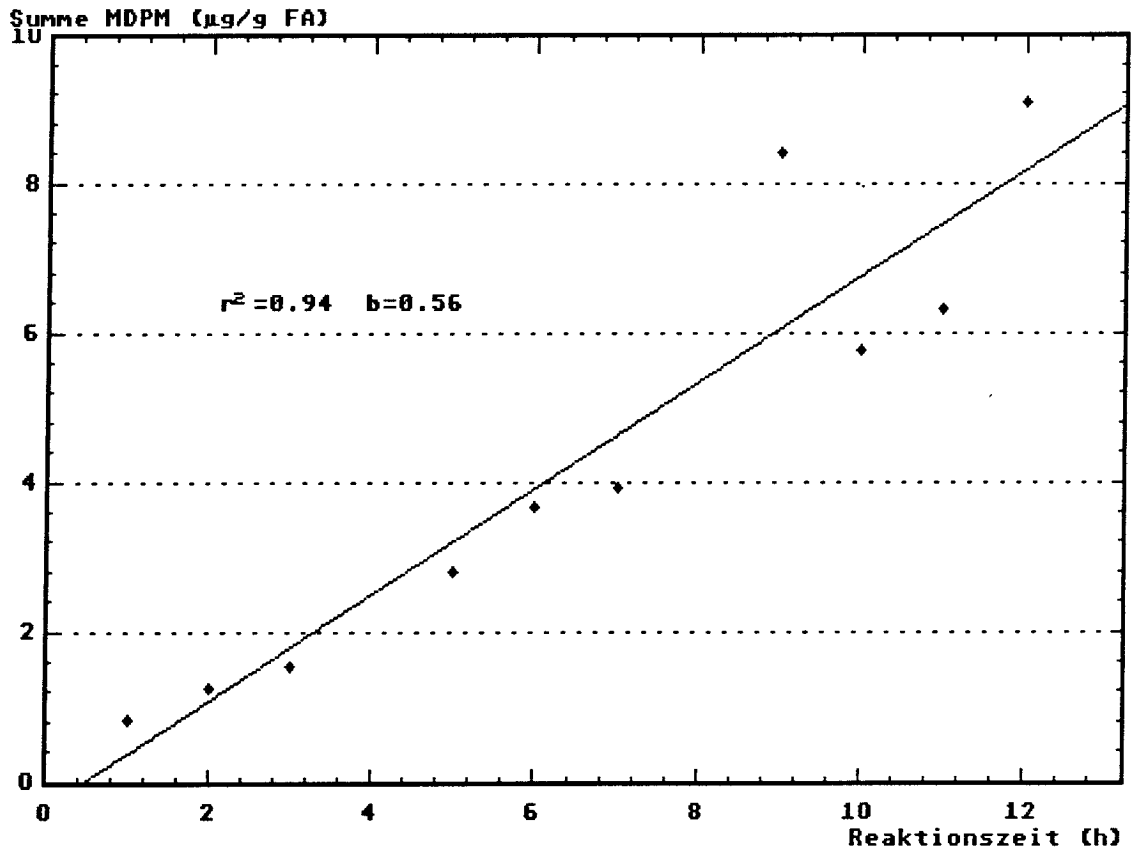


Anhang V

Tabellen und Graphiken zur Temperaturabhängigkeit der MDPM-Bildung in flüssiger Phase

Zeit [h]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
1	0.32	0.50	0.82	0.64
2	0.49	0.76	1.25	0.65
3	0.60	0.94	1.54	0.64
5	1.08	1.70	2.78	0.64
6	1.41	2.24	3.65	0.63
7	1.52	2.40	3.92	0.63
9	3.57	4.83	8.40	0.74
10	2.22	3.53	5.75	0.63
11	2.44	3.87	6.31	0.63
12	3.47	5.60	9.07	0.62

