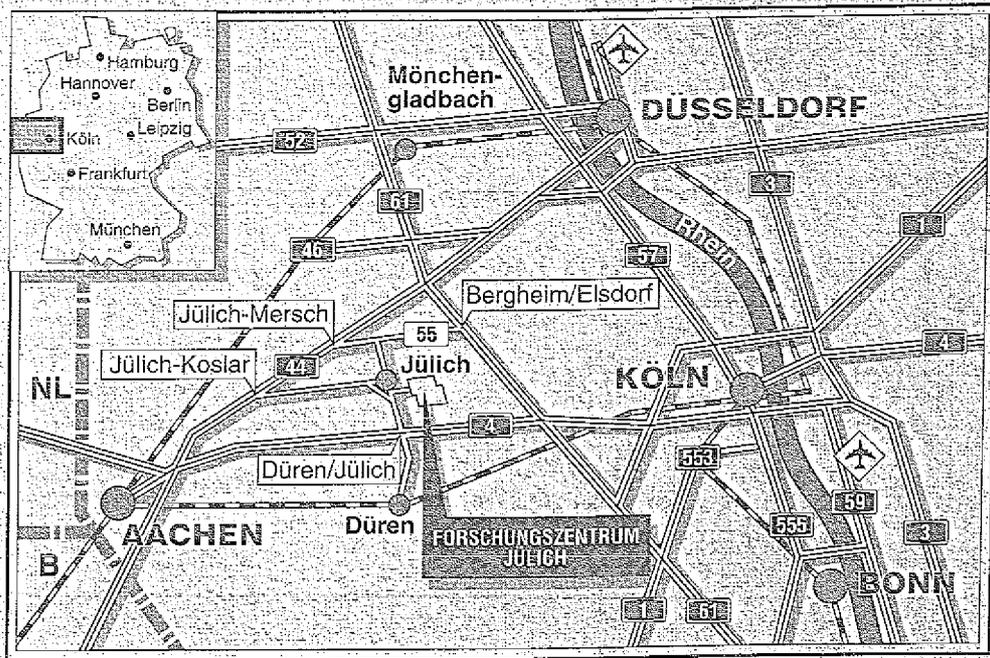


Institut für Angewandte Physikalische Chemie

**Untersuchungen zur Pyrolyse von
chloraromatischen Verbindungen unter
Variation der Pyrolysebedingungen**

Andreas Bleise





Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3075
ISSN 0944-2952
Institut für Angewandte Physikalische Chemie Jül-3075
D61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support informed decision-making.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in modern data management. It discusses how advanced software solutions can streamline data collection, storage, and analysis, leading to more efficient and accurate results.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data security and privacy. It provides guidelines for implementing robust security measures to protect sensitive information from unauthorized access and breaches.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that data management practices remain effective and up-to-date.

Untersuchungen zur Pyrolyse von chloraromatischen Verbindungen unter Variation der Pyrolysebedingungen

Andreas Bleise

Though experiments in high temperature organic chemistry seem to have quite an academic touch, they can help to understand the complex processes which occur in all our technical burning and thermal treatment processes and thus could contribute to minimize the negativ impact of civilisation on the environment

K. Ballschmiter

Handwritten text, possibly a list or notes, located in the middle section of the page. The text is faint and difficult to read.

Handwritten text, possibly a list or notes, located in the bottom section of the page. The text is faint and difficult to read.

Vertical handwritten text or a signature on the right margin.

Inhaltsverzeichnis

1.0	Einleitung und Problemstellung	1
2.0	Einführung und Literaturüberblick	3
2.1	Chlororganische Substanzklassen	3
2.1.1	Chlorbenzole (CBz)	3
2.1.2	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	3
2.1.3	Chlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzo-p-furane (PCDD/PCDF)	4
2.2	Verbrennung chlororganischer Verbindungen	7
2.3	Pyrolyse chlororganischer Verbindungen	7
2.3.1	Pyrolyse von Chlorbenzolen (CBz)	9
2.3.2	Pyrolyse von chloriertem Biphenyl (PCB)	12
2.3.3	Pyrolyse von chlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD)	13
2.3.4	Pyrolyseuntersuchungen mit anorganischen Zusatzstoffen	13
3.0	Versuchsbeschreibung und Versuchsdurchführung	16
3.1	Pyrolyseuntersuchungen	16
3.1.1	Messungen im Strömungsrohr	16
3.1.2	Messungen mit Quarzampullen	18
3.2	Präparative Methoden	19
3.2.1	Dekachlorbiphenyl (PCB 209)	19
3.2.2	Oktachloracenaphthylen (OCAN)	19
4.0	Analytik	21
4.1	GC - FID	21
4.2	GC - MS	24
4.3	HPLC - UV	26
4.4	GC-FT-IR	27
4.5	Bestimmung von Chlorwasserstoff (HCl)	27
4.6	Identifizierung von Substanzklassen	29
4.6.1	Bestimmung der polychlorierten Biphenyle (PCB)	29
4.6.2	Identifizierung der chlorierten Biphenylene (PCBN)	33
	Ergebnisse und Diskussion	43
5.0	Pyrolyse von Chloraromaten	45
5.1	Di - und Trichlorbenzole (DiCBz, TrCBz)	45
5.2	Tetra - und Pentachlorbenzol	50
5.2.1	Tetrachlorbenzol (TeCBz)	50
5.2.2	Pentachlorbenzol (PeCBz)	58
5.3	Perchlorierte Edukte	60
5.3.1	Hexachlorbenzol (HCB)	60
5.3.2	Oktachlornaphthalin (OCN)	63
5.3.3	Dekachlorbiphenyl (PCB 209)	64
5.4	Charakterisierung von Oktachloracenaphthylen (OCAN)	65

6.0	Einfluß von anorganischen Zusätzen	70
6.1	Metalle	70
6.1.1	Einfluß von Eisen auf die Pyrolyse von Pentachlorbenzol	70
6.1.2	Kupfer als Zusatz zur Penta- und Hexachlorbenzolpyrolyse	72
6.2	Metalloxide	73
6.2.1	Trichlorbenzole (TrCBz)	73
6.2.2	Tetrachlorbenzole (TeCBz)	81
6.2.3	Pentachlorbenzol (PeCBz)	85
6.2.4	Perchlorierte Verbindungen	86
6.3	Schichtsilikate	92
6.3.1	1,2,3-Trichlorbenzol (1,2,3-TrCBz)	92
6.3.2	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (1,2,4,5-TeCBz)	95
6.3.3	Perchlorierte Verbindungen	98
7.0	Analyse von kinetischen Daten	100
7.1	Zeitabhängigkeit der thermischen Zersetzung	100
7.2	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	103
8.0	Bestimmung von thermodynamischen Daten	110
8.1	Benson-Group-Theorie	111
8.1.1	Beschreibung des Programms	114
8.1.1.1	Erläuterung der Unterprogramme	114
8.2	Berechnung von Bildungsenthalpien und Bildungsentropien	117
8.3	Bestimmung von thermodynamischen Daten für einzelne Reaktionen	118
8.3.1	Thermische Bildung von HCB und PCB 209 aus PeCBz	118
8.3.2	Bildung von Oktachlorbiphenylen (OCBN)	122
8.3.2.1	Bestimmung der thermodynamischen Moleküldaten	122
8.3.2.2	Bestimmung der thermodynamischen Reaktionsdaten	124
8.3.3	OCN-Zersetzung	125
8.3.4	Umsetzung von PCB 209 zu OCAN	127
8.3.4.1	Bestimmung der thermodynamischen Moleküldaten	129
8.3.4.2	Bestimmung von thermodynamischen Reaktionsdaten	131
9.0	Zusammenfassung	134
Anhang A. PCB-Bildung bei der Pyrolyse von Chlorbenzolen		137
Anhang B. Massenspektren		142
B.1	PCBN / PCB	142
B.2	Cl-PAH und Aromatenbruchstücke	149
Anhang C. Verwendete Chemikalien		156
Anhang D. Literaturverzeichnis		157

Verwendete Abkürzungen

Abkürzungen für Substanzen und Substanzklassen

CBz	Chlorbenzole
Cl ₄ -Arin	Tetrachlordehydrobenzol
Cl-PAH	chlorierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
DiCBz	Dichlorbenzol
HBu	Hexachlorbutadien
HCB	Hexachlorbenzol
HCI	Hexachlorindon
HCPA	Hexachlorphenylacetylen
MCBz	Monochlorbenzol
OCAN	Oktachloracenaphthylen
OCBN	Oktachlorbiphenylen
OCDF	Oktachlordibenzo-p-furan
OCI	Oktachlorinden
OCN	Oktachlornaphthalin
OCS	Oktachlorstyrol
PAH	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCAN	polychlorierte Acenaphthylene
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCB 209	Dekachlorbiphenyl
PCBN	polychlorierte Biphenylene
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzo-p-furane
PCE	Perchlorethan
PCN	polychlorierte Naphthaline
PeCBz	Pentachlorbenzol
TeCBz	Tetrachlorbenzol
TERE	Tetrachlorphthalsäureanhydrid
TET	Tetrachlorethylen
TrCBz	Trichlorbenzol
TrET	Trichlorethylen
Z1	Dekachlorbenzobarrylen
Z1R	Radikal des Dekachlorbenzobarrylens

Abkürzungen für Geräte und mathematische Symbole

FID	Flammenionisationsdetektor	
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie	
GC	Gaschromatographie	
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie	
KAS	Kaltaufgabesystem	
IR	Infrarot	
MS	Massenspektrum	
UV	Ultraviolett	
C	Konzentration	(mg/g; ng/ μ l)
C_a	Anfangskonzentration	(mg/g)
A	Präexponentieller Faktor	(s ⁻¹)
C_p	Molare Wärmekapazität	(J/mol K)
k	Geschwindigkeitskoeffizient	(s ⁻¹)
E_a	Aktivierungsenergie	(kJ/mol)
R	Universelle Gaskonstante	(8.314 J/mol K)
T	Temperatur	(° C; K)
ΔH_f	Bildungsenthalpie	(kJ/mol)
ΔH_R	Reaktionenthalpie	(kJ/mol)
ΔG_R	Freie Reaktionenthalpie	(kJ/mol)
ΔS_R	Reaktionentropie	(J/mol K)
ΔS_f	Bildungsentropie	(J/mol K)

1.0 Einleitung und Problemstellung

Chlor stellt eine der wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie dar. Bis in die 70er Jahre unseres Jahrhunderts galt der Chlorverbrauch eines Landes als Indikator für den Entwicklungsstand der chemischen Veredlungsindustrie. Das Chlor wird zum größten Teil zu chlororganischen Verbindungen weiterverarbeitet (Westeuropa zu etwa 80 %), wobei als Nebenprodukte Chlorwasserstoff, anorganische Salze und häufig auch chlororganische Rückstände anfallen. Neben der Produktion von Polyvinylchlorid (PVC; Verbrauch von 25 % des produzierten Chlors) stellen Chloraromaten nur einen geringen Prozentsatz aller chlororganischen Produkte dar (ca. 5 % der produzierten chlororganischen Verbindungen).

Chlororganische Substanzen sind biologisch schwer abbaubar und zeigen toxische Wirkungen auf Menschen und Tiere. Der Chloranteil im kommunalen Hausmüll beträgt maximal 7 Gewichtsprozent (hauptsächlich durch PVC-Produkte), im Sonderabfall (Klinikmüll, organische Lösungsmittel, Produktionsrückstände etc.) kann der Chlorgehalt jedoch bedeutend höher sein (z. B. in technischen PCB-Gemischen bis 68 Gewichtsprozent). Die Entsorgung von hochchlorierten Abfällen macht seit langem große Schwierigkeiten.

Ältere Entsorgungsmethoden, wie Deponierung oder Verklappung auf See, werden aus Umweltschutzgründen immer weniger akzeptiert. Diese Beseitigungsmethoden bewirken keine Zerstörung der chlororganischen Verbindungen. Als einzige, technisch ausgereifte Alternative zu den deponierenden Methoden, steht momentan nur die Sondermüllverbrennung zur Verfügung. Aber gerade polyhalogenierte Verbindungen sind schlechte Brennstoffe und erfordern für eine effektive Zersetzung extreme Verbrennungsbedingungen. Die in Deutschland an eine Sondermüllverbrennung gestellten Anforderungen (1200° C, 2 Sekunden Verweilzeit der Verbrennungsgase) reichen theoretisch zur Zerstörung aller chlororganischen Substanzen aus, jedoch kann es in den Anlagen partiell zu Sauerstoffunterschuß und somit zu einer unvollständigen Verbrennung kommen. Hierbei bilden sich oft hochtoxische Substanzen wie polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzo-p-furane (PCDF), so daß sich die toxische Äquivalenzdosis durch eine Verbrennung sogar erhöhen kann. In der Technik wird heute der Austritt dieser Verbindungen mit dem Rauchgas durch Abscheidung der Flugasche an Elektrofiltern oder durch Adsorption in einem Aktivkohlebett weitgehend vermieden. Dadurch wird die Bildung der chlorierten Verbindungen nicht unterdrückt, sondern nur die Ausbreitung in der Umwelt verhindert. Die anfallenden hochtoxischen Filterstäube oder Aktivkohlen müssen noch thermisch nachbehandelt oder auf einer Sondermülldeponie endgelagert werden.

Alternativen zur Hochtemperaturverbrennung wären neben biologischen Methoden die thermische Behandlung in einer Reaktionsgasatmosphäre, sowie die thermische Umsetzung unter reduzierenden Bedingungen (*Pyrolyse*).

Bei der Pyrolyse ist im Gegensatz zur Verbrennung eine geringere Anzahl an sauerstoffhaltigen, chlorierten Verbindungen zu erwarten. Jedoch ist die Pyrolyse technisch wegen der reduzierenden Bedingungen (Sauerstoffausschluß) schwieriger durchzuführen als die Verbrennung, hat aber bei der Behandlung von Sonderabfällen den Vorteil von geringeren Mengen an problematischen Abgasen. Eine exakte Trennung von Verbrennung und Pyrolyse ist nicht möglich, da bei jeder Verbrennung in Teilbereichen pyrolytische Bedingungen herrschen können. Aus diesem Grunde ist die Kenntnis von pyrolytischen Vorgängen für alle thermischen Vorgänge von Bedeutung. Dabei interessieren vor allem die Konzentrationen, die Entstehungsbedingungen und die Entstehungsmechanismen der gebildeten Verbindungsklassen.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zum thermischen Abbau von chlorierten Verbindungen unter Pyrolysebedingungen durchgeführt. Als Leitsubstanzen für die Pyrolyseuntersuchungen sind die thermisch sehr beständigen Chlorbenzole gewählt worden, weil diese einfachsten Aromaten eine Schlüsselrolle bei der thermischen Zersetzung von chlororganischen Verbindungen spielen. Die Chlorbenzole bilden sich thermisch auch aus chloraliphatischen Verbindungen und gelten als Vorläufermoleküle für die hochtoxischen chlorierten Dibenzo-p-furane und chlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDF/PCDD). Sie treten wegen ihrer für organische Verbindungen außergewöhnlichen thermischen Beständigkeit bei der technischen Verbrennung immer in höheren Konzentrationen als andere chloraromatische Verbindungen auf. Das perchlorierte Benzol gilt als eines der thermisch stabilsten organischen Verbindungen. Daher soll an diesen Modellverbindungen der Einfluß der Pyrolysebedingungen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit und die Konzentration der gebildeten Produkte untersucht werden. Im Gegensatz zu vielen früheren Arbeiten wird nicht nur die PCDD/PCDF-Bildung, sondern das komplette chloraromatische Produktspektrum der pyrolytischen Zersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Pyrolysedauer analysiert. Neben den Entstehungsbedingungen sollen auch die Zersetzungsmechanismen der hochchlorierten Verbindungen und die Bildungswege der Pyrolyseprodukte aufgeklärt werden. Die dabei auftretenden Reaktionen werden kinetisch untersucht und thermodynamisch berechnet. Außerdem wird der Einfluß von anorganischen Substanzen im Hochtemperaturbereich auf die Zersetzungsrate und die Produktverteilung bei den Pyrolysen ermittelt und mit den Untersuchungen ohne Zusatzstoffe verglichen. Diese anorganischen Zusätze (Metalle, Metalloxide und Schichtsilikate) sollten bei den Pyrolysebedingungen thermisch stabil sein und katalytisch auf die Zersetzung der chloraromatischen Verbindungen wirken.

2.0 Einführung und Literaturüberblick

2.1 Chlororganische Substanzklassen

2.1.1 Chlorbenzole (CBz)

Chlorbenzole haben sowohl als Zwischenprodukte in der chemischen und der pharmazeutischen Industrie, als auch als Lösungsmittel und Additive eine Vielzahl von Einsatzbereichen. 1988 wurden weltweit etwa 900000 t produziert. Produktions- und anwendungstechnisch bedingte Emissionen erreichen jährlich Größenordnungen von 400000 t.

Die akute Toxizität dieser Substanzen ist gering. Sie nimmt vom Mono- bis zum Trichlorbenzol zu, vermindert sich dann aber wieder vom Tetra- bis zum Hexachlorbenzol.

2.1.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle (PCB) leiten sich vom Biphenyl ab, indem Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt werden. Insgesamt sind 209 verschiedene PCB möglich. Die PCB zählen zu den thermisch stabilsten organischen Verbindungen. Ihre Stabilität nimmt mit der Anzahl der Chloratome zu. So sind PCB mit mehr als vier Chloratomen nicht mehr brennbar und oxidieren nicht. Aufgrund ihrer guten Eigenschaften wurden die PCB lange in der Elektroindustrie in Kondensatoren und Hochspannungstransformatoren eingesetzt (ca. seit 1929). Außerdem fanden sie für feuersichere und feuerbeständige Lacke sowie als Weichmacher in der Kunststoffindustrie Verwendung. Die bis heute produzierte Menge an PCB schätzt man auf ca. 1 Mio. Tonnen, die PCB sind praktisch ubiquitär. Sie reichern sich in der Nahrungskette an und können zu Leber-, Milz- und Nierenschäden führen.

Seit 1981 durften die chlorierten Biphenyle in der Bundesrepublik nur noch in geschlossenen Systemen (z.B. Transformatoren) eingesetzt werden; seit 1989 ist die Verwendung von PCB in der Bundesrepublik ganz verboten. Trotzdem kann man bisher keine rückläufige Belastung durch diese Substanzen beobachten. Die PCB werden weiterhin bei Verbrennungsprozessen gebildet und gelangen dadurch immer noch in die Umwelt.

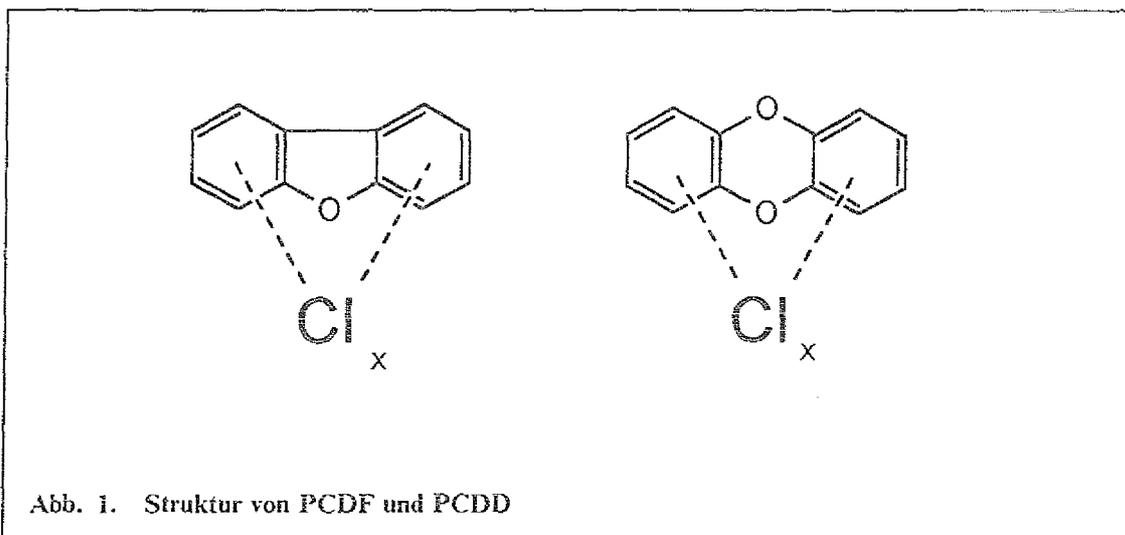
In den letzten Jahren wurde bekannt, daß die koplanaren PCB-Kongenere (nicht- oder nur monoorthosubstituierte Isomere) ähnliche hohe Toxizitäten wie das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) besitzen (1.,2.). Viele dieser toxischen Kongenere kommen jedoch in technischen Gemischen (Aroclor bzw. Clophen) nicht oder nur in geringen Mengen vor (3.). Dennoch ist die Summe der

Toxizitätsbelastungen des Menschen durch einige dieser Kongenere (PCB 105, PCB 126, PCB 169) höher als durch die chlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) (4).

PCB können bei thermischer Behandlung chlorierte Dibenzo-p-dioxine und chlorierte Dibenzo-p-furane (PCDD/PCDF) bilden und gelten neben Chlorphenolen als die bedeutendsten Vorläufermoleküle für diese toxischen Substanzklassen (5., 6.).

2.1.3 Chlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzo-p-furane (PCDD/PCDF)

Polychlorierte Dibenzo-p-furane (PCDF) und polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) stellen zwei Gruppen trizyklischer, aromatischer Verbindungen mit ähnlichen chemischen, physikalischen und toxischen Eigenschaften dar (7.) (Abb. 1).



Insgesamt gibt es 75 PCDD- und 135 PCDF-Isomere, von den Monochlor - bis zu den Oktachlorverbindungen. Diese beiden Substanzklassen wurden nie technisch produziert, fallen jedoch bei einigen thermischen und chemischen Prozessen als Nebenprodukte an (8.). Sie sind fettlöslich und chemisch wie auch biologisch sehr stabil. Daher ist eine Anreicherung der PCDD/PCDF in der Nahrungskette zu beobachten.

Die Toxizität der einzelnen Isomere ist sehr stark von der Anzahl und der Position der Chlorsubstitution abhängig. Das unter dem Namen 'Seveso-Gift' bekannte 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) und die anderen 2,3,7,8-substituierten Tetra- bis Hexa-Kongenere gelten als einige der toxischsten Verbindungen (9.). 2,3,7,8-TCDD ist die akut giftigste anthropogene Substanz, obwohl es nicht die giftigste Substanz überhaupt darstellt (siehe Tab. 1).

Substanz	Molekulargewicht (g/mol)	minimale letale Dosis (mol/kg - Körpergewicht)	relative letale Dosis
Botulinus Toxin A	9×10^5	3.3×10^{-17}	0.00003
Tetanus Toxin	1×10^5	1×10^{-15}	0.0001
Diphtheria Toxin	7.2×10^4	4.2×10^{-12}	0.3
2,3,7,8-TCDD	322	3.1×10^{-9}	$\equiv 1$
Saxitoxin	372	2.4×10^{-8}	9
Tetrodotoxin	319	2.5×10^{-8}	8 - 20
Strychnin	334	1.5×10^{-6}	500
Muscarin	210	5.2×10^{-6}	1100
Natriumcyanid	49	2.0×10^{-4}	10000

Tab. 1. Toxizität verschiedener Gifte im Vergleich: aus C. Schlatter (10.)

PCDD/PCDF zeigen je nach Tierspezies sehr unterschiedliche Wirkungs Dosen. Die großen Unterschiede in den LD_{50} -Werten für verschiedene Organismen sind ein charakteristisches Merkmal für chlorierte Verbindungen und sollten bei der Übertragung der Ergebnisse von Tierversuchen auf den Menschen beachtet werden. Die Vergiftungserscheinungen treten mit zeitlicher Verzögerung und mit unspezifischen Symptomen auf. Bei Versuchstieren scheint letztlich eine Art Erschöpfungszustand die Todesursache zu sein, beim Menschen tritt in den meisten Fällen (90%) als erstes Anzeichen Chlorakne auf.

Zwei Hauptquellen für die PCDD/PCDF-Bildung können unterschieden werden (11.) :

- Industrielle Prozesse mit Chloraromaten (besonders Chlorphenole, Chlorbenzole) aber auch mit Chloraliphaten. Außerdem sind auch Umsetzungen mit anorganischen Chloriden (12.), sowie chlorierte Lösungsmittel und Reaktionen mit chlorierten Katalysatoren mögliche PCDD/PCDF-Quellen.
- Thermische Umsetzungen in Anwesenheit von organischen Chlorverbindungen oder anorganischen Chloriden.

Nebenreaktionen bei chemischen Prozessen führten zur Kontamination von Pestiziden und technischen Produkten (Chlorbenzole, Chlorphenole, PCB) mit PCDD/PCDF. Diese Produkte waren in den 60er und 70er Jahren die Haupteintragsquellen von PCDD/PCDF in die Umwelt. Die Bedeutung der chemischen Produktion als PCDD/PCDF-Quelle ist in den letzten Jahren aufgrund von Verfahrensänderungen sowie der Festsetzung von niedrigeren Grenz- und Richtwerten erheblich gesunken (13.).

Eine Vielzahl von thermischen Prozessen wurde als PCDD/PCDF-Quellen identifiziert (z.B. Altölverbrennung: 14., 15.; Autoverkehr: 16.; Holzverbrennung: 17.). Scheinbar ist die Bildung von PCDD/PCDF bei jeder thermischen Reaktion von chlororganischen Verbindungen oder organischen Verbindungen mit anorganischen Chloriden möglich (18., 19.).

Die thermische PCDD/PCDF-Bildung und insbesondere die Aufklärung deren Entstehung in Müllverbrennungsanlagen war in den letzten Jahren das Ziel vieler Untersuchungen (erstmalig identifiziert von O. Hutzinger 1977, 20.). Die analytischen Methoden der Probenaufbereitung und die Probenahme waren Gegenstand zahlreicher Berichte und Publikationen (21., 22., 23., 24., 25.). Dabei wurden Temperaturen um 300° C, also Bedingungen wie sie im Abkühlbereich hinter der eigentlichen Verbrennungszone auftreten, als optimale Bildungstemperaturen für PCDD/PCDF erkannt (26., 27., 28.). Desweiteren wurde entdeckt, daß Kupfer(II)ionen die PCDD/PCDF-Bildung katalysieren (29., 30., 31.). Heute werden zwei thermische Bildungswege für diese Verbindungsklassen diskutiert (32.) :

- Die Bildung aus Vorläufermolekülen (Chlorphenole, Chlorbenzole, PCB, Chlordiphenylether) in der Abkühlphase der Rauchgase (5., 33., 34.). Dabei spielen nach K. Ballschmiter (35.) Chlorethene und Chlorethine eine zentrale Rolle.
- Die Bildung durch De-Novo-Synthese aus Kohlenstoffpartikeln und Chlor oder Chlorid in der Abkühlzone auf der Flugasche (36., 37.), wobei Kupfer(II)salze katalytisch wirken.

Die Bildung von PCDD/PCDF beim Abkühlen der Verbrennungsgase führte zu einer Reihe von Versuchen, deren Entstehung zu verhindern oder die gebildeten Substanzen zu zerstören. F.W. Kasarek (31.) verringerte die Entstehung der PCDD/PCDF auf der Flugasche durch Zugabe von Inhibitoren wie CaO und Triethylamin zur Flugasche. M.Hiraoka (38.) untersuchte die katalytische Zerstörung der PCDD im Rauchgas mittels Metallkatalyse (hauptsächlich mit Pt). Hier zeigten Laborversuche zufriedenstellende Ergebnisse mit einer hohen Lebensdauer des Katalysators. Eine photochemische Zerstörung verschiedener TCDD wurde von M.Koshioka (39.) versucht. Dazu wurden in 1,4-Dioxanlösungen der TCDD Licht verschiedener Wellenlängen zwischen 199.8 nm und 397.9 nm eingestrahlt. Die maximale Zerstörung war für die untersuchten TCDD bei deutlich unterschiedlichen Wellenlängen gegeben. Für 2,3,7,8-TCDD ist der Wellenlängenbereich zwischen 292.2 nm und 332.0 nm am günstigsten.

Eine kombinierte photochemische/thermische Entsorgung von Sondermüll wird von der Firma Veda Inc. in den USA angestrebt. Die Untersuchungen im Labor zeigten gute

Ergebnisse, die Zellengeometrie und das Konzept sind geklärt (40.). Das Verfahren soll nun auf Abwasser und auf kontaminierte Böden angewendet werden.

2.2 Verbrennung chlororganischer Verbindungen

Die Verbrennung von organischem Material einschließlich chlororganischer Verbindungen (Lösungsmittel, PVC etc.) ist seit langem ein weitverbreitetes Beseitigungsverfahren von Produktionsrückständen oder Abfällen. In den letzten Jahren wurde die Aufmerksamkeit verstärkt auf die dabei auftretenden Emissionen gelegt. Neben den Schwermetallen sind es vor allem die chlororganischen, aromatischen Verbindungen, die als toxische Substanzen in Rauchgasen von Verbrennungsanlagen nachgewiesen werden (41., 42., 43., 44.). Die Temperaturen bei den technischen Verbrennungen liegen zwischen 800 und 1200° C, wobei die untere Grenze durch unvollständige Verbrennung und die obere Grenze durch Beginn der Verflüssigung der Schlacke bestimmt wird. Vier Endprodukte werden bei der Verbrennung gebildet :

Schlacke, Kühlwasser, Flugasche und Rauchgas.

Bei 1t Abfall fallen dabei etwa folgende Mengen an :

250 g Schlacke, 3500 l Wasser, 30 kg Flugasche und 3000 m³ Rauchgase (45.).

Eine Übersicht über die bei Verbrennungsprozessen gebildeten chlororganischen Verbindungen mit ihren Bildungswegen gibt K. Ballschmiter (46.) (siehe Abb. 2). Der organische Eintrag wird thermisch zu C₂- und C₄- Bruchstücken zersetzt, die zu einer ganzen Reihe von aromatischen Verbindungen weiterreagieren (C₂-Mechanismus). Bei Anwesenheit von Chlor oder Chlorid bilden sich chloraromatische Verbindungen und dabei spielen die chlorierten Benzole und chlorierten Phenole eine zentrale Rolle.

Keine der kommerziell betriebenen Hausmüllverbrennungsanlagen oxidiert das organische Material vollständig, so daß der Verbrennungsrückstand immer aus einem komplexen Gemisch organischer Verbindungen besteht (47.). Nach A. Zobel (13.) werden heute PCDD/PCDF besonders in industriellen thermischen Prozessen (z. B. Sinteranlagen und Anlagen zur Kupferrückgewinnung) gebildet und können mit der Flugasche unkontrolliert in die Umwelt gelangen (48.).

2.3 Pyrolyse chlororganischer Verbindungen

Thermisches Behandeln von Hausmüll ohne Reaktionsgas (*Pyrolyse*) wurde bis Ende der 80er Jahre dieses Jahrhunderts als eine Alternative zur Verbrennung diskutiert (49., 50.), dann jedoch wegen technischer und ökonomisch-ökologischer Probleme für die Hausmüllentsorgung als Konkurrenz zur Verbrennung verworfen. In den folgenden

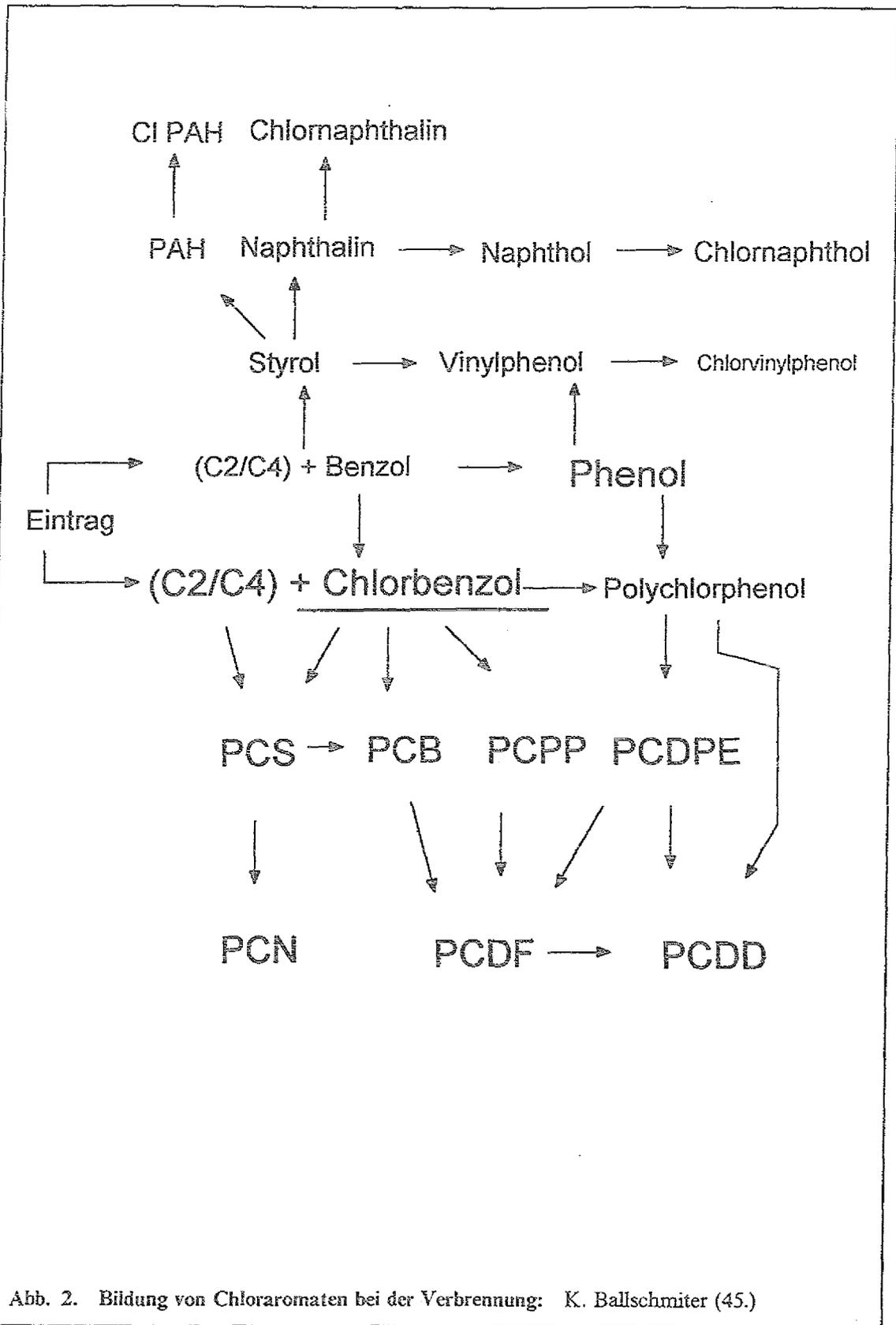


Abb. 2. Bildung von Chloraromaten bei der Verbrennung: K. Ballschmiter (45.)

Jahren beschäftigte man sich nur noch mit Wertstoffpyrolysen (51.). Als Entsorgungsverfahren für Kunststoffe im Rahmen des Dualen-System-Deutschland (DSD) sind pyrolytische Technologien und Verfahren heute wieder aktuell (Dechema Koll. 764, 1994). In letzter Zeit zeigen kombinierte Verfahren aus Pyrolyse und Verbrennung (z. B. Siemens Brenn-Schmelzverfahren; Thermoselekt-Verfahren), bei denen die Pyrolyse eine Vorbehandlungsstufe für die Verbrennung ist, vielversprechende Ergebnisse in der Hausmüllentsorgung (Dechema Koll. 424, 1994).

Da bei jeder Verbrennung in Teilbereichen auch pyrolytische Bedingungen herrschen, ist eine exakte Trennung von Pyrolyse und Verbrennung nicht möglich. Aus diesem Grunde ist die Kenntnis von pyrolytischen Vorgängen auch für das Verständnis der Verbrennung von Bedeutung. Dabei interessieren vor allem die Verteilungen und Konzentrationen der unvollständigen Verbrennungsprodukte ('products of incomplete combustion' PIC), sowie deren Entstehungsmechanismen und -bedingungen. Wegen ihrer zentralen Rolle werden bei diesen Untersuchungen meistens Chlorbenzole oder Chlorphenole als Modellverbindungen gewählt.

2.3.1 Pyrolyse von Chlorbenzolen (CBz)

Monochlorbenzol

Monochlorbenzol diente in vielen Arbeitskreisen als Modellverbindung für die thermische Umsetzung von Chloraromaten (52., 53., 54., 55., 56.), sowie für die Bestimmung von kinetischen Daten der pyrolytischen Zersetzungsreaktionen (57., 58., 59., 60., 61., 62.).

Die ersten thermischen Umsetzungen mit Monochlorbenzol führte C.F. Cullis schon 1954/1957 durch (63., 64.). Aus analytischen Gründen wurden damals vor allem Chlorwasserstoff, Methan und Wasserstoff jedoch kaum PCB als Produkte gefunden. Eine Zerstörung des aromatischen Systems wurde erst oberhalb von 800-850°C unter Bildung von Vinylchlorid beobachtet (65.). Für die thermische Zersetzung formulierte C.F. Cullis einen Radikalkettenmechanismus, mit welchem er die entstandenen Produkte erklären konnte. Dagegen erhielt E.Fields (66.) bei Pyrolysen von Monochlorbenzol Produkte (Chlornaphthaline PCN), die seiner Meinung nach mit einem Radikalkettenmechanismus nicht zu vereinbaren waren und nur durch einen Mechanismus über Arine gedeutet werden konnten (Arinmechanismus). Diesen Befund stützte er durch Pyrolysen von Monochlorbenzol in Gegenwart von Phthalsäureanhydrid, bei denen die Mengen an gebildeten chlorierten Naphthalinen stark anstiegen. Im Gegensatz hierzu zeigte die Arbeitsgruppe von R. Louw (57.), daß alle bei der Pyrolyse von Chlorbenzolen entstehenden Produkte über einen Radikalkettenmechanismus gebildet werden können. Die

Formulierung eines Mechanismus über Arine für die Bildung der Chlornaphthaline ist somit nach R. Louw nicht notwendig. Die thermische Bildung von Arinen aus Chlorbenzolen ist außerdem energetisch sehr ungünstig (52.). Die Chlornaphthaline können aus überbrückten Vorläufermolekülen über einen Radikalkettenmechanismus unter Elimination von Acetylen entstehen. Auch K. Ballschmiter (35.) formulierte für die Bildung der Produkte bei der Pyrolyse von Chloraromaten einen Radikalmechanismus, der bei höheren Temperaturen über C_2 -Fragmente verläuft (C_2 -Mechanismus), und konnte damit alle auftretenden Verbindungen erklären.

Von W. Tsang (67.) wurde die homolytische C-Cl-Bindungsspaltung als Startschritt für die auftretenden Radikalreaktionen postuliert und die dafür benötigte Aktivierungsenergie bestimmt.

Dichlorbenzol (DiCBz)

Thermische Umsetzungen von Dichlorbenzolen wurden von C.M. Young (68., 69., 70., 71.) und M.Kluwe (72.) in Hinblick auf den Einfluß der Pyrolyseparameter und die Produktverteilung durchgeführt.

M.Kluwe gibt nur eine qualitative Beschreibung der Produkte. Er findet aber auch im Temperaturbereich von 800-1000°C C_3 - und C_4 - Verbindungen, die er als Aromatenbruchstücke und als Vorläufermoleküle für chlorierte Naphthaline interpretiert (C_2 -Mechanismus). Bei M.Kluwe reichen 1000° C bei einer Verweilzeit von 2-5 Sekunden nicht aus, um gebildetes Monochlorbenzol vollständig zu zersetzen (vollständige Zersetzung erst oberhalb von 1200° C).

C.M. Young führte Untersuchungen zum pyrolytischen Verhalten von 1,2-Dichlorbenzol durch. Er variierte die Pyrolysebedingungen (Verweilzeit, Temperatur, Sauerstoffgehalt) und ermittelte den Einfluß von zugesetzten Lösungsmitteln (Hexan, Methanol, Wasser, Dichlormethan). Bei 800° C stellte HCB das Hauptprodukt dar. Die Anzahl der gebildeten Verbindungen verringerte sich stark mit Verlängerung der Pyrolysedauer (71.). Dabei fand er, daß der Sauerstoffgehalt des Reaktionsgases und die Temperatur, jedoch nicht die Verweilzeit, den größten Einfluß auf die Pyrolyseprodukte haben. Sauerstoff sowie höhere Temperaturen begünstigten die Zersetzung von 1,2-Dichlorbenzol unter Bildung einer geringeren Anzahl an unvollständigen Verbrennungsprodukten. Für die Bildung der Chlornaphthaline (PCN) und der chlorierten Biphenylene (PCBN) wurde eine Diels-Alder-Reaktionen von Dehydrobenzol mit Aromatenbruchstücken (Butadiene) angenommen (70.). Der Zusatz von unchlorierten Lösungsmitteln (Methanol, Hexan, Wasser) verringert die Anzahl an chlorierten organischen Produkten. Dagegen bewirken chlorierte Lösungsmittel eine Aufchlorierung der Pyrolyseprodukte (68.).

Tri-, Tetra- und Pentachlorbenzol (TrCBz, TeCBz, PeCBz)

Pyrolyseuntersuchungen mit höherchlorierten Benzolen zeigen eine deutlich größere Anzahl an Pyrolyseprodukten und sind daher analytisch aufwendiger als Untersuchungen mit Mono- und Dichlorbenzol. Die thermischen Umsetzungen mit diesen Verbindungen wurden fast ausschließlich in Hinblick auf die PCDD/PCDF-Bildung durchgeführt.

Einer der ersten, der ausführliche Experimente mit Tri- und Tetrachlorbenzolen machte, ist H.R. Buser (5.). Er pyrolysierte die Chlorbenzole bei 600° C in Gegenwart von Luft in verschlossenen Ampullen. Dabei waren die Zersetzungsraten für die höherchlorierten Verbindungen am größten. Als Hauptprodukte erhielt H.R. Buser aufchlorierte Benzole; dechlorierte Benzole konnten nicht detektiert werden. Eine Reihe anderer chloraromatischer Verbindungen wie Chlorphenole, chlorierte Naphthaline (PCN), chlorierte Styrole (PCS), chlorierte Biphenyle und chlorierte Dibenzophenylether (PCDPE), aber auch chlorierte Dibenzo-p-dioxine und chlorierte Dibenzo-p-furane (PCDD/PCDF) wurden als Nebenprodukte gefunden. Die Bildung von chlorierten Biphenylenen (PCBN) und die Toxizität des 2,3,7,8-TCBN wurde von H.R. Buser zwar angedeutet, jedoch nicht weiter diskutiert. Von besonderem Interesse war die Bildung der PCDD/PCDF aus Chlorbenzolen, für die als Mechanismus eine bimolekulare Reaktion über Chlorphenole und PCDPE angenommen wurde.