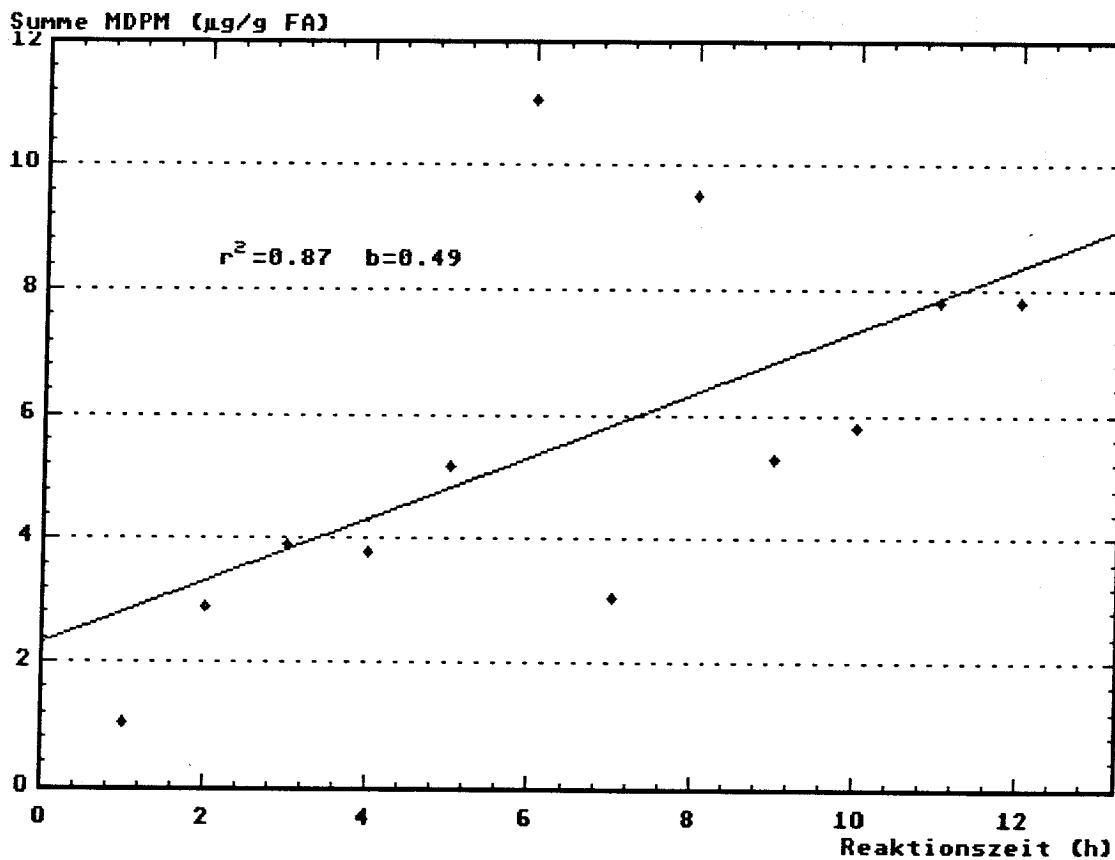
Tab.V/1 Konzentrationen der MDPM des Reaktionssystems
FA/Toluol/O2/378K



Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufs
zu Tab.V/1

Zeit [h]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
1	0.40	0.62	1.02	0.65
2	1.12	1.78	2.90	0.63
3	1.50	2.40	3.90	0.63
4	1.45	2.32	3.77	0.63
5	1.98	3.20	5.18	0.62
6	4.15	6.91	11.06	0.60
7	1.18	1.87	3.05	0.63
8	4.06	5.45	9.51	0.75
9	2.03	3.25	5.28	0.62
10	2.21	3.57	5.78	0.62
11	2.99	4.80	7.79	0.62
12	2.97	4.84	7.81	0.61

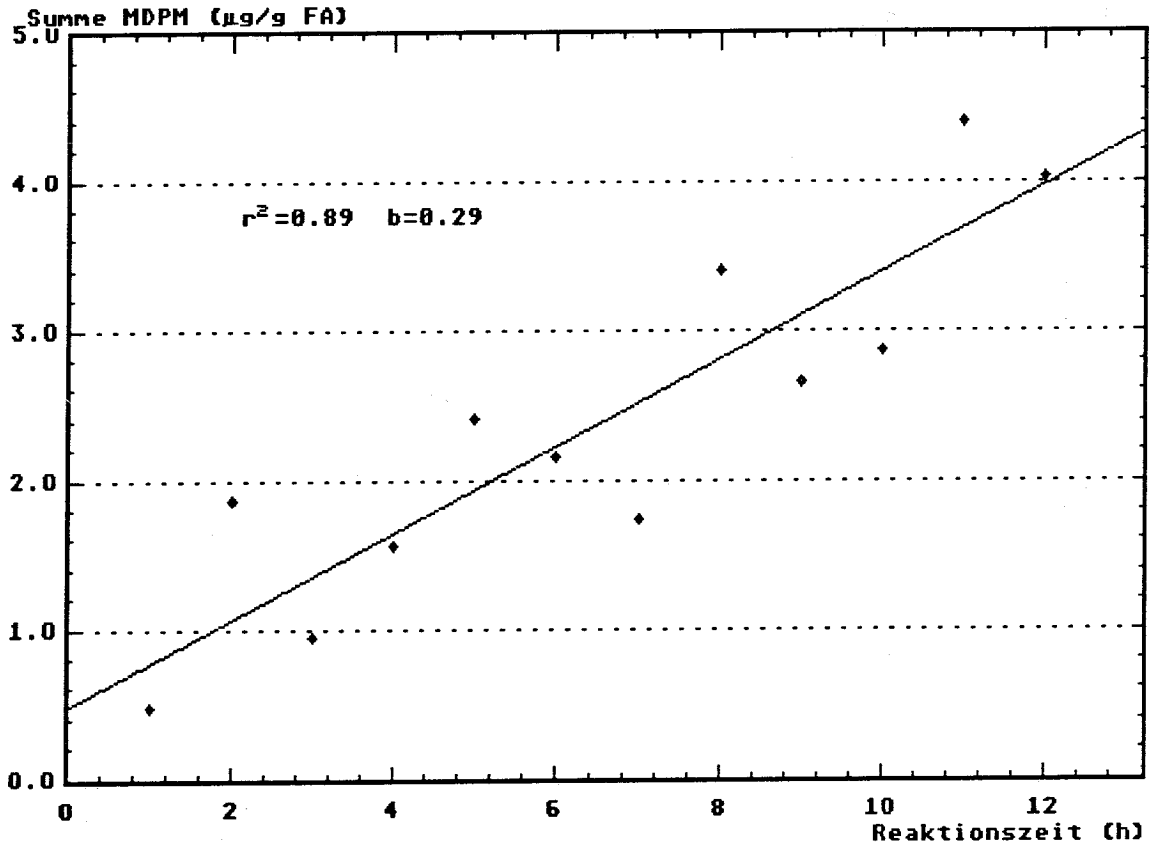
Tab.V/2 Konzentrationen der MDPM des Reaktionssystems
FA/Toluol/O2/373K



Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufs
zu Tab.V/2

Zeit [h]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
1	0.19	0.29	0.48	0.65
2	0.73	1.13	1.86	0.65
3	0.37	0.58	0.95	0.64
4	0.61	0.95	1.56	0.64
5	0.93	1.48	2.41	0.63
6	0.83	1.32	2.15	0.63
7	0.68	1.06	1.74	0.64
8	1.30	2.09	3.39	0.62
9	1.02	1.64	2.66	0.62
10	1.10	1.77	2.87	0.62
11	1.69	2.71	4.40	0.62
12	1.54	2.48	4.02	0.62