Dagegen erhielt W. Zoller (73.) bei Versuchen in abgeschmolzenen Quarzampullen (Temperatur 300 - 500° C; Verweilzeit 1 - 15 Stunden) keine PCBN und keine PCDD/PCDF. Erst der Zusatz von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) bewirkte eine Bildung von PCDD/PCDF, aber genau wie mit Wasserzusatz war zusätzlich eine verstärkte Dechlorierung zu beobachten. Für die pyrolytische PCDD/PCDF-Entstehung aus Chlorbenzolen wurde folgende Reaktionsfolge ermittelt :



Bei der thermischen Umsetzung von Chlorbenzolmischungen in einer H₂/O₂-Flamme fand Van Dell (74.) chlorierte Biphenylene (PCBN) oder Acenaphthylene (PCAN). Eine eindeutige Zuordnung der gefundenen Produkte zu einer dieser Substanzklassen erfolgte jedoch nicht.

Außer bei diesen Laboruntersuchungen war das Vorkommen und thermische Verhalten der Tri- bis Pentachlorbenzole als PCDD/PCDF-Vorläufermoleküle bei technischen Prozessen von besonderem Interesse. Daher lag in vielen Arbeiten der Schwerpunkt auf der Untersuchung der PCDD/PCDF-Bildung bei thermischen Reaktionen. Die Bildung von anderen Substanzklassen wurde dabei nicht näher untersucht (75., 76., 77.). Die Isomerenverhältnisse von Chlorbenzolen in den Rauchgasen von Müllverbren-

nungsanlagen analysierte K. Ballschmiter (3.). Von ihm wurde ein Schema aufgestellt, aus dem sich die bevorzugte Bildung einzelner Chlorbenzolkongeneren ableiten läßt. Bei der technischen Verbrennung von Tri- und Tetrachlorbenzolgemischen (Askarele) suchte A.S.Narang vor allem nach PCDD/PCDF (78.). Bei einer Verweilzeit von 3-12 Sekunden und 650° C fand er ein Maximum in der PCDD/PCDF-Bildungsrate. Die Chlorierungsgrade der bevorzugt gebildeten PCB variierten zwischen 5 und 6 bei den Trichlorbenzolen als Edukten, bzw. zwischen 7 und 8 bei Pyrolysen mit Tetrachlorbenzolen. Die von A.S. Narang untersuchten Temperaturen waren für eine Aufchlorierung der Pyrolyseprodukte zu niedrig.

Hexachlorbenzol (HCB)

Hexachlorbenzol ist eine der thermisch stabilsten organischen Verbindungen und wurde aus diesem Grund von einigen Autoren als Testsubstanz für die Optimierung von thermischen Prozessen verwendet (79., 80., 81., 82.)

In Pyrolysen von chlorierten Gemischen ist bei Temperaturerhöhung (Temperaturintervall 400-750° C) eine Zunahme der HCB-Konzentration zu beobachten (80.). Außerdem stellt Hexachlorbenzol oft das organische Hauptprodukt von thermischen Prozessen anderer chlorierter Verbindungen dar (83., 84.). Wegen der hohen thermischen Beständigkeit interessierten bei der Pyrolyse von HCB vor allem die Zersetzungsbedingungen bei verschiedenen Verfahren (79., 82.), denn durch die benötigten hohen Temperaturen können bei der HCB-Pyrolyse keine PCDD/PCDF gefunden werden. Die Anzahl der gebildeten chlororganische Produkte ist sehr gering.

2.3.2 Pyrolyse von chloriertem Biphenyl (PCB)

Die Untersuchungen zum thermischen und insbesondere pyrolytischen Verhalten von PCB waren seit dem Bekanntwerden der PCDD/PCDF-Bildung bei PCB-Bränden von besonderem Interesse (85., 86.). Diese Arbeiten wurden mit Einzelkongeneren oder mit technischen Formulierungen (Aroclor, Clophen) durchgeführt und waren in den meisten Fällen auf die Bestimmung der entstandenen PCDF/PCDD beschränkt (87.).

Die PCB sind bei weitem nicht so thermisch beständig wie Hexachlorbenzol. D.S. Duvall (80.) ermittelte für Pyrolysezeiten von 2 Sekunden in einer Sauerstoffatmosphäre eine PCB-Zersetzung ab 600° C, jedoch in Inertgasatmosphäre (He) erst bei ca. 200° C höheren Temperaturen.

Erste Arbeiten mit PCB-Kongeneren wurden von H.R. Buser in seiner Dissertation durchgeführt (5.). Er pyrolysierte Einzelkongenere in Quarzampullen und konnte bei 600° C eine Korrelation zwischen den eingesetzten PCB-Kongeneren und den gebildeten PCDF feststellen. Als Mechanismus schlug er daher nach Bildung von Hydroxibiphenyl

eine intramolekulare Zyklisierung und gegebenenfalls eine 2,3-Chlorverschiebung vor. Die Konzentrationen der gebildeten PCDF waren wie bei PCB-Bränden deutlich höher als die Konzentrationen der gebildeten PCDD. Die von ihm aufgestellten vier zyklischen Reaktionswege wurden später von vielen Autoren bestätigt (88., 89., 90.) und von D.G. Patterson (90.) um zwei weitere intramolekulare Zyklisierungen ergänzt. Zusätzlich stellte er eine Tabelle der aus bestimmten PCB-Kongeneren bevorzugt gebildeten PCDF-Kongeneren auf. M. Erickson (91.) untersuchte die Bildung von PCDD/PCDF in Trafoölen und ermittelte bei einer Verweilzeit von einer Sekunde, 8 % Sauerstoff im Reaktionsgas und einer Temperatur von 675° C eine optimale PCDF-Bildung aus den PCB. Bei Temperaturen über 700° C zersetzen sich die PCDF schon, so daß sie bei weitem thermisch nicht so stabil sind, wie hochchlorierte Benzole oder PCB.

2.3.3 Pyrolyse von chlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD)

Die thermische Zersetzung von zehn ausgewählten PCDD-Kongeneren in einer Strömungsapparatur untersuchte die Arbeitsgruppe um B.F. Rordorf (92., 93., 94.). Bei diesen Experimenten wurde die Verweilzeit zwischen 0.4 und 1 Sekunde sowie die Pyrolysetemperatur zwischen 400 und 1200° C variiert. Die Untersuchungen waren auf eine effektive PCDD-Zersetzung, sowie die Bestimmung der Reaktionskinetik und der Ermittlung thermodynamischer Daten der einzelnen PCDD-Kongeneren ausgerichtet. So wurden für die Zersetzungen unter diesen Bedingungen Reaktionen erster Ordnung und Aktivierungsenergien von 215-250 kJ/Mol gefunden. Die effektive PCDD-Zersetzung in industriellen Sonderabfallbehandlungsanlagen erfordert nach den Untersuchungen von B.F. Rordorf bei einer Verweilzeit von 1 Sekunde Temperaturen von mindestens 1100° C.

2.3.4 Pyrolyseuntersuchungen mit anorganischen Zusatzstoffen

Seit Ende der 80er Jahre wurde von einigen Arbeitsgruppen auch der Einfluß von Metallchloriden und Metalloxiden auf die Pyrolyse organischer Verbindungen untersucht. Ziel dieser Experimente war sowohl die Bestätigung der *De-Novo-Synthese* als auch die Optimierung der katalytischen Zersetzung von chlororganischen Verbindungen. Dadurch erklären sich auch die in diesen Arbeiten gewählten Temperaturbereiche (Temperaturen meist < 500° C).

Die Arbeitsgruppen von L. Stieglitz (95.) und F.W. Karasek (96.) beschäftigten sich ausgiebig mit dem Einfluß von Metallchloriden auf die De-Novo-Synthese von chloraromatischen Verbindungen. Ein Ergebnis der Untersuchungen von F.W. Karasek war die Chlorierung von Dibenzofuran und Biphenyl durch Chlorwasserstoff oder Chlor in Gegenwart von Eisen(III)chlorid und Luft im Temperaturbereich von 200-540° C (96.).

Untersuchungen von T.J. Nestrick (97.) zeigten sogar bei der thermischen Behandlung von Benzol (150 - 400° C) nur in Gegenwart von Eisen(III)chlorid, d. h. ohne Zusatz von Chlorwasserstoff oder Chlor, in Gegenwart von Silikatoberflächen die Bildung von geringen Konzentrationen an PCDD/PCDF. Dabei war die Chlorsubstitution in 2-, 3-, 7-, und 8- Position bevorzugt. Diese Befunde beweisen eine De-Novo-Synthese aus in der Natur vorkommenden Verbindungen unter nicht sehr drastischen Bedingungen.

L.Stieglitz (95.) diskutiert ausführlich den Einfluß von Kupfer(II)chlorid auf die PCDD/PCDF-Entstehung. Als Mechanismus wird eine Oxichlorierung unter CuCl_2 -Katalyse postuliert. Zusatz von Wasser unterdrückt die PCDD/PCDF-Bildung stark, jedoch nicht die Bildung der Chlorbenzole.

Einen anderen Einfluß von Chlor auf anorganische Substanzen untersuchte R.A. Ross (98.). Er ermittelte die Wirkung von elementarem Chlor auf Graphit bei Temperaturen von 600-1000° C. Bei Verweilzeiten im Minutenbereich konnte er perchlorierte Substanzen wie OCS, PCB 209 und als Hauptprodukt HCB neben Oktachlorbiphenylen (*OCBN*), auf das er aber nicht näher eingeht, nachweisen. Eine Analyse des Graphits zeigte geringe Eisen- und Aluminiumkonzentrationen. Daher interpretierte er die Ergebnisse als durch Eisen- oder Aluminium-Verunreinigungen im Graphit katalysierte Chlorierungen.

Die katalytischen Einflüsse von Metalloxiden auf die Zersetzung von Chloraromaten (meistens PCB) wurden von R.A. Ross (99.), P. Subbanna (100.) und G. Kloster (101.) untersucht.

R.A. Ross (99.) pyrolysierte HCB und PCB 209 in einem Aluminiumoxid- und Magnesiumoxidbett sowie in Gegenwart von Aluminium und Magnesium. Die Chloraromaten wurden in Konzentrationen von 6000-8000 ppm mit dem Trägergas (Argon) in die Pyrolysezone eingebracht. Als effektivster Zusatz erwies sich Aluminiumoxid, mit dem schon bei Temperaturen von 580° C eine PCB 209-Zersetzung von 99.999% erreicht wurde. Das Hauptprodukt stellten in allen Fällen die Metallchloride (AlCl_3 bzw. MgCl_2) dar. Zwischen der Dechlorierungsaktivität der Metalloxide und den Bildungsenthalpien der Metallchloride konnte eine Korrelation aufgestellt und somit die besonders hohe Zersetzungsrate in Gegenwart von Aluminiumoxid erklärt werden.

P. Subbanna (100.) untersuchte die katalytische Zersetzung von Aroclor 1254 bei Temperaturen von 500-600° C und Kontaktzeiten von 9.4 Sekunden. Als Katalysatoren dienten Kupfer-, Kobalt- und Chromoxide auf Aluminiumoxidträgern sowie als Vergleich ein Platin-Palladium-Katalysator. Das Kriterium für die Effektivität dieser Katalysatoren war die vollständige Oxidation der PCB (Bildung von CO und CO_2 aus dem PCB-Kohlenstoff). Deshalb wurde nur die Gesamtzersetzungsrate der PCB sowie die CO- und CO_2 -Bildung quantitativ bestimmt. Zwischen diesen Werten gab es Abweichungen von bis zu 15 %. Dies wurde von P. Subbanna mit Oberflächenreaktionen

erklärt. Bei den Versuchen zeigte der CuO-Katalysator bessere Werte als der Pt-Pd-Katalysator (Zersetzungsrate bei 600° > 97 % mit CuO und > 85 % mit Pt/Pd). Aber der Kupferoxidkatalysator reagierte unter den verwendeten Bedingungen unter Bildung von Kupfer(II)chlorid. Daher ist eine technische Anwendung dieses Katalysators im Gegensatz zum Pt-Pd-Katalysator nach Meinung von P. Subbanna fraglich.

G. Kloster (101.) untersuchte die Pyrolyse von Chlorbenzolen bei 450° C und Verweilzeiten zwischen 30 Minuten und 24 Stunden in abgeschmolzenen Ampullen. Das Produktgemisch bestand aus aufchlorierten Chlorbenzolen sowie einer geringen Menge an chlorierten Biphenylen. PCDF/PCDD wurden nicht gefunden. Neben dem Einfluß von Metalloxiden (Al_2O_3) wurde auch der Effekt von Lewissäuren (AlCl_3) als Zuschlagsstoffe untersucht. In Gegenwart von Aluminiumoxid war die Menge an gebildeten PCB deutlich reduziert, was durch ein Zurückdrängen von Radikalreaktionen zugunsten von nukleophilen Substitutionen gedeutet wurde. Ein Zusatz von Lewissäuren wie AlCl_3 bewirkte vermehrte Isomerisierung der eingesetzten Chlorbenzole.

3.0 Versuchsbeschreibung und Versuchsdurchführung

3.1 Pyrolyseuntersuchungen

Für alle Untersuchungen wurde ein Klapprohfen der Firma Ströhlein Instruments (F420I05RPD; PID-Regler Control 100) mit einem Innendurchmesser von 19 mm verwendet. Er zeichnet sich durch schnelle Aufheizraten (maximal 1000°C in ca. 90 Sekunden) und ein konstantes Temperaturprofil über die gesamte beheizte Länge (15 cm) aus. Als Reaktionsrohr diente ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 16 mm und einer Wandstärke von 1.5 mm. Das Beheizen des Rohres erfolgt in vertikaler Richtung über die gesamte Ofenlänge durch einen Infrarot-Strahler. Das Thermoelement (NiCr-Ni) des PID-Reglers liegt in der Mitte der beheizten Länge unten am Quarzrohr an und ist mit einer Klammer befestigt. Kontrollmessungen ergaben eine vertikale Temperaturabweichung im interessierenden Temperaturintervall (500°C - 1000°C) von max. 3 % der jeweiligen Ofentemperatur. Durch exakte Platzierung des Thermoelements und durch Packen des Quarzrohrs mit Quarzstücken konnte die vertikale Temperaturdifferenz auf maximal 1 % verringert werden.

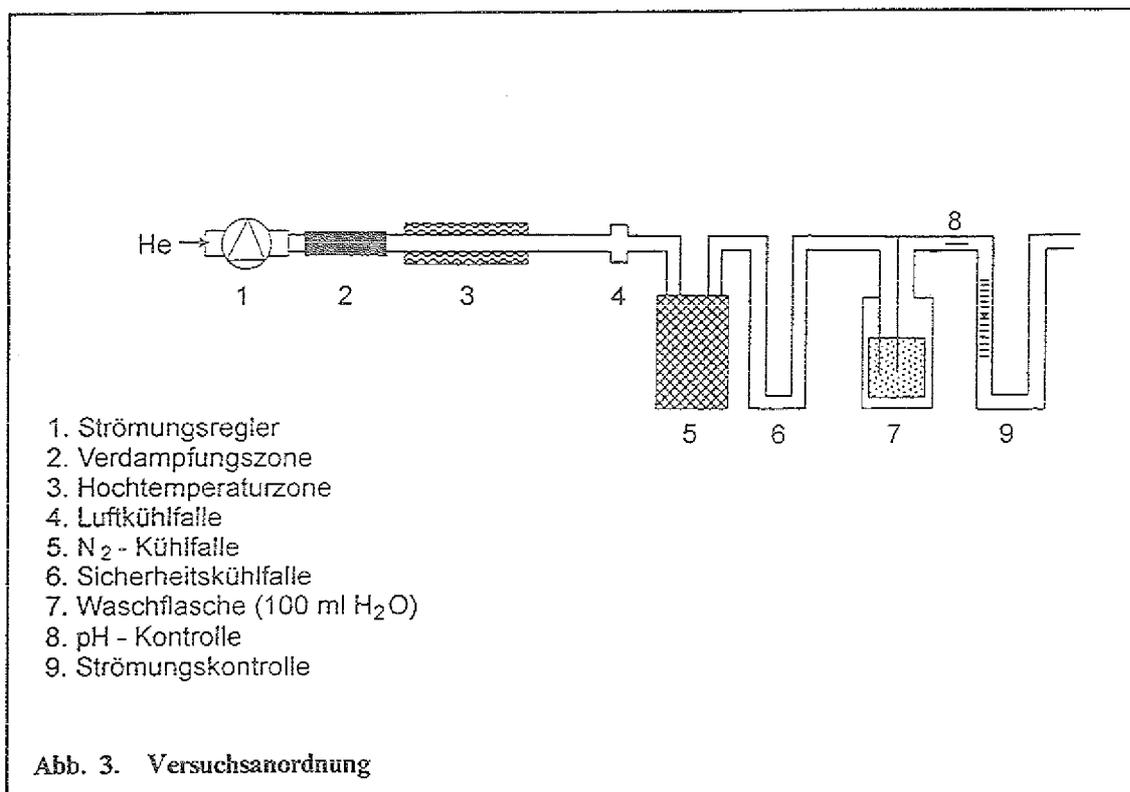
Die Untersuchungen zur Pyrolyse chlororganischer Verbindungen wurden sowohl in einem Strömungsrohr als auch in abgeschmolzenen Quarzampullen im Temperaturbereich von 500 - 1000°C durchgeführt.

3.1.1 Messungen im Strömungsrohr

Den Aufbau der Versuchsanordnung für die Pyrolyseuntersuchungen im dynamischen Strömungsrohr zeigt Abb. 3.

Als Inertgas wurde bei diesen Versuchen Helium 6.0 verwendet. Mit dem auf Helium geeichten Strömungsregler (Brooks Instruments 5850 Serie E) konnte der Volumenstrom zwischen 5 ml/min und 500 ml/min variiert werden. Dies ermöglichte bei ungepacktem Rohr Verweilzeiten der Substanzen im Pyrolysebereich von 3.1 bis 310 Sekunden. Im mit Quarzstücken gepackten Rohr konnten Verweilzeiten von 1.2 bis 120 Sekunden erreicht werden.

Flüssige Proben wurden mit einer Schlauchpumpe (IMATEC MP13GJ-4) kontinuierlich mit 0.2 ml/min in die Verdampfungs- und Vorheizzone gepumpt, feste Substanzen mit einem Tiegel in die Verdampfungszone eingebracht. Nach dem Verdampfen wurden die Substanzen durch das Inertgas in die Pyrolysezone transportiert und die Pyrolyseprodukte aus der Hochtemperaturzone ausgetrieben. Zur Verwirbelung des Gasstroms und um eine bessere Wärmeübertragung zu erreichen war das Quarzrohr mit Quarzstücken gepackt (siehe oben).



Das Auffangen der Produkte erfolgte in Kühlfallen und/oder Waschflaschen und konnte je nach den Anforderungen variiert werden (z.B. zum Auffangen von leichtflüchtigen Substanzen, Chloraromaten, hochchlorierten PAH bzw. Chlorwasserstoff). Bei kurzen Verweilzeiten der Substanzen in der Pyrolysezone, daß heißt hohen Strömungsgeschwindigkeiten, war es notwendig die Kühlfallen zum quantitativen Auffangen der Produkte mit Glaswolle zu packen. Hinter den Kühlfallen und Waschflaschen wurde der Volumenstrom nochmals mit einem Rotameter (Roto Oeflinger 25 cm max.) kontrolliert. Dadurch konnten Undichtigkeiten in der Apparatur entdeckt werden.

Pyrolyseuntersuchungen wurden mit verschiedenen chloraromatischen Substanzen durchgeführt. Hierbei variierten die eingesetzten Mengen an chlororganischen Substanzen zwischen 50 mg und 500 mg (Tab. 2). Die Menge an anorganischen Zusatzstoffen wurde, wenn nicht anders vermerkt, konstant bei 500 mg gehalten. Vor den Experimenten wurden die Zuschläge zur Entfernung von flüchtigen Verunreinigungen und Wasser zunächst langsam bis 850° C bzw. der jeweiligen Endtemperatur ausgeheizt. Dabei konnte nur bei Bentonit eine Gewichtsabnahme beobachtet werden.

In allen Versuchen wurde der Ofen zunächst mit maximaler Geschwindigkeit auf die Pyrolysetemperatur aufgeheizt. Nach zwei Minuten Temperaturkonstanz in der Hochtemperaturzone wurde die Verdampfungszone aufgeheizt und damit die Zudosierung der

Edukte gestartet. Die Temperatur der Verdampfungszone (T_v) variierte je nach Substanz zwischen 100° C und 350° C (vergl. Tab. 2).

Substanz	Verdampfungs-temperatur T_v (° C)	Eingesetzte Menge (mg)
Dichlorbenzole (<i>DiCBz</i>)	100.	100 - 200
Trichlorbenzole (<i>TrCBz</i>)	160	100 - 200
Tetrachlorbenzole (<i>TeCBz</i>)	200	100 - 200
Pentachlorbenzol (<i>PeCBz</i>)	250	200
Tetrachlorphthalsäureanhydrid (<i>Tere</i>)	250	200 - 500
Hexachlorbenzol (<i>HCB</i>)	300	100 - 200
Dekachlorbiphenyl (<i>PCB 209</i>)	300	50 - 100
Oktachlornaphthalin (<i>OCN</i>)	350	50 - 100

Tab. 2. Einwaagen der Edukte und Temperaturen der Vorheizzone

Nach Ende eines Experiments wurden die verschiedenen Kühlfallen mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert (Hexan oder Toluol). In den meisten Fällen konnten die verschiedenen Fraktionen vereinigt und nach Auffüllen auf 25 ml oder 250 ml direkt gaschromatographisch mit einem Flammenionisationsdetektor (*GC - FID*) vermessen werden.

Eine Waschflasche mit destilliertem Wasser diente zum Auffangen des gebildeten Chlorwasserstoffs. Dabei wurde ein Durchbruch von sauren oder basischen Stoffen mittels eines angefeuchteten pH-Papiers im Ausgang der Waschflasche kontrolliert.

Aus apparativen Gründen war mit dieser Versuchsanordnung die maximale Wiederfindungsrate für die untersuchten chloraromatischen Verbindungen bei Temperaturen um 500° C höchstens 80 %.

3.1.2 Messungen mit Quarzampullen

Untersuchungen in Quarzampullen mit Verweilzeiten im Minutenbereich ergaben die jeweils thermodynamisch günstigen Produktverteilungen.

Hierzu wurden in die Ampullen ($V = 4.5 \text{ cm}^3$) 20 - 50 mg der entsprechenden Chlorbenzole und gegebenenfalls Zuschlagsstoffe (10-100 mg) eingewogen. Die unter Vakuum abgeschmolzenen Ampullen wurden im Pyrolyseofen mit maximaler Aufheizrate auf die Versuchstemperatur gebracht und zwischen 10 - 90 Minuten pyrolysiert. Nach Ende der Pyrolysezeit wurden sie nach Abschrecken mit flüssigem Stickstoff aufgesägt und sofort mit einem organischen Lösungsmittel (Hexan oder

Toluol) extrahiert (10 Minuten im Ultraschallbad). Die auf 10 ml aufgefüllten Proben konnten direkt mit GC-FID vermessen werden.

3.2 Präparative Methoden

Dekachlorbiphenyl (PCB 209) und Oktachloracenaphthylen (OCAN) wurden präparativ hergestellt.

3.2.1 Dekachlorbiphenyl (PCB 209)

Die Synthese des Dekachlorbiphenyls erfolgte durch Chlorierung von Biphenyl mit Chlorgas (Chlorbombe) unter Verwendung von Antimonpentoxid und Eisen(III)chlorid als Katalysator. Nach dem Start der Reaktion durch Zugabe des Katalysators war eine langsame Erwärmung bis 350° C notwendig, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Die Ausbeute an PCB 209 wurde laufend durch Messung mit GC-FID kontrolliert. Nach Umkristallisieren aus Toluol und Waschen mit verdünnter Essigsäure wurde das gelbliche Produkt in der Pyrolyseapparatur bei 450° C sublimiert. Dadurch erhielt man eine weiße, kristalline Substanz mit einer Reinheit von 99,99 %.

3.2.2 Oktachloracenaphthylen (OCAN)

Oktachloracenaphthylen wurde pyrolytisch aus dem synthetisierten PCB 209 erhalten. Es bildete sich bei der thermischen Umsetzung von PCB 209 in der Pyrolyseapparatur bei 900° C und einer Verweilzeit von 10 Sekunden. Unter diesen Bedingungen stellte es das einzige Produkt dar und konnte aus der ersten Kühlfalle als rote Nadel isoliert werden. Ohne weiteren Reinigungsschritt zeigte es eine Reinheit von über 80 % (siehe Abb. 4).

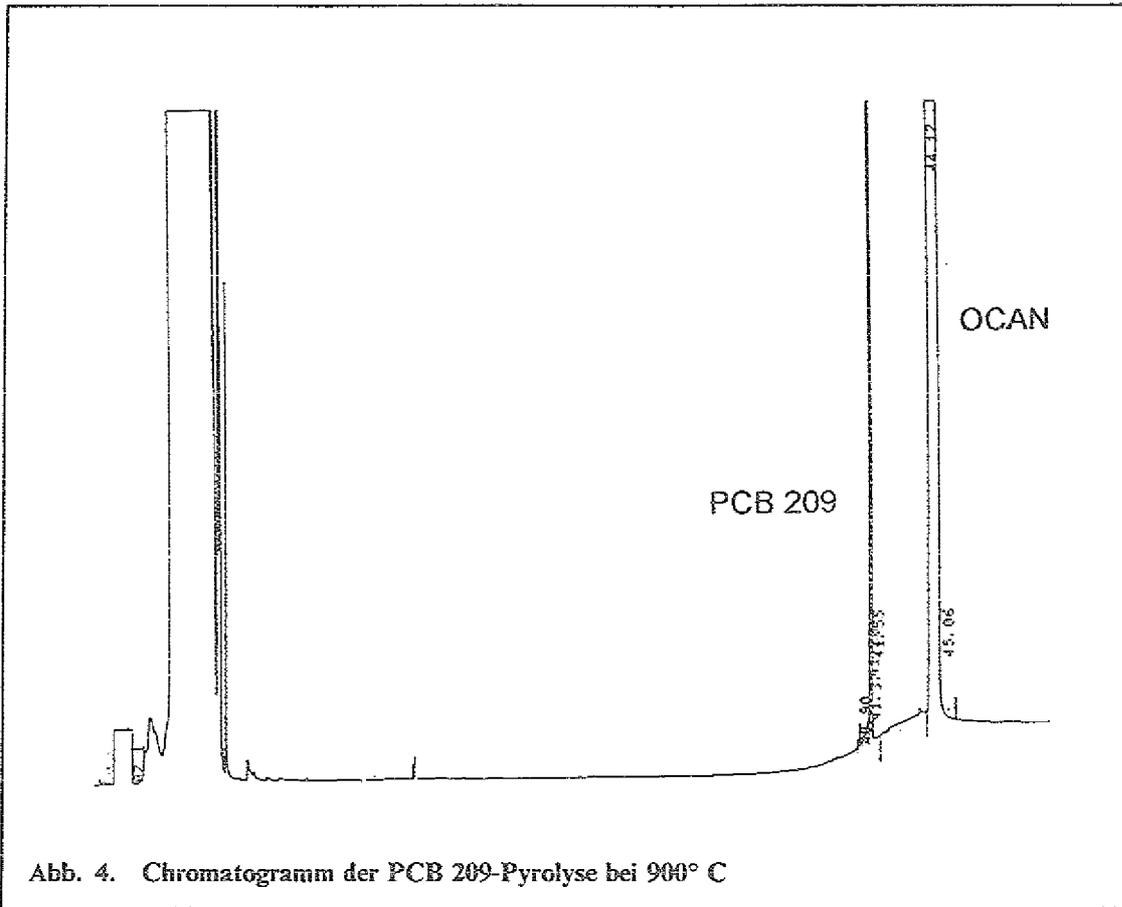


Abb. 4. Chromatogramm der PCB 209-Pyrolyse bei 900° C

4.0 Analytik

Die Identifizierung und Quantifizierung der Pyrolyseprodukte erfolgte im wesentlichen mit Hilfe der Gaschromatographie. Hierzu wurde ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (*GC-FID*) bzw. eine Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer (*GC - MS*) eingesetzt. In einigen Fällen wurden auch die Kopplung von Gaschromatographie mit Fourier - Transform - Infrarotspektrometrie (*GC-FT-IR*) und Hochdruckflüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion (*HPLC - UV*) zur eindeutigen Identifizierung der Substanzen herangezogen.

4.1 GC - FID

Die meisten Proben konnten direkt oder nach Verdünnen mit Toluol oder Hexan mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard (HP 5890 Serie 2) analysiert werden.

- Trägergas : Helium (6.0), 2.9 ml/min; const. flow
elektron. Druckprogrammierung (EPC)
- Säule : DB - 5 60 m (J & W)
Innendurchmesser : 0.32 mm
Filmdicke : 0.25 μ m
- Injektor : Split/Splitless (1 min splitless)
Splitverhältnis : 1:10
Injektortemperatur : 300° C
- Detektor : FID (HP)
Detektorgase : H₂ : 33 ml/min
Synth. Luft : 400 ml/min
Detektortemperatur : 300° C
- Integrator : Spectra Physics SP4270

Das Temperaturprogramm des Gaschromatographen ist für die Trennung der niedrigchlorierten Benzole sowie verschiedener chlorierter Biphenyle optimiert worden :

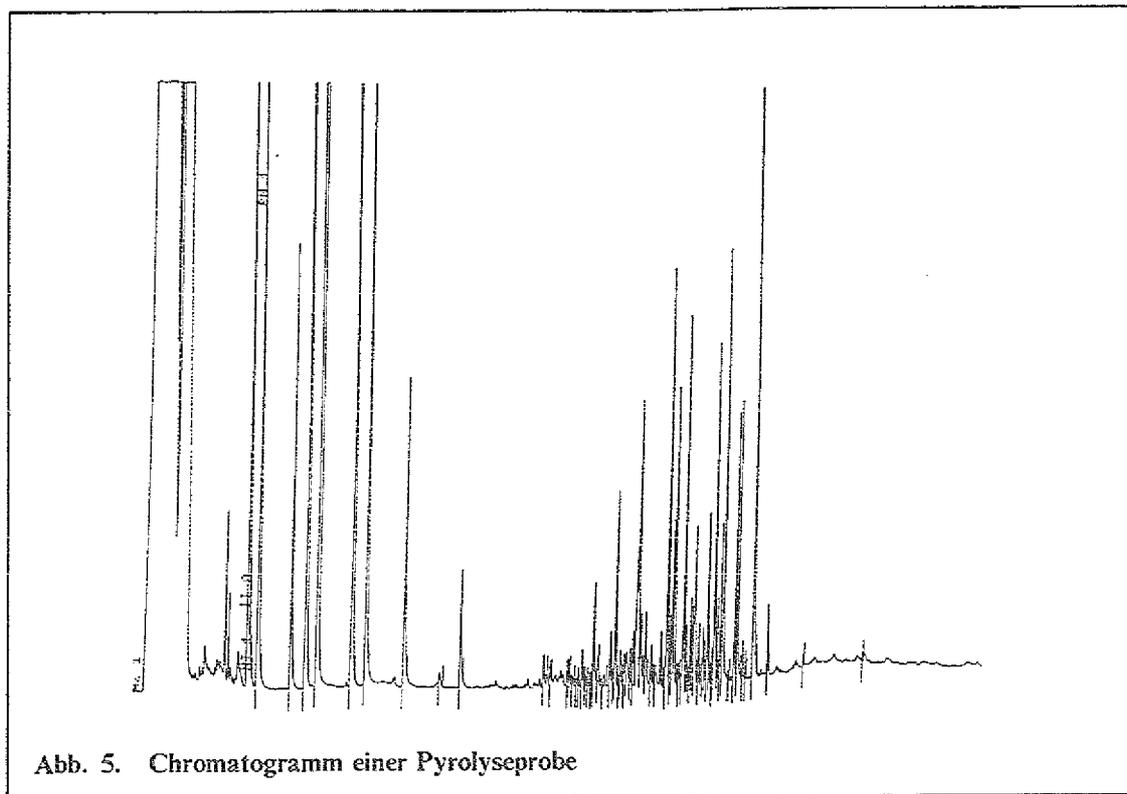
60° C,	3 Minuten (Starttemperatur)
8°/Min → 180 ° C	2 Minuten (1.Rampe)
3°/Min → 210 ° C	2 Minuten (2.Rampe)
10°/Min → 300 ° C	15 Minuten (3.Rampe)

Durch dieses Temperaturprogramm war zwar eine Auftrennung der Di- und Trichlorbenzole sowie eine gute Auftrennung der PCB möglich, jedoch konnten z. B. 1,2,3,5- und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol nicht getrennt werden (siehe Tab. 3). Die Auftrennung der Tetrachlorbenzole auf einer einzelnen chromatographischen Säule ist nur mit sehr großem Zeitaufwand möglich und wird auch in der Literatur oft nicht erreicht (102., 103., 104., 105.).

<i>Chlorbenzol</i>	<i>Retentionszeit (Min. Min/100)</i>
Monochlorbenzol (<i>MCBz</i>)	8.07
1,3-Dichlorbenzol (<i>1,3-DiCBz</i>)	9.24
1,4-Dichlorbenzol (<i>1,4-DiCBz</i>)	9.37
1,2-Dichlorbenzol (<i>1,2-DiCBz</i>)	9.86
1,3,5-Trichlorbenzol (<i>1,3,5-TrCBz</i>)	11.82
1,2,4-Trichlorbenzol (<i>1,2,4-TrCBz</i>)	12.69
1,2,3-Trichlorbenzol (<i>1,2,3-TrCBz</i>)	13.48
1,2,3,5- + 1,2,4,5-Tetrachlorbenzole (<i>TeCBz</i>)	15.43
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (<i>1,2,3,4-TeCBz</i>)	16.33
Pentachlorbenzol (<i>PeCBz</i>)	18.61
Hexachlorbenzol (<i>HCB</i>)	22.26

Tab. 3. Retentionszeiten der Chlorbenzole

Abb. 5 zeigt das GC-FID-Chromatogramm einer Pyrolyseprobe. Das Chromatogramm verdeutlicht die Komplexität der Proben, sowie die Konzentrationsunterschiede zwischen den Chlorbenzolen und den anderen chloraromatischen Verbindungen. Die Chlorbenzole werden deutlich von den anderen chloraromatischen Verbindungen abgetrennt, dagegen liegen die chlorierten Naphthaline (PCN) und chlorierten Biphenylene (PCBN) im Chromatogramm unter den in wesentlich höheren Konzentrationen vorliegenden chlorierten Biphenylen (PCB). Durch die Komplexität der Proben war es nicht möglich, Quantifizierungen mit einem internen Standard durchzuführen, es mußte mit externen Standards gearbeitet werden. Zur Identifizierung und Quantifizierung der Chlorbenzole und der perchlorierten Verbindungen wurde ein Standard mit Chlorbenzolen verschiedener Chlorierungsgrade und den drei in Tab. 4 aufgeführten perchlorierten Verbin-



dungen hergestellt. Durch externe Kalibrierung mit verschiedenen Verdünnungen dieses Standards konnten dann die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen in den Proben bestimmt werden. Die Zusammensetzung des verwendeten Standards sowie die Retentionszeiten zeigt Tab. 4.

Für die Quantifizierung der PCB wurde der aus sechs Kongeneren verschiedener Chlorierungsgrade bestehende 'Ballschmitter-Mix' (Promochem, jeweils 10 ng/ μ l) sowie Einzelstandards verwendet (Promochem, 10 ng / μ l).

Substanz	Konzentration (ng/ μ l)	Peakfläche/ng	Retentionszeit (Min. Min/100)
1,4-DiCBz	15	21100	9.71
Perchlorethan (PCE)	16	9500	10.91
1,3,5-TrCBz	16	19200	11.99
1,2,3-TrCBz	16.5	19400	13.48
1,2,3,4-TeCBz	15	17700	16.33
PeCBz	17	15000	18.61
HCB	17	13200	22.26
OCN	17	12500	41.88
PCB 209	15	13000	42.42

Tab. 4. Zusammensetzung der Standardmischung S1

Aus Tab. 4 ist zu erkennen, daß die verwendeten perchlorierten aromatischen Substanzen bei den GC-FID-Messungen vergleichbare Responsefaktoren besitzen. Auch für das synthetisierte Oktachloracenaphtylen (*OCAN*) wird bei den GC-FID-Messungen ein ähnlicher Responsefaktor erhalten (Peakfläche /ng ~12800).

Weiterhin enthält der eingesetzte Standard zwei Trichlorbenzole. Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß man beim Flammenionisationsdetektor (FID) im Gegensatz zum Elektroneneinfangdetektor (ECD) für Isomere vergleichbare Empfindlichkeiten erhält. Daher können alle PCB-Kongenere der Chlorierungsgrade von 3 bis 6 mit Hilfe des Ballschmücker-Mix quantifiziert werden (106.).

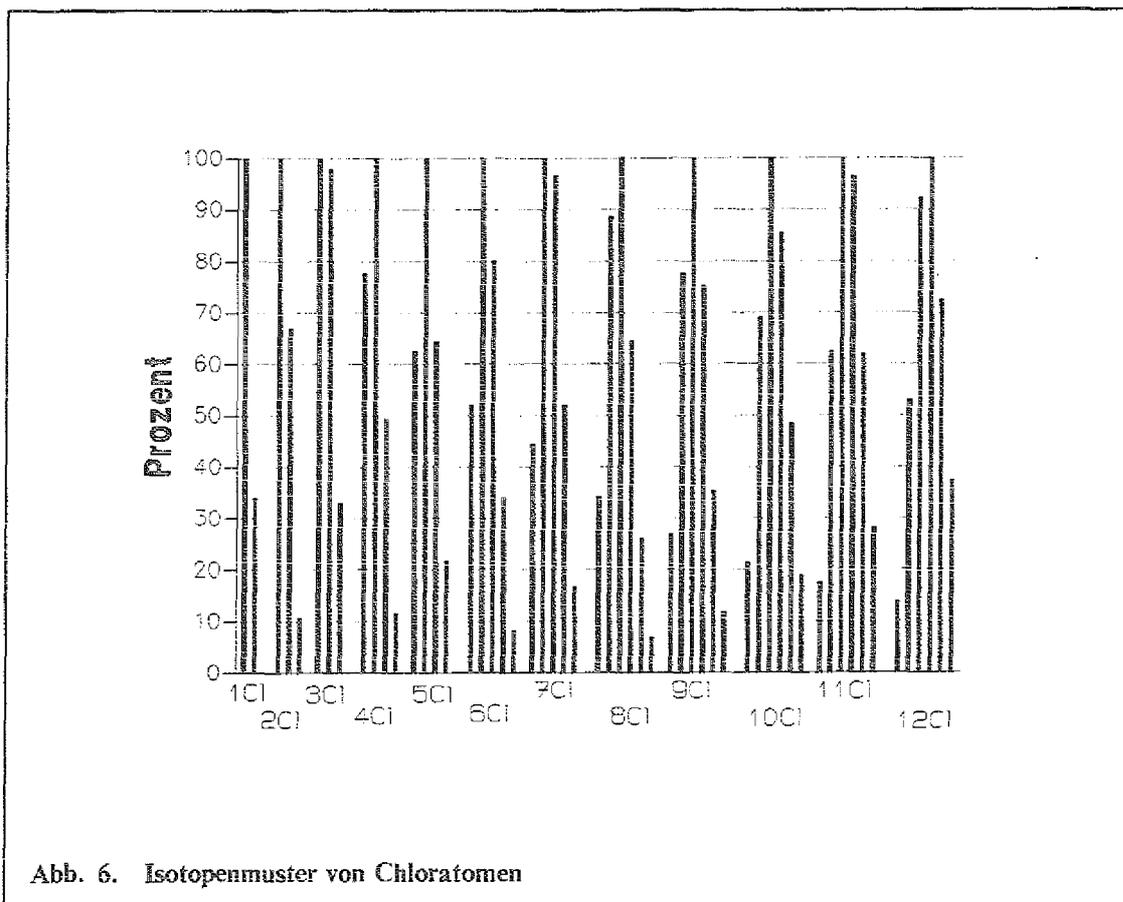
Zur Analyse von leichtflüchtigen Verbindungen wurde die Starttemperatur des GC-Programms auf 30° C verringert und die Haltezeit am Anfang auf 4 Minuten verlängert. Die Bestimmung von leichtflüchtigen Verbindungen erfolgte mit einem selbst hergestellten Standard aus chlorierten Aliphaten und Olefinen in Pentan bzw. Dichlormethan. Wie aus Tab. 4 für PCE schon ersichtlich ist, haben perchlorierte aliphatische oder olefinische Verbindungen im FID sehr geringe Responsefaktoren, da bei ihnen der relative Kohlenstoffgehalt sehr gering ist.

<i>Substanz</i>	<i>Konzentration (ng/μl)</i>	<i>Peakfläche [ng</i>	<i>Retentionszeit (Min. Min/100)</i>
Tetrachlorkohlenstoff (CCl ₄)	210	7500	5.21
Trichlorethylen (TrET)	330	12400	6.41
Tetrachlorethylen (TET)	435	8900	9.15
Perchlorethan (PCE)	140	9500	15.79

Tab. 5. Standard für aliphatische chlororganische Verbindungen

4.2 GC - MS

Die Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie diente zur Identifizierung der Pyrolyseprodukte. Bei chloraromatischen Verbindungen kann zusätzlich zur Retentionszeit auch der Chlorierungsgrad durch das Isotopenmuster des Molekülpeaks im Massenspektrum ermittelt werden (siehe Abb. 6).



Da die Massenspektren der meisten chloraromatischer Verbindungen aufgrund der die Fragmentierung dominierenden Cl- oder HCl-Abspaltung ansonsten wenig aussagekräftig sind, ist die Identifizierung von Substanzen durch diese Methode nicht immer eindeutig.