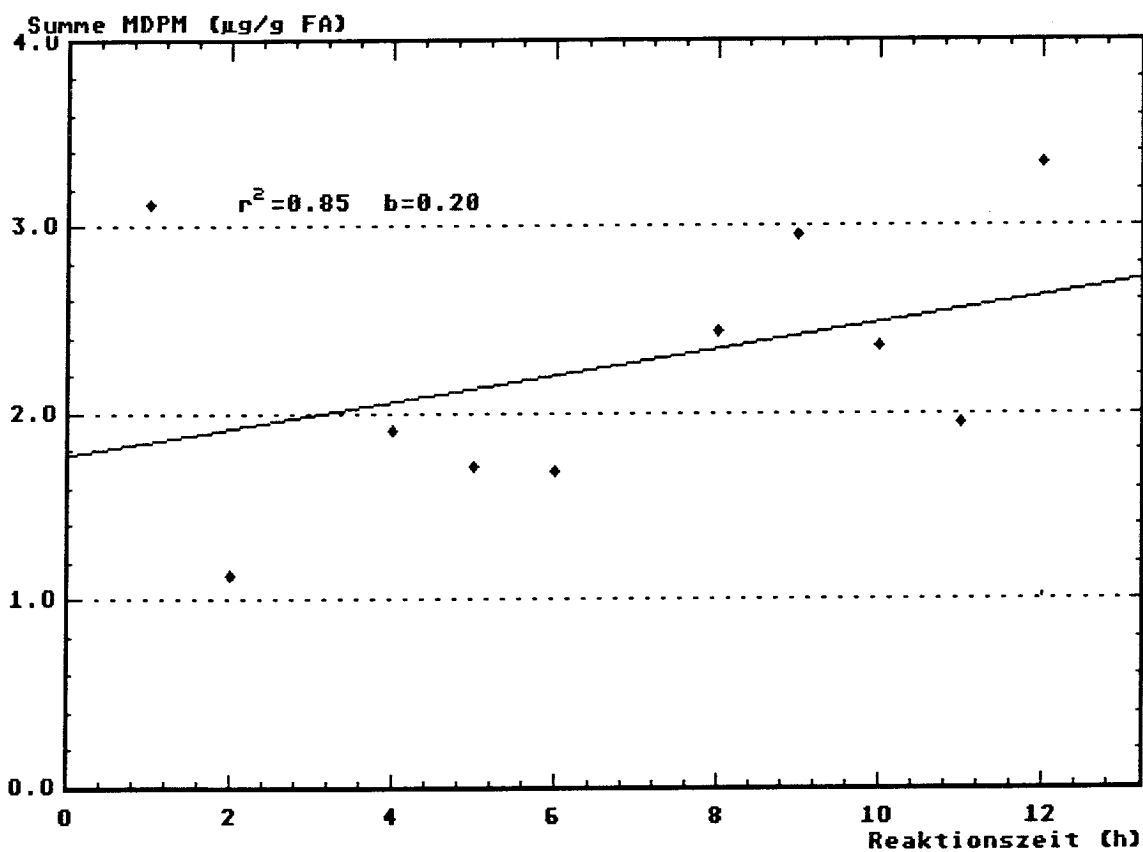
Tab.V/3 Konzentrationen der MDPM des Reaktionssystems
FA/Toluol/O2/368K



Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufs
zu Tab.V/3

Zeit [h]	o-MDPM	p-MDPM	Summe	o/p-Verhältnis
1	1.23	1.89	3.12	0.65
2	0.44	0.69	1.13	0.64
3	4.34	7.09	11.43	0.61
4	0.72	1.18	1.90	0.61
5	0.66	1.05	1.71	0.63
6	0.66	1.02	1.68	0.65
7	2.92	4.59	7.51	0.64
8	0.93	1.50	2.43	0.62
9	1.14	1.81	2.95	0.63
10	0.91	1.44	2.35	0.63
11	0.75	1.79	1.94	0.63
12	1.27	2.07	3.34	0.62

Tab.V/4 Konzentrationen der MDPM des Reaktionssystems
FA/Toluol/O2/363K



Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufs
zu Tab.V/4

Anhang VI

Synthesevorschriften für die aromatischen $C_{14}H_{14}$ -Isomere

I. Synthese der Dimethylbiphenyle

Die Dimethylbiphenyle wurden durch Gomberg-Bachmann-Arylierung aus den verschiedenen Dimethylanilinen, Toluidinen (Methylanilinen) und Anilin synthetisiert.

Die Synthese von Biarylen nach Gomberg-Bachmann gehört zu den Sandmeyer-Reaktionen. Bei diesen wird durch Verkochen des Diazoniumrestes ein neuer Substituent in Gegenwart von Kupferpulver oder von Kupfer(I)salzen in den aromatischen Kern eingeführt.

Mit Laugen entsteht nach Gomberg-Bachmann aus dem Diazoniumsalz das Diazoanhydrid (Ar-N=N-O-N=N-Ar). Dieses kann durch ein aromatisches Lösungsmittel extrahiert werden, in dem es sich zersetzt. Das entstehende Arylradikal substituiert das Lösungsmittel, und es bilden sich Biaryle [4,62].

Die Diazoniumsalze wurden nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Lösungen diazotierter aromatischer Amine hergestellt [62]:

In einem Kolben oder Becherglas werden 1 mol primäres aromatisches Amin in 2.5 bis 3 mol halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Unter Rühren und Kühlen (Eis-Kochsalz-Mischung) läßt man bei einer Temperatur unter 5°C die dem Amin äquivalente Menge einer 2.5molaren wäßrigen Natriumnitritlösung langsam zufließen, wobei die Temperatur nicht über 5°C steigen darf. Tritt bei der Auflösung desamins in der Mineralsäure eine Konzentrationsfällung ein, diazotiert man unter Rühren in Suspension. Diese kühlt sich nach der Konzentrationsfällung jedoch nur langsam ab. Da die heterogene Reaktion langsamer verläuft, ist eine gute Durchmischung und langsame Zugabe des Nitrits notwendig.

Diese Vorschrift ist zur Durchführung im Halbmikromaßstab geeignet.

Bei der Gomberg-Bachmann-Reaktion wird die kalte Diazoniumsalz-lösung im weiteren Verlauf [63,64] einer Mischung aus 240 ml NaOH-Lösung (400 g/l) und 600 ml p-Xylol unter starkem Rühren innerhalb von 1-2 Minuten zugegeben. Die Temperatur sollte dabei zwischen 0°-5° C liegen. Nach kurzer Zeit setzt eine starke Reaktion ein, und die Lösung verändert ihre Farbe. Steigt die Temperatur über 5° C während der Reaktion an, dann entsteht ein dunkelbraunes Gemisch und die Ausbeute an dimeren Produkten wird geringer. Die Kühlung durch eine Eis-Kochsalz-Mischung wird noch durch Zugabe von Eis zum Reaktionsgemisch optimiert. Sie sollte jedoch maßvoll geschehen, um einen allzu großen Verdünnungseffekt zu vermeiden.

Nach etwa einer Stunde ist die Reaktion soweit fortgeschritten, daß die Kühlung entfernt wird und das Gemisch nach mehreren Stunden Raumtemperatur erreicht. Dann wird mit einem Scheidetrichter die organische Phase abgetrennt, einrotiert und über eine Vigreuxkolonne im Vakuum fraktioniert. Nach einer GC-Analyse werden die entsprechenden Produktfraktionen noch über eine Drehbandkolonne feinfraktioniert. Die polaren Beiprodukte der Reaktion werden über eine Aluminiumoxidsäule mit n-Hexan als Elutionsmittel abgetrennt. Abschließend wurden die Isomere noch mit einer präparativen HPLC-Säule zur *Rückstandsanalyse* gereinigt.

Zur Darstellung der verschiedenen Dimethylbiphenyle (DMBP) wurden die folgenden Ansätze gemacht:

1.) 2,5-DMBP

Diazoniumsalz:	1 mol Anilin (93g)
	185ml konz. Salzsäure
	300ml Natriumnitritlösung (400g/l)
Kopplung:	600ml p-Xylol
	240ml Natriumhydroxidlösung (400g/l)

2.) 2,4- , 2,6- , 3,5-DMBP

Diazoniumsalz: siehe 1.)

Kopplung: 600ml m-Xylol
240ml Natriumhydroxidlösung (400g/l)

Die Ausbeuten an 3,5-DMBP waren nur sehr gering. Deshalb wurde dieses Isomere nach einer Vorschrift mit anderen Ausgangskonzentrationen hergestellt [74,85]:

Diazoniumsalz: 0.2 mol 3,5-Dimethylanilin (~ 75ml)
75ml 5M Salzsäure
20ml 6.25M Natriumnitritlösung (bei -5° - -3°C)

Kopplung: Benzol
6M Natriumhydroxidlösung (bei -1° - +1°C)

Die Diazoniumsalzlösung wird schnell zugetropft und bei dieser Temperatur noch 30min weiter gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet.

3.) 2,3- , 3,4-DMBP

Diazoniumsalz: siehe 1.)