Das verwendete Analysensystem¹ bestand aus einem Hewlett-Packard-Gaschromatographen (HP 5890 Serie 2) mit einem Kaltaufgabesystem (Gerstel-KAS) und dem Massenspektrometer Automass 150 der Firma Unicam. Es wurden folgenden Einstellungen verwendet :

- Trägergas : Helium 6.0, 1.9 ml/min, const. flow (EPC)
- Säule : 60 m DB - 5 HT (J&W)
- Innendurchmesser : 0.32 mm
- Filmdicke : 0.25 μ m

¹ Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Herbert Engel und Herrn Dr. Einhard Kleist

- Injektor : KAS 3 (Firma Gerstel); 1 min Splitless; Split 1 : 10
- KAS-Temperaturprogramm 40° C (0.05 Min)
- 12°/sec. → 330° C (10 Min)
- GC-Temperaturprogramm : 50° C (0.2 Min)
- 20° / Min → 120° (3 Min)
- 5° / Min → 300° (15 Min)
- bzw. (3° / Min → 300° 15 Min)

Zur Analyse von leichtflüchtigen Substanzen mußte das Temperaturprogramm etwas abgewandelt werden.

- KAS-Temperaturprogramm : 30° (0.6 Min)
- CO₂-Kühlung
- 12° / Sek. → 330° C (10Min)
- GC-Temperaturprogramm : 30°C 5 Minuten
- 3° / Min → 50° 3 Minuten
- 5° / Min → 300° 15 Minuten

4.3 HPLC - UV

Die Identifizierung und Unterscheidung einiger chloraromatischer Verbindungen war erst durch Einsatz der HPLC mit UV-Detektion möglich.² Dazu wurden die in Toluol gelösten Proben bis fast zur Trockene eingengt, in Acetonitril aufgenommen und von der so erhaltenen Lösung 10 µl eingespritzt. Die Identifizierung geschah durch Vergleich der UV-Spektren der chlorierten Substanzen mit den Spektren der unchlorierten Vertreter dieser Substanzklassen.

Die verwendete Anlage bestand aus folgenden Komponenten :

- Detektor : Perkin Elmer LC 480 Dioden Array Detektor
- Meßbereich : 190 - 430 nm
- Auflösung : 1 nm
- Injektor : Probenschleife 10 µl
- Pumpe : Spectra-Physics SP8800 Gradientenpumpe
- Säule : LichroCART (Merck) Supersphere 100 RP 18
- Länge 250 mm, Innendurchmesser 4 mm

² Für die Durchführung der HPLC-Messungen danke ich Frau Dipl.Ing. Heide Schlimper

- Eluent : Isokratisch Acetonitril/Wasser 90 : 10
- Flußrate : 1ml/min bei 20° C

4.4 GC-FT-IR

Zur weiteren Charakterisierung der Substanzen und in einigen Fällen auch zur Isomerenidentifizierung einzelner PCB wurden Infrarotspektren durch Kopplung von Gaschromatographie und Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie aufgenommen.³ Hierfür mußten die Proben durch Einengen aufkonzentriert werden.

Das verwendete Gerät (Cryolect 4800, Mattson Instr.) arbeitete mit der Technik der Matrixisolation. Die gaschromatographisch getrennten Verbindungen werden im Vakuum (2×10^{-5} Torr) auf eine sich langsam bewegende Goldscheibe (Sammelscheibe) bei 15 K in eine Argonmatrix eingebettet. Dadurch steht das "eingefrorene" Chromatogramm beliebig lange für weitere spektroskopische Untersuchungen zur Verfügung. Die Identifizierung von Verbindungen und die Unterscheidung von Isomeren wird durch die bei diesen tiefen Temperaturen weitgehend eingefrorenen Rotationen begünstigt. Dies führt zu schmaleren Banden ($< 1\text{cm}^{-1}$) und einfacheren Spektren. Die GC-FT-IR ist somit eine gute Ergänzung zur GC-MS Kopplung (107.; 108.).

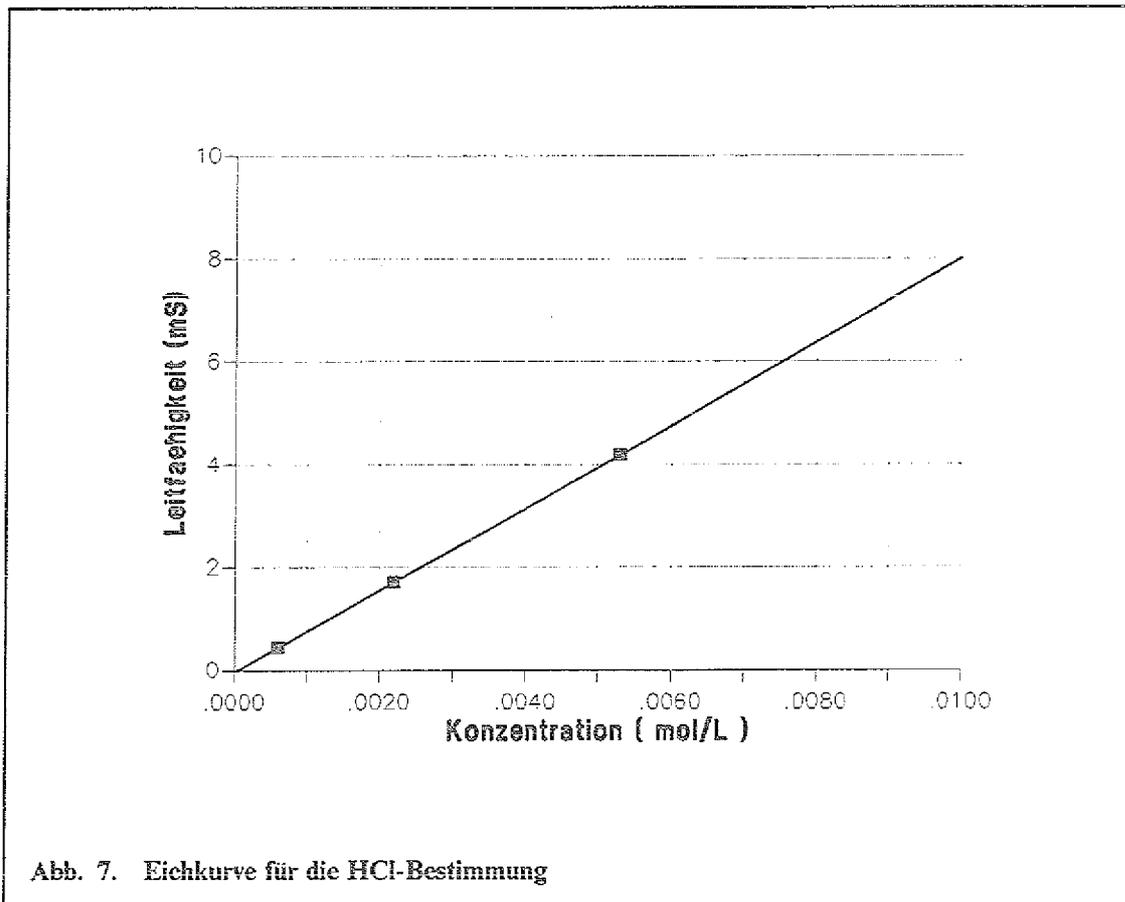
Die Analyse mit dieser Methode erfolgt in drei Schritten :

1. Deposition der getrennten Verbindungen auf der Sammelscheibe
2. Rekonstruktion des Chromatogramms durch Integration niedrig aufgelöster Spektren ($16\text{-}32\text{ cm}^{-1}$)
3. Einzelkomponentenauswertung

4.5 Bestimmung von Chlorwasserstoff (HCl)

Die entstandene Menge an Chlorwasserstoff wurde durch Einleiten des Heliumstroms in eine Waschflasche mit destilliertem Wasser (100 ml oder 200 ml, je nach erwarteter Menge an HCl) und anschließender Bestimmung der Leitfähigkeit ermittelt. Die Eichkurve (Abb. 7) zeigt die Linearität der Leitfähigkeit mit der HCl-Konzentration in dem interessierenden Konzentrationsbereich.

³ Für die Durchführung dieser Messungen und die Anfertigung von IR-Spektren danke ich Herrn Dr. Gerd Dongmann



Zur Kontrolle wurden auch Chloridbestimmungen mit einem photometrischen Chloridschnelltest durchgeführt. Dazu ist das Photometer SQ 118 von Merck mit einer Wolfram-Halogenlampe und einer Siliciumphotodiode als Detektor verwendet worden. Die Analysen erfolgten nach der Vorschrift zum Fertigtest Nr. 14755. Die Differenz der Ergebnisse beider Bestimmungsmethoden betrug weniger als 2 % (Tab. 6).

Versuch	Merck - Schnelltest	Leitfähigkeit
1,2,4,5-TeCBz 700° C, 20 Sek	3.1 %	3.3 %
1,2,4,5-TeCBz 700° C / Al ₂ O ₃ , 10 Sek.	4.2 %	4.4 %
1,2,3,4-TeCBz 750° C, 10 Sek	16.8 %	18.4 %
1,2,3,4-TeCBz 750° C, 10 Sek	10.3 %	11.3 %

Tab. 6. Vergleich der Chlorwasserstoffbestimmungen:
Angaben bezogen auf die Einwaage an Chlorbenzol

4.6 Identifizierung von Substanzklassen

4.6.1 Bestimmung der polychlorierten Biphenyle (PCB)

Mit dem Bekanntwerden der toxischen Eigenschaften der chlorierten Biphenyle Mitte der siebziger Jahre dieses Jahrhunderts wurde eine exakte Quantifizierung der PCB in Umweltproben (besonders in Boden- Ölproben und Humanproben) dringend notwendig. Da 209 PCB-Kongenerere existieren und diese sehr unterschiedliche Toxizitäten aufweisen (109.), wird ein hoher Anspruch an die Trennleistung der Analytik gestellt. In der Gaschromatographie konnte diese Anforderung mit gepackten Säulen nicht erfüllt werden (110., 111., 112.). Erst durch Verwendung von Kapillarsäulen (50 m und länger) war eine Auftrennung der meisten Kongenerere möglich (113., 114., 115.), jedoch erfolgt auch zur Zeit auf keiner einzelnen chromatographischen Säule eine komplette Separierung aller PCB-Kongenerere (116., 117.). Eine Identifizierung aller 209 Kongenerere ist nur durch die Kombination verschieden polarer GC-Säulen mittels Säulenschaltung möglich (118., 119.).

Für die Quantifizierung der PCB existieren einige Methoden, die im folgenden kurz erläutert werden.

Früher wurde der Gesamt-PCB-Gehalt von Proben durch Perchlorierung zu Dekachlorbiphenyl, dessen Gehalt anschließend bestimmt wurde, ermittelt. Diese Methode weist einige systematische Fehler auf (u.a. ist der Umsatz bei der Chlorierung nicht immer konstant) und man erhält keine Aussagen über die Chlorierungsgrade sowie die Kongenerenverhältnisse der PCB in den Proben. Eine Toxizitätsabschätzung ist mit dieser Methode daher unmöglich.

Die analytisch beste Identifizierung der PCB-Kongenerere wird durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten jedes einzelnen Kongeners mit den Retentionszeiten definierter Standardsubstanzen an mehreren Kapillarsäulen verschiedener Polarität erhalten. Mit dieser Methode ist eine umfassende, eindeutige Aussage des tatsächlichen Gesamtgehaltes möglich, jedoch ist sie extrem zeitaufwendig und daher für die Routineanalytik ungeeignet. Von einigen Autoren wird diese Methode zur Kongenerenbestimmung etwas abgewandelt (120., 121., 123.).

Für die Bestimmung der PCB-Gehalte in Altölen sowie Umweltproben hatte sich der Vergleich der Gaschromatogramme der PCB-Fraktion mit dem von Standards durchgesetzt (*Mustervergleich*). Als Referenzsubstanz verwendet man dabei meist ein technisches Gemisch mit bekannter Zusammensetzung (bestimmte Aroclore oder Clophene). Hierbei wird der Gesamtgehalt aller in den technischen Gemischen vorhandenen PCB-Kongenerere ermittelt. Auch diese Methode ist für die Routineanalytik zu aufwendig. Außerdem können die in den technischen Gemischen nicht enthaltenen Kongenerere nicht

erfaßt werden. Aus diesem Grund ist diese Methode für Proben mit Abweichungen von den Mustern der technischen PCB-Formulierungen ungeeignet.

Die in der letzten Zeit am häufigsten in der Routineanalytik angewendete und in die DIN-Vorschrift eingegangene Methode beschränkt sich auf die Bestimmung einiger weniger PCB-Kongenerere (**Indikatorkongenerere**), die in den verwendeten Standards enthalten sind. Zum Beispiel werden nach der oft verwendeten Methode nach Ballschmiter (124.) nur die sechs im *Ballschmiter-Mix* enthaltenen Kongenerere PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180 bestimmt (125., 126.) und der Gesamtgehalt der PCB daraus abgeschätzt (siehe Kap. 4.1).

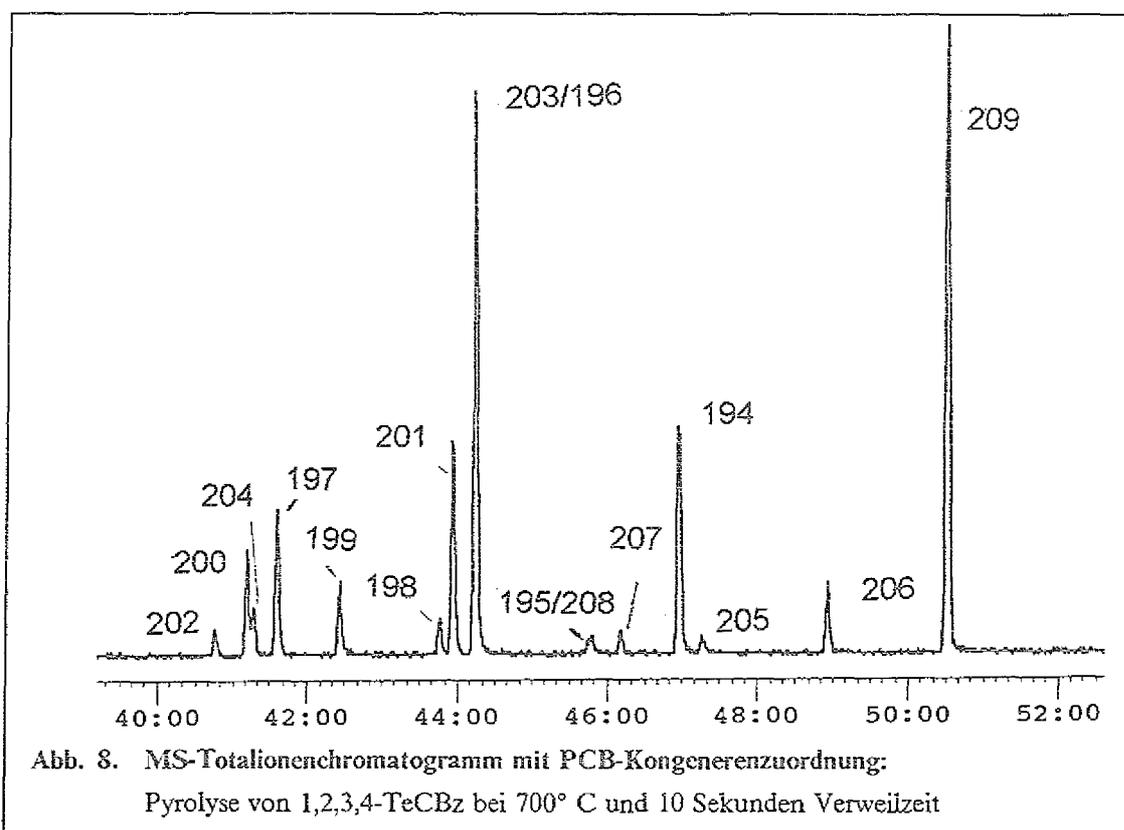
Für die Identifizierung der PCB in den untersuchten Pyrolyseproben ist keine dieser Methoden ohne Modifizierung anwendbar. Bei den Pyrolysen erhält man kein Aroclor- oder Clophen-Muster. Oft werden die in den technischen Gemischen nicht enthaltenen Kongenerere bevorzugt gebildet (z.B. PCB 169 bei der 1,2,3-Trichlorbenzolpyrolyse). Ein Mustervergleich kommt daher genauso wenig in Frage wie die Bestimmung einzelner Indikatorkongenerere.

Die Identifizierung der PCB-Kongenerere in den Proben erfolgte deshalb anhand von Chromatogrammen der entsprechenden Aroclor- oder Clophen-Standards aus der Literatur, die mit Säulen gleicher Polarität aufgenommen wurden und bei denen die relativen Retentionszeiten der einzelnen Kongenerere bekannt sind (113., 119., 124., 127.). Außerdem wurden die Chlorierungsgrade der PCB in den Proben mittels GC-MS-Kopplung bestimmt und einige Kongenerere durch Vergleich mit einem Aroclorstandard ermittelt (ähnlich wie in Methode 2). Zur Absicherung der Ergebnisse ist die Zuordnung noch durch Retentionszeitbestimmung von einigen vorhandenen Einzelkongenereren verifiziert worden. Dieses Verfahren führte bei der Verwendung von nur einer chromatographischen Säule nicht immer zu einem eindeutigen Ergebnis, da nicht alle PCB auf der verwendeten chromatographischen Säule (DB-5, 60 m) getrennt werden. Eine Literaturzusammenfassung der Abfolge und der relativen Retentionszeiten für die DB-5-Säule enthält Anhang A. Die Zuordnung der Nona- und aller 12 Oktachlorbiphenyle in den Tetrachlorbenzolpyrolysaten gelang durch Retentionszeitbestimmung mit einem Aroclorstandard (Aroclor 1254 und Aroclor 1268) in Kombination mit der GC-MS (Tab. 7; Abb. 8).

Die Kongenerenzuordnung zeigt, daß es schon bei den 12 Oktachlorbiphenylen zu Überlappungen und somit nicht zur eindeutigen Identifizierung kommt (PCB 196 / PCB 203). Die Überlagerung von PCB 195 und PCB 208 kann durch die unterschiedlichen Molekülpeaks und Chlorierungsgrade dieser PCB in der Massenspektrometrie erkannt werden.

PCB-Kongener	Relative Retentionszeit auf OCN bezogen	Chlorierungsgrad
202	0.8089	8
200	0.8197	8
204	0.8217	8
197	0.8283	8
199	0.8494	8
198	0.8845	8
201	0.8875	8
196	0.8938	8
203	0.8938	8
208	0.9320	9
195	0.9321	8
207	0.9423	9
194	0.9620	8
205	0.9678	8
206	1.0103	9

Tab. 7. Relative Retentionszeiten der Okta- und Nona-PCB
60m DB-5 Säule, Bedingungen siehe Kap. 4.1

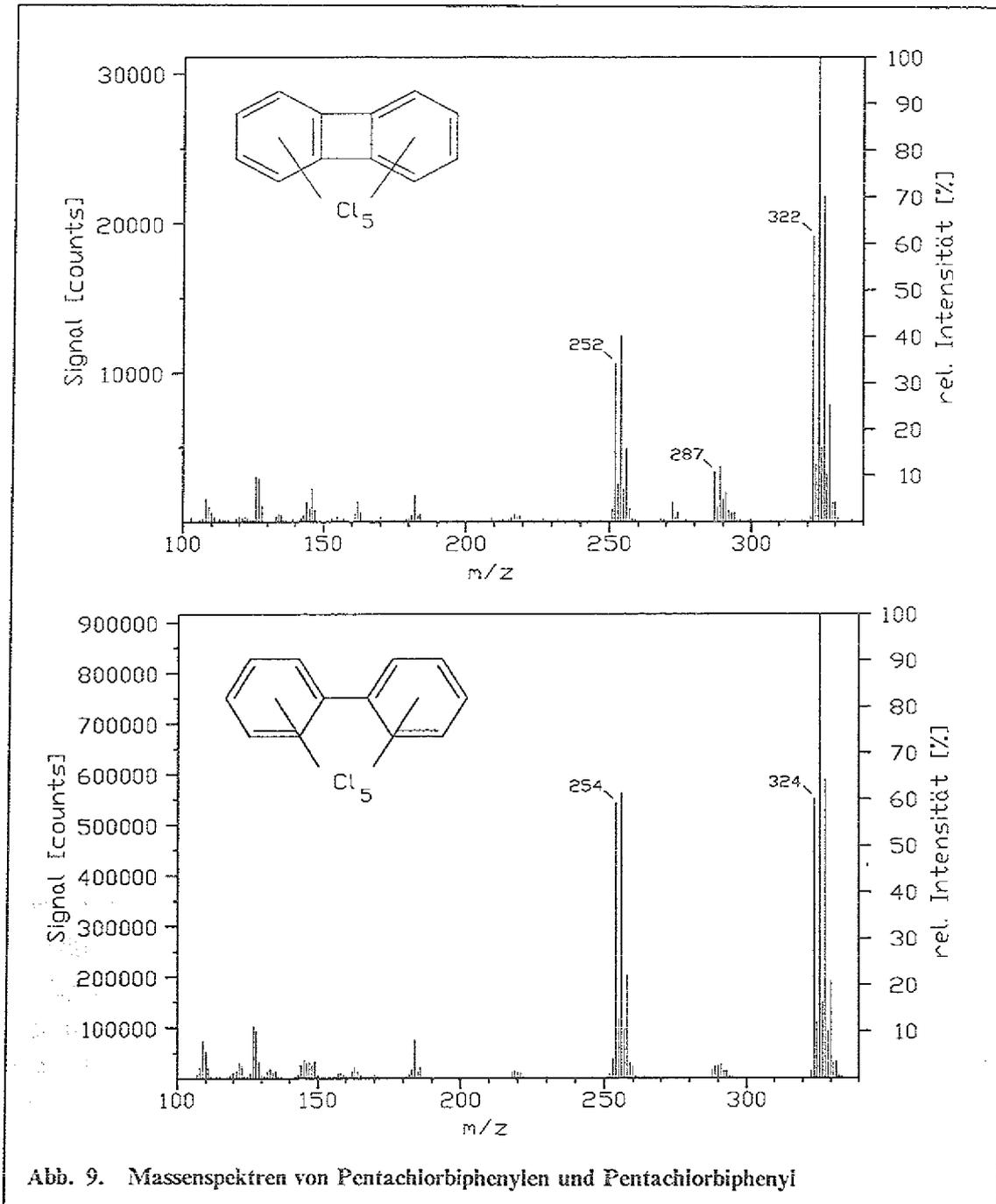


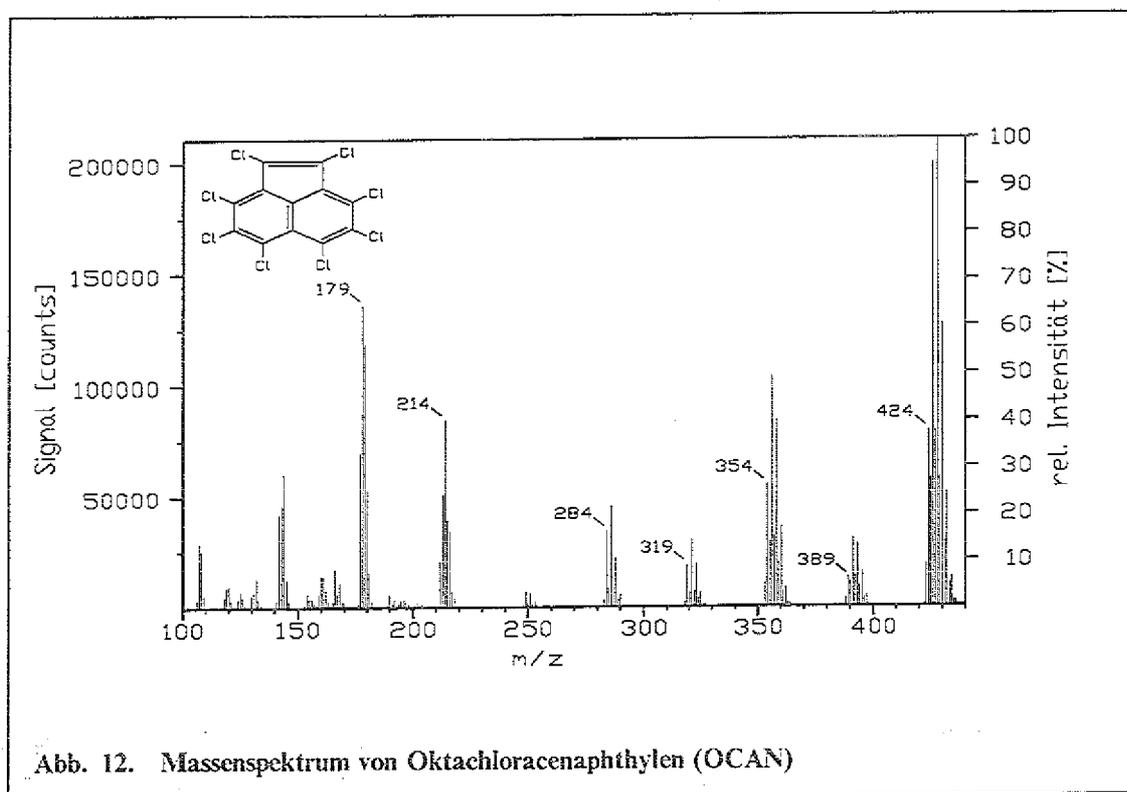
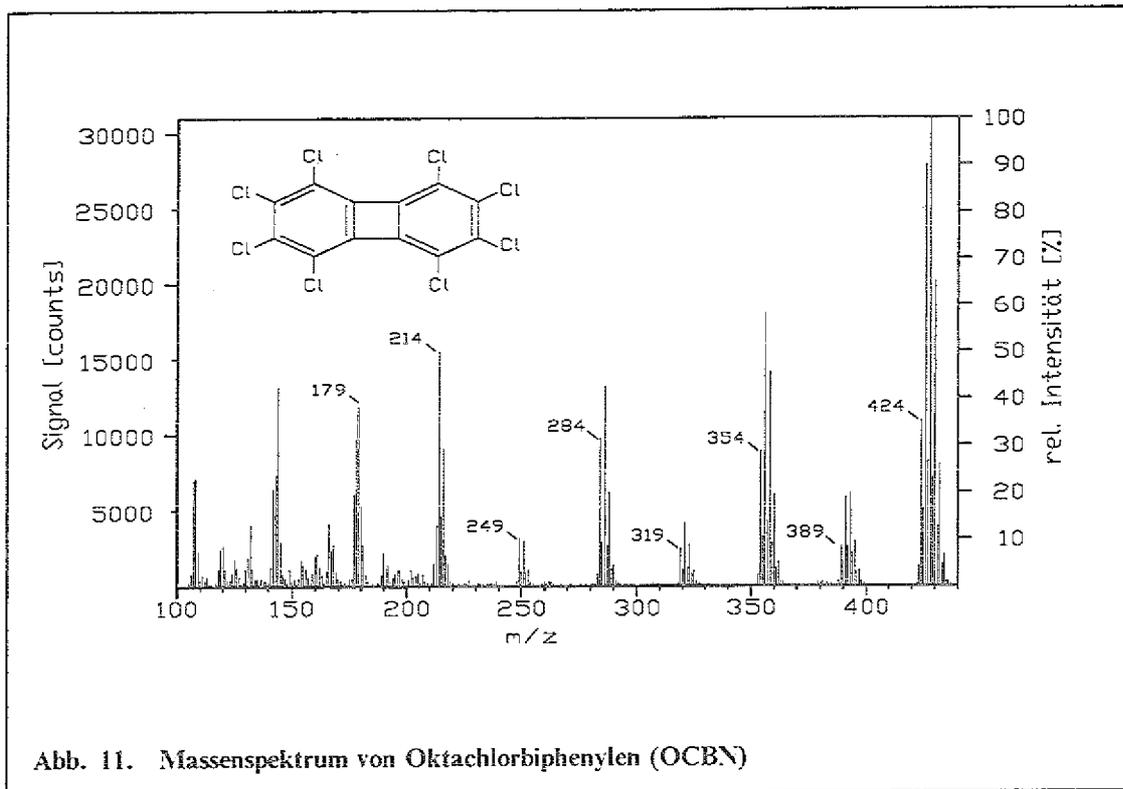
Eine eindeutige Zuordnung von gaschromatographisch getrennten PCB-Kongeneren ist bei ausreichender Konzentration (ca. 1-10 ng) mit GC-FT-IR möglich (siehe Kap. 4.4). Jedes PCB-Kongener hat ein individuelles, eindeutig zuzuordnendes IR-Spektrum (128.). Von R.A. Nyquist (129.) wurde eine Kongenerenbestimmung über einen Vergleich der PCB-IR-Daten mit denen vergleichbarer Chlorbenzole (130.) mit Erfolg unternommen.

Bei thermischen Umsetzungen mit Di- und Trichlorbenzolen erfolgte die Zuordnung aller bei Temperaturen um 700° C und 10 Sekunden Pyrolysezeit in höheren Konzentrationen gebildeten PCB-Kongeneren durch Kombination dieser Methoden. Die Ergebnisse für 1,3-DiCBz, 1,2,4-TrCBz und 1,3,5-TrCBz enthält Anhang A.

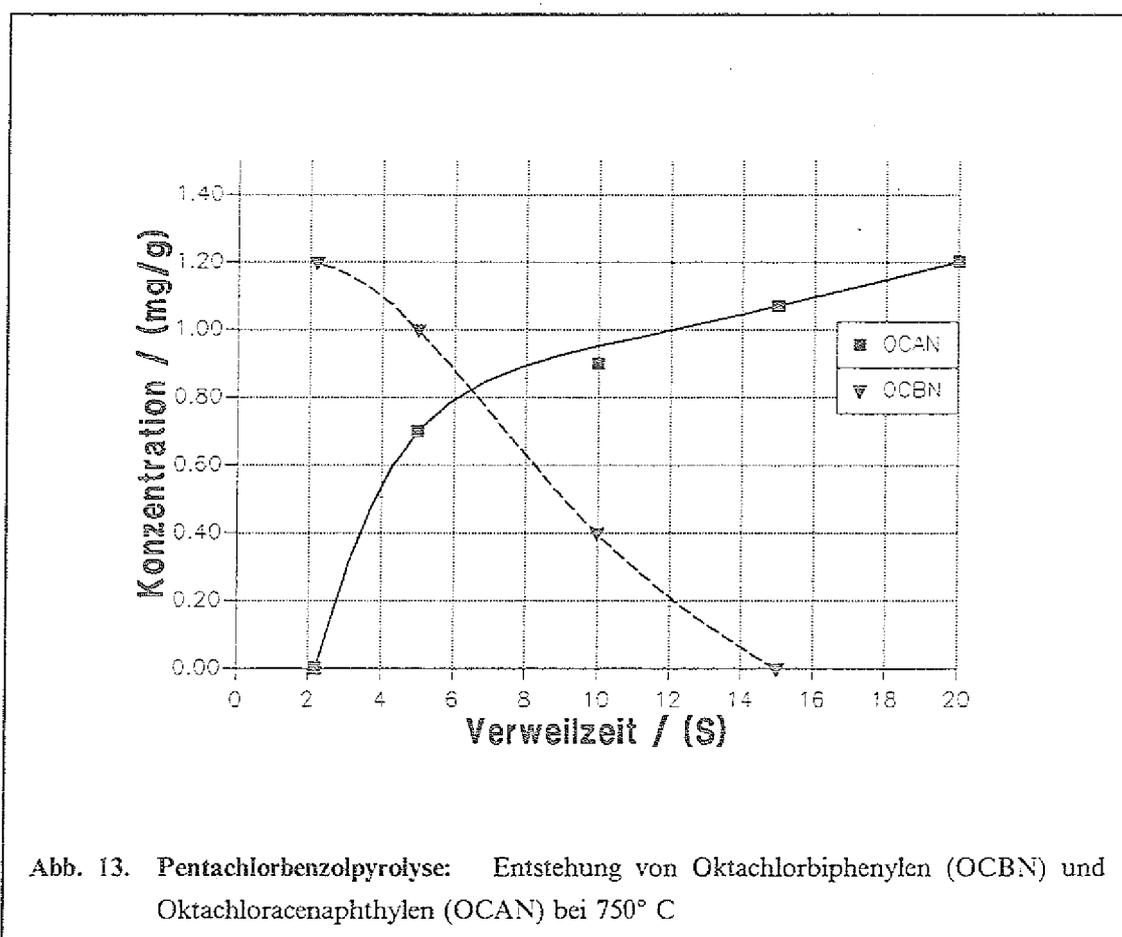
4.6.2 Identifizierung der chlorierten Biphenylene (PCBN)

Bei der thermischen Zersetzung von Trichlor-, Tetrachlor- und Pentachlorbenzol konnten einige Verbindungen entdeckt werden, die große Ähnlichkeit mit den PCB haben. Diese chlorierten Biphenylene (*PCBN*) sind in Gegenwart bedeutend größerer Gehalte an PCB nur sehr schwer mit GC-MS zu detektieren und können mit diesen leicht verwechselt werden (5.).





Durch das FID-Chromatogramm erhält man bei Verwendung einer 60 m DB-5 Säule (chrom. Bedingungen siehe Kap. 4.1) aufgrund unterschiedlicher Retentionszeiten Hinweise auf zwei verschiedene Substanzen ($\Delta RT = 1.58$ Minuten). Die perchlorierten Verbindungen OCBN und OCAN werden unter diesen Bedingungen deutlich von den chlorierten Biphenylen (PCB) abgetrennt. Die thermische Beständigkeit dieser beiden Verbindungen ist sehr unterschiedlich. Oktachlorbiphenylen (OCBN) wird nur bei relativ niedrigen Pyrolysetemperaturen oder bei sehr kurzen Verweilzeiten im Pyrolysebereich gebildet und zerfällt thermisch wieder zu chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (Cl-PAH) (133). Oktachloracacenaphthylen (OCAN) bildet sich dagegen erst bei höheren Temperaturen oder längeren Pyrolysezeiten (Quarzampullen) und zeigt im untersuchten Temperaturbereich (600-1000° C) auch bei Verlängerung der Pyrolysedauer keine Konzentrationsabnahme (Abb. 13).



Zur Unterscheidung von OCBN und OCAN in den Pyrolyseproben wurden daher Pyrolyseuntersuchungen mit Tetrachlorphthalsäureanhydrid (*Tere*), einer Substanz, bei

der aus der Literatur bekannt ist, daß sie thermisch zu Biphenylenen reagiert, durchgeführt (134., 135., 136.) Nur bei diesen Pyrolysen konnte eine sauerstoffhaltige, perchlorierte Verbindung, Oktachlordibenzo-p-furan (OCDF), in Spuren nachgewiesen werden. Keine anderen chlorierten Dibenzo-p-furane oder chlorierten Dibenzo-p-dioxine wurden gefunden. Die Bildung von OCBN und OCDF aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid zeigt Abb. 14.

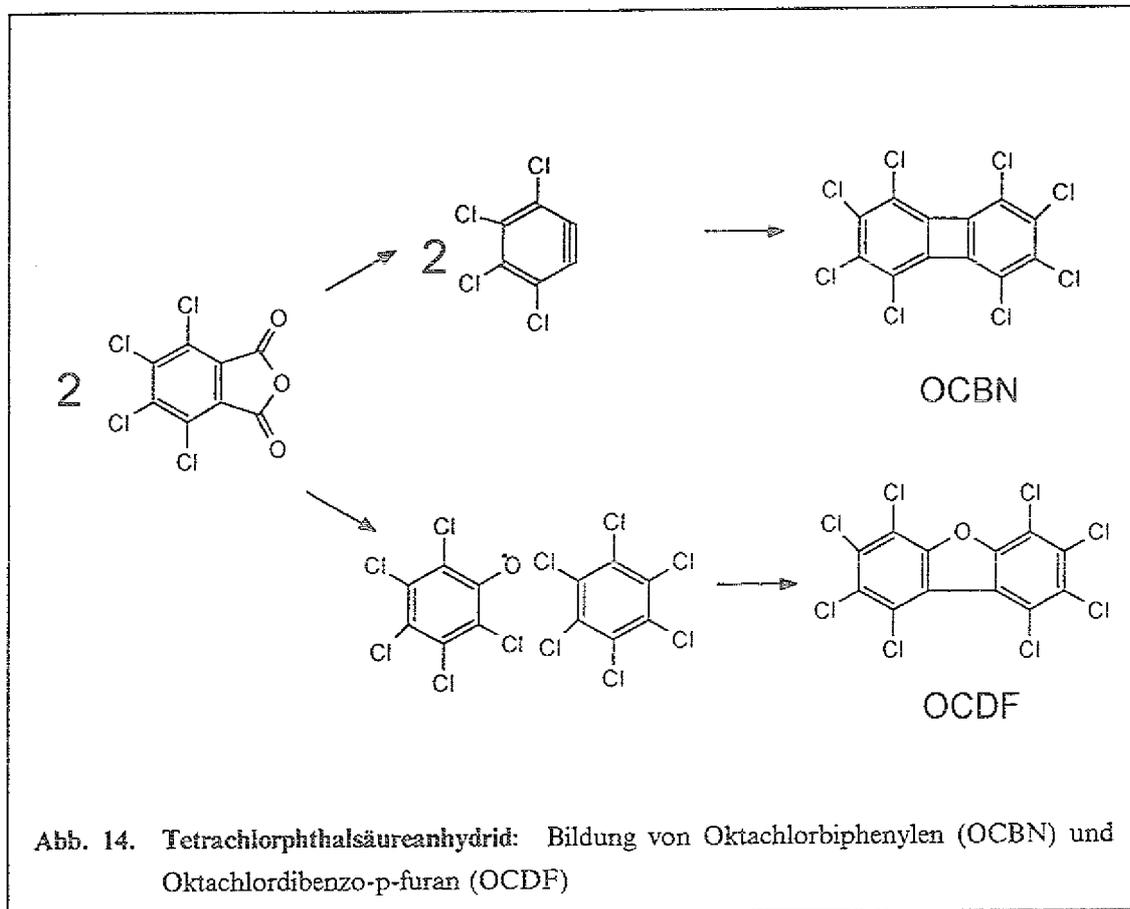


Abb. 14. Tetrachlorphthalsäureanhydrid: Bildung von Oktachlorbiphenylen (OCBN) und Oktachlordibenzo-p-furan (OCDF)

Die eindeutige Identifizierung von chlorierten Biphenylenen in Pyrolyseproben der Chlorbenzole gelang erst mit Hilfe der HPLC-UV-Detektion durch Vergleich der Spektren von chlorierten Biphenylenen und unchloriertem Biphenylen (Abb. 15). Unchloriertes Biphenylen zeigt ein charakteristisches UV-Spektrum mit zwei Bandensystemen bei 235 - 260 nm und 330 - 370 nm. Durch Chlorsubstitution werden die Absorptionsbanden bathochrom verschoben, wobei die Verschiebung mit steigendem Chlorierungsgrad ca. 4-5 nm beträgt. Eine Auftragung der bathochromen Verschiebung der UV-Maxima mit steigendem Chlorierungsgrad der Biphenylene ergibt eine Gerade mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,987 (Abb. 15). Die Abweichung von der Linearität ist am größten bei den Chlorierungsgraden mit der höchsten Kongenerenzahl.

Die Isomerenidentifizierung ist mittels HPLC-UV-Detektion aufgrund der geringen Unterschiede in den Spektren von Verbindungen gleichen Chlorierungsgrades nicht möglich.

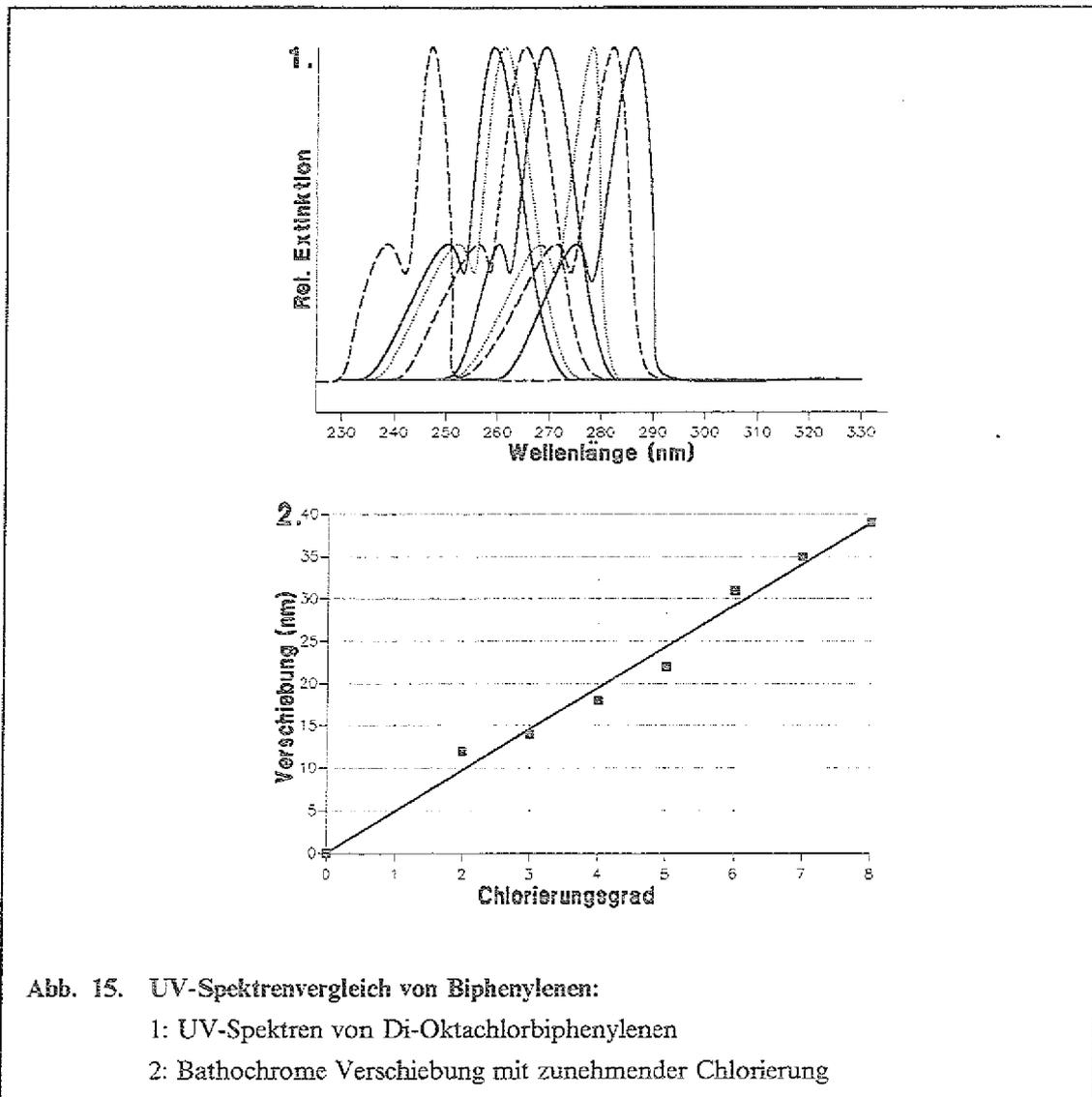
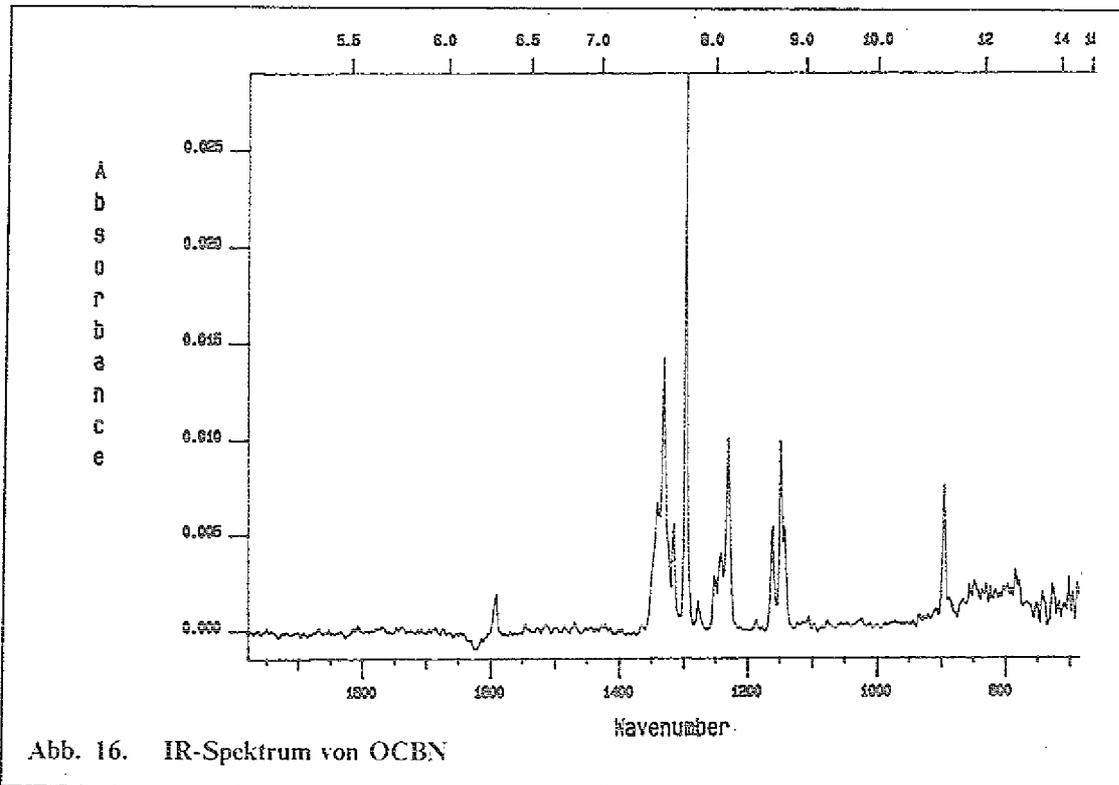


Abb. 15. UV-Spektrenvergleich von Biphenylenen:
 1: UV-Spektren von Di-Oktachlorbiphenylenen
 2: Bathochrome Verschiebung mit zunehmender Chlorierung

Zur weiteren Charakterisierung wurde von dem in genügend hohen Konzentrationen gebildeten und von den anderen Substanzen im Chromatogramm ausreichend getrennten Oktachlorbiphenylen (*OCBN*) das FT-IR-Spektrum aufgenommen (Abb. 16). Die Zuordnung der charakteristischen IR-Banden dieses planaren und hochsymmetrischen Moleküles mit der Symmetriegruppe D_{2h} enthält Tab. 8.

Bei unchloriertem Biphenylen wurde durch Röntgenstrukturanalyse erkannt, daß die die beiden Benzolkerne verknüpfenden Bindungen relativ lang (1,15 Å) und daher die Beiträge von Cyclobutadienstrukturen zur Grundstruktur vernachlässigbar gering sind

(137.). Biphenylene besitzen im elektronischen Grundzustand (S_0) praktisch zwei isolierte benzoide Systeme. Die Delokalisierungsenergie von Biphenylen ist geringer als von Biphenyl, weil die zusätzliche Bindung wegen des antiaromatischen Charakters des viergliedrigen Rings destabilisierend wirkt (137.).



Wellenzahl (cm^{-1})	Rel. Intensität (%)	Zuordnung
670	19.1	v C - Cl arom.
784	11.0	
895	26.8	
1143	18.0	
1149	35.1	v C = C arom.
1161	18.9	
1230	34.7	
1242	13.7	
1296	100	
1315	20.2	
1331	49.3	
1340	23.1	

Tab. 8. Zuordnung der IR-Daten von OCBN

Mechanismus der thermischen Bildung von chlorierten Biphenylenen

Biphenylene verschiedener Chlorierungsgrade wurden in den Pyrolyseproben von Tri-, Tetra- und Pentachlorbenzol gefunden (Massenspektren siehe Anhang B). Für die thermische Bildung von PCBN aus Chlorbenzolen können zwei unterschiedliche Mechanismen diskutiert werden (Abb. 17).

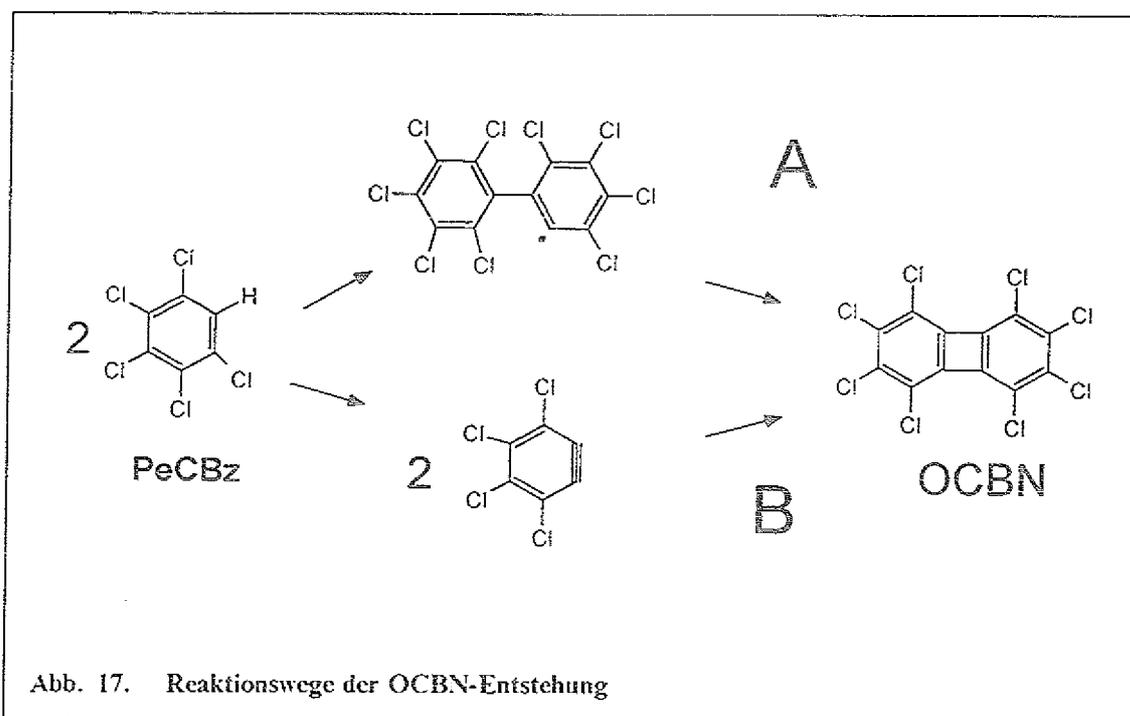


Abb. 17. Reaktionswege der OCBN-Entstehung

Bei dem radikalischen Reaktionsweg stellen Biphenylradikale die reaktiven Zwischenprodukte dar, welche unter Zyklisierung zu den Biphenylenen abreagieren (Abb. 17, Reaktionsweg A). Eine diradikalische Umsetzungen analog zu Reaktionsweg A wird bei der Thermolyse von Tetrachlorbenzo[c]chinolin beobachtet (138.). Durch die verbrückende Abgangsgruppe ist auch bei perchlorierten Verbindungen die thermische Bildung eines o-o'-Diradikal möglich, welches zu Oktachlorbiphenylen weiterreagiert. Diese Reaktion wurde von J.A.H. McBride (138.) zur präparativen Darstellung von Biphenylenen verwendet.

Bei dem Mechanismus über Arine (Abb. 17, Reaktionsweg B) erfolgt die Entstehung der Biphenylene durch Dimerisierung der thermisch durch Chlorwasserstoffabspaltung entstandenen Dehydrobenzole (139., 140.). Dehydrobenzole oder Arine werden nicht nur in stark basischem Milieu gefunden, sondern können auch in Gasphasenreaktionen entstehen (137., 141., 142., 143.). Ihre Bildung in der Gasphase geschieht durch Thermolyse von Molekülen mit orthoständigen Abgangsgruppen wie z. B. bei Bis-2-jodo-

phenylquecksilber, Benzylcylobutendion oder Phthalsäureanhydrid, aber auch ortho-Dihalogenbenzolen. Für Arine existieren in inerten Gasen keine unimolekulare Rekombinationsmöglichkeiten, so daß ihre Stabilität höher als von einfachen Carbenen ist. In Inertgasen besteht für Arine nur die Möglichkeit der Dimerisation zu Biphenylenen oder bei hohen Konzentrationen zu Triphenylenen. Die Existenz von Arinen in Gasphasenreaktionen wurde durch Kopplung von Flashphotolyse mit einem Flugzeitmassenspektrometer bewiesen (137.). Bei diesen Untersuchungen konnte der zeitliche Ablauf der Reaktion der Arine zu Biphenylenen beobachtet werden.

Mechanistisch kann der Nachweis von Dehydrobenzol durch die Bildung von Diels-Alder-Addukten mit Furan, Butadien oder Anthracen geführt werden, wobei allerdings ein starker Überschuß an Dien zur Unterdrückung der Dimerisierung der Arine notwendig ist. Deshalb wurden Pyrolyseuntersuchungen mit Chlorbenzolen und Anthracen als "Arinfänger" durchgeführt (Abb. 18). Als Produkte wurden hierbei chlorierte Phenylanthracene, aber auch das über eine Diels-Alder-Reaktion entstandene, überbrückte Anthracen (*9,10-Tetrachlorphenyl-9,10-dehydroanthracen*) gefunden. Die Massenspektren von Tetrachlorphenylanthracen und 9,10-Tetrachlorphenyl-9,10-dehydroanthracen unterscheiden sich nur um zwei Masseneinheiten, können jedoch eindeutig zugeordnet werden (Abb. 19; Abb. 20).

Durch das gefundene Diels-Alder-Produkt konnte die Existenz von chloriertem Dehydrobenzol und somit ein Arinmechanismus bei der Pyrolyse von Chlorbenzolen bestätigt werden.

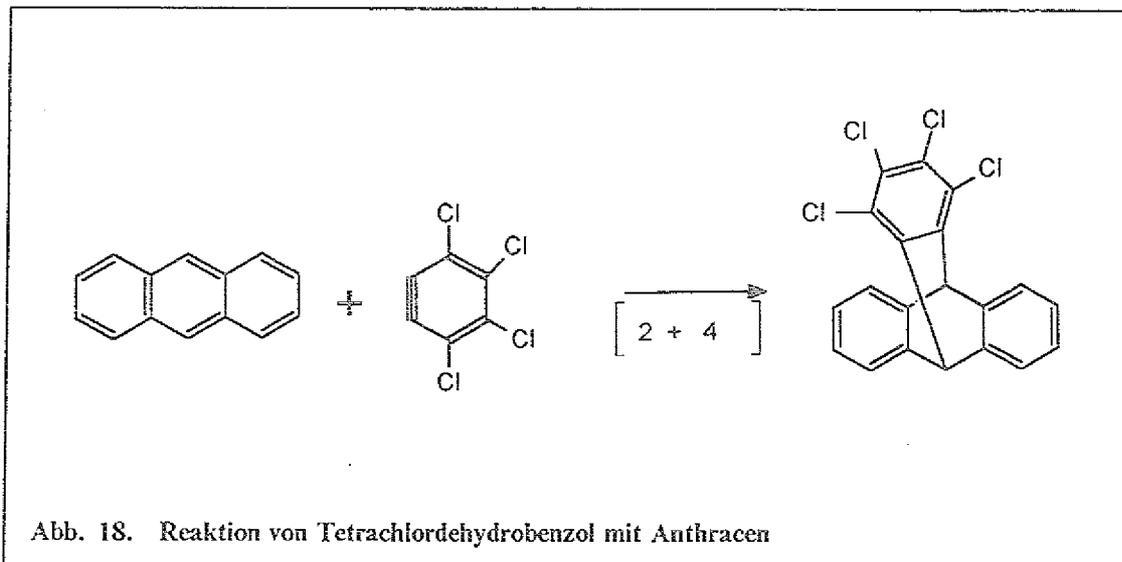
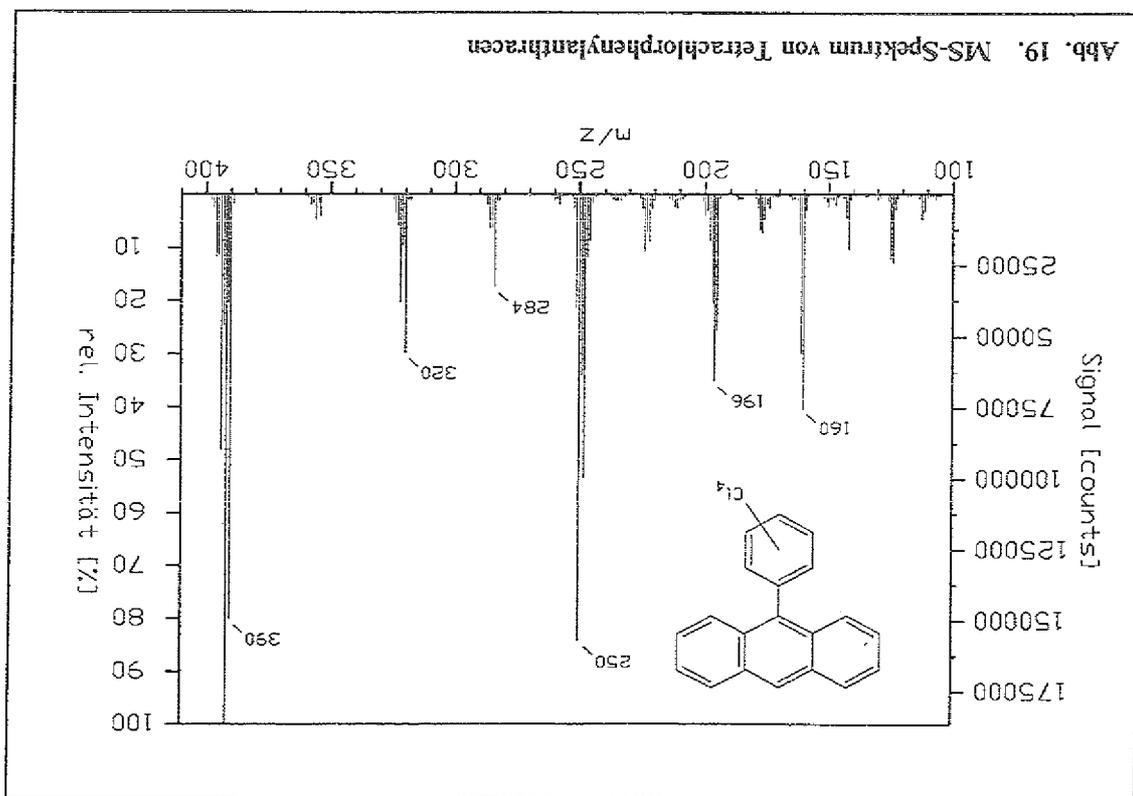
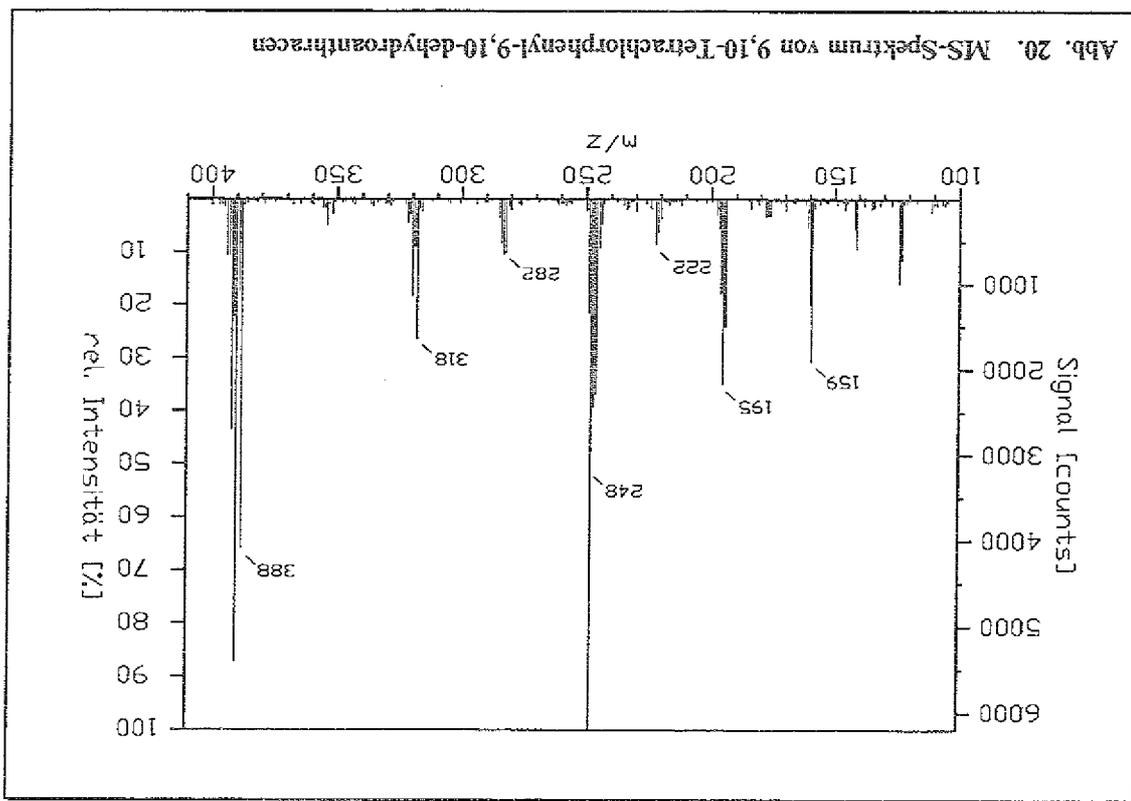


Abb. 18. Reaktion von Tetrachlordehydrobenzol mit Anthracen



Ergebnisse und Diskussion

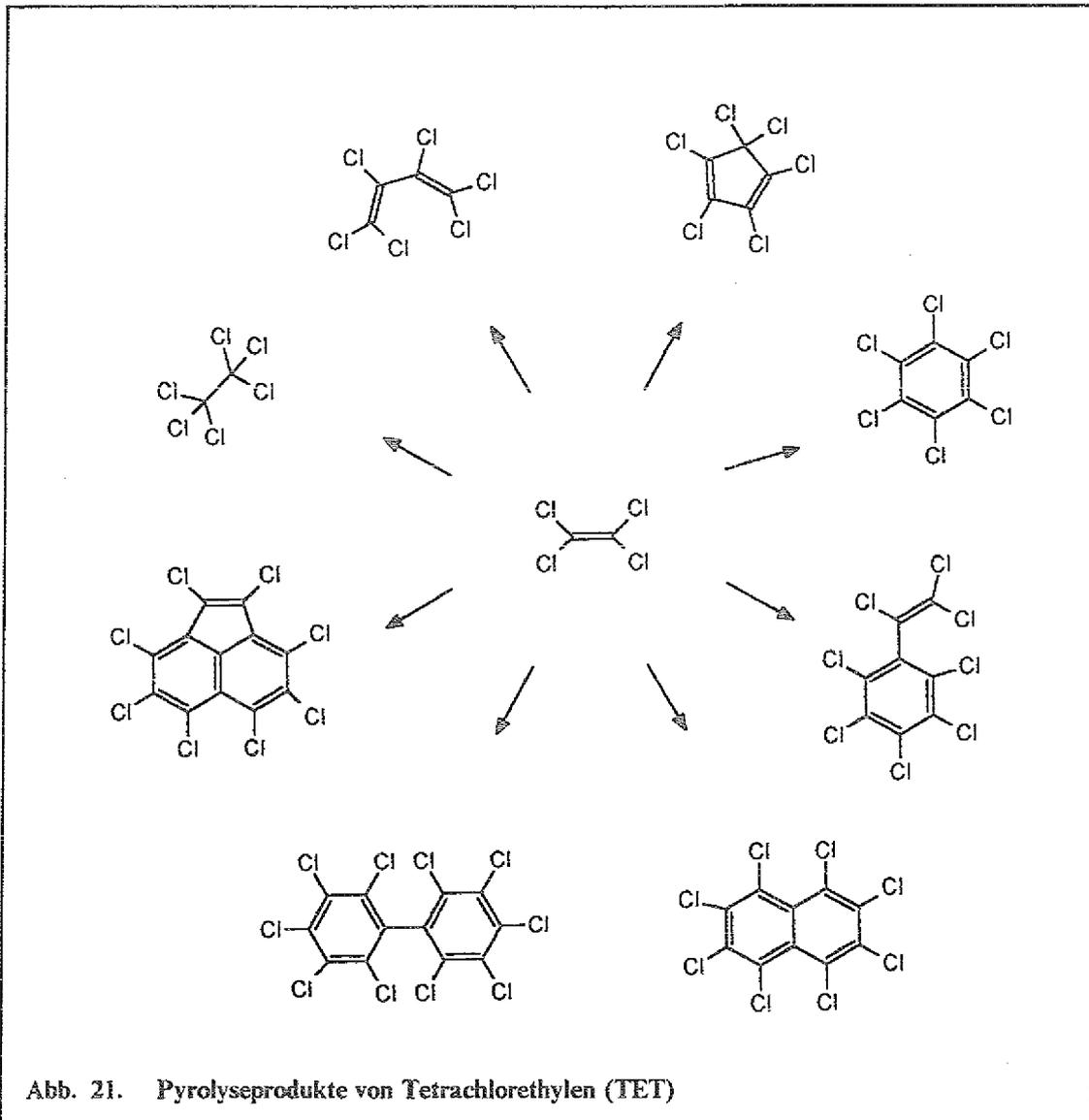
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das pyrolytische Verhalten einiger hochchlorierter Aliphaten (Tetrachlorethylen, Hexachlorbutadien) und chlorierter Aromaten (Di- bis Hexachlorbenzol, Oktachlornaphthalin, Dekachlorbiphenyl) untersucht.

Die thermische Zersetzung von Tetrachlorethylen (TET) erfolgt schon bei Temperaturen von 650° C und Verweilzeiten von einigen Sekunden (144., 145., 146.). Dabei werden als Pyrolyseprodukte vor allem perchlorierte Verbindungen von Tetrachlorkohlenstoff (C_1) bis Oktachloracenaphtylen (C_{12}) gefunden. Bei höheren Temperaturen (um 800°C) entstehen fast ausschließlich chloraromatische Verbindungen (Abb. 21).

Das Hauptprodukt bei 800° C ist sowohl bei der Pyrolyse von TET als auch bei der Pyrolyse von Hexachlorbutadien (HBu) Hexachlorbenzol neben OCAN, sowie PCB 209 und OCN. Aliphatische Verbindungen (C_2 -, C_4 -Verbindungen) und nichtaromatische, zyklische Verbindungen (C_5 -Verbindungen) werden nur in Spuren gebildet. Hexachlorbutadien (HBu) zeigt ein ähnliches pyrolytisches Verhalten wie TET, jedoch entstehen bei der thermischen Umsetzung dieser Verbindung auch hochchlorierte polyzyklische aromatische Verbindungen (Cl-PAH) (147.). Diese beiden Experimente zeigen sehr deutlich die Bedeutung von chloraliphatischen Verbindungen für die thermische Bildung von Chloraromaten (148.).

Für die Pyrolyse von TET (C_2 -Verbindung) und HBu (C_4 -Verbindung) kann ein radikalischer C_2 -Mechanismus formuliert werden (84., 149.), der auch die Bildung chloraromatischer Verbindungen erklärt (46., 150.). Die chloraromatischen Verbindungen zeigen eine hohe thermische Stabilität und stellen deshalb im Temperaturbereich bis 1000° C die organischen Hauptprodukte bei der Pyrolyse chlorierter organischer Substanzen dar. Aus diesem Grunde wurden alle weiteren Untersuchungen mit Chloraromaten durchgeführt (Chlorbenzole, Oktachlornaphthalin und Dekachlorbiphenyl).

Das thermische Verhalten von Monochlorbenzol wurde nicht untersucht, da es in der Literatur schon sehr ausführlich dokumentiert ist (63., 64., 65., 151.). Monochlorbenzol diente in vielen Fällen als chlorierte Vergleichssubstanz zur Bestimmung von thermo-



dynamischen und mechanistischen Daten bei der thermischen Umsetzung von Chloraromaten (52., 57., 62., 152.)

5.0 Pyrolyse von Chloraromaten

5.1 Di - und Trichlorbenzole (DiCBz, TrCBz)

Di - und Trichlorbenzole mit einem Chlorgehalt von 48 bzw. 58 Gewichtsprozent zählen zu den niedrig chlorierten Benzolen. Ihre Siedepunkte liegen zwischen 173 und 179 ° C bzw. 208 und 220 ° C . Die Dichlorbenzole (DiCBz) finden Anwendung z. B. als Hygieneartikel (WC-Stein), die Trichlorbenzole als Zusatz zu Transformatorenölen (Askarcle).

Die Ergebnisse von Pyrolysen und thermische Umsetzungen mit Dichlorbenzolen wurden vielfach publiziert (68., -69., 70., 71., 72.). Im Rahmen dieser Arbeit sind daher nur Untersuchungen mit Dichlorbenzolen im Hinblick auf die Produktverteilung bei ausgewählten Temperaturen und zur PCB-Kongenerenbestimmung durchgeführt worden (siehe Anhang A).

Im folgenden werden nur die Ergebnisse der Trichlorbenzolpyrolysen bei Temperaturen im Bereich von 600-900° C und einer Verweilzeit von 10 Sekunden näher diskutiert.

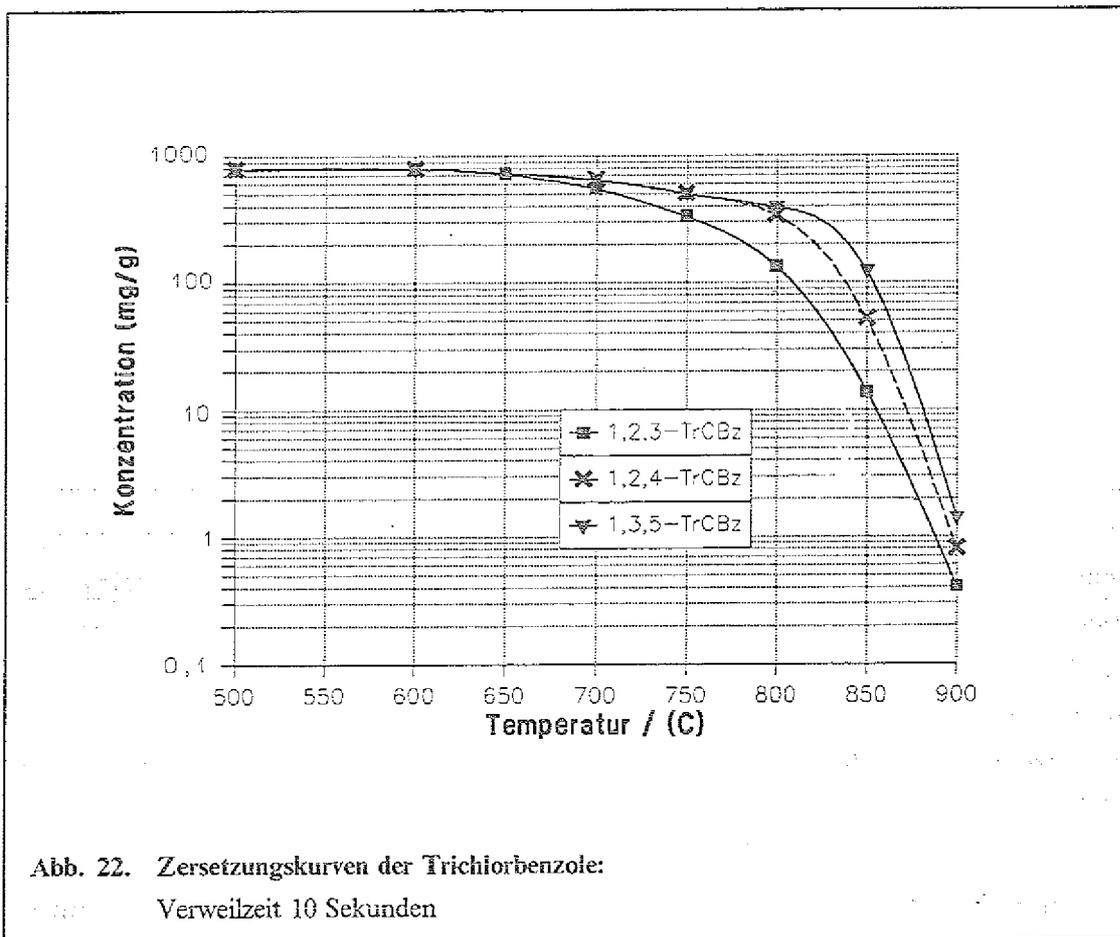


Abb. 22 zeigt die Zersetzungskurven für die drei Trichlorbenzole bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden. Unter diesen Pyrolysebedingungen setzt die thermische Zersetzung der Trichlorbenzole im Temperaturbereich von 650 bis 750° C ein und erreicht erst oberhalb von 870° C eine Zerstörungsrate von 99.9 %. Als Hauptprodukte erhält man Isomere der Edukte, Tetrachlorbenzole, Chlorwasserstoff sowie chlorierte Biphenyle (*PCB*) (Tab. 9). In Spuren treten daneben chlorierte Naphthaline (*PCN*), chlorierte Biphenylene (*PCBN*) und eine Reihe weiterer chlorierter polyzyklischer Kohlenwasserstoffe (*Cl-PAH*) auf. Pentachlorbenzol und Hexachlorbenzol werden aus den Trichlorbenzolen bei kurzen Pyrolysezeiten nicht gebildet, jedoch bei Verweilzeiten im Minutenbereich gefunden (Untersuchungen in Quarzampullen).

Substanz	1,2,3-TrCBz (mg/g)	1,3,5-TrCBz (mg/g)	1,2,4-TrCBz (mg/g)
1,3-DiCBz	2.0	7.2	5.0
1,4-DiCBz	-	-	6.5
1,2-DiCBz	4.4	-	4.3
1,3,5-TrCBz	0.4	504.0	4.7
1,2,4-TrCBz	11.1	-	504.5
1,2,3-TrCBz	303.1	7.3	3.8
1,2,3,5- und 1,2,4,5-TeCBz	10.2	7.1	7.4
1,2,3,4-TeCBz	7.4	-	1.8
Hexa-PCB	18.3	8.4	5.7
Penta-PCB	26.0	3.0	11.5
HCl	236.5	70.3	73.6

Tab. 9. Vergleich der Hauptprodukte bei der Pyrolyse der Trichlorbenzole:
750° C ; 10 Sekunden Verweilzeit; Angaben in mg/g Einwaage

Ein Vergleich der Pyrolyseprodukte bei mittleren Pyrolysetemperaturen (600 - 750° C) zeigt eine starke Bevorzugung derjenigen Chlorbenzole, die sich aus dem jeweiligen Edukt direkt ableiten lassen. So wird aus 1,3,5-Trichlorbenzol unter diesen Bedingungen weder 1,2- oder 1,4-Dichlorbenzol, noch 1,2,4-Trichlorbenzol gebildet (Tab. 9). Auch ist die Entstehung von 1,4-Dichlorbenzol aus 1,2,3-Trichlorbenzol nicht zu beobachten (Abb. 23).

Die stark bevorzugte Bildung von 1,2,4-Trichlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol gegenüber 1,3,5-Trichlorbenzol und 1,3-Dichlorbenzol bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol zeigt die relative Stabilität des mittleren Chlorsubstituenten (in 2-Stellung). Die Entstehung von Dichlorbenzolen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff geschieht nur geringem Ausmaß (Abb. 23).

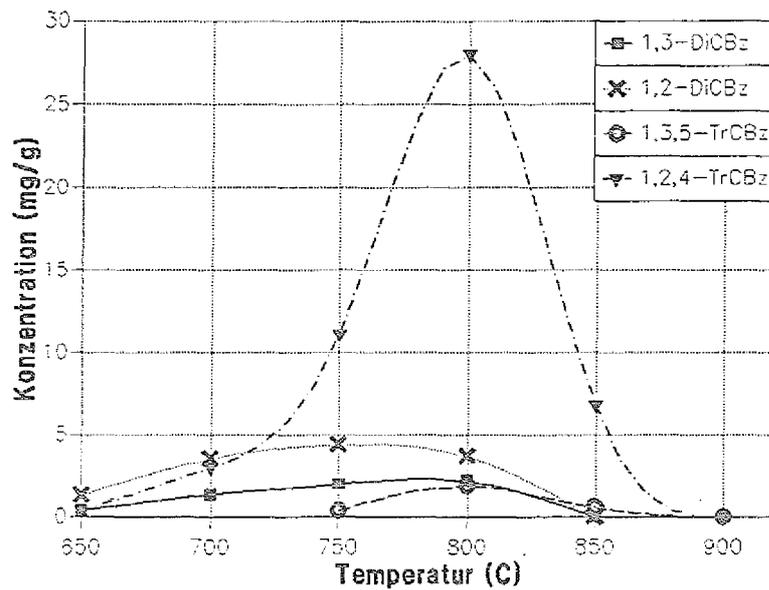
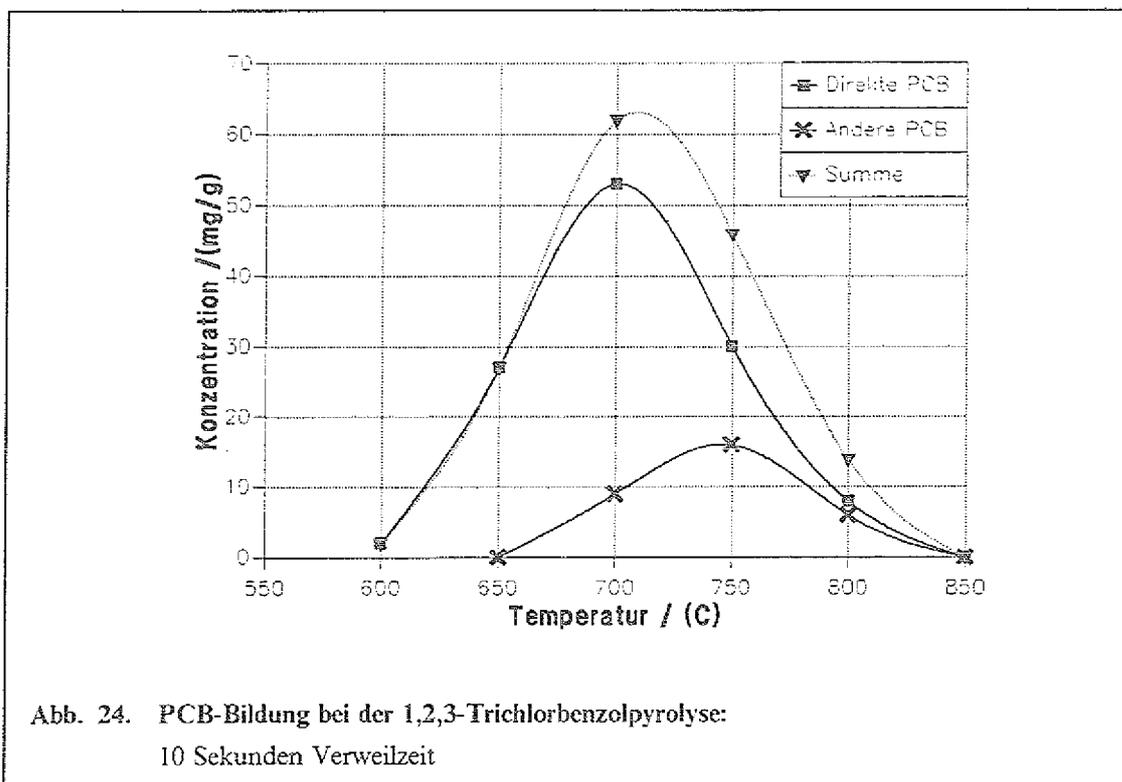


Abb. 23. 1,2,3-Trichlorbenzol: Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur
Verweilzeit 10 Sekunden

Die Bildung der Hauptprodukte kann durch Radikalmechanismen, wie sie bei Hochtemperaturreaktionen bekannt sind, erklärt werden (60., 153.). Primärschritt ist die homolytische thermische Abspaltung eines Substituenten vom aromatischen System unter Bildung von Radikalen. Aus energetischen Gründen werden bei der Startreaktion bevorzugt Kohlenstoff-Chlorbindungen unter Bildung von Chlor- und Phenylradikalen gespalten. Die Kettenträger sind vor allem die Chlorradikale (154.). Diese reagieren direkt weiter, wobei es zur Bildung von anderen chlorierten Benzolen oder zur Abstraktion eines Wasserstoffs kommen kann (Chlorwasserstoffbildung). Die Phenylradikale rekombinieren entweder mit Chlorradikalen zu Chlorbenzolen oder reagieren mit Chlorbenzolen zu PCB.

In den Pyrolyseproben werden nur Tetra- bis Heptachlorbiphenyle gefunden, wobei die höchsten Konzentrationen für die Penta- und Hexachlorbiphenyle festzustellen sind. Gerade bei diesen Chlorierungsgraden existieren aber die meisten PCB-Kongenerne (Penta 46; Hexa 42). Auch bei Optimierung der chromatographischen Parameter ist auf einer einzelnen chromatographischen Kapillarsäule die Trennung aller 209 PCB mittels GC nicht möglich, da eine Kongenerenbestimmung nur aufgrund der Retentionszeiten wegen Koelutionen von PCB gleichen Chlorierungsgrades vielfach nicht eindeutig ist (155.; 156.; 157.). Den Chlorierungsgrad der chromatographisch getrennten Biphenyle erhält man durch Kombination der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie

über die Molekülpeaks und deren durch die Chloratome dominiertes Isotopenmuster (siehe Kap. 4.2). Sofern die chromatographische Trennung der einzelnen PCB möglich ist, kann auch durch Kopplung von Gaschromatographie und Fourier - Transform - Infrarotspektroskopie (GC-FT-IR) die eindeutige Isomerenzuordnung erfolgen (siehe Kap. 4.4). Durch Kombination der verschiedenen Analysemethoden konnte gezeigt werden, daß sich die bei Temperaturen von 600 bis 750 ° C in größeren Mengen gebildeten PCB direkt aus den eingesetzten Chlorbenzolen ableiten lassen ('direkte-PCB' siehe Abb. 24).



Diese Temperaturen reichen somit für deren Isomerisierungen nicht aus. Desweiteren wird deutlich, daß die PCB bei der Pyrolyse von Chlorbenzolen vorrangig nicht nur durch Chlorwasserstoffabspaltung, sondern in gleichem Maße auch durch die thermodynamisch ungünstige Wasserstoffabstraktion, bei der kein dechloriertes Produkt entsteht, gebildet werden. Es entstehen bei der Pyrolyse der Trichlorbenzole kaum PCB unter Chlorabspaltung (Tetra-PCB).

Für die pyrolytische Zersetzung von 1,2,3-Trichlorbenzol ergibt sich hieraus, daß in dem Temperaturbereich (600-750° C) gerade das extrem toxische, koplanare PCB 169 (109.) gebildet wird. Bei höheren Temperaturen ist keine bevorzugte Bildung dieses PCB-Kongeners mehr zu erkennen. Es können dann bis zu 200 chloraromatische Verbindungen detektiert werden.

In Abb. 25 sind die wichtigsten Entstehungspfade der PCB bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol zusammengefasst.