Kopplung: 600ml o-Xylol
240ml Natriumhydroxidlösung (400g/l)

Die Auftrennung mit der Drehbandkolonne führt zu einer Fraktion, die nur 2,3-DMBP enthält und einer weiteren mit beiden Isomeren. 3,4-DMBP ist damit nicht isolierbar.

4.) 2,2'- , 2,3'- , 2,4'-DMBP

Diazoniumsalz: 1 mol o-Toluidin (108g)
185ml konz. Salzsäure
300ml Natriumnitritlösung (400g/l)

Kopplung: 600ml Toluol
240ml Natriumhydroxidlösung (400g/l)

5.) 2,4'- , 3,4'- , 4,4'-DMBP

Diazoniumsalz: 1 mol p-Toluidin
und siehe 4.)

Kopplung: siehe 4.)

Die Reaktion ergibt keine genügende Ausbeute an 3,4'-DMBP.

6.) 2,3'- , 3,3'- , 3,4'-DMBP

Diazoniumsalz: 1 mol m-Toluidin
und siehe 4.)

Kopplung: siehe 4.)

3,4'-DMBP kann nur zusammen mit 3,3'-DMBP in einer Fraktion gewonnen werden. 3,3'-DMBP destilliert zudem in der vorangehenden Fraktion als Reinsubstanz, über.

II. Synthese der Methyldiphenylmethane

Die Darstellung erfolgte nach Reaktionen, die einer Wurtz-Synthese ähnlich sind [4,62].

1.) o- und p-Methyldiphenylmethan (MDPM) [65,76]

100g Benzylchlorid, 72g Toluol und 20-30g Zinkstaub werden in einem Reaktionskolben zusammengemischt und gerührt. Nach kurzer Zeit setzt eine heftige Reaktion ein. Es entsteht Chlorwasserstoff, der über den Kühler abgeleitet wird. Nach etwa 1h wird die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch wie bei den DMBP aufgearbeitet.

Das o-Isomere kann nur zusammen mit p-MDPM in einer Fraktion erhalten werden. In einer weiteren Fraktion erhält man p-MDPM noch als Einzelsubstanz.

2.) m-Methyldiphenylmethan [66]

20ml Xylylchlorid wird mit der 6-8fachen Menge Benzol (180ml) gemischt und 340mg wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugefügt. Das ganze Gemisch wird über Nacht am Rückfluß gekocht, bis kein Chlorwasserstoff mehr entsteht. Anschließend wird die Lösung mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und Benzol wird abrotiert. Die Lösung ist intensiv rot. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den DMBP.

Die aufgeführten Reaktionsbedingungen sind die gleichen wie bei der Friedel-Crafts-Alkylierung. Die Friedel-Crafts-Alkylierung ist eine reversible Reaktion. Dies kann durch Beobachtung der Produktbildung über den Reaktionszeitraum verfolgt werden. Etwa 2h nach Reaktionsbeginn ist die maximale Menge an m-MDPM gebildet. Durch Dealkylierung entsteht gleichzeitig Diphenylmethan. Läßt man die Reaktion wie in der Vorschrift über Nacht laufen, dann ist zu beobachten, daß m-MDPM in dieser Zeit vollständig zu Diphenylmethan dealkyliert wird.

Liegen beide Produkte getrennt vor, dann weist jede einen Siedepunkt auf und ein Siedebereich (265° - 280°C), wie in der Originalliteratur angegeben, existiert nicht. Die Angabe eines Siedebereiches deutet darauf hin, daß ein Gemisch aus Diphenylmethan und m-MDPM vorlag, das mit den damaligen Möglichkeiten nicht weiter aufgetrennt werden konnte und deshalb nicht als solches identifiziert wurde.

III. Synthese von Bibenzyl

Die Synthese wurde nach Wurtz-Fittig [4,62,67] - durch Kopplung von Alkylhalogeniden mit Natrium - durchgeführt.

50g Benzylchlorid wird zusammen mit 12g Natrium über Nacht am Rückfluß gekocht. Überschüssiges Natrium wird durch Zugabe von Methanol umgesetzt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt wie bei den DMBP.