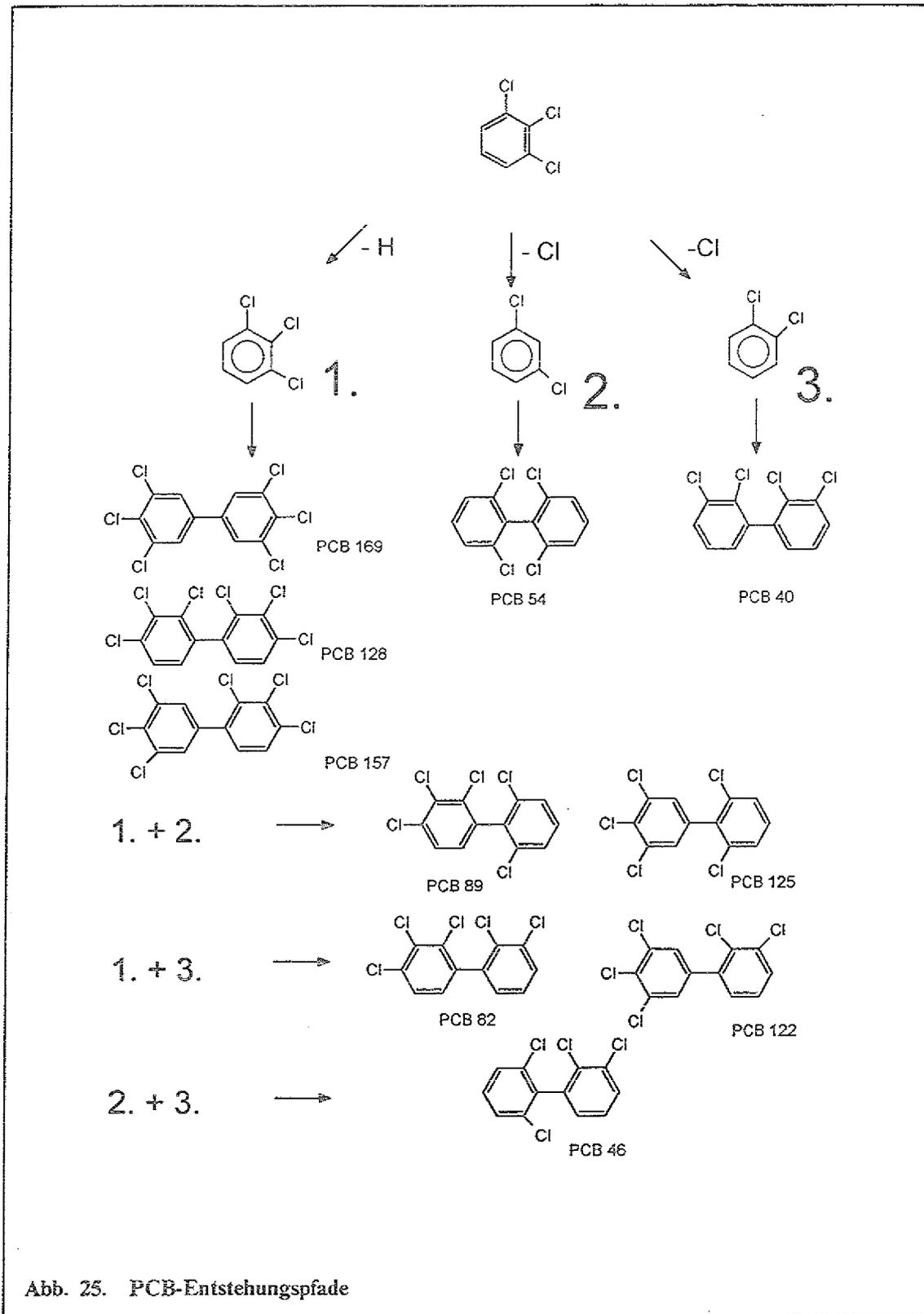


Abb. 25. PCB-Entstehungspfade

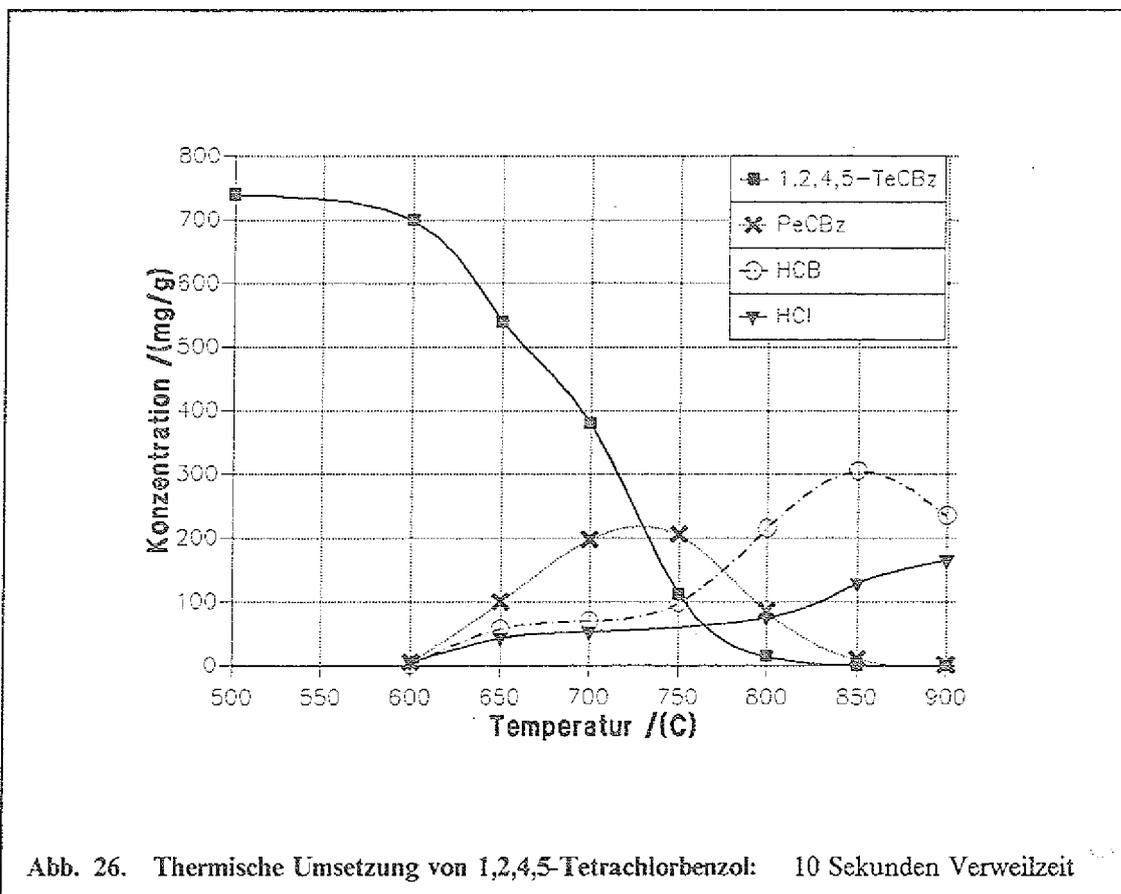
5.2 Tetra - und Pentachlorbenzol

Die Tetrachlorbenzole und Pentachlorbenzol mit einem Chlorgehalt von 66 bzw. 70 Gewichtsprozent zeigen eine nur minimal größere thermische Stabilität als die Trichlorbenzole und finden nur als Zwischenprodukte bei chemischen Synthesen Verwendung. Ihre Siedepunkte liegen zwischen 243 und 254 ° C bzw. bei 250 ° C.

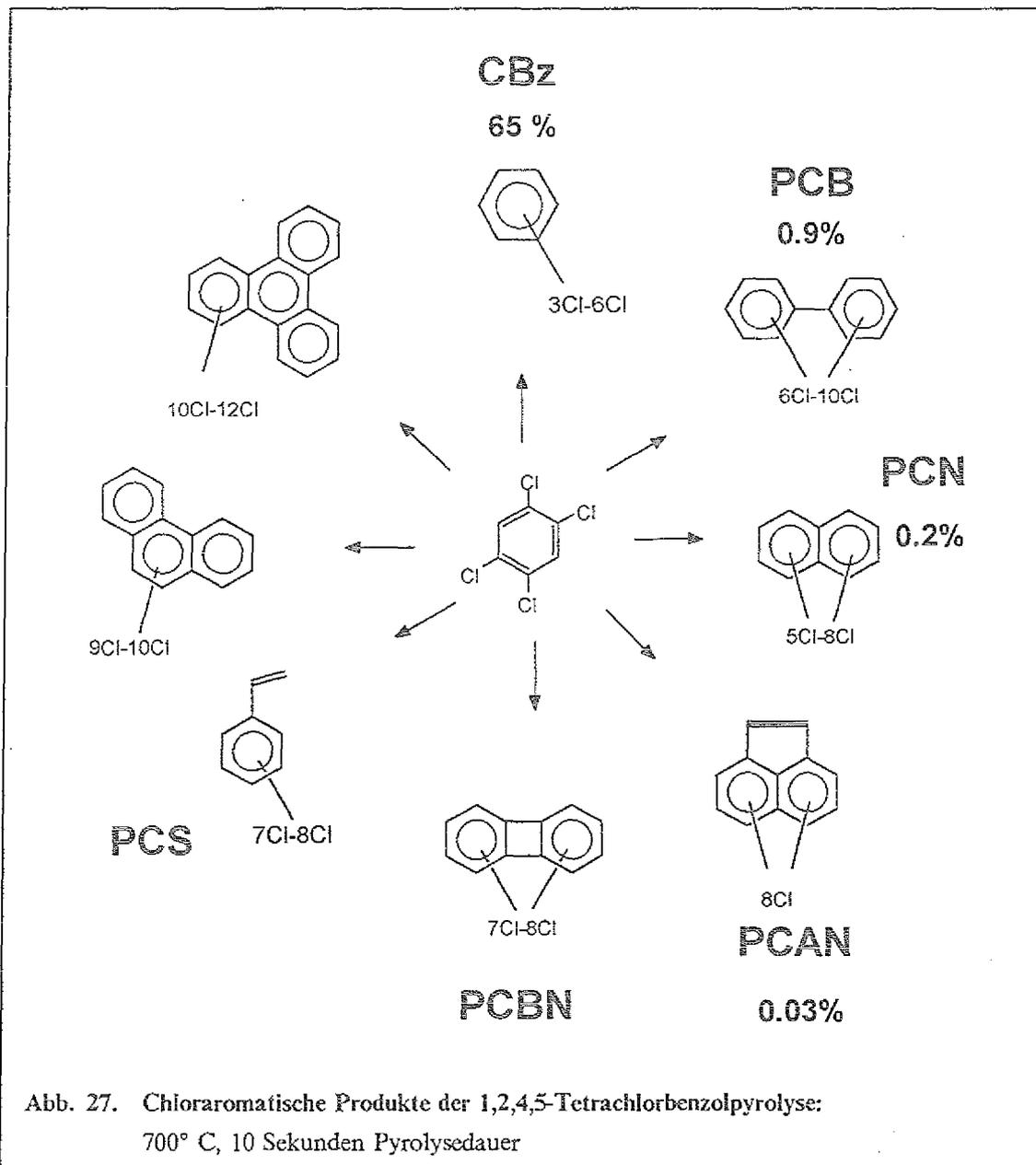
5.2.1 Tetrachlorbenzol (TeCBz)

1. Temperaturabhängigkeit der Zersetzung

Abb. 26 zeigt die Zersetzungskurve von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden. Eine thermische Zersetzung ist erst ab Temperaturen oberhalb von ca. 600° C zu verzeichnen. Bei der Pyrolyse von Tetrachlorbenzol sind die Zersetzungsprodukte vor allem die höherchlorierten Benzole (PeCBz und HCB) sowie Chlorwasserstoff. Pyrolysetemperaturen oberhalb von ca. 800 ° C bewirken eine verstärkte Bildung von Hexachlorbenzol (HCB), wohingegen Pentachlorbenzol (PeCBz) unter diesen Bedingungen schon zersetzt wird (vergl. Abb. 26).



Einen Gesamtüberblick über die bei der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol entstehenden Verbindungsklassen gibt Abb. 27. Neben den überwiegend gebildeten Chlorbenzolen und PCB konnten auch noch chlorierte Naphthaline (PCN), sowie chlorierte Phenanthrene und chlorierte Triphenylene (Cl-PAH) detektiert werden. Auch wurde eine Reihe perchlorierter Aromaten - Oktachloracenaphthylen (OCAN), Oktachlorstyrol (OCS) sowie Hexachlorphenylacetylen (HCPA) - und chlorierte Biphenylene gefunden (Identifizierung siehe Kap. 4.6.2).



Die meisten chloraromatischen Verbindungen treten nur in Spuren auf. Bei den in höheren Konzentrationen gebildeten PCB kann eine Isomerenbestimmung erfolgen (vergl. Kap. 4.6.1). Dabei zeigen alle drei Tetrachlorbenzole die bevorzugte Entstehung der Nona-PCB (PCB 206, PCB 207, PCB 208) und von Dekachlorbiphenyl (PCB 209). Die Aufchlorierungsrate ist auch bei den chlorierten Biphenylen deutlich höher, als in den Pyrolysen der niedrigerchlorierten Benzole. Die folgende Reihenfolge in den Isomerenkonzentrationen werden bei einer Temperatur von 700° C und 10 Sekunden Verweilzeit erhalten

1,2,3,4-Tetrachlorbenzol

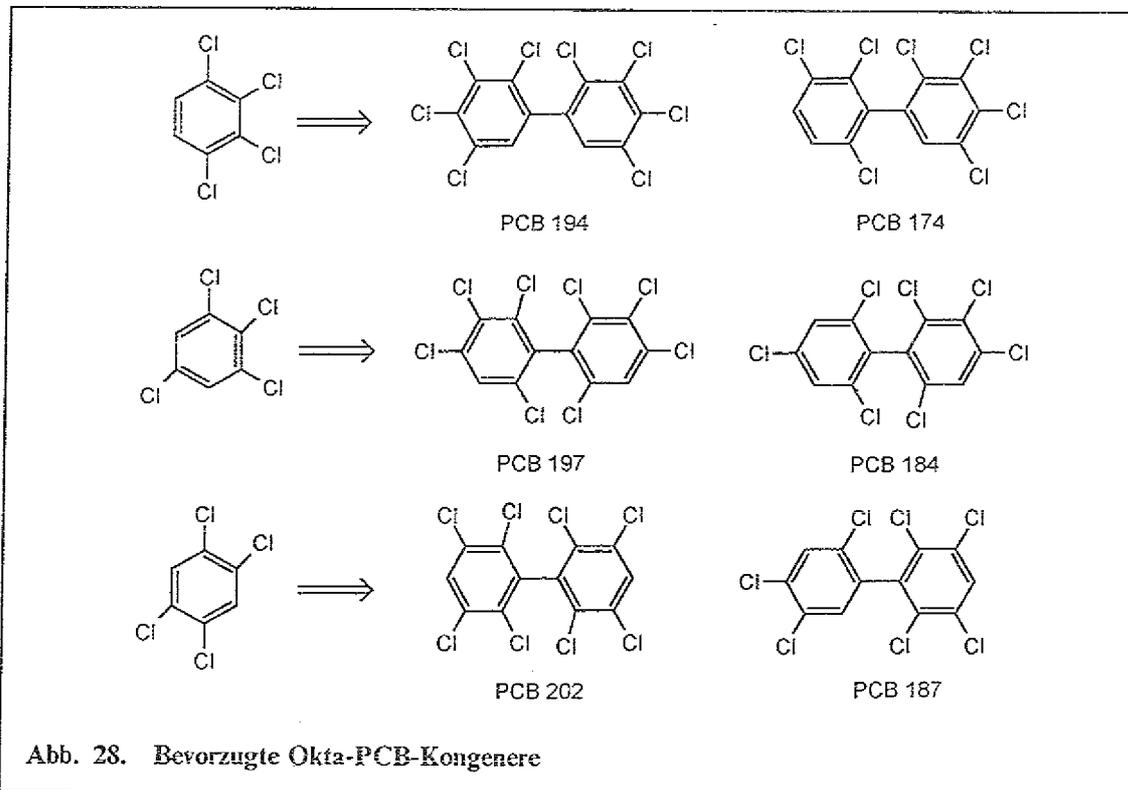
PCB 209 (Cl₁₀) > PCB 207 (Cl₉) > PCB 208 (Cl₉) > PCB 206 (Cl₉) > PCB 194 (Cl₈) > PCB 196 (Cl₈) > PCB 174 (Cl₇) > PCB 201 (Cl₈) > PCB 198 (Cl₈)

1,2,3,5-Tetrachlorbenzol

PCB 197 (Cl₈) > PCB 207 (Cl₉) > PCB 209 (Cl₁₀) > PCB 200 (Cl₈) > PCB 203 (Cl₈) > PCB 208 (Cl₉) > PCB 206 (Cl₉) > PCB 204 (Cl₈) > PCB 184 (Cl₇)

1,2,4,5-Tetrachlorbenzol

PCB 202 (Cl₈) > PCB 208 (Cl₉) > PCB 200 (Cl₈) > PCB 201 (Cl₈) > PCB 206 (Cl₉) > PCB 209 (Cl₁₀) > PCB 207 (Cl₉) > PCB 203 (Cl₈) > PCB 187 (Cl₇)



Eine Korrelation der bevorzugt gebildeten PCB-Kongenere zum eingesetzten Tetrachlorbenzol ist im unteren Temperaturbereich (600 - 700 °C) bei den Okta- und Hepta-PCB möglich (Abb. 28). Jedoch entstehen die über Chlorwasserstoffabspaltung gebildeten Heptachlorbiphenyle und die über Chlorabstraktion gebildeten Hexachlorbiphenyl unter diesen Pyrolysebedingungen nur in sehr geringen Konzentrationen. Die Quantifizierung der unter den Pyrolysebedingungen gebildeten PCB nach Chlorierungsgraden in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur zeigt Abb. 29. Sie verdeutlicht, daß mit zunehmender Temperatur der Chlorierungsgrad der gebildeten PCB steigt. Bei 900 °C ist nur noch das perchlorierte PCB (PCB 209) zu finden.

Im oberen Temperaturbereich (770 - 950 °C) werden bei der Pyrolyse von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol sehr hohe Konzentrationen an Pentachlorbenzol und Hexachlorbenzol (vergl. Abb. 26) und die gleichen Zersetzungsprodukte wie bei deren thermischer Umsetzung gefunden. Daher ist anzunehmen, daß die Bildung der anderen aufchlorierten Pyrolyseprodukte (Nona-PCB, PCB 209, PCN, OCAN) primär über diese beiden Chlorbenzole verläuft.

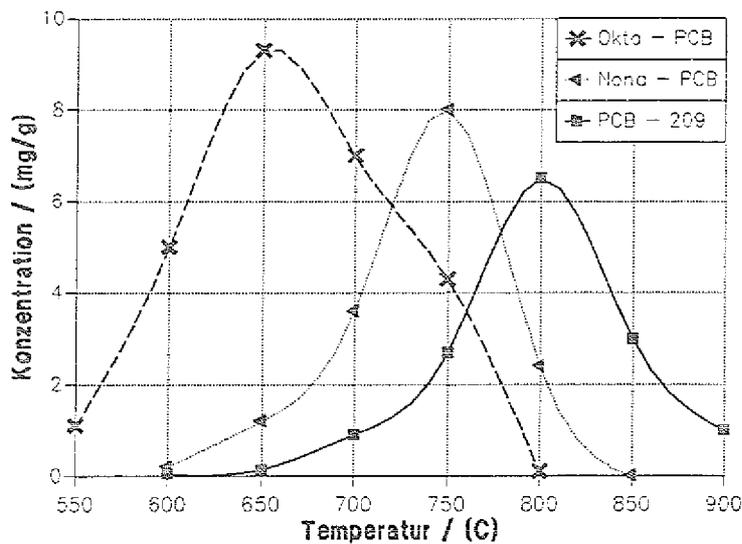
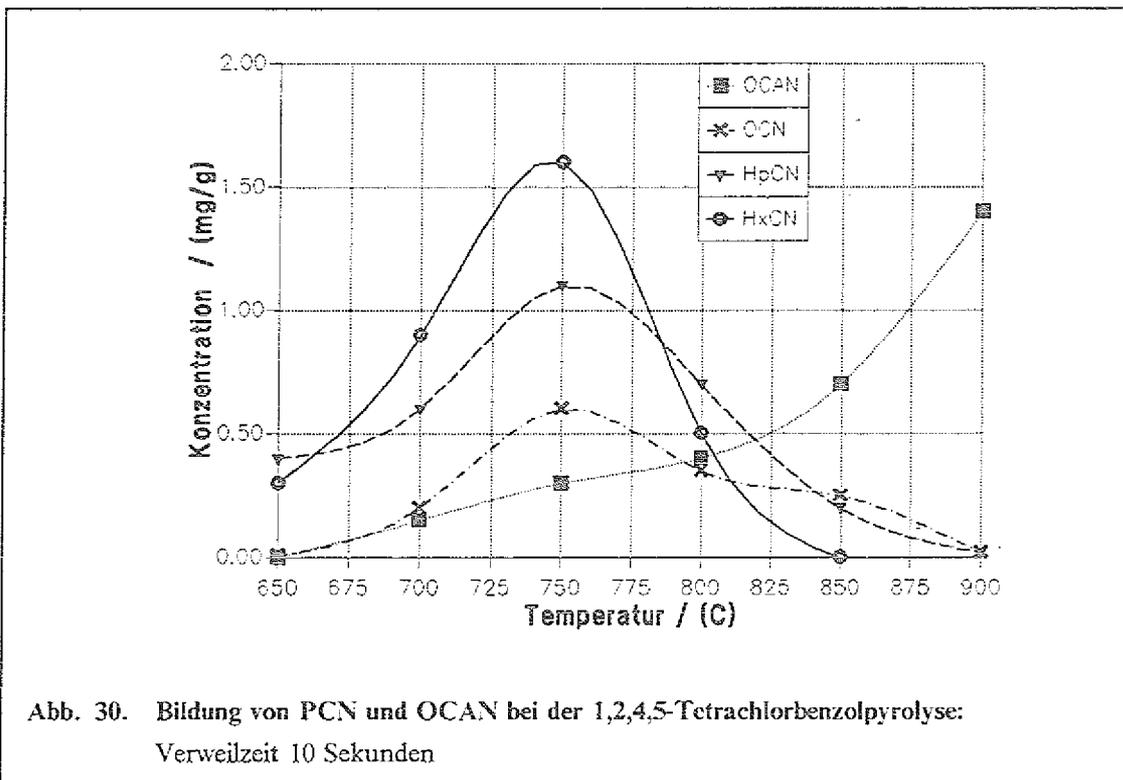


Abb. 29. PCB-Bildung bei der 1,2,4,5-Tetrachlorbenzolpyrolyse:
10 Sekunden Verweilzeit

Bei den gebildeten chlorierten Naphthalinen (PCN) zeigt sich im Temperaturbereich bis 750° C eine starke Bevorzugung einzelner Isomere. Die PCN werden auf der verwendeten chromatographischen Säule (DB-5) im Gegensatz zu den PCB nach Chlorierungsgrad getrennt. Jedoch ist die Abtrennung von den PCB nicht möglich. Eine Isomerenidentifizierung kann mangels verfügbaren Standards nicht erfolgen (158., 159., 160.). Daher gibt Abb. 30 nur einen Überblick über den Verlauf der Gesamtkonzentrationen der einzelnen Chlorierungsgrade der PCN bei Veränderung der Pyrolysetemperatur. In der Abb. 30 ist außerdem der Konzentrationsverlauf des gebildeten OCAN bei der 1,2,4,5-Tetrachlorbenzolpyrolyse aufgetragen. Oktachloracenaphthylen (OCAN) zeigt unter den gewählten Pyrolysebedingungen einen Konzentrationsanstieg über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (Abb. 30).



2. Variation der Pyrolysedauer

Durch Veränderung der Verweilzeit in der Hochtemperaturzone können Aussagen über den zeitlichen Ablauf der thermischen Zersetzung getroffen werden. Mit Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit und damit Zunahme der Verweilzeit wird die Zersetzungsrage erhöht. Dies zeigt Abb. 31 am Beispiel der 1,2,4,5-Tetrachlorbenzolpyrolyse bei 700° C. Auffällig ist, daß die Eduktkonzentration bei Verlängerung der Verweilzeit zwar stark sinkt, die Summe aus dem Edukt und den höherchlorierten Benzolen (PeCBz und HCB)

aber konstant bleibt (Abb. 31). HCB und PeCBz werden bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt, ihre Konzentration wird durch Verlängerung der Pyrolysezeit erhöht.

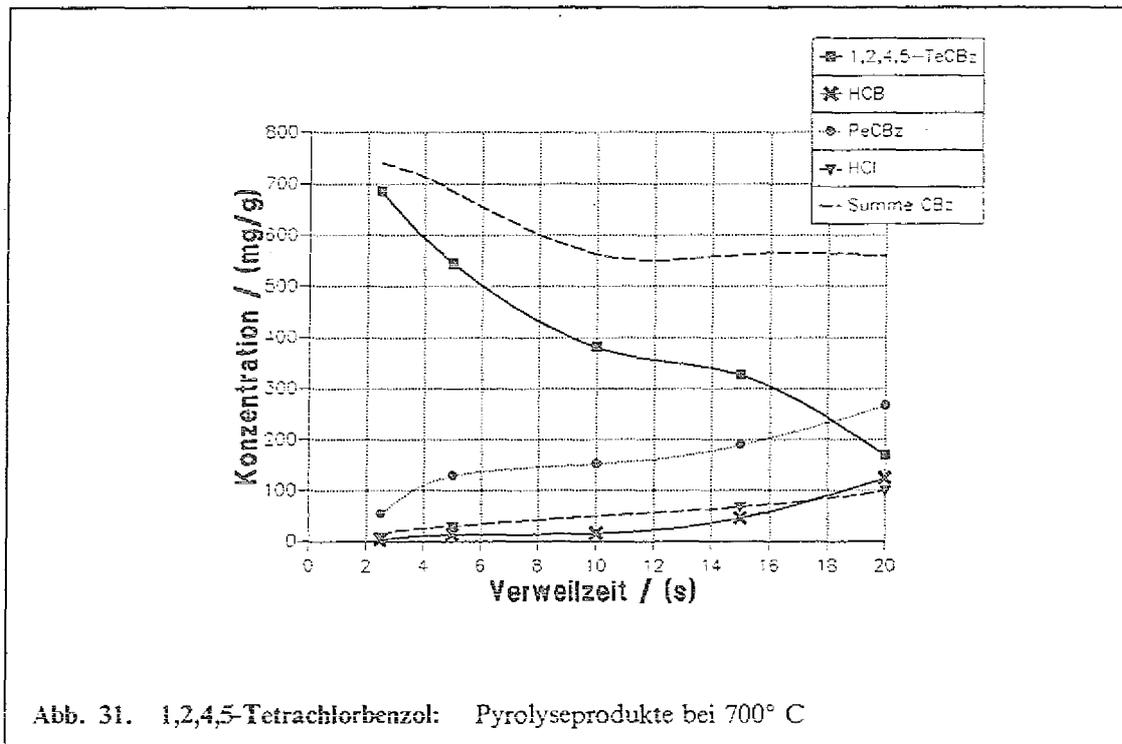
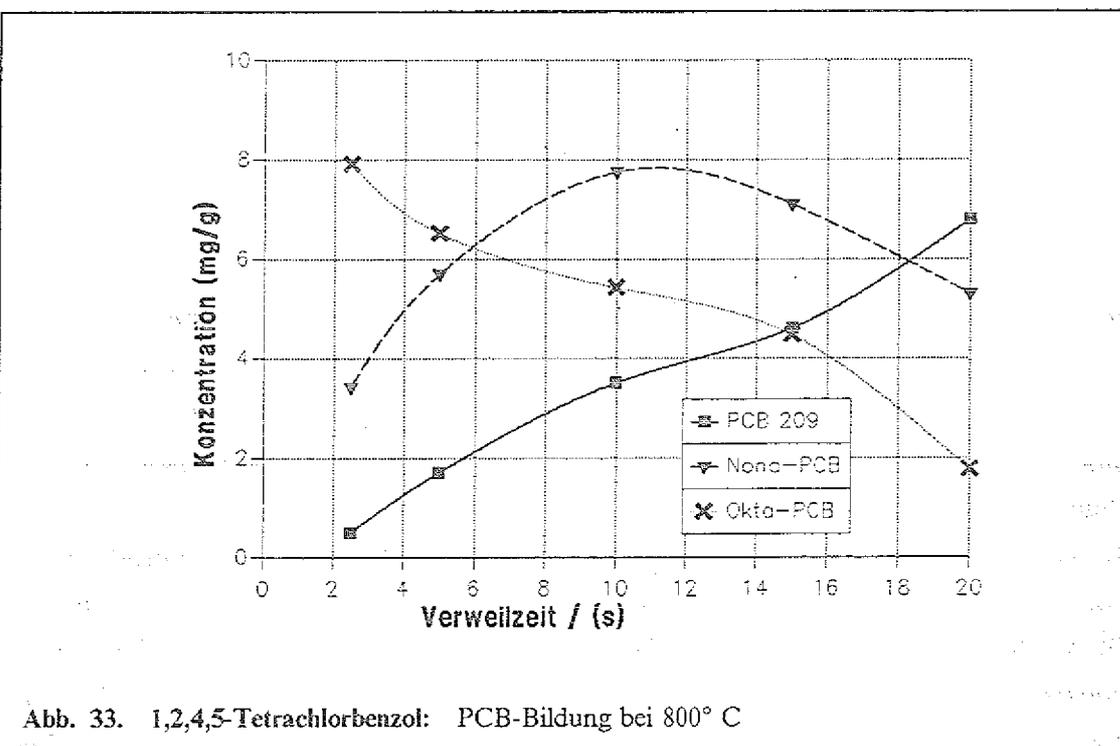
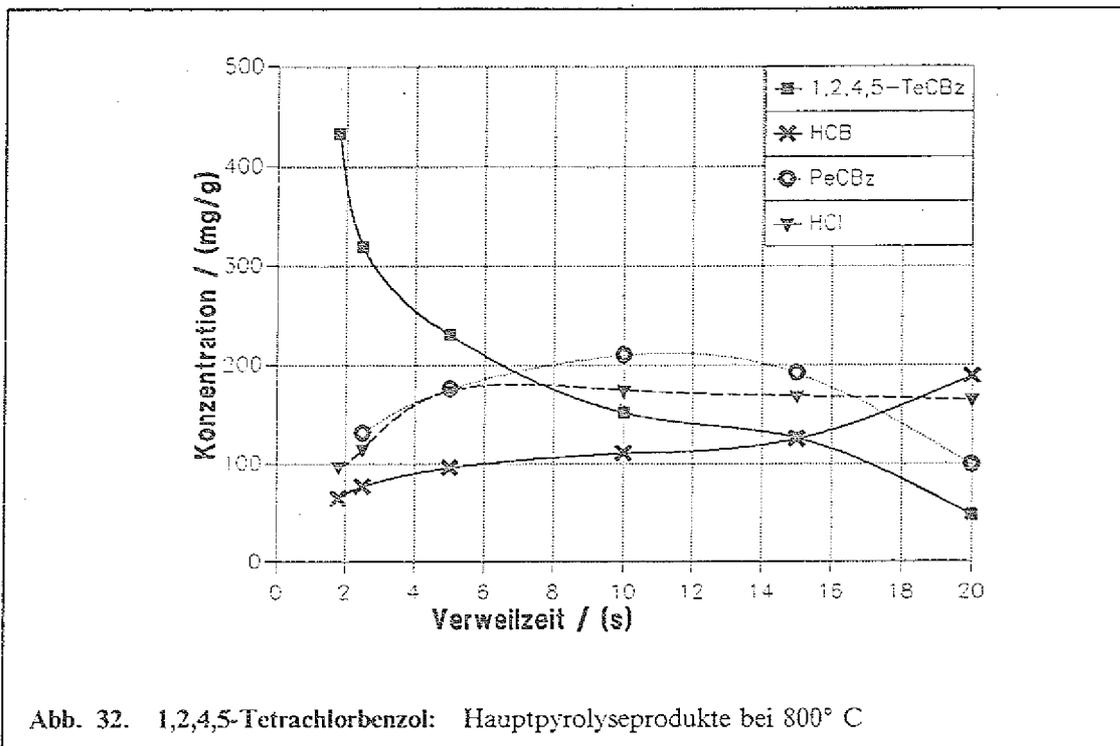


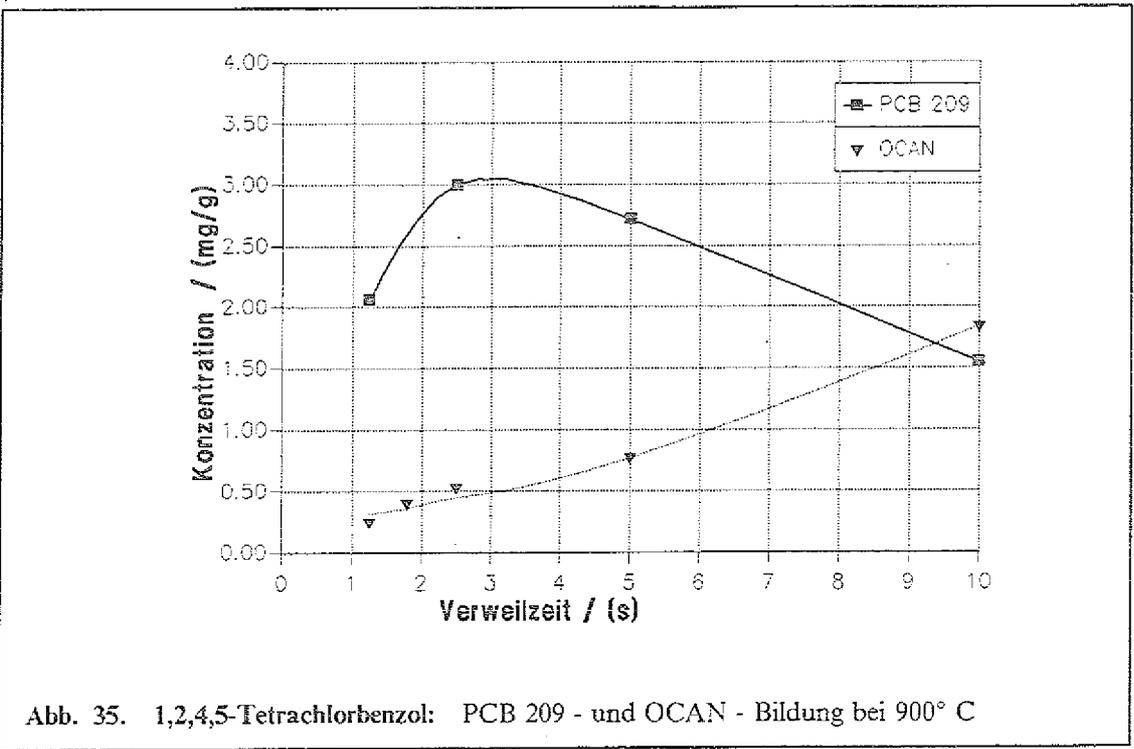
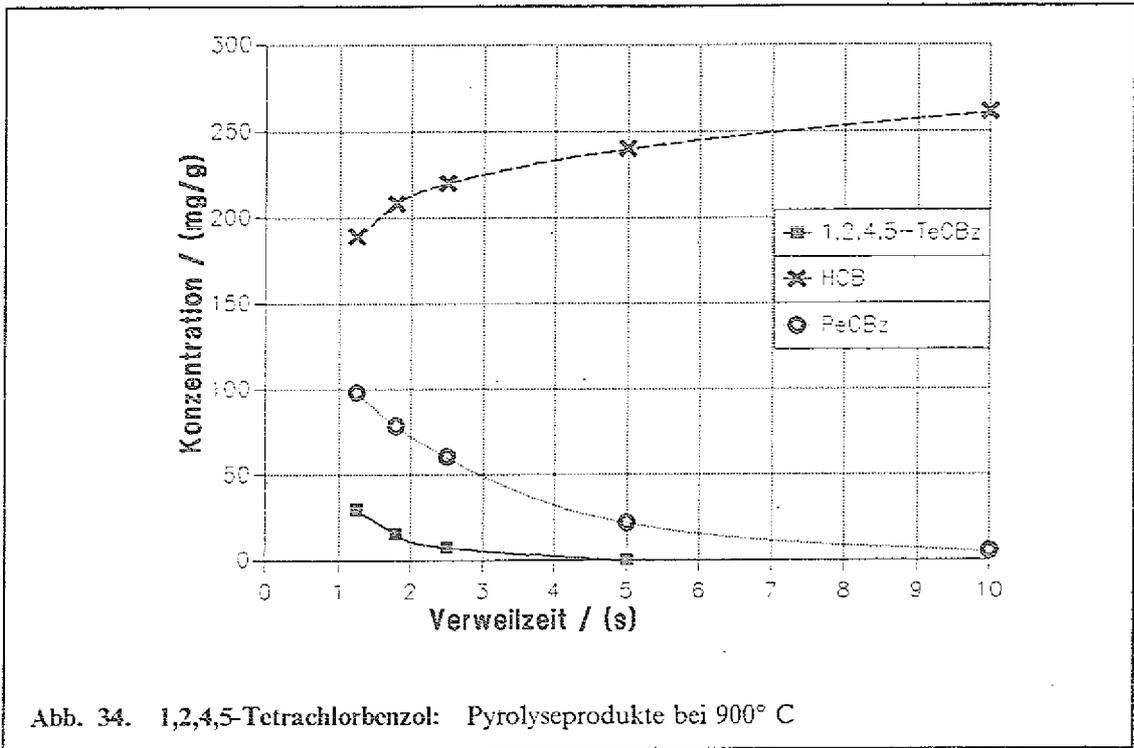
Abb. 31. 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol: Pyrolyseprodukte bei 700° C

Steigert man die Pyrolysetemperatur auf 800° C, so ist die Tetrachlorbenzolkonzentration schon wesentlich geringer (Abb. 32). Die Summe der Hauptprodukte liegt etwa 7 % niedriger als bei 700° C. Diese Pyrolysetemperatur reicht nun zwar zur Zersetzung von PeCBz aus, wohingegen die HCB-Konzentration auch bei längerer Verweilzeit noch weiter zunimmt. Die Zahl der gebildeten Zersetzungsprodukte ist gegenüber einer Pyrolyse bei 700° C stark erhöht.

Der Chlorierungsgrad der gebildeten PCB nimmt mit Verlängerung der Pyrolysedauer noch zu. Eine Pyrolysetemperatur von 800° C reicht, wie die Abb. 33 zeigt, für eine Zersetzung des Dekachlorbiphenyls (PCB 209) nicht aus. Die Zunahme der thermischen Stabilität der PCB mit Erhöhung des Chlorierungsgrades wird bei diesen Untersuchungen deutlich.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 900° C kann das eingesetzte Tetrachlorbenzol nur noch bei sehr kurzen Verweilzeiten detektiert werden (Abb. 34). Nur die HCB- und OCAN-Konzentrationen zeigen bei dieser Temperatur noch einen weiteren Konzentrationsanstieg mit Verlängerung der Verweilzeit (Abb. 35). Die Pyrolyseprodukte sind praktisch mit den Produkten der HCB-Pyrolyse identisch. Außer PCB 209 entsteht kein anderes chloriertes Biphenyl.





5.2.2 Pentachlorbenzol (PeCBz)

Pentachlorbenzol zeigt eine geringfügig höhere thermische Stabilität als die Tetrachlorbenzole. Obwohl eine Zersetzung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff möglich ist, reagiert es bevorzugt unter Aufchlorierung zu perchloriertem Benzol (HCB). Im gesamten untersuchten Temperaturintervall (650 - 950° C) stellt HCB das Hauptprodukt der Pyrolyse von Pentachlorbenzol (PeCBz) dar. Die Versuche bei 800° C und Variation der Verweilzeit zeigen, daß die Aufchlorierung zu HCB auch bei längeren Pyrolysezeiten die Hauptreaktion ist. Die Summe der Konzentrationen von PeCBz und HCB bleibt über den gesamten untersuchten Zeitbereich konstant (siehe Abb. 36). Bei der Pyrolyse von Pentachlorbenzol findet durch Verlängerung der Verweilzeit im Sekundenbereich keine effektivere Zersetzung der Chloraromaten statt. Für die Zerstörung von chloraromatischen Verbindungen ist die Pyrolysetemperatur und nicht die Pyrolysedauer von Bedeutung (80.). Auch Untersuchungen in abgeschmolzenen Quarzampullen und Verweilzeiten bis zu 90 Minuten zeigen deutlich die starke Bildung von Hexachlorbenzol bei der Pyrolyse von PeCBz (Abb. 37).

Bei Pyrolysezeiten von 10 Sekunden dominieren unter den Nebenprodukten besonders das perchlorierte PCB und OCAN (Abb. 38). Die Nonachlorbiphenyle (PCB 206, PCB 207, PCB 208) werden auch bei niedrigen Pyrolysetemperaturen (650° C) nur in bedeutend geringeren Konzentrationen gebildet. Oktachlorbiphenyle können nur in Spuren detektiert werden.

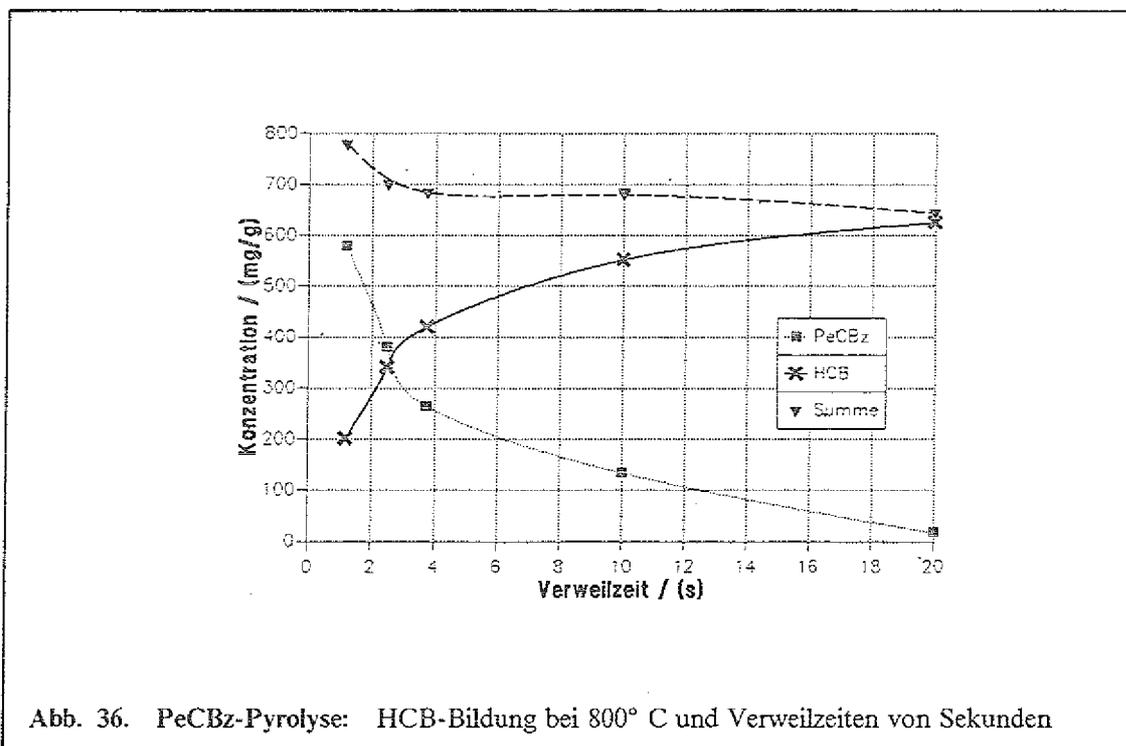


Abb. 36. PeCBz-Pyrolyse: HCB-Bildung bei 800° C und Verweilzeiten von Sekunden

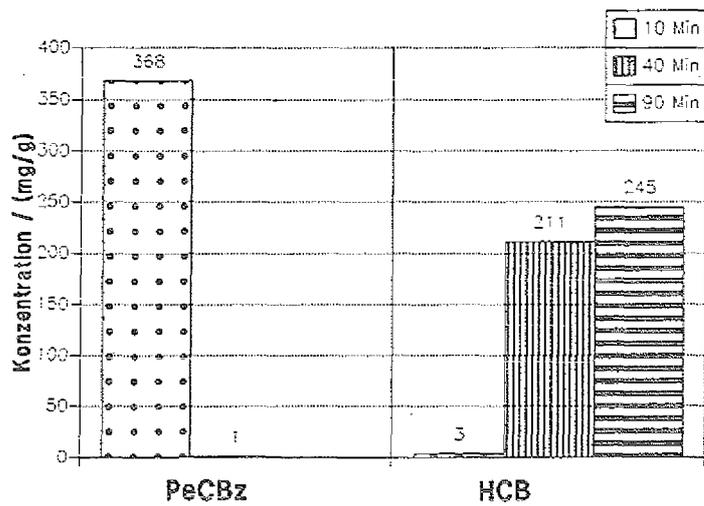


Abb. 37. PeCBz-Pyrolyse: HCB-Bildung bei 600° C und Verweilzeiten im Minutenbereich

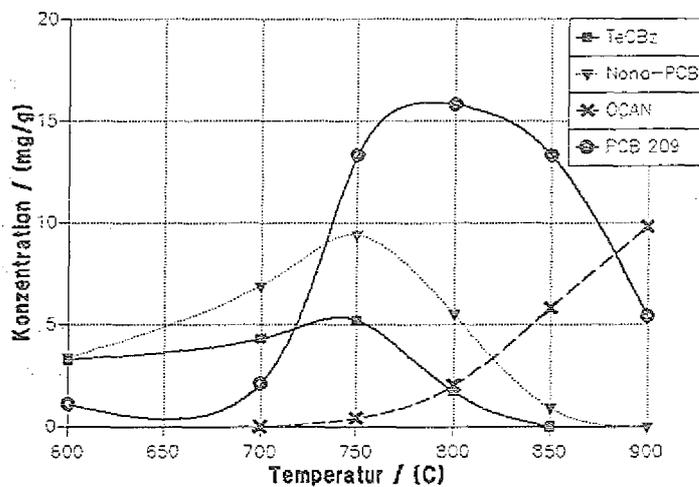


Abb. 38. PeCBz-Pyrolyse: Hauptprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur
Verweilzeit 10 Sekunden

5.3 Perchlorierte Edukte

Da schon bei der Pyrolyse von Tetrachlorbenzol bevorzugt HCB und PCB 209 entstanden, wurde auch das thermische Verhalten dieser Verbindungen untersucht. Als Modellsubstanz für die pyrolytischen Untersuchungen hochchlorierter PAH diene Oktachlornaphthalin (OCN). Tab. 10 zeigt den relativen Chlorgehalt der perchlorierten Aromaten.

Substanz	Cl-Gehalt (Gew. %)
HCB	74.5 %
PCB 209	70.8 %
OCN	70 %

Tab. 10. Chlorgehalt einiger perchlorierter Verbindungen

5.3.1 Hexachlorbenzol (HCB)

Hexachlorbenzol ist eine Industriechemikalie mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Es fand Verwendung als Fungizid (in Deutschland seit 1981 verboten) und wird heute noch als Zusatzstoff bei der PVC-Herstellung, als Fließmittelzusatz bei der Aluminiumherstellung sowie bei der Herstellung von Graphitelektroden für die Chloralkalielektrolyse eingesetzt. Größere Mengen fallen vor allem bei der Produktion von chlorierten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethylen, Trichlorethylen sowie von Pestiziden wie Atrazin, Mirex usw. als Nebenprodukte an. Nur ca. 8% des gebildeten HCB finden Verwendung (1981: 210 Jahrestonnen), die restlichen 92% werden entweder verbrannt oder deponiert (161.).

Die akute Toxizität von HCB ist sehr gering (163.), jedoch ist HCB gegen chemische und biochemische Reaktionen inert und daher in der Umwelt ubiquitär (164.). Hexachlorbenzol ist außerdem eine der thermisch stabilsten organischen Verbindungen (43.). Es zersetzt sich erst ab Temperaturen um 800° C und kann noch bei 1000° C detektiert werden (79.) (Abb. 66). Daneben ist Hexachlorbenzol, wie oben schon erwähnt, oft Endprodukt verschiedener thermischer Zersetzungs Vorgänge anderer chlorierter organischer Verbindungen (Abb. 39), so daß man bei der thermischen Umsetzung von chlorierten Substanzen mit einer Zunahme der HCB-Konzentration rechnen muß (11., 80.).

Die thermische Umsetzung von HCB wird nicht durch Chlorwasserstoffabspaltung sondern durch Chlorabspaltung eingeleitet. Die Zahl der Pyrolyseprodukte ist sehr gering, da die zur Zersetzung von HCB benötigten Temperaturen sehr hoch sind (> 800° C), und außerdem von jeder Verbindungsklasse nur die perchlorierten Vertreter gebildet

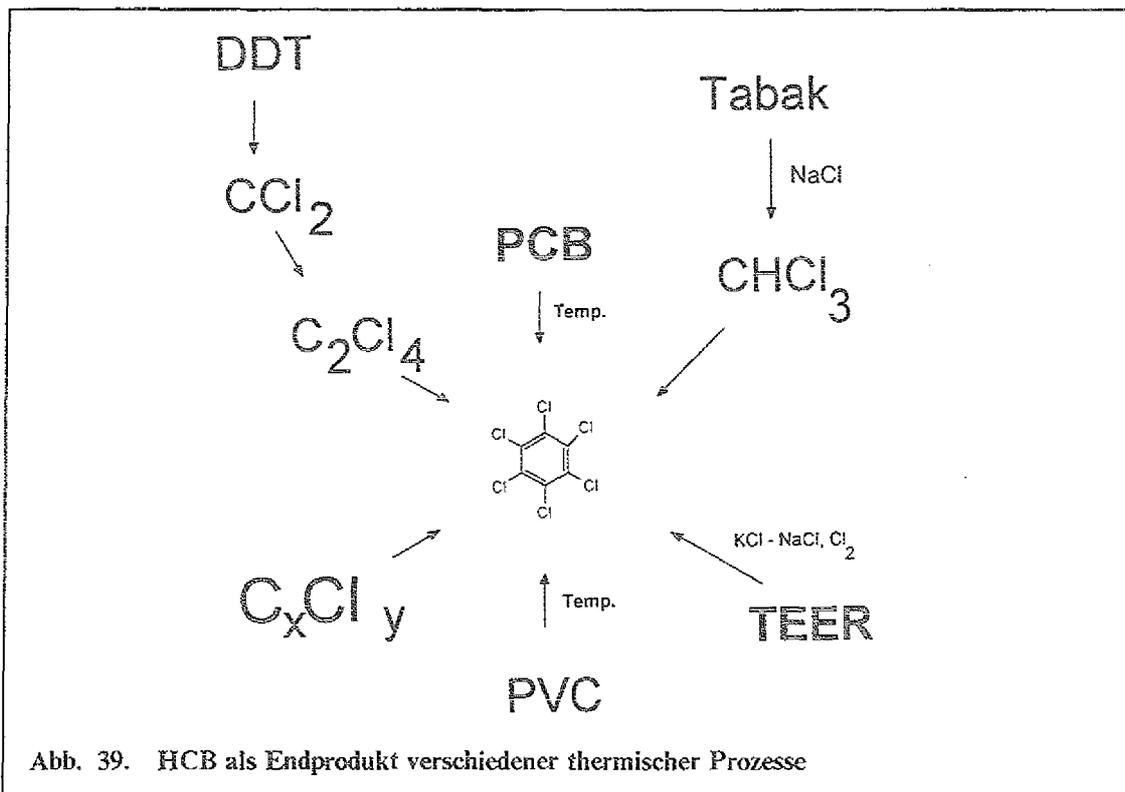


Abb. 39. HCB als Endprodukt verschiedener thermischer Prozesse

werden können. In höheren Konzentrationen werden unter den gewählten Pyrolysebedingungen Dekachlorbiphenyl (PCB 209) und Oktachloracenaphthylen (OCAN) gebildet (siehe Abb. 40). Daneben sind in geringen Mengen Oktachlornaphthalin (OCN) und Oktachlorstyrol (OCS) zu finden. Bei Temperaturen um 1000° C können Aromatenbruchstücke wie Tetrachlorethylen (TET) und Tetrachlorkohlenstoff detektiert werden. In der Abb. 40 wird die thermische Beständigkeit von PCB 209 und OCAN deutlich. Für Verweilzeiten von 10 Sekunden im Pyrolysebereich wird die höchste Konzentration an PCB 209 bei Temperaturen um 750-800° C erhalten. Die thermische Stabilität dieser Verbindung ist geringer als die des Eduktes (HCB). Dagegen steigt die Menge an gebildetem OCAN stetig bis zur maximal untersuchten Pyrolysetemperatur (1000° C) an. OCAN zeigt eine ähnlich hohe thermische Stabilität wie HCB. Für eine effektive thermische Zerstörung von Hexachlorbenzol sind bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden Temperaturen über 1000° C notwendig (Abb. 66).

Untersuchungen in abgeschmolzenen Quarzampullen ergaben auch bei Pyrolysezeiten von 30 Minuten dieselben Pyrolyseprodukte (siehe Abb. 41). Bei diesen langen Verweilzeiten wird die Zersetzung von Hexachlorbenzol zugunsten der Hauptpyrolyseprodukte PCB 209 und OCAN erhöht. Schon bei recht niedrigen Temperaturen treten Aromatenbruchstücke wie Tetrachlorethylen und Perchlorethan und

somit OCS auf. Unter diesen Pyrolysebedingungen (Pyrolysezeit 30 Minuten) reicht eine Pyrolysetemperatur von 900° C zur Zersetzung von HCB aus.

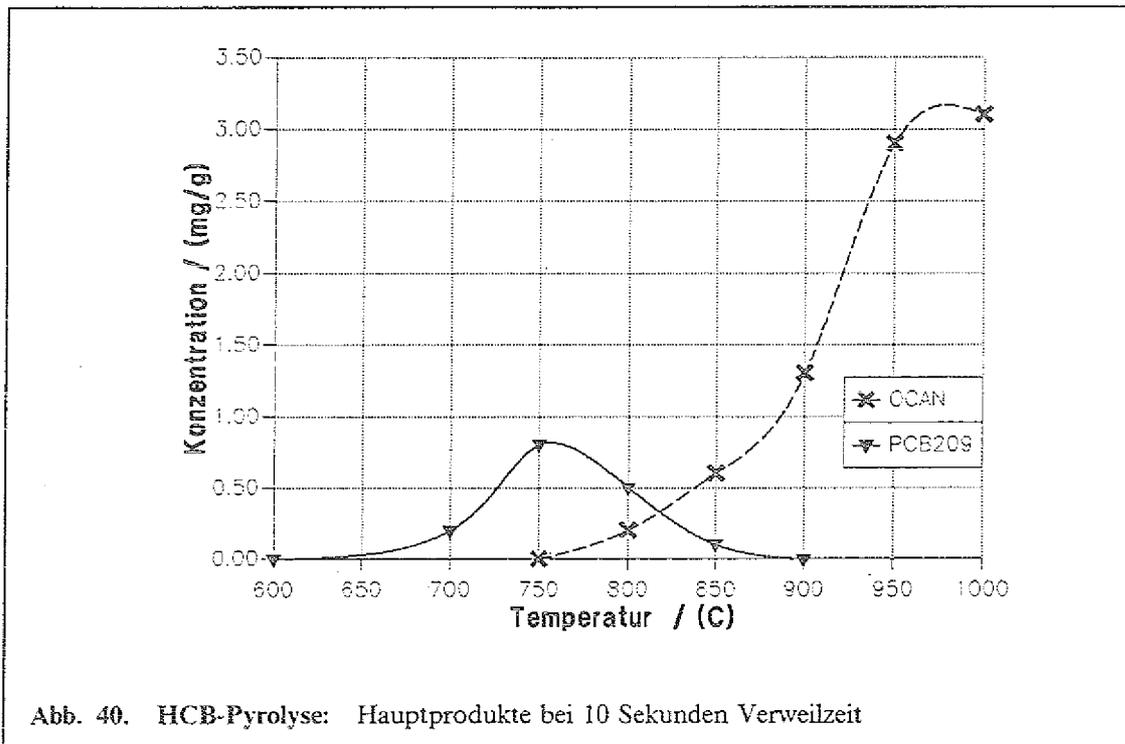


Abb. 40. HCB-Pyrolyse: Hauptprodukte bei 10 Sekunden Verweilzeit

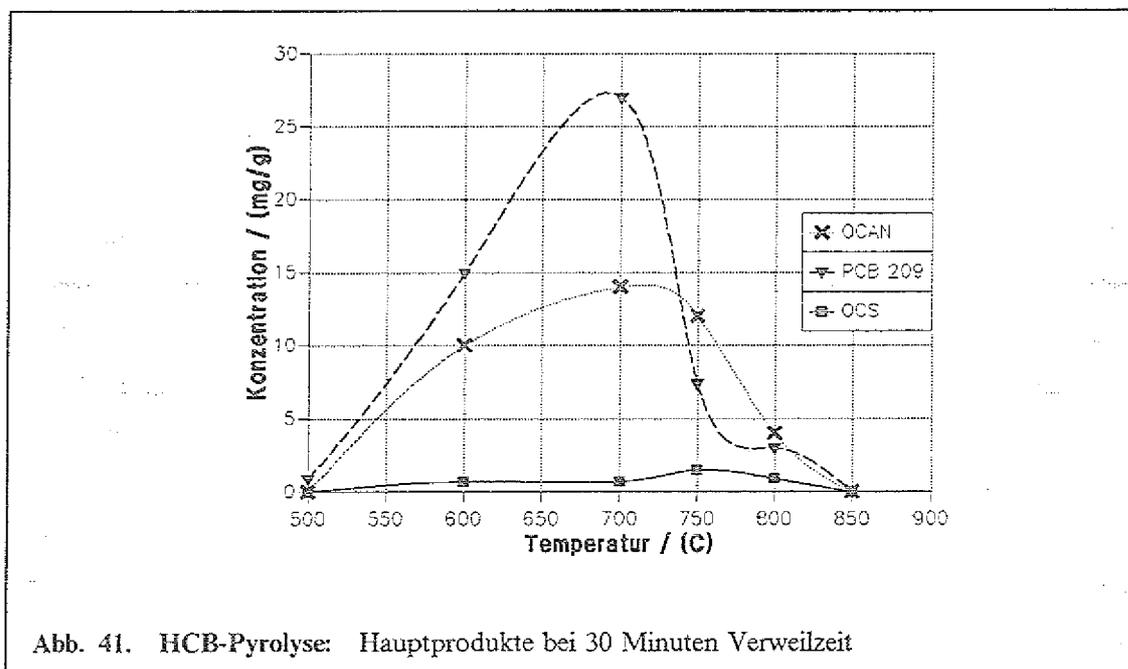
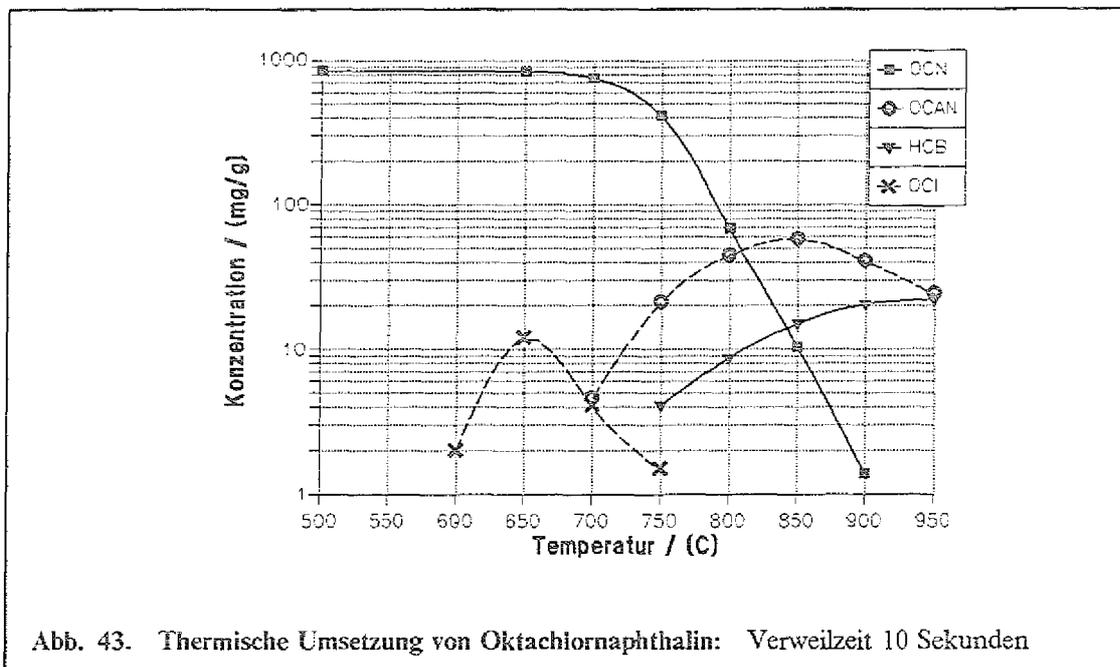
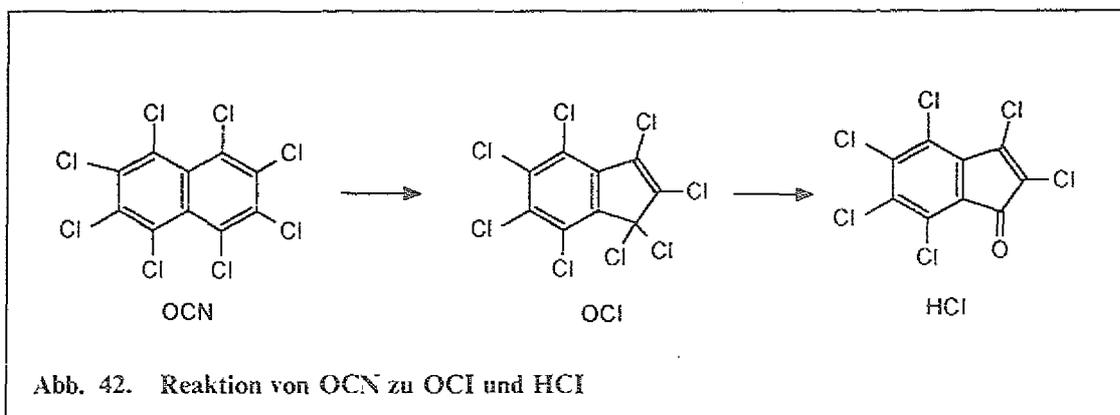


Abb. 41. HCB-Pyrolyse: Hauptprodukte bei 30 Minuten Verweilzeit

5.3.2 Oktachlornaphthalin (OCN)

Das perchlorierte Naphthalin (OCN) ist thermisch weniger stabil als HCB. Es zersetzt sich unter den gewählten Pyrolysebedingungen schon bei Temperaturen von 650° C; 900° C reichen für eine Zersetzungsrate von 99.99% aus. Die Untersuchungen mit OCN zeigen zwei vom Temperaturbereich abhängige Zerfallsmuster (Abb. 43). Bei Temperaturen von 600 bis 700 °C zersetzt es sich fast ausschließlich zu Oktachlorinden (*OCI*), welches unter Luftzutritt zu Hexachlorindenon (*HCI*) weiter reagiert (Abb. 42 und Kap. 8.3.3.). Bei Pyrolysetemperaturen von 750 bis 900 °C bilden sich auch bei der OCN-Pyrolyse die thermisch stabilen Verbindungen HCB und OCAN (Abb. 43).



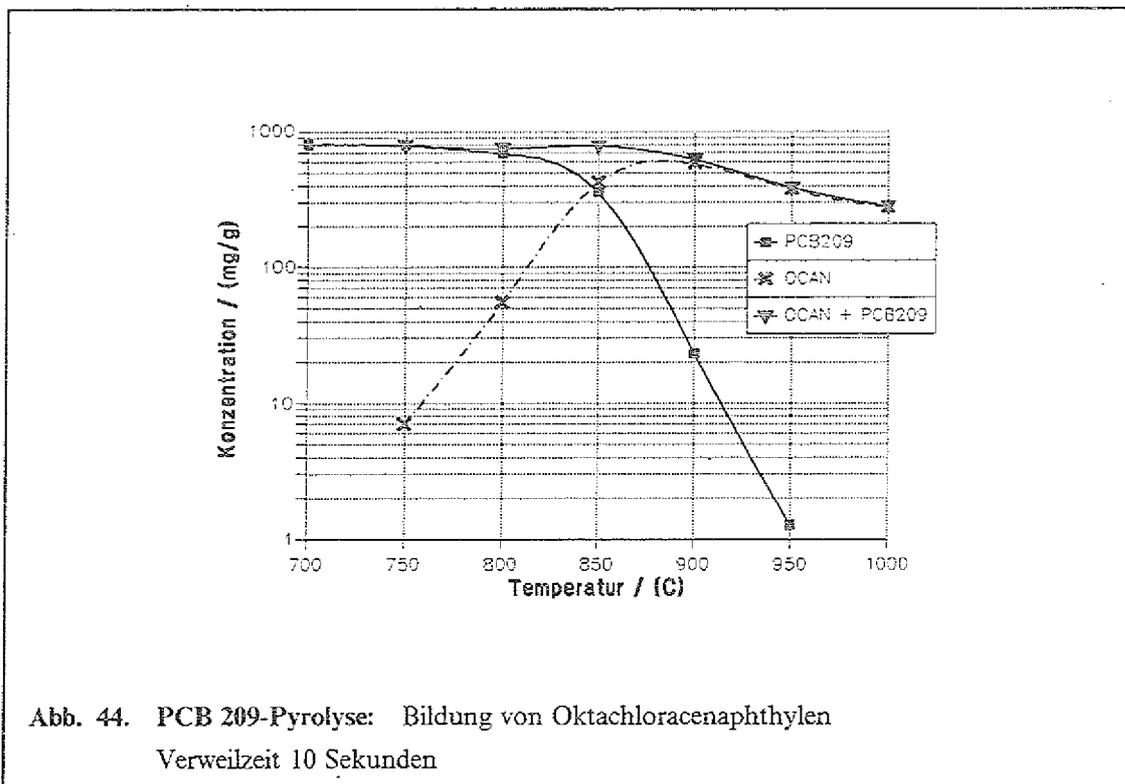
5.3.3 Dekachlorbiphenyl (PCB 209)

Dekachlorbiphenyl zeigt eine etwas niedrigere thermische Stabilität als HCB (vergl. Kap.5.3.1). Die Anzahl an Pyrolyseprodukten ist sehr gering. In Tab. 11 sind die Konzentrationen der beiden Hauptprodukte HCB und OCAN aufgeführt.

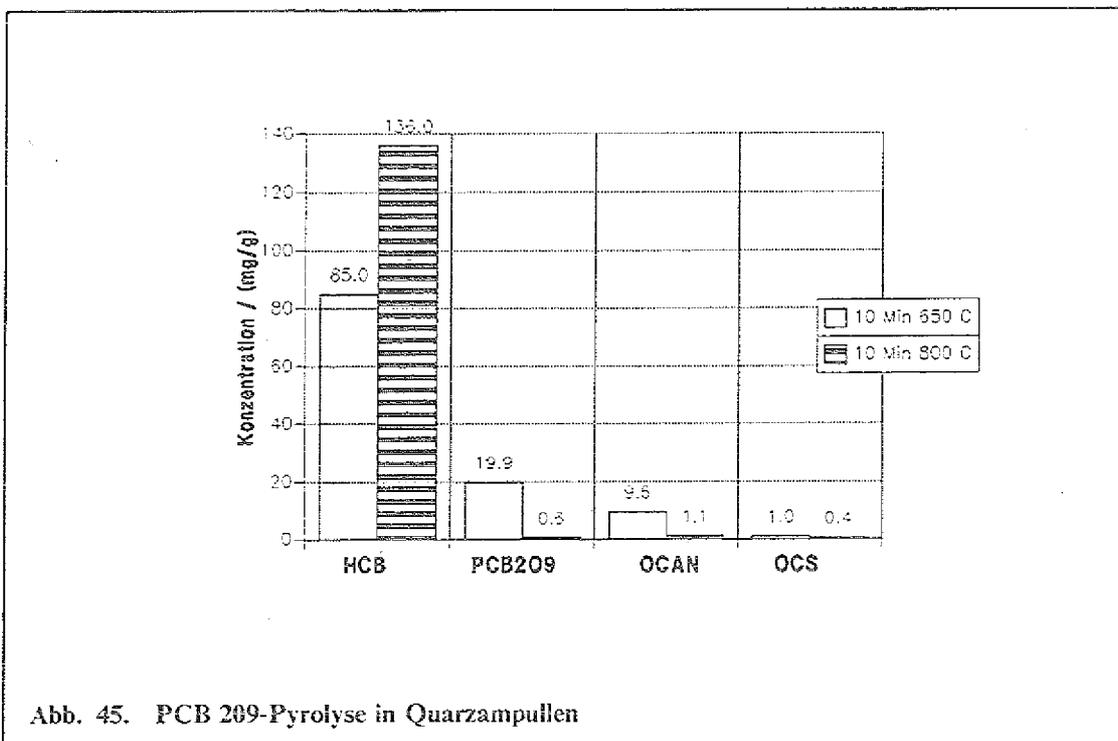
Substanz	750°C (mg/g)	800°C (mg/g)	850°C (mg/g)	900°C (mg/g)	950°C (mg/g)	1000°C (mg/g)
PCB209	798	698	360.5	23.25	1.27	<0.1
OCAN	7.0	55.5	411.2	590.6	393.9	280
HCB	0.9	2.5	10.1	14.5	13.5	5.6

Tab. 11. Produkte der PCB 209-Pyrolyse: Verweilzeit 10 Sekunden

Bedingt durch die notwendigen hohen Temperaturen von über 800° C zur Zersetzung von PCB 209 wird OCN nur in Spuren gebildet. Die Summe an chlororganischen Substanzen bleibt bei Verweilzeiten im Sekundenbereich bis zu Temperaturen von 850° C nahezu konstant (Abb. 44). Pyrolysen von PCB 209 bei Temperaturen von etwa 900°C führen zu einer fast quantitativen Umsetzung des Dekachlorbiphenyls zu Oktachloracenaphthylen (OCAN). Diese Umsetzung wurde daher zur Synthese von Oktachloracenaphthylen verwendet.



Bei einer Verlängerung der Verweilzeit von 10 Sekunden (Strömungsrohr) auf 10 Minuten (Quarzampullen) ändert sich das Verhalten von Dekachlorbiphenyl. Schon bei 700°C findet eine nahezu vollständige Zersetzung unter Bildung von OCAN und HCB statt, wobei aber dann HCB das Hauptprodukt bildet (Abb. 45). Daneben sind unter diesen Bedingungen Oktachlorstyrol sowie einige C₂-Bruchstücke wie Perchloroethan und Tetrachlorethylen zu finden.

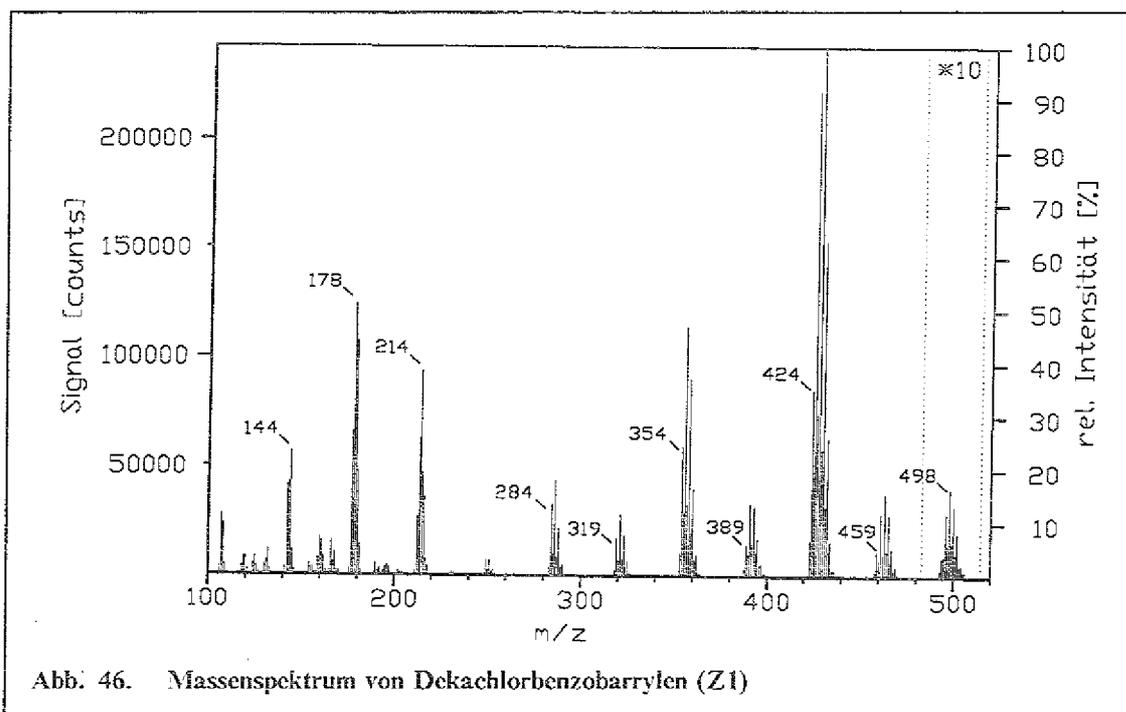


5.4 Charakterisierung von Oktachloracenaphthylen (OCAN)

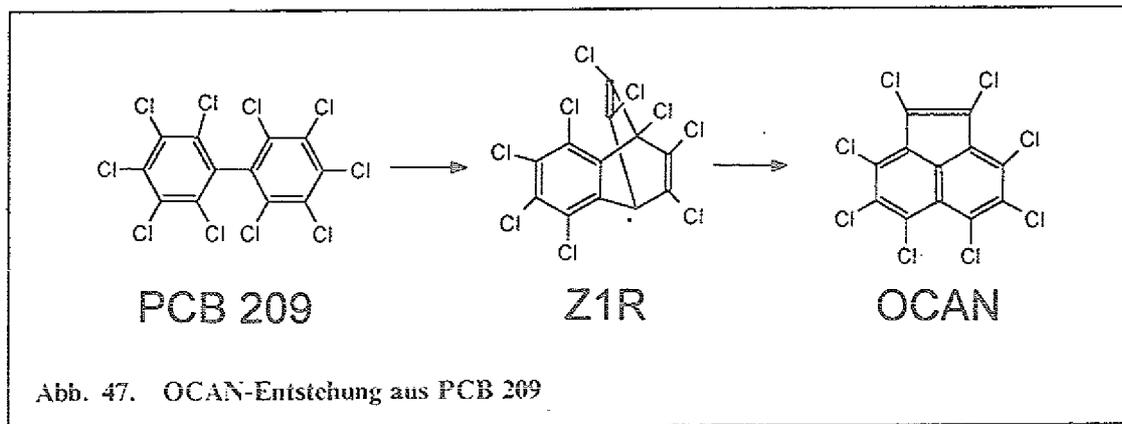
Über die pyrolytische Bildung von Oktachloracenaphthylen (OCAN) bei der thermischen Umsetzung von perchlorierten Substanzen wird schon von einigen Arbeitsgruppen berichtet (166., 168.). W. Klusmeier beschreibt die außerordentlich hohe thermische Stabilität dieser Verbindung, die bei Verweilzeiten im Sekundenbereich selbst die Beständigkeit von HCB übertrifft. Auch bei Temperaturen von 1000° C war bei der Pyrolyse von Penta- und Hexachlorbenzol unter den von W. Klusmeier gewählten Bedingungen keine Abnahme der OCAN-Konzentration festzustellen.

Von A.Hirsch (167.) wurde OCAN neben HCB als Reaktionsprodukt im Kohlenstoffplasma bei Zugabe von Chlor isoliert, und wegen des Fünfrings als Vorstufe für die Bildung von Fullerenen gedeutet.

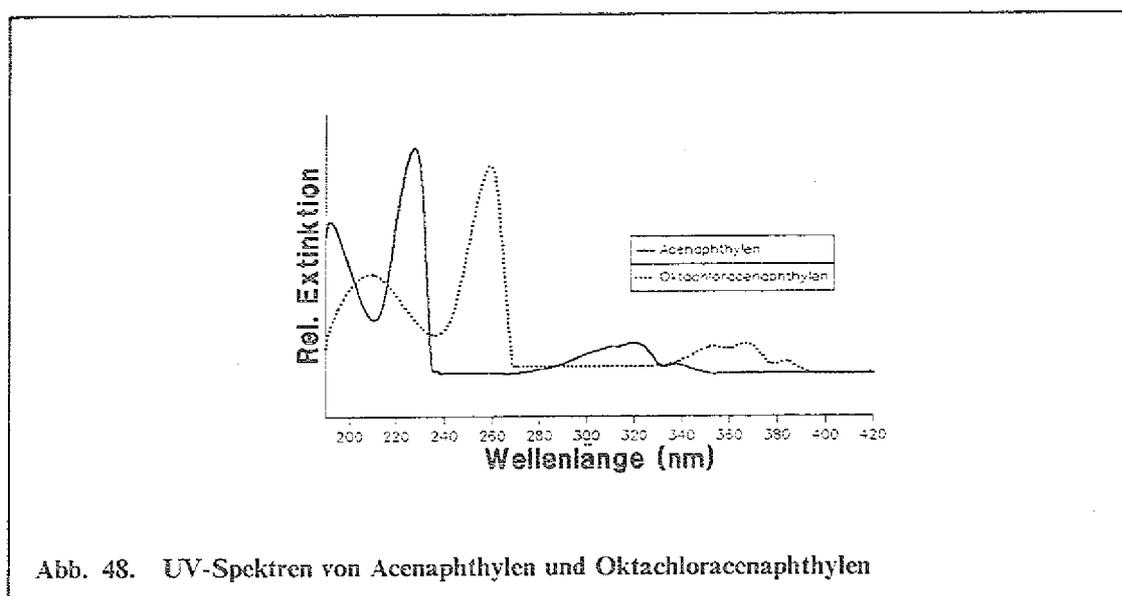
In den durchgeführten pyrolytischen Untersuchungen mit Chlorbenzolen konnte das perchlorierte Acenaphthylen (OCAN) als einziges chloriertes Acenaphthylen identifiziert werden. Alle anderen Verbindungen mit der Summenformel $C_{12}Cl_xH_{8-x}$ erwiesen sich als strukturisomere chlorierte Biphenylene (PCBN) (siehe Kap. 4.6.2). OCAN bildet sich in hohen Konzentrationen bei der pyrolytischen Umsetzung von HCB und PCB 209, aber auch bei den Pyrolysen von Pentachlorbenzol und Tetrachlorbenzol. Es wird immer neben Hexachlorbenzol und Dekachlorbiphenyl gefunden, und zeigt unter pyrolytischen Bedingungen einen Konzentrationsanstieg bis zu Temperaturen von über 900° C. Die Pyrolyse von Dekachlorbiphenyl (PCB 209) ergab Oktachloracenaphthylen (OCAN) als einziges Hauptprodukt (vergl. Abb. 44). Die thermische Bildung von OCAN aus PCB 209 verläuft ohne Nebenprodukte, jedoch konnte eine Verbindung massenspektroskopisch identifiziert werden, welche die gleiche Molekülmasse wie PCB 209 besitzt (Dekachlorbenzobarrylen), und massenspektroskopisch direkt unter 2 Cl-Eliminierung fragmentiert (Abb. 46). Aus diesen Beobachtungen wird für die Umsetzung von PCB 209 zu OCAN eine Umlagerung und Dechlorierung nach Abb. 47 postuliert (siehe auch Kap. 8.3.4).



Zur Charakterisierung und eindeutigen Identifizierung wurde OCAN aus den Proben isoliert und spektroskopisch untersucht (HPLC-UV; GC-FT-IR; ^{13}C -NMR). Die Identifizierung gelang durch Vergleich des aufgenommenen UV-Spektrums von Oktachloracenaphthylen mit dem UV-Spektrum des unchlorierten Acenaphthylens. Durch die



Chlorsubstitution werden die UV-Banden hypochrom verschoben, der Extinktionskoeffizient erniedrigt bzw. die Feinstruktur des Spektrums unterdrückt, die Form der Absorptionsbanden bleibt aber gleich (Abb. 48).



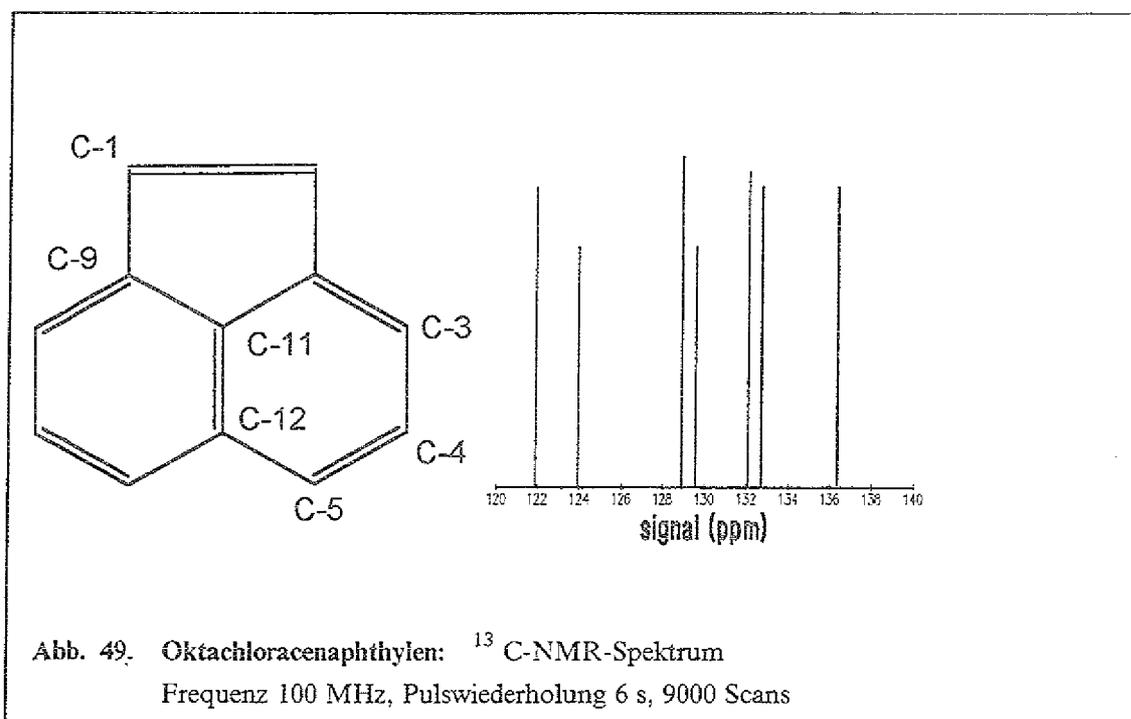
Oktachloracenaphthylen ist ein planares Molekül (Symmetriegruppe C_{2v}) mit einem Naphthalin-Grundgerüst und einer Doppelbindung, die sehr stark mit dem aromatischen System konjugiert ist (169.). Durch diese Konjugation und die acht Chloratome am π -System wird die Doppelbindung effektiv gegen elektrophile Angriffe desaktiviert. Von dem isolierten Oktachloracenaphthylen wurde zur Charakterisierung ein ^{13}C -NMR- sowie ein FT-IR-Spektrum aufgenommen.

Die Messung des ^{13}C -NMR-Spektrums erfolgte in CDCl_3 und TMS als Referenz mit einem Gerät von Bruker (AMX 400 WB).⁴ Wegen der geringen Löslichkeit von OCAN betrug die Konzentration nur 3 mmol. Der Einfluß der Perchlorierung wurde mit vorhandenen Literaturwerten für Oktachlornaphthalin und Dekachlorbiphenyl verglichen (170.; 171.). Eine Zuordnung der gemessenen Signale sowie den Vergleich mit unchloriertem Acenaphthylen (AC) enthält Tab. 12.

Substanz	C-1	C-3	C-4	C-5	C-9	C-11	C-12
AC	129.33	124.11	127.77	127.29	139.74	128.39	128.19
OCAN	121.90	128.89	132.05	132.69	136.33	129.55	123.89

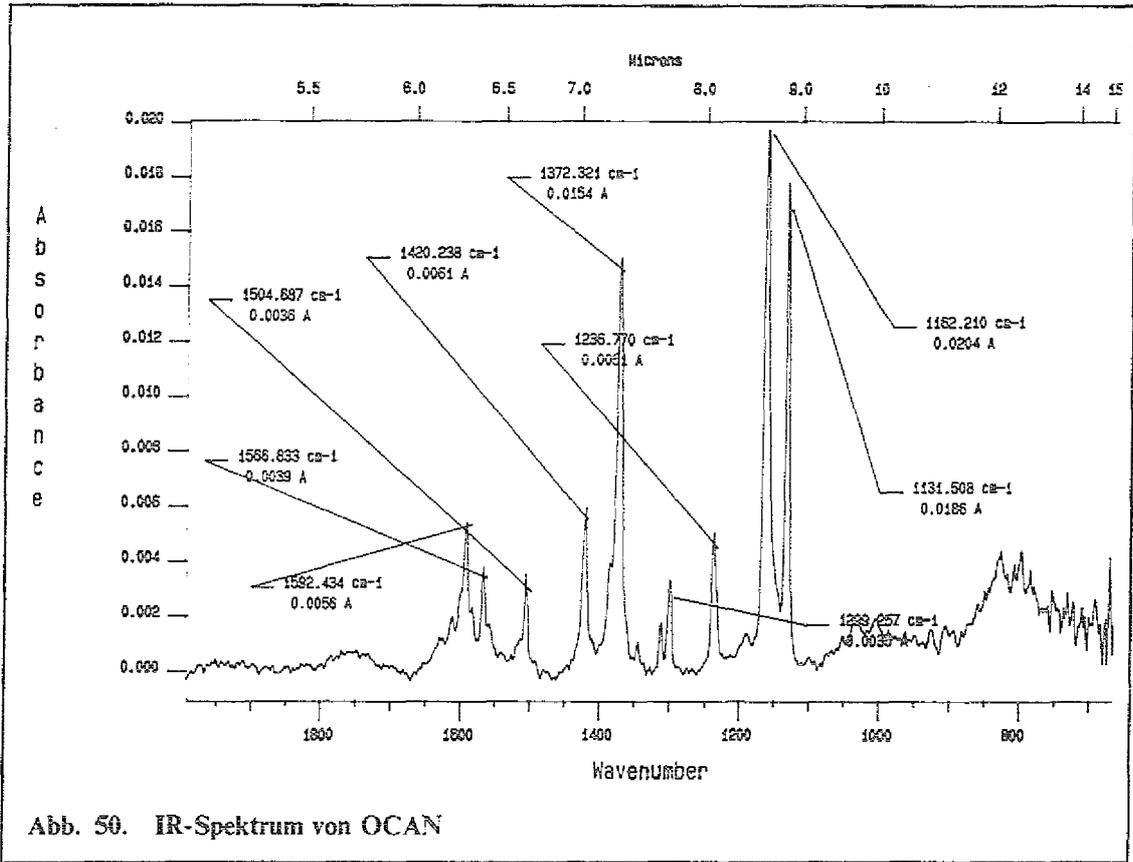
Tab. 12. Vergleich der chemischen Verschiebungen von AC und OCAN:
Werte für Acenaphthylen aus [172.]

Perchlorierung bewirkt eine Verschiebung der chlosubstituierten aromatischen Kohlenstoffe um etwa 5 ppm zu niedrigerem Feld. Quartäre Kohlenstoffatome werden durch Chlosubstitution entschirmt und damit hochfeldverschoben. Das ^{13}C -NMR-Spektrum beweist durch die Signalzahl eindeutig, daß Oktachloracenaphthylen (7 Signale) und nicht das strukturisomere Oktachlorbiphenylen (3 Signale) in den Untersuchungen entstanden ist.



4. Für die Durchführung der Messung danke ich Herrn Dr. A. DeGraaf vom IBT-1

Das aufgenommene IR-Spektrum und die Bandenzuordnung zeigt Abb. 50 bzw. Tab. 13.



Wellenzahl (cm ⁻¹)	rel. Intensität (%)	Zuordnung
1131	91.2	ν C - Cl arom.
1162	100	
1236	25.0	ν C = C arom.
1299	17.1	
1372	75.5	
1420	29.9	
1504	17.6	ν C = C
1566	19.1	
1592	27.4	

Tab. 13. Zuordnung der IR-Banden von OCAN

6.0 Einfluß von anorganischen Zusätzen

Die Bildung toxischer, chlororganischer Verbindungen wie z.B. PCDD und PCDF erfolgt bei thermischen Prozessen überwiegend bei Temperaturen um ca. 300° C (19., 173., 174.) entweder aus Vorläufermolekülen (86., 175., 176., 177.) oder durch De-Novo-Synthese (178., 179., 180., 181., 182.). In der Technik verwendet man zur Minimierung der Emissionen dieser Substanzklassen verschiedene, dem Verbrennungsprozess nachgeschaltete, katalytische oder adsorptive Verfahren (183., 184.). Dadurch wird die Entstehung der meist hochtoxischen Substanzen zwar nicht verhindert, aber sie werden nach der Bildung entweder aufkonzentriert oder direkt wieder zerstört. Aus diesem Grunde wurde im Rahmen dieser Arbeit auch nach Stoffen gesucht, die im Hochtemperaturbereich die Bildung von Vorläufermolekülen der hochtoxischen Verbindungen unterdrücken und damit die Konzentrationen an gebildeten chloraromatischen Substanzen reduzieren. Die wesentlichen Anforderungen an solche Stoffe sind Temperaturstabilität bis ca. 1000° C sowie eine gute Katalyse der Zersetzung von Chloraromaten. Die Reaktion dieser Zuschlagsstoffe mit Chlorwasserstoff oder Chlorradikalen zu Metallchloriden sollte möglichst gering sein. Deshalb kommen für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nur anorganische Stoffe, wie Metalle und Metalloxide sowie einige Mineralien in Frage. Der Einfluß verschiedener Vertreter dieser Substanzklassen auf die Zersetzung von Chlorbenzolen wurde im Rahmen dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Verweilzeit untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Resultaten bei den Pyrolysen ohne Zuschlagsstoffe verglichen.

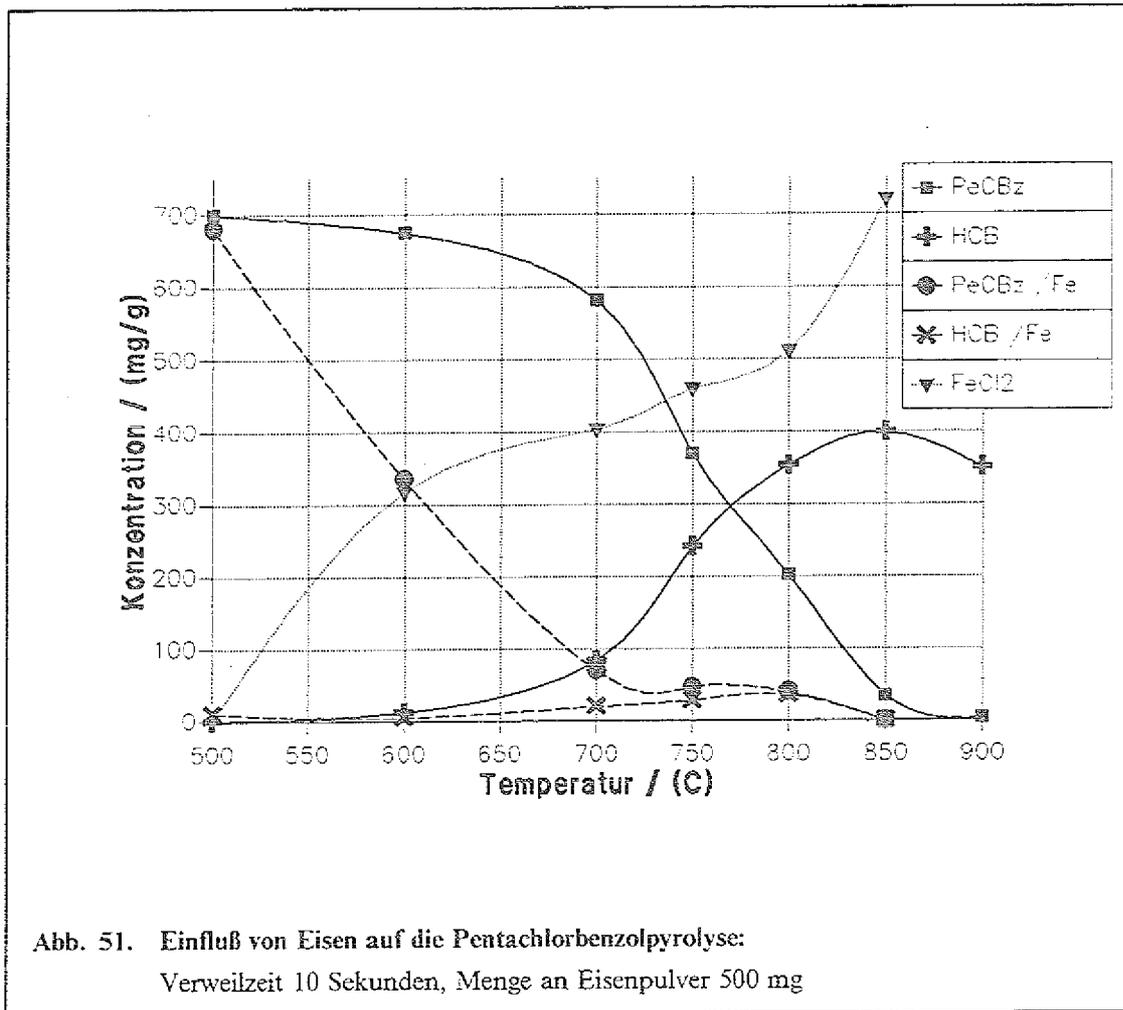
6.1 Metalle

6.1.1 Einfluß von Eisen auf die Pyrolyse von Pentachlorbenzol

Die meisten Gebrauchsmetalle zeigen eine für die notwendigen hohen Temperaturen hinreichende thermische Stabilität. Ihr Gewichtsverlust durch Verdampfen ist im untersuchten Temperaturbereich noch gering, so daß sie als Zusätze geeignet wären. Weiterhin ist es in einer technischen Pyrolyse von Reststoffen fast unmöglich, Gebrauchsmetalle wie Eisen oder Kupfer aus dem Hochtemperaturbereich fernzuhalten. So beträgt die Konzentration an elementarem Eisen im Pyrolysereststoff von Hausmüll nach dem PKA-Verfahren trotz Magentabscheider immerhin noch ca. 10 Gewichtsprozent.

Eisen und besonders Eisenchlorid werden im Labor und in der Technik als Katalysator für Chlorierungsreaktionen (z.B. bei der technischen PCB-Herstellung) (96.) verwendet.

Aus diesem Grunde war gerade der Einfluß von Eisenpulver als Zuschlagsstoff bei der thermischen Umsetzung von Chloraromaten von besonderem Interesse.



Die Untersuchungen ergaben, daß Pentachlorbenzol durch Zusatz von Eisen in die Hochtemperaturzone schon bei niedrigeren Temperaturen unter Dechlorierung zersetzt wird. In Abb. 51 sind die Zersetzungskurven für PeCBz mit und ohne Zusatz von Eisen, sowie die temperaturabhängige Bildung von HCB und Eisen(II)chlorid bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden dargestellt. Hexachlorbenzol stellt zwar auch mit Zusatz von Eisen immer noch das Hauptprodukt dar, jedoch in wesentlich geringerer Konzentration als ohne Zuschlagsstoff. Der Anteil an niedrigerchlorierten Benzolen nimmt stark zu (Tab. 14). Die Summe an gebildeten PCB und der anderen chloraromatischen Verbindungen ist ebenfalls wesentlich reduziert.

Eisen wirkt jedoch nicht nur katalytisch auf die Zersetzung von chlorierten organischen Verbindungen, sondern reagiert stark unter Bildung von Eisenchlorid, welches einen Großteil des Chlors bindet. Die Zusammensetzung des gelblich-weißen Salzes wurde

nach Lösen in Wasser durch Chloridbestimmung und durch Bildung eines fast weißen Niederschlages mit Natronlauge, der an der Luft alterte und sich bräunlich verfärbte, als Eisen(II)chlorid bestimmt. Das gebildete Eisenchlorid wird mit dem Heliumstrom aus dem Pyrolysebereich ausgetrieben. Auch nach der Hochtemperaturzone, in dem für die Chloraromatenbildung kritischen Temperaturbereich, findet keine Aufchlorierung oder Umsetzung zu chlororganischen Substanzen statt. Eine durch Eisenchlorid katalysierte Chlorierung ist nicht zu beobachten (vergl. aber 97.).

Die Zersetzungsraten von PeCBz mit und ohne Eisenzusatz unterscheiden sich bei Temperaturen um 700° C am stärksten (17.2% : 88.3%). Bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 850° C ist deren Differenz nur sehr gering (92.4% : 99.9%).

<i>Substanz</i>	<i>Ohne Zusatz (mg/g)</i>	<i>Eisenpulver (500 mg) (mg/g)</i>
TrCBz	-	1.7
TeCBz	4.3	35.5
Edukt	580	70
HCB	83	19.7
Okta-PCB	2.6	< 0.2
Nona-PCB	6.9	0.2
PCB 209	5.2	0.4
O CAN	0.4	-
Anorg. Cl (HCl + FeCl ₂)	80	320

Tab. 14. Pyrolyseprodukte der Pentachlorbenzolpyrolyse:
Temperatur 700° C ; 10 s Verweilzeit

6.1.2 Kupfer als Zusatz zur Penta- und Hexachlorbenzolpyrolyse

Bei diesen Untersuchungen wurde Kupfer sowohl als Kupferblech, als auch als Kupferpulver eingesetzt. Die Unterschiede in den Produktkonzentrationen waren vernachlässigbar. Nach H.P. Hagenmeier (180.) soll Kupfer bei der thermischen Behandlung von chlororganischen Verbindungen einen wesentlichen katalytischen Effekt auf die PCDD- und PCDF-Bildung haben, da in Gegenwart von Cu²⁺-Ionen Reaktionen vom Ullmann-Typ 1 und Ullmann-Typ 2 stattfinden. Die Untersuchungen mit Kupferblech zeigten im unteren Temperaturbereich bis 750° C eine vermehrte Bildung von chlorierten Biphenylenen (PCBN) und chlorierten Naphthalinen (PCN), so daß auch unter pyrolytischen Bedingungen Kopplungsreaktionen in Gegenwart von Kupfer vermehrt auftreten.

Bei der HCB-Pyrolyse mit Kupferblech konnten schon bei Temperaturen von 600° C Ätzspuren auf dem Kupferblech sowie eine Konzentrationsabnahme von HCB beobachtet werden. Höhere Temperaturen als 750° C bewirkten eine starke Gewichtsabnahme des eingesetzten Kupfers. Auch Kupfer reagiert unter diesen Bedingungen mit den Chlorradikalen unter Bildung eines anorganischen Salzes (Kupfer(II)chlorid), wodurch organisch gebundenes Chlor in anorganisches Chlorid überführt wird. Diese Reaktion und die Dechlorierung der Organochlor-Verbindungen ist nicht so effektiv wie bei Eisen als Zuschlagsstoff. Außerdem werden hohe Konzentrationen an chloraromatischen Verbindungen erhalten. So sind die Mengen an gebildeten Dekachlorbiphenyl (PCB 209) und bei höheren Temperaturen auch an Oktachloracenaphthylen (OCAN) beträchtlich höher als ohne Zusatz von Kupfer (Tab. 15).

Temperatur	PCB 209 Cu-Blech (mg/g)	PCB 209 ohne Zusatz (mg/g)	OCAN Cu-Blech (mg/g)	OCAN ohne Zusatz (mg/g)
700° C	10.8	0.2	0.5	n.n
750° C	9.7	0.8	1.5	n.n
800° C	8.5	0.5	6.3	0.2
900° C	2.0	0.1	13.7	1.3
950° C	0.3	n.n	12.9	2.9

Tab. 15. HCB-Pyrolyse: Vergleich der PCB 209 - und OCAN-Bildung mit Cu-Blech; Angaben in mg/g Einwaage HCB; 500 mg Kupferblech; Verweilzeit 10 Sekunden

6.2 Metalloxide

Die bei vielen thermischen Prozessen entstehende Flugasche besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff und einer ganzen Reihe von Metalloxiden (185.; 186.). Diese Metalloxide werden zum größten Teil während der thermischen Umsetzung unter Sauerstoffeinfluß gebildet (182.). Der direkte Eintrag von Metalloxiden spielt eine untergeordnete Bedeutung. Da bei jeder thermischen Behandlung mit pyrolytischen Bedingungen gerechnet werden muß, wurde der Einfluß von Metalloxiden im Hochtemperaturbereich auf die Zersetzung von chloraromatischen Verbindungen untersucht. Dabei sind sowohl die Chlorbenzole von Tri- bis Hexachlorbenzol und Oktachlornaphthalin (OCN) pyrolysiert worden.

6.2.1 Trichlorbenzole (TrCBz)

Von den drei Trichlorbenzolen wurden für die Pyrolyseuntersuchungen in Gegenwart von Metalloxiden nicht das symmetrische 1,3,5-Trichlorbenzol, sondern das

ortho-chlorierte 1,2,3-Trichlorbenzol und das unsymmetrisch substituierte, technisch bedeutsame 1,2,4-Trichlorbenzol gewählt (Zusatz bei PCB-Ölen Askarele).

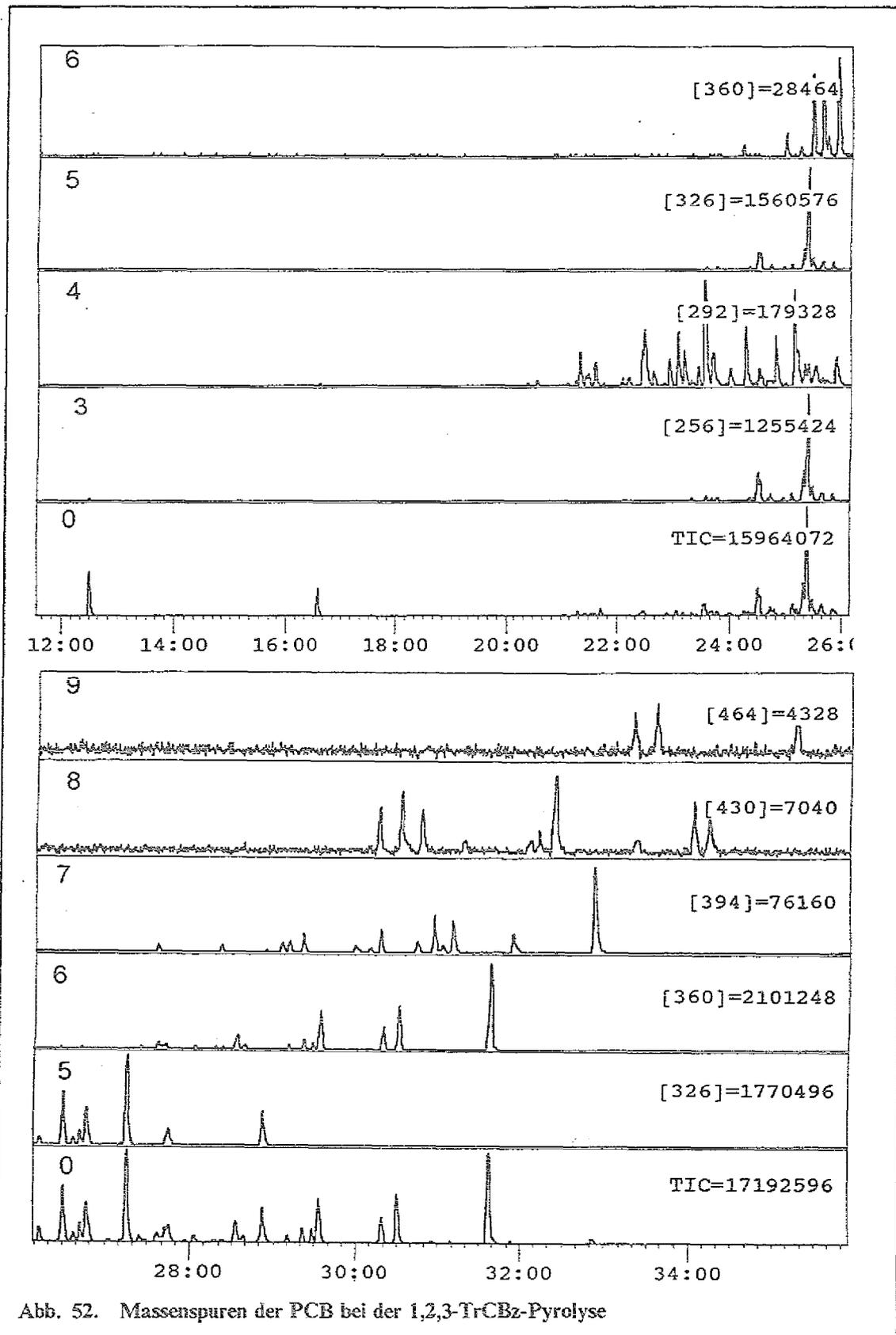
Als Metalloxide standen Titandioxid (TiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Vanadiumpentoxid auf Aluminiumoxid als Trägermaterial (V_2O_5), Kupferoxid (CuO), Eisenoxid (Fe_2O_3), sowie Zirkonoxid (ZrO_2) zur Auswahl. Aluminiumoxid findet oft als Gerüstmaterial für Katalysatoren Verwendung und ist daher in hohen Mengen preiswert und rein zu erhalten. Es zeichnet sich sowohl durch große Inertheit gegenüber chemischen Reaktionen, als auch durch hohe thermische Beständigkeit aus (F.P. 2050°C). Titandioxid, ein Übergangsmetalloxid, ist auch chemisch weitgehend inert und thermisch sehr beständig. Es begünstigt den photolytischen Abbau von chlorierten Verbindungen (187.; 188.). Vanadiumpentoxid (V_2O_5) zeigte bei Untersuchungen von M.A. Abraham (189.) bei thermischen Umsetzungen von 1,4-Dichlorbenzol gute dechlorierende Eigenschaften. Bei diesen Arbeiten wurde jedoch mit niedrigeren Temperaturen und unter Sauerstoffeinfluß gearbeitet. Kupfer(II)oxid wird technisch als Dechlorierungskatalysator verwendet (190.).

Einfluß der verschiedenen Metalloxide

Wie in Kapitel 5.1 erwähnt, haben die Tri- und Dichlorbenzole einen etwas anderen thermischen Abbauweg als die höherchlorierten Benzole. Dies zeigt sich auch beim Einfluß von Metalloxiden als Zuschlagsstoffe zur Pyrolyse dieser Verbindungen. Man beobachtet wie bei den Reaktionen ohne Zusatz als Hauptreaktion eine Aufchlorierung der Chlorbenzole. Die Zahl der entstehenden PCB sowie der anderen chlororganischen Verbindungen ist bei den Pyrolysen mit Trichlorbenzolen besonders hoch, so daß eine vollständige Kongenerenbestimmung wegen Überlagerungen im GC-Chromatogramm nicht möglich ist (vergl. Kap. 4.6.1). Das gebildete PCB-Muster ist in den meisten Fällen mit dem ohne Zuschlagsstoffe identisch, die Konzentrationen aller chlororganischer Verbindungen werden jedoch stark verringert.

Die thermische Umsetzung der Trichlorbenzole findet nicht unter Chlor- sondern unter Chlorwasserstoffbildung statt. Die Trichlorbenzole können bei der thermischen Zersetzung theoretisch das gesamte Chlor als Chlorwasserstoff eliminieren, wobei dann aus einem Mol Trichlorbenzol drei Mole Chlorwasserstoff gebildet würden. Dieser greift die meisten Metalloxide auch bei höheren Temperaturen nicht unter Bildung von Metallchloriden an.

Eine Salzbildung ist nur mit Eisen(III)oxid und Kupfer(II)oxid zu beobachten. Diese beiden Metalloxide reagieren bei höheren Temperaturen mit Chlorwasserstoff zu den entsprechenden Metallchloriden. Dadurch wird sehr viel Chlor der Reaktion entzogen ('Chlorsenke'). Eisen(III)oxid und Kupfer(II)oxid bewirken daher nicht nur eine starke Dechlorierung des Trichlorbenzols und eine Verringerung der gebildeten PCB-Menge,



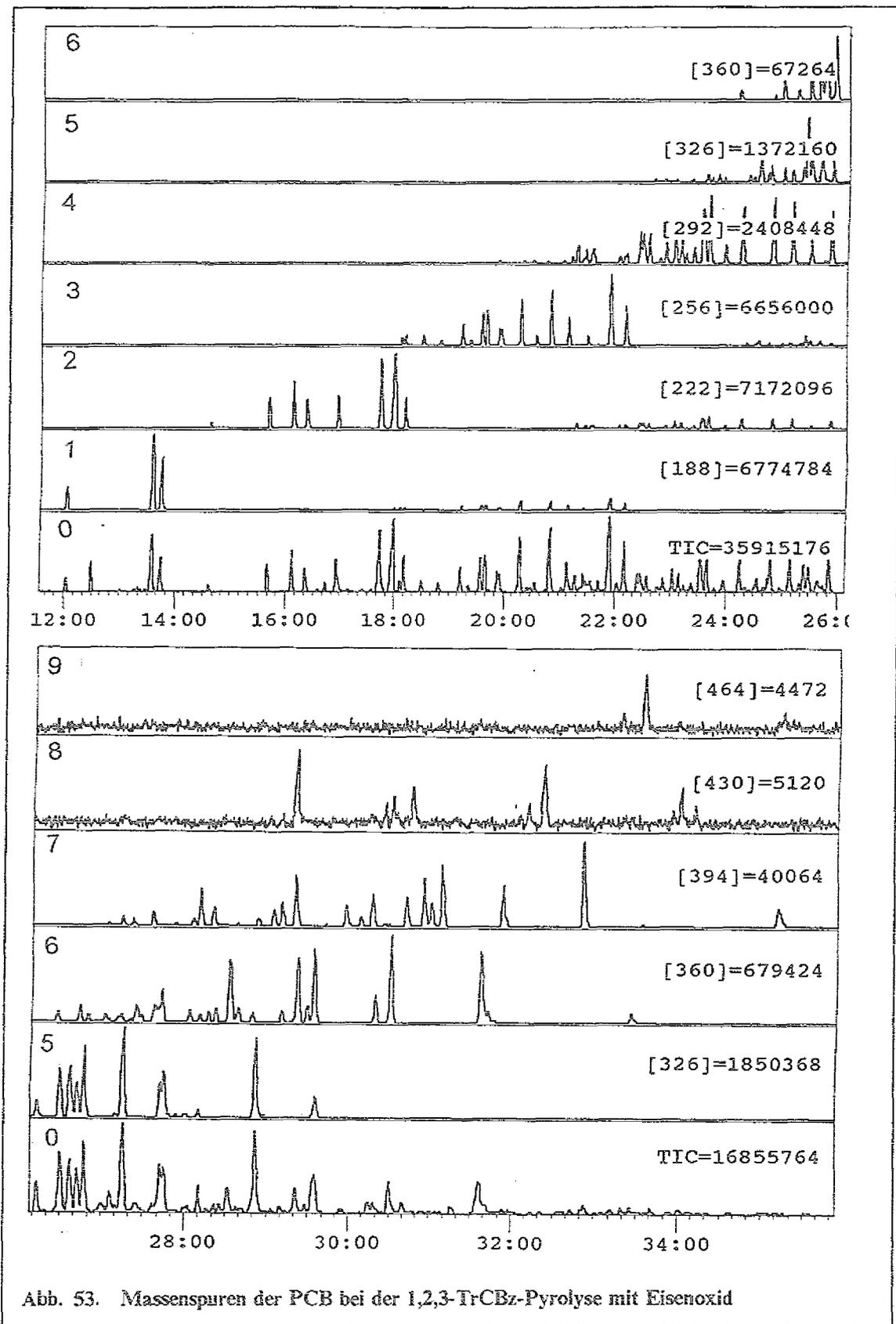
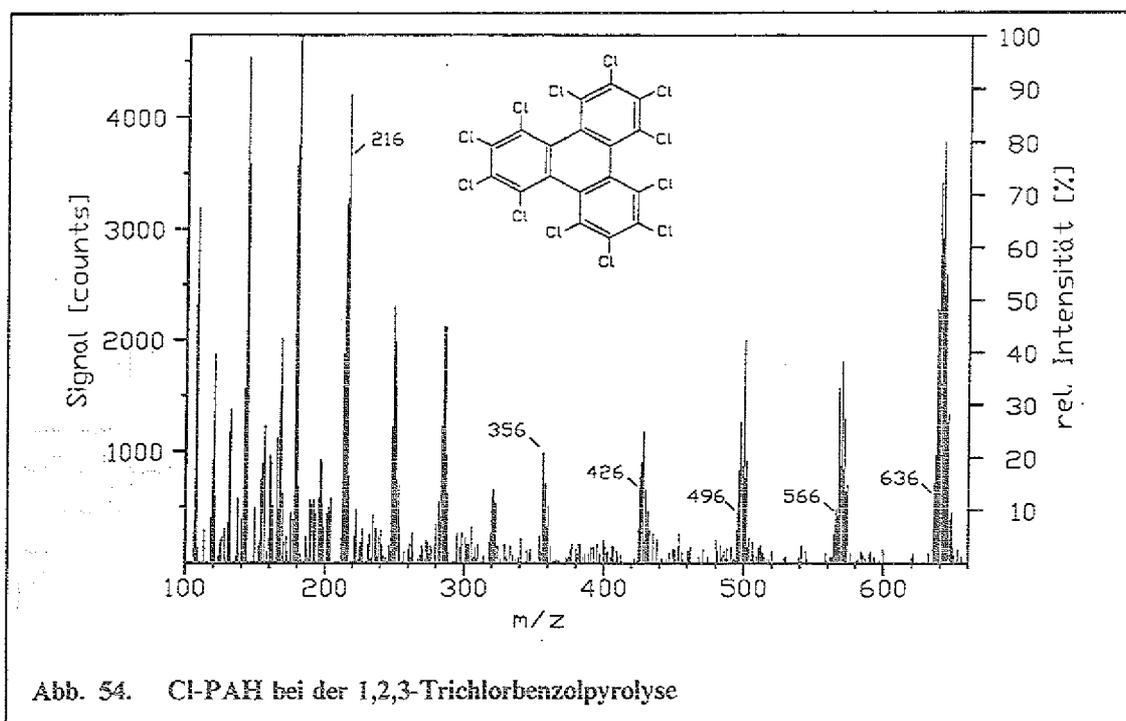
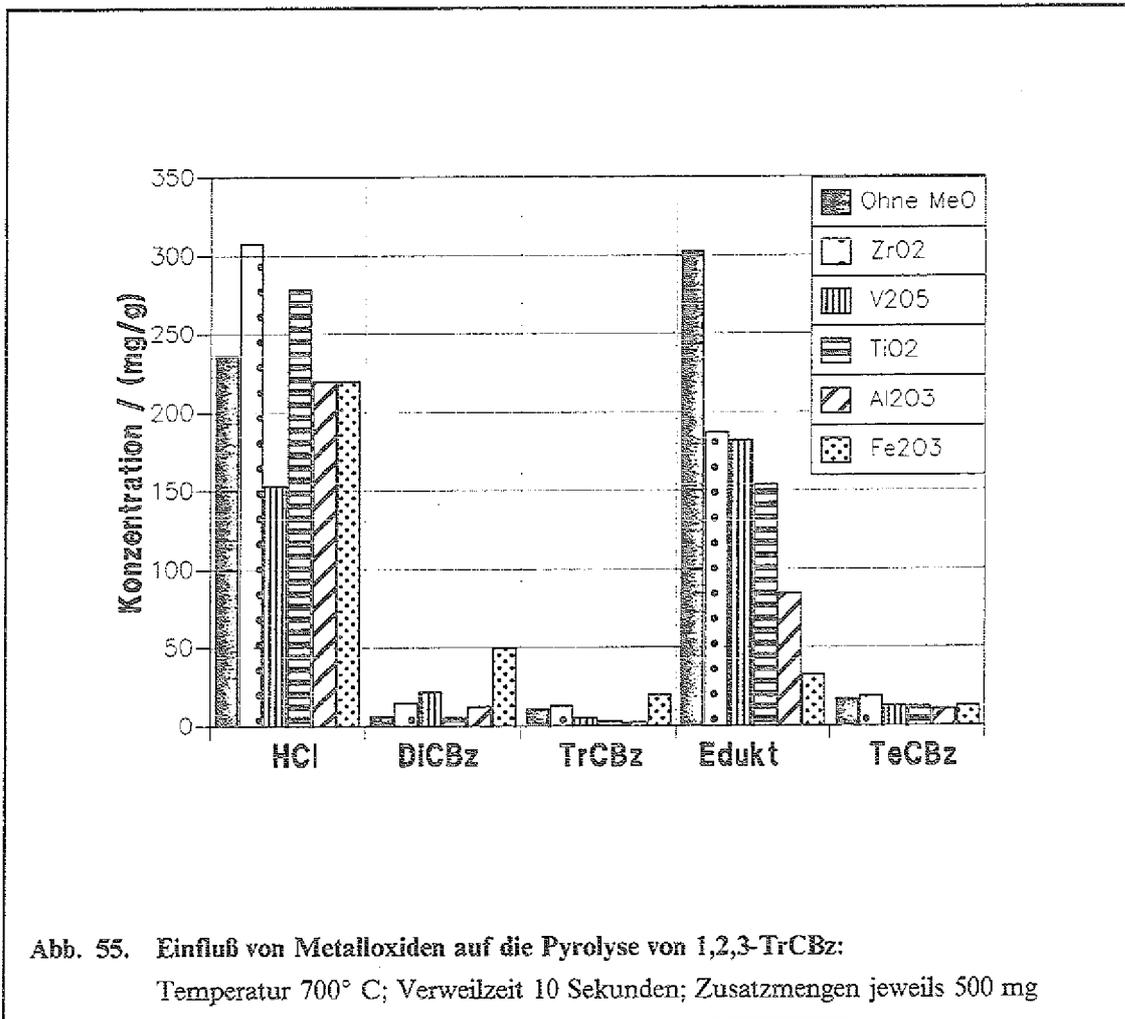


Abb. 53. Massenspektren der PCB bei der 1,2,3-TrCBz-Pyrolyse mit Eisenoxid

sondern durch sie wird auch das PCB-Muster zu niedrigeren Chlorierungsgraden hin verschoben. Statt Hexa- und Pentachlorbiphenyle werden aus Trichlorbenzolen mit diesen Metalloxiden als Zusatz vor allem Tri- und Tetrachlorbiphenyle gebildet. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 52 und Abb. 53 die Totalionenströme (Spur 0), sowie die Massenspuren der verschiedenen PCB-Chlorierungsgrade (Spuren 1-9) für zwei Pyrolyseproben von 1,2,3-TrCBz mit und ohne Zusatz von Eisen(III)oxid zusammengestellt. Cl_1 - und Cl_2 -PCB (Massenspuren 188 bzw. 222) können ohne Zusatz von Metalloxid nicht gefunden werden, Cl_3 - und Cl_4 -PCB (Massenspuren 256 bzw. 292) nur in deutlich geringerer Anzahl. Außerdem ist in dieser Auftragung zu erkennen, daß bei den Cl_5 - sowie den Cl_6 -PCB die gleichen Kongenere bevorzugt gebildet werden. Chlorbenzole können bei der Umsetzung mit Eisen(III)oxid bei 800 ° C nur noch in Spuren gefunden werden. Wie bei allen anderen Metalloxiden wird auch durch Eisen(III)oxid die Gesamtkonzentration an aromatischen Verbindungen stark reduziert. Dafür nimmt der Anteil von 'Aromatenbruchstücken' wie z. B. Chlorethylene, Chlorethane und Chlorbutadiene deutlich zu (Massenspektren siehe Anhang B). Außer diesen Verbindungen findet man auch einige zusätzliche Homologenreihen der chlorierten polyzyklischen Kohlenwasserstoffe ($\text{C}_{14}\text{H}_n\text{Cl}_{10-n}$, $\text{C}_{16}\text{H}_n\text{Cl}_{10-n}$) (Abb. 54). Das vermehrte Auftreten von Chlorolefinen zusammen mit Cl-PAH läßt auf einen bei der Pyrolyse von Olefinen üblichen C_2 -Mechanismus über Styrole und Phenylacetylene für die PAH-Bildung schließen (168.; 191.).





PCB-Kongener	ohne Zusatz (mg/g)	V_2O_5 (mg/g)	ZrO_2 (mg/g)	TiO_2 (mg/g)
PCB 82 (Cl_5)	1.0	0.5	0.6	0.4
PCB 89 (Cl_5)	1.8	0.6	1.6	0.4
PCB 122 (Cl_2)	6.1	2.7	4.5	1.9
PCB 125 (Cl_5)	7.4	3.0	6.2	2.0
PCB 128 (Cl_6)	3.2	0.8	2.4	0.4
PCB 157 (Cl_6)	3.6	1.2	2.5	0.9
PCB 169 (Cl_6)	6.0	1.1	4.2	0.9

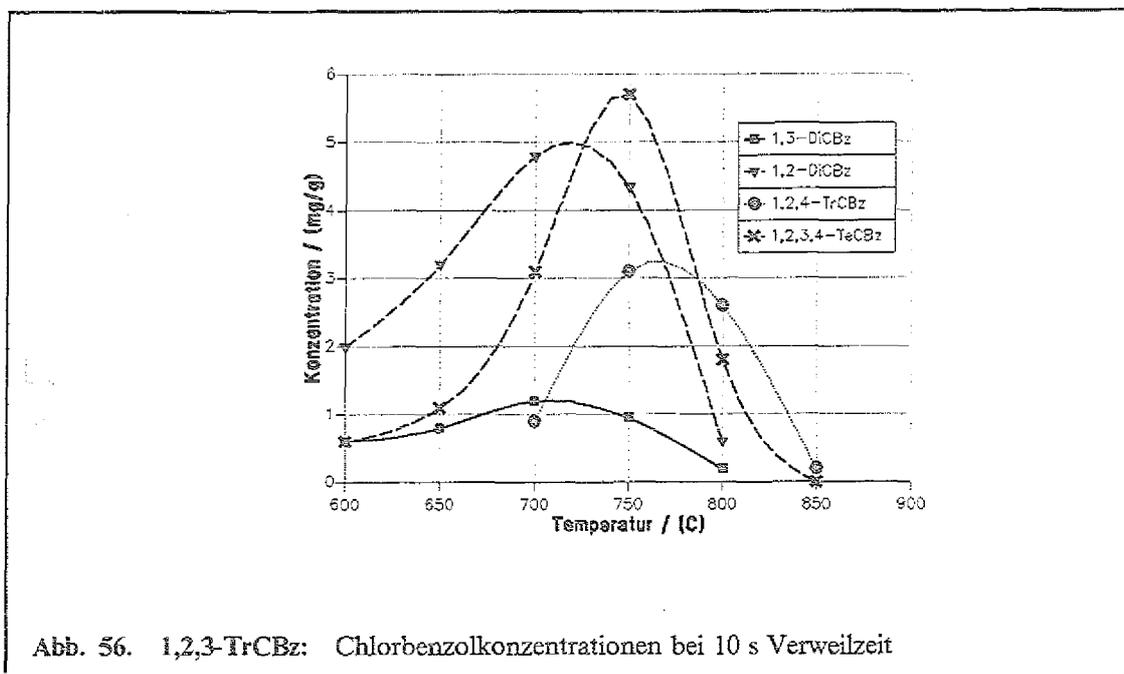
Tab. 16. Vergleich der entstandenen PCB ('direkte PCB'):
Temperatur 750° C; 10 Sekunden Pyrolysedauer

Neben Fe_2O_3 zeigen Titandioxid und Aluminiumoxid, bei denen unter diesen Pyrolysebedingungen keine Metallchloridbildung zu beobachten ist, einen besonders guten Einfluß auf die Zersetzung von 1,2,3-Trichlorbenzol (Abb. 55). Bei Zusatz von Titandioxid wird das Trichlorbenzol mit höheren Bildungsraten für Chlorwasserstoff und die niedrigerchlorierten Benzole zersetzt.

Auch die anderen untersuchten Metalloxide (V_2O_5 , ZrO_2) bewirken eine effektivere dechlorierende Zersetzung von 1,2,3-Trichlorbenzol unter Bildung von Chlorwasserstoff und niedrigerchlorierten Benzolen als ohne Zusatz von anorganischen Oxiden. Mit diesen Zusätzen ist jedoch die Bildungsrate der PCB nicht wesentlich verringert (siehe Tab. 16).

Temperaturabhängigkeit der Zersetzung

Am Beispiel von Titandioxid (TiO_2) wurde der Einfluß der Pyrolysetemperatur auf die Zersetzung von 1,2,3-Trichlorbenzol untersucht. Die Variation der Temperatur führt bei Titandioxid als oxidischen Zusatz zu einer Verschiebung der Konzentrationsmaxima der gebildeten Chlorbenzole um ca. 50°C zu niedrigeren Temperaturen, sowie zu einer Verringerung der Menge um den Faktor 2 (Abb. 56 und vergl. Abb. 23). Die Konzentrationen der Chlorbenzole sind sehr unterschiedlich. Bevorzugt werden aus 1,2,3-Trichlorbenzol auch mit Titandioxid 1,3-Dichlorbenzol und 1,2,4-Trichlorbenzol gebildet. Die Konzentration an 1,3,5-Trichlorbenzol ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich sehr gering, 1,4-Dichlorbenzol konnte überhaupt nicht detektiert werden.



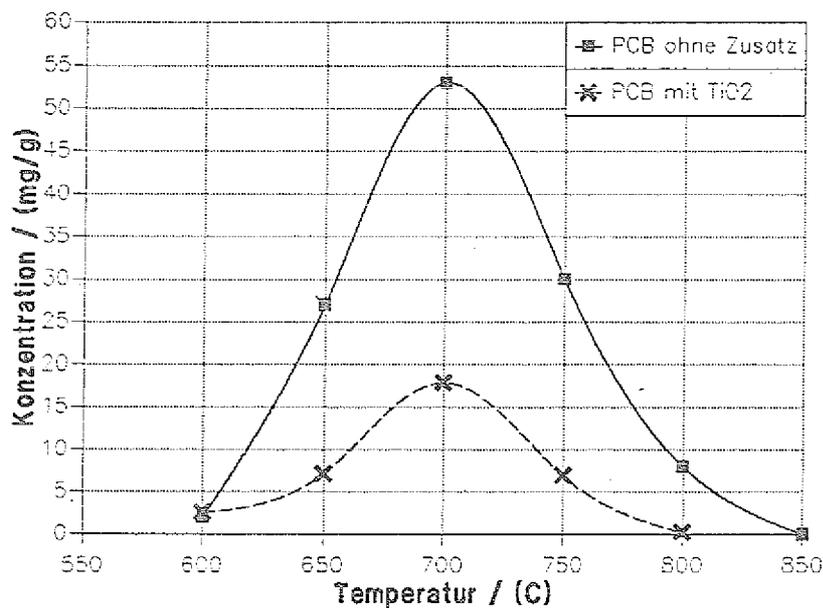


Abb. 57. 1,2,3-TrCBz: Vergleich der Konzentrationen an 'direkten PCB'
Verweilzeit 10 Sekunden; PCB-Kongenerie siehe Tab. 17

PCB-Kongener	Konzentration ohne Zuschlag (mg/g)	Relative Konzentration (%)	Konzentration mit TiO ₂ (mg/g)	Relative Konzentration (%)
PCB 82 Cl ₅	2.92	19	0.85	21
PCB 89 Cl ₅	2.10	14	0.52	12
PCB 122 Cl ₅	14.7	100	4.28	100
PCB 125 Cl ₅	13.35	91	3.53	83
PCB 128 Cl ₆	4.31	30	0.97	23
PCB 157 Cl ₆	8.30	54	2.10	49
PCB 169 Cl ₆	7.42	50	1.57	37

Tab. 17. Vergleich der entstandenen 'direkten PCB':
Temperatur 700° C; 10 Sekunden Pyrolysedauer

Auch die Konzentrationen an gebildeten PCB sind deutlich geringer als ohne Zusatz (vergl. Abb. 57; Tab. 17). Eine Verringerung der Gesamt-PCB-Konzentration um den Faktor 3-4 ist zu verzeichnen. Jedoch entstehen - genau wie ohne Zusatz - hauptsächlich Penta- und Hexa-PCB. Eine Verschiebung des PCB-Musters zu niedrigeren Chlorierungsgraden wird nicht beobachtet. Die bevorzugt gebildeten PCB-Kongengere entsprechen im gesamten untersuchten Temperaturintervall denen ohne anorganischen Zusatz (direkte PCB). Auch die Abfolge der relativen Konzentrationen dieser direkten PCB untereinander ist vergleichbar (siehe Tab. 17). In beiden Versuchsreihen ist die Konzentration des PCB 122 mit Chlorierung in Position 2, 3, 3', 4, und 5 am größten. Die Menge an ohne Chlorabspaltung entstehenden Hexa-PCB - auch des hochtoxischen PCB 169 - sind höher als die einiger der 'direkten' Penta-PCB (siehe Tab. 17).

6.2.2 Tetrachlorbenzole (TeCBz)

Es wurden nur Untersuchungen am Beispiel des technisch interessanten 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol durchgeführt.

Vergleich des Einflusses der Metalloxide

Als oxidische anorganische Zusätze wurde bei der Pyrolyse dieses Tetrachlorbenzols Aluminiumoxid und Titandioxid eingesetzt und deren Einfluß mit der Wirkung von Kupferblech verglichen.

Ohne Zuschlagsstoffe dominiert im untersuchten Temperaturintervall die Bildung von Pentachlorbenzol und Hexachlorbenzol. Der Zusatz von Oxiden zum Hochtemperaturbereich der Pyrolyse bewirkt eine vermehrte Zersetzung des eingesetzten Tetrachlorbenzols unter Chlorwasserstoffabspaltung. Dadurch wird ein großer Teil der gebildeten Chlorradikale der Reaktion entzogen und liegen somit als anorganisches Chlorid (HCl) vor. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff ist schon bei niedrigeren Temperaturen nahezu quantitativ. Eine Chlorbilanz verdeutlicht den hohen Transfer von organischem Chlor in anorganisches Chlorid (HCl) in Gegenwart verschiedener Zusätze. Die Konzentrationen der niedrigerchlorierten organischen Verbindungen und Chlorwasserstoff steigen daher deutlich an (Tab. 18). Die Mengen der Hauptprodukte HCB und PeCBz sowie der gebildeten PCB und chlorierten Naphthaline (PCN) verringert sich stark, es werden jedoch mit allen untersuchten Zusätzen die gleichen Kongenere wie ohne Zuschlagsstoffe gebildet (Abb. 58).

	Ohne Zusatz (mg/g)	Al ₂ O ₃ (mg/g)	TiO ₂ (mg/g)	Cu-Blech (mg/g)
TrCBz	n.n	0.6	3.2	0.1
Edukt	15.3	20.3	12.2	7.7
PeCBz	85.4	53.0	18.8	95.3
HCB	212	47.2	10.5	202.5
HCl	76	164	300	86.3
PCB 209	3.5	0.8	0.7	2.0
PCB 208	0.94	n.n	n.n	0.2
PCB 207	3.11	0.8	0.25	0.8
PCB 206	3.7	0.8	0.05	0.4
Okta-PCB	5.42	0.02	0.07	0.1

Tab. 18. Zusätze bei der 1,2,4,5-Tetrachlorbenzolpyrolyse:
800° C; 10 Sek. Pyrolysedauer; Angaben in mg/g Einwaage TeCBz

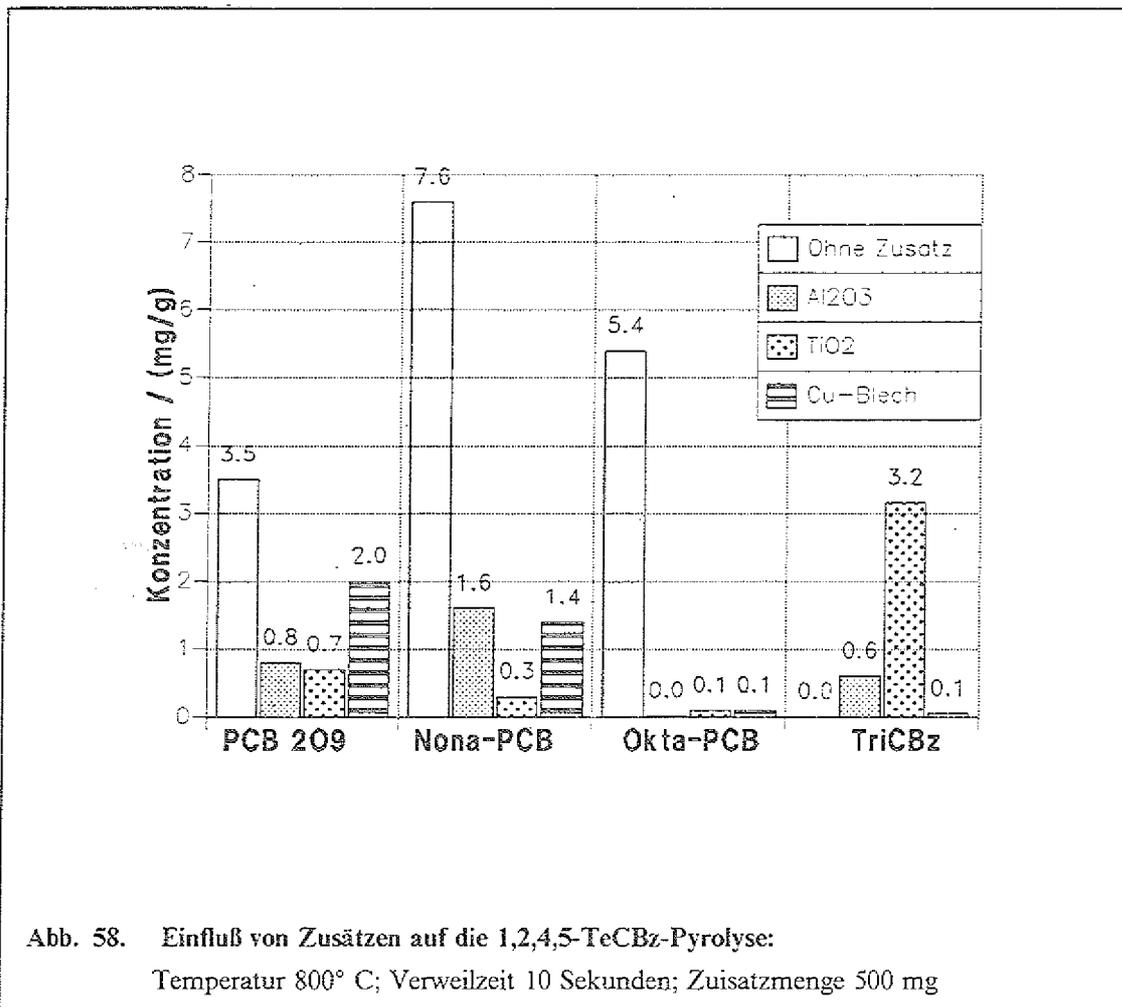
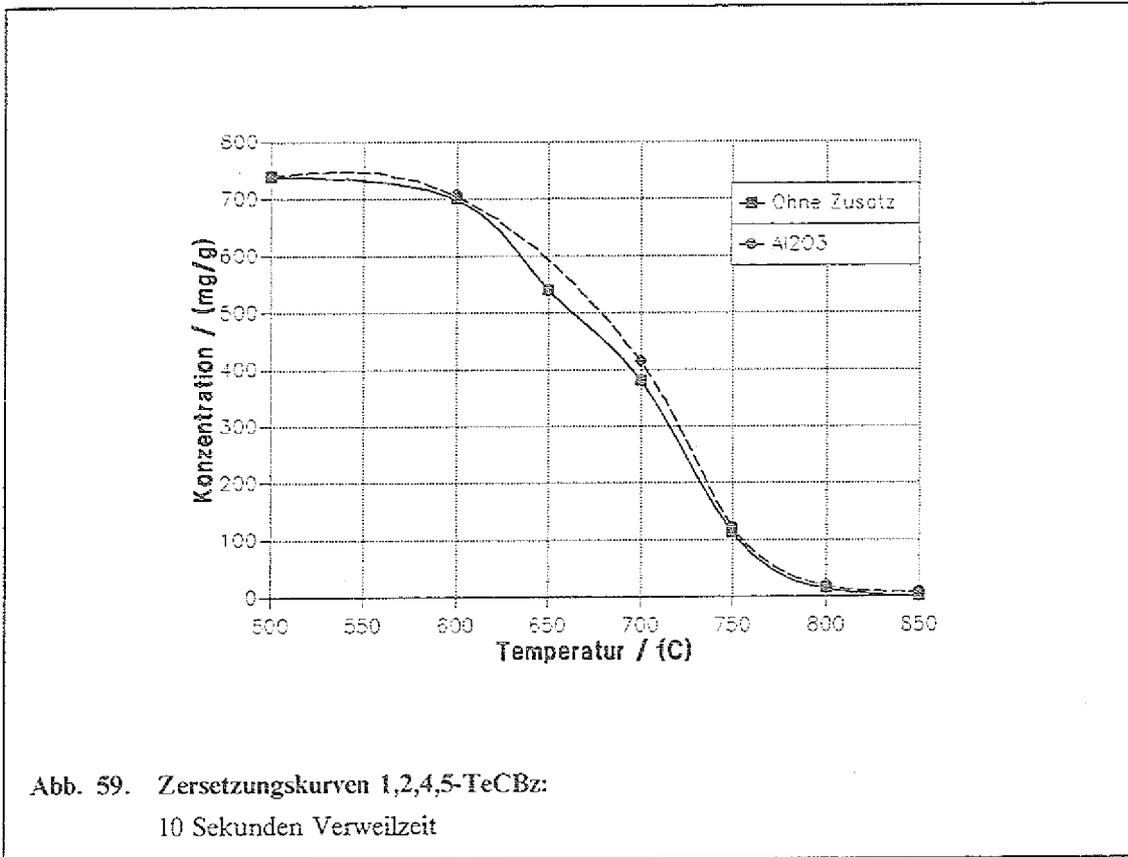


Abb. 58. Einfluß von Zusätzen auf die 1,2,4,5-TeCBz-Pyrolyse:
Temperatur 800° C; Verweilzeit 10 Sekunden; Zusatzmenge 500 mg

Einfluß der Temperatur auf die Zersetzung von 1,2,4,5-TeCBz

Für diese Untersuchungen wurde Aluminiumoxid als Zuschlagsstoff verwendet. Die Zersetzungskurve zeigt den gleichen Verlauf wie die entsprechende Kurve ohne Zusatz (Abb. 59), das zugegebene Aluminiumoxid begünstigt den Abbau von Tetrachlorbenzol nicht. In Gegenwart von Aluminiumoxid wird jedoch der Anteil der bei der Pyrolyse gebildeten chlororganischen Produkte verringert und die Menge an Kohlenstoff und Chlorwasserstoff erhöht. Ein Oxidverlust ist unter den untersuchten Bedingungen nicht zu verzeichnen, es wird kein Metallchlorid gebildet.



Die Maxima der Pentachlorbenzol- und Hexachlorbenzolbildung werden durch Aluminiumoxid als Zuschlagsstoff zwar etwas zu höheren Temperaturen hin verschoben (Abb. 60), aber die gebildeten Mengen dieser Substanzen verringern sich stark (PeCBz 1:4; HCB 1:6). Dies trifft auch für die gebildeten PCB und PCN zu. So vermindert sich die Menge der PCB bei Aluminiumoxid-Zusatz um den Faktor 5 (vergl. Abb. 61 mit Abb. 29). Genaue Analysen der Produkte zeigen jedoch, daß die gleichen PCB-Kongeneren wie ohne Zusatz gebildet werden. Die Maxima der Okta- und Nona-PCB-Bildung sind sogar zu höheren Temperaturen hin verschoben.

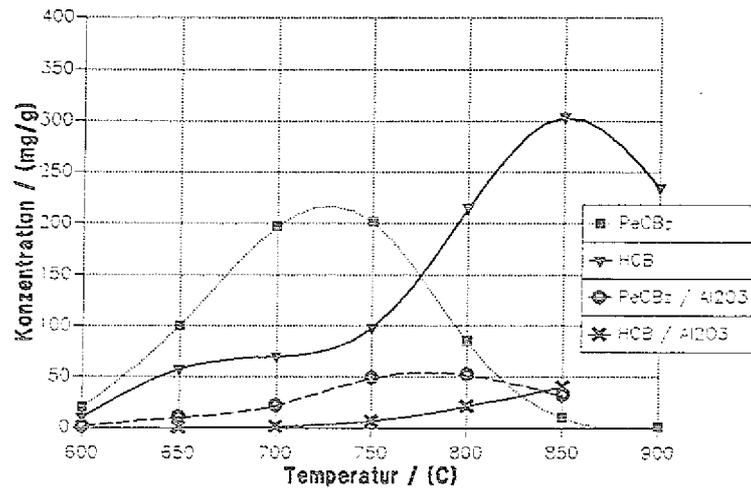


Abb. 60. 1,2,4,5-TeCBz: HCB- und PeCBz-Bildung bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden

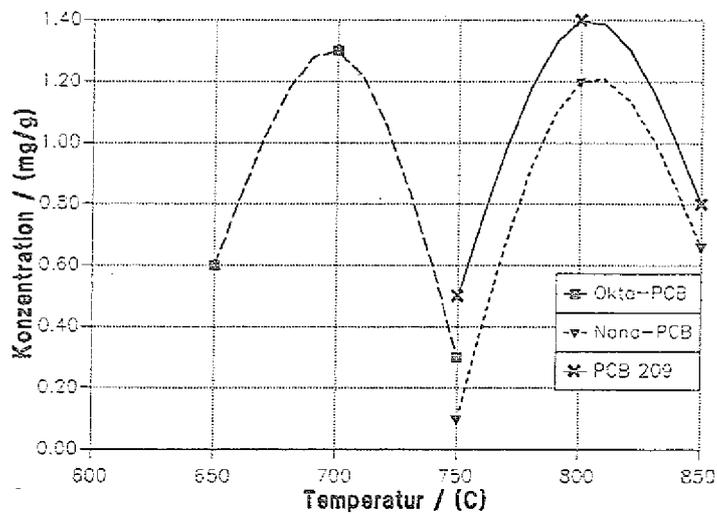
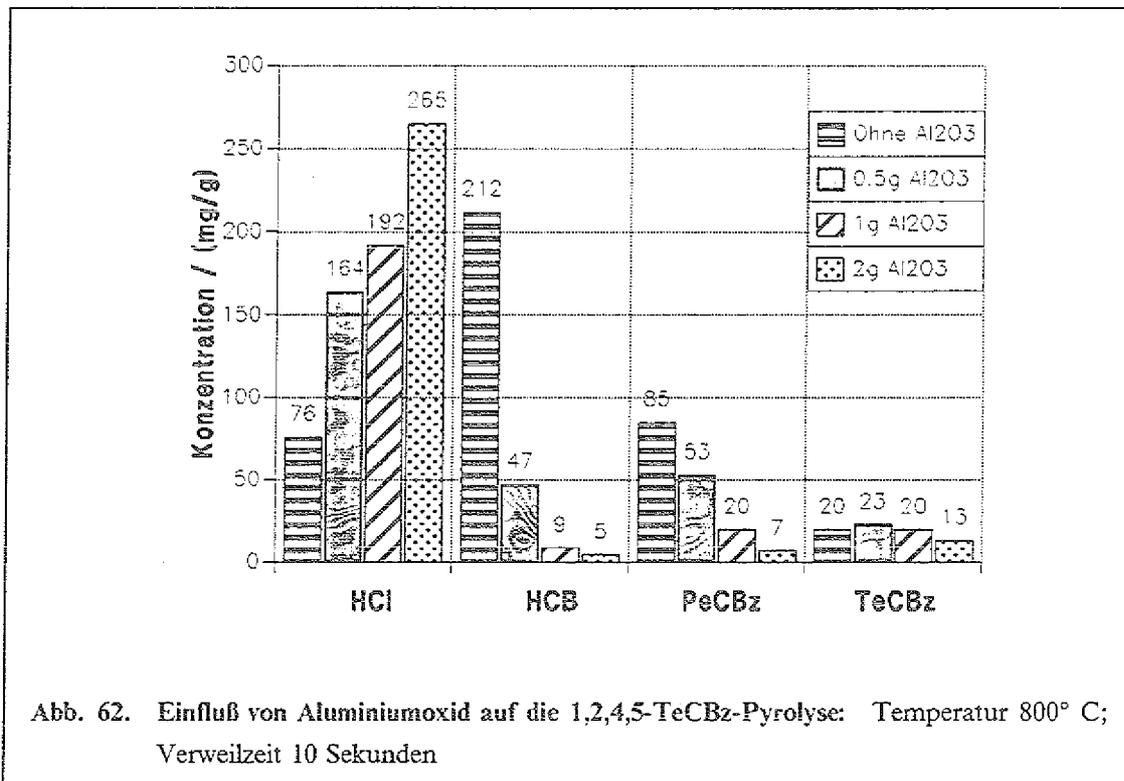


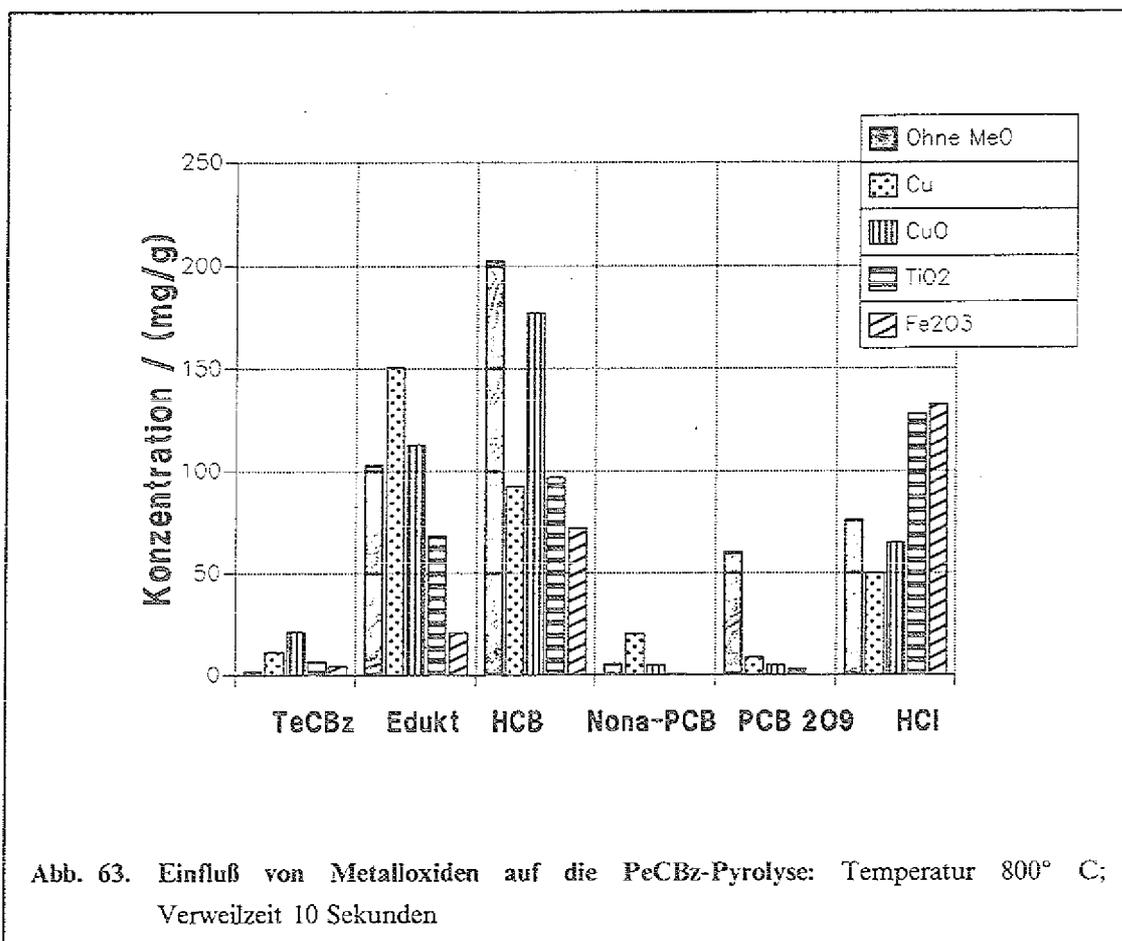
Abb. 61. 1,2,4,5-TeCBz mit Aluminiumoxid: PCB-Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden

Untersuchungen mit unterschiedlichen Aluminiumoxidmengen zeigen schon bei geringem Zusatz von Aluminiumoxid einen starken Transfer von organisch gebundenen Chlor in Chlorwasserstoff. Die Konzentrationen der aufchlorierten Verbindungen HCB und PeCBz nehmen mit Steigerung der Oxidmenge ab, wohingegen die Konzentrationen der isomeren und der niedrigerchlorierten Benzolen bis hin zum Monochlorbenzol stark zunehmen (Abb. 62).



6.2.3 Pentachlorbenzol (PeCBz)

Bei der Pyrolyse von PeCBz wurden neben Eisen und Kupfer (siehe Kap. 6.1.1) auch Kupfer(II)oxid, Titanoxid und Eisen(III)oxid als Zuschlagsstoffe eingesetzt (Abb. 63). Im Gegensatz zu Kupfer und Kupfer(II)oxid ist die Chlorwasserstoffabspaltung in Gegenwart von Fe₂O₃ und TiO₂ beinahe quantitativ (maximal 15 Gewichtsprozent ist möglich). Die Bildung der PCB wird durch die verwendeten Metalloxide zurückgedrängt. HCB stellt genau wie bei Messungen ohne Zusatz das chlororganische Hauptprodukt dar. Es entsteht in Gegenwart von Metalloxiden in geringeren Konzentrationen, die Menge an niedrigerchlorierten Benzolen nimmt deutlich zu. Die Metalloxide haben somit bei der thermischen Umsetzung von PeCBz eine dechlorierende Wirkung auf das Edukt und erhöhen die Zersetzungsrate von PeCBz.

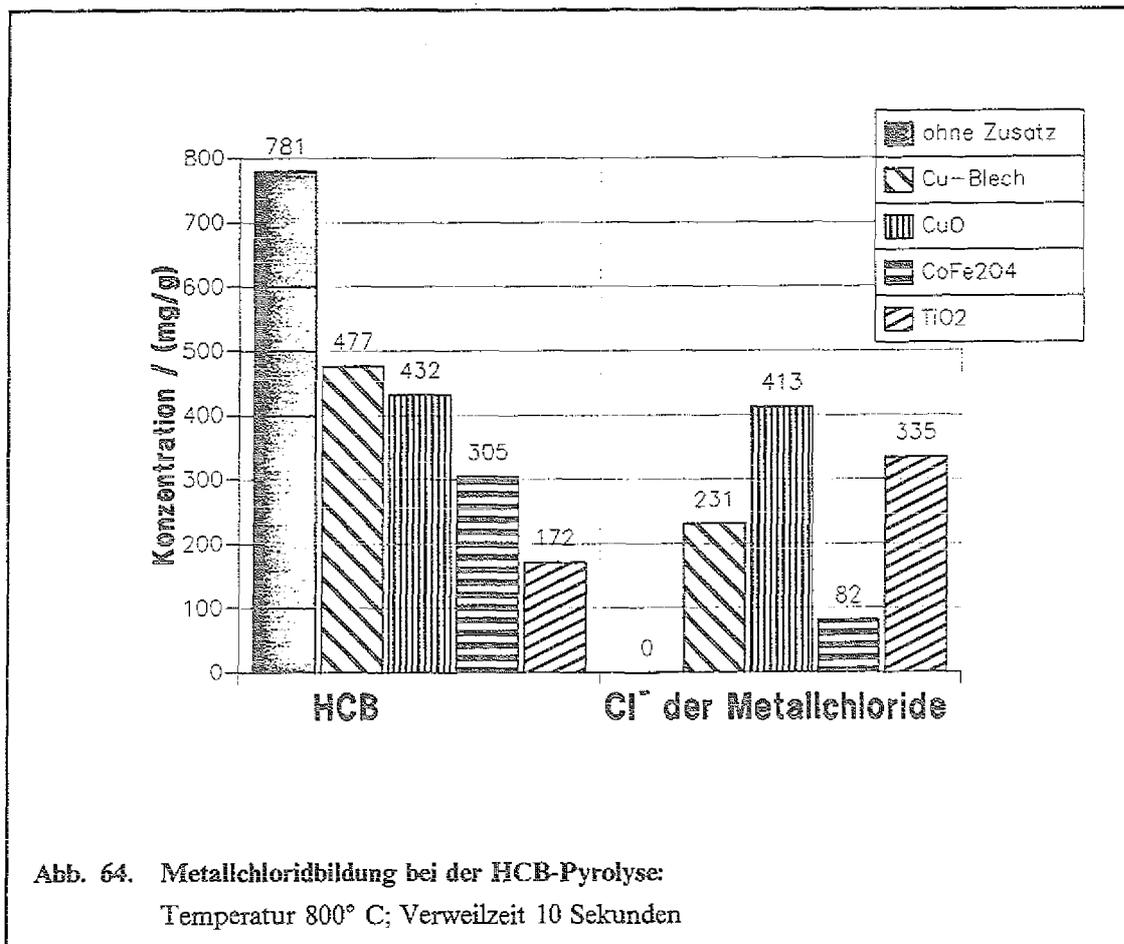


6.2.4 Perchlorierte Verbindungen

Hexachlorbenzol (HCB)

Bei Hexachlorbenzol wurden als oxidische anorganische Zusätze Titandioxid, ein Doppeloxid (CoFe_2O_4), Kupfer(II)oxid sowie als Referenz Kupferblech untersucht. Die Zugabe von Metalloxid bewirkt zwar eine Zerstörung des HCB unter thermisch günstigeren Bedingungen, aber keines der untersuchten Oxide wirkt nur katalytisch. Alle untersuchten anorganische Zusätze reagieren vor allem unter Metallchloridbildung. Der Chloridgehalt der Salze wurde durch Auflösen in Wasser und Chloridbestimmung ermittelt (siehe Kap. 4.5). Bei den thermischen Umsetzungen bildeten sich mit Kupfer und Kupferoxid Kupfer(II)chlorid, mit Titandioxid Titantetrachlorid und mit dem verwendeten binären Oxid (CoFe_2O_4) Kobalt(II)chlorid.

Den Vergleich zwischen der Metallchloridbildung und dem HCB-Abbau zeigt Abb. 64.

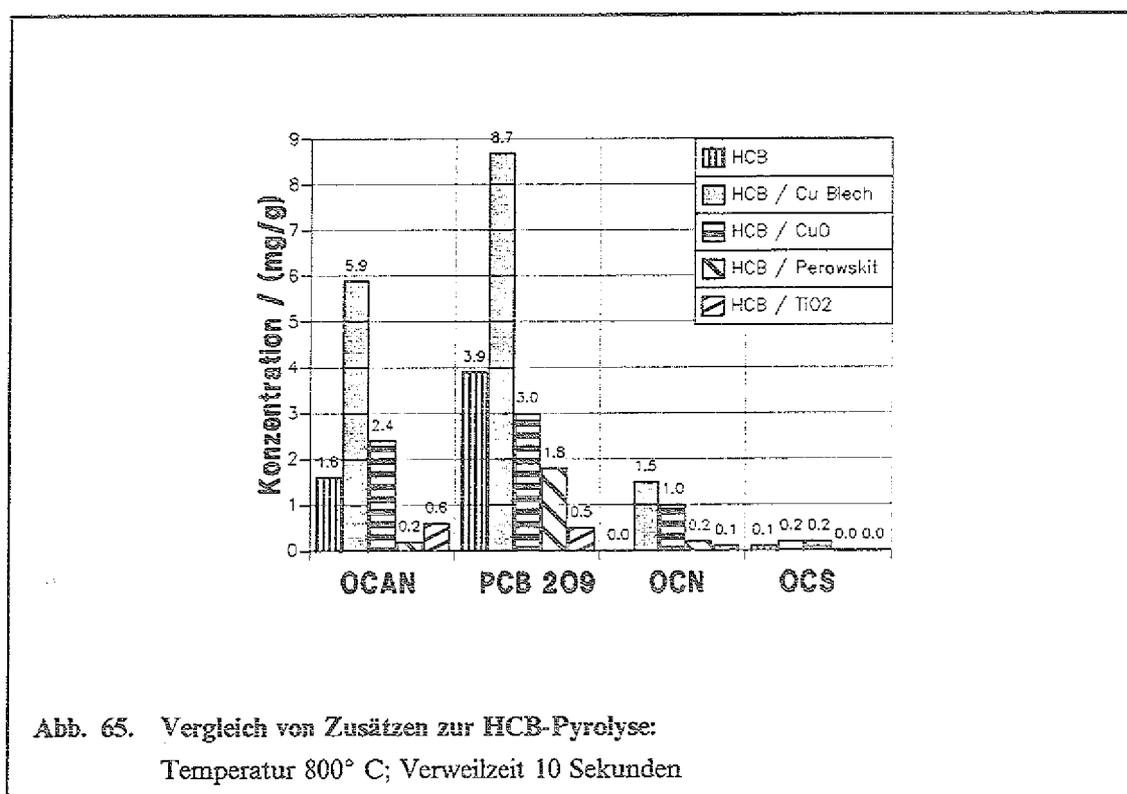


Wie auch schon bei den Messungen ohne anorganische Oxide, zeichnet sich die thermische Zersetzung von Hexachlorbenzol durch eine sehr geringe Anzahl an Zersetzungsprodukten aus. Als Pyrolyseprodukte treten Dekachlorbiphenyl (PCB 209), Oktachloracenaphthylen (OCAN), Oktachlornaphthalin (OCN), Oktachlorstyrol (OCS) und in Spuren PeCBz und Nona-PCB auf. Die Bildung von geringen Mengen an PeCBz als nicht perchlorierte Verbindung und Spuren von Nona-PCB zeigt die Anwesenheit von Wasserstoffüberträgern bei der Pyrolyse mit Metalloxiden als Zuschlagsstoffe. Bei den Untersuchungen ohne Zusatz und in Gegenwart von Metallen (Cu) entstehen nur perchlorierte Produkte. Da die verwendeten Oxide vor den Versuchen bei 850° C oder für die Versuche mit höherer Endtemperatur bei der Pyrolysetemperatur ausgeheizt, und beim Nachwiegen keine Gewichtsverluste durch das Ausheizen festgestellt wurden, kann diese Dechlorierung nur durch stark gebundenes Kristallwasser oder mit dem Inertgas (He) eingebrachte Feuchtigkeit erklärt werden.

Die oxidischen anorganische Zusätze beeinflussen die Bildung der Pyrolyseprodukte unterschiedlich stark. Bei mittleren Temperaturen stellt Dekachlorbiphenyl das Hauptprodukt dar, im höheren Temperaturbereich (ab 950° C) wird nur noch Oktachlor-

acenaphthylen gebildet. Alle oxidischen anorganische Zusätze ergeben jedoch einen geringeren Anteil an chloraromatischen Produkten als die Pyrolyse in Gegenwart von Kupfermetall. Die Konzentration an chloraromatischen Pyrolyseprodukten ist mit Kupfer sogar höher, als bei den Untersuchungen ohne anorganische Zusätze. (siehe Abb. 65). Dies ist dadurch zu erklären, daß Kupfer im Hochtemperaturbereich die Zersetzung von Chlorbenzolen unter Bildung von chlororganischen Produkten fördert. Dieser Einfluß von Kupfer auf pyrolytische Umsetzungen wird von L. Stieglitz (95.) auf vorhandene Cu^{2+} -Ionen zurückgeführt.

Bemerkenswert ist die vermehrte OCN-Bildung mit allen oxidischen Zusätzen, was auf einen intermediär gebildeten reaktiven Adsorptionskomplex zurückgeführt werden kann (183.).



Unter den gewählten Pyrolysebedingungen erweist sich Titandioxid, welches unter Titan-tetrachloridbildung reagiert, am effektivsten für den thermischen Abbau von Hexachlorbenzol. Die für die Zersetzung von HCB benötigte Aktivierungsenergie wird von 136 KJ/mol ohne Zuschlagsstoffe auf 61 KJ/mol unter Zusatz von Titandioxid reduziert (vergl. Kap. 7.2) Dadurch ist auch eine Zersetzung schon bei niedrigeren Temperaturen, wie Abb. 66 zeigt, möglich. Eine Zersetzungsrate von 50 % wird schon bei etwa 700° C erreicht, einer günstigeren Temperatur, als die Pyrolyseuntersuchungen der niedrigerchlorierten Benzole ohne Zusatz von anorganischen Verbindungen zeigten.

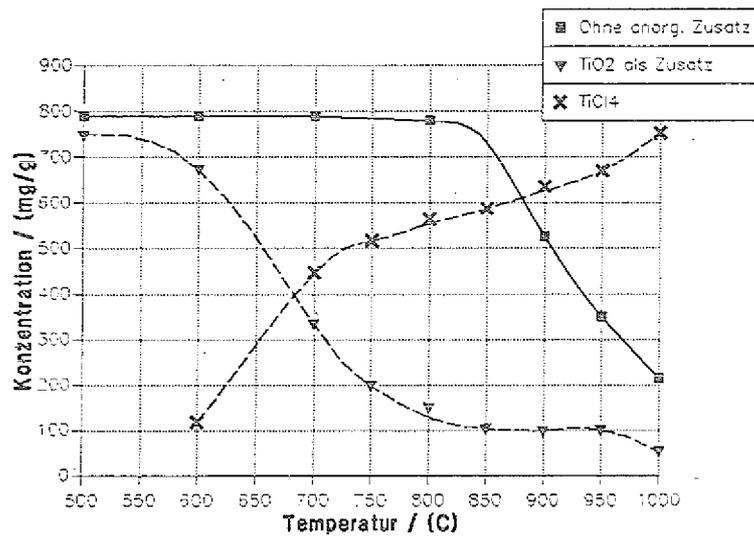


Abb. 66. Einfluß von Titandioxid auf die Hexachlorbenzolpyrolyse:
10 Sekunden Verweilzeit

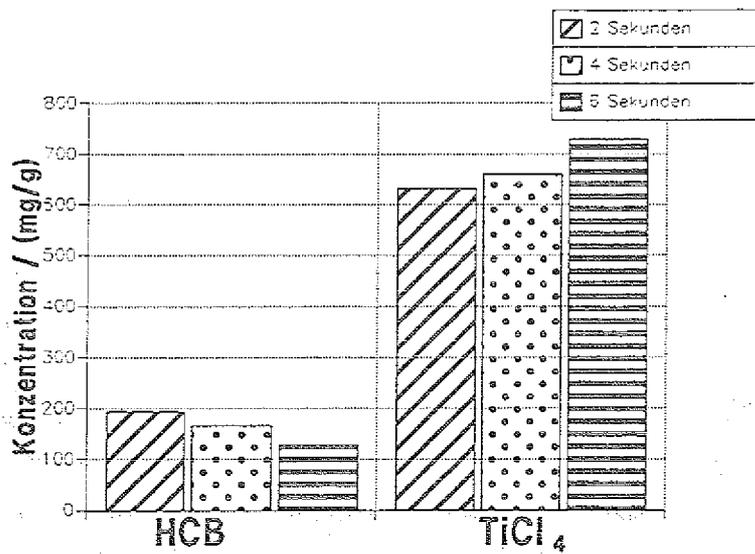


Abb. 67. Einfluß der Kontaktzeit am Titanoxid auf die HCB-Zersetzung:
Temperatur 750°

Die Verlängerung der Kontaktzeit am Metalloxid bei gleicher Zuschlagsmenge hat nur einen geringen Effekt auf die Zersetzung von HCB. Die Zersetzungsrates und die Titan-tetrachloridbildung sind nur geringfügig höher (Abb. 67). Für den Transfer von organischem Chlor in anorganisches Chlorid sowie für die Zersetzung von Chloraromaten ist daher unter diesen Bedingungen die Temperatur und nicht die Kontaktzeit am Metalloxid wesentlich. Die bei diesen Temperaturen ablaufenden Reaktionen sind so schnell, daß eine Verlängerung der Kontaktzeit im Sekundenbereich unbedeutend ist.

Oktachlornaphthalin (OCN)

Da die Untersuchungen mit Tetrachlorbenzol in Gegenwart sowohl von Titandioxid als auch von Aluminiumoxid eine gute katalytische Zersetzung zeigten, wurde am Beispiel von Oktachlornaphthalin (OCN) der Einfluß von Aluminiumoxid auf die Pyrolyse von perchlorierten Substanzen untersucht.

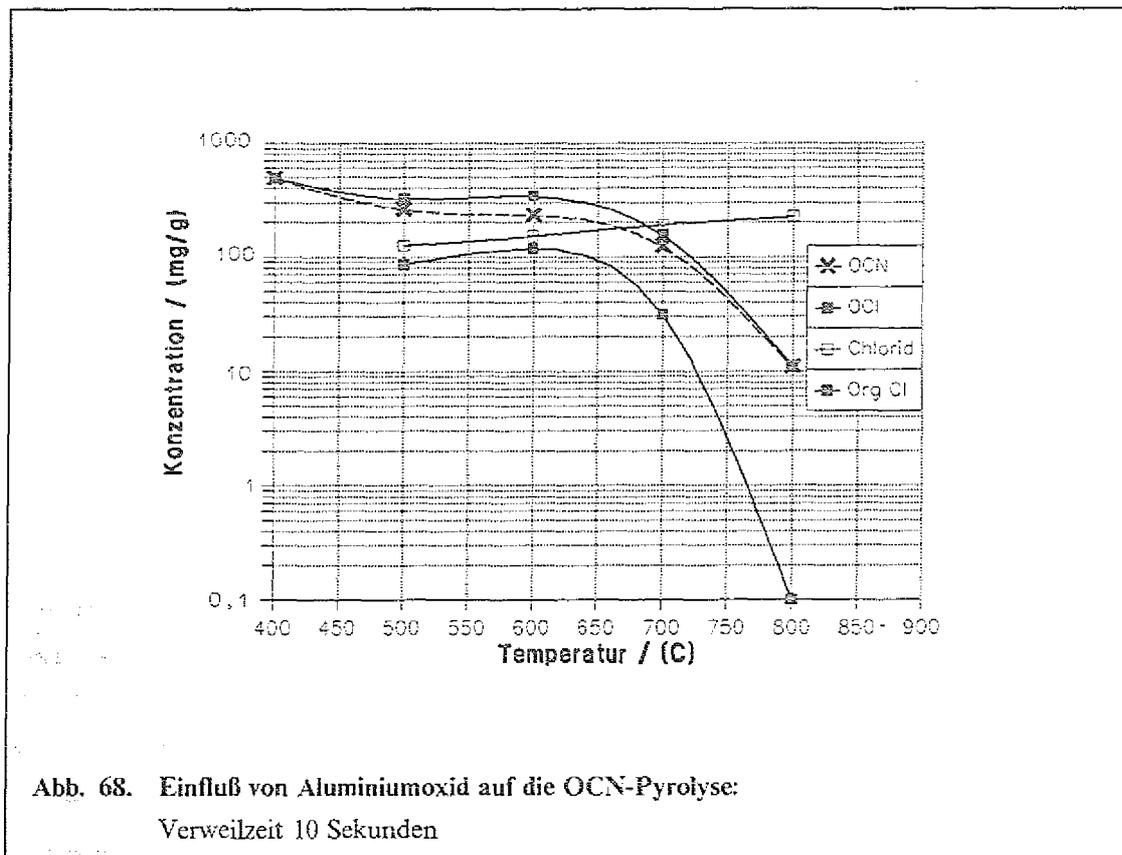
Bei den thermischen Umsetzungen von Oktachlornaphthalin wurde eine größere Anzahl an leichtflüchtigen chlororganischen Zersetzungsprodukten erwartet. Aus diesem Grund sind die Pyrolysegase in dieser Versuchsreihe direkt nach der Hochtemperaturzone in ein organisches Lösungsmittel (Dichlormethan bzw. Toluol) eingeleitet worden. Bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel konnten einige chlorierte Toluole als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Diese können nach ihrem Chlorierungsgrad (Mono- bis Trichlortoluol) nicht Zersetzungsprodukte von Oktachlornaphthalin sein, sondern sind durch Chlorierung des Lösungsmittels entstanden. Eine Chlorierung von Toluol bei Raumtemperatur ist nur durch Einleiten von Chlor, nicht jedoch durch Chlorwasserstoff möglich. Dies zeigt, daß elementares Chlor bei der thermischen Umsetzung von perchlorierten Verbindungen unter den gewählten Bedingungen entsteht. In der zum Auffangen der niedrigsiedenden organischen Pyrolyseprodukte verwendeten Dichlormethanlösung konnten neben einigen aliphatischen, perchlorierten Verbindungen auch einige Reaktionsprodukte, deren Bildung sich nur durch Aluminiumchlorid katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierungen erklären läßt, gefunden werden.

Mit perchlorierten Substanzen, welche sich thermisch unter Chlorabspaltung zersetzen, reagiert auch Aluminiumoxid unter pyrolytischen Bedingungen zu anorganischem Chlorid (AlCl_3). Dies zeigten ebenfalls Messungen von R.A. Ross (99.). Er erhielt bei der thermischen Behandlung von PCB 209 bei 800°C in Gegenwart von Aluminium oder Aluminiumoxid neben Ruß vor allem Aluminiumchlorid als Hauptprodukt.

An leichtflüchtigen chlororganischen Verbindungen konnte neben allen 12 Chlorbenzolen nur eine geringe Anzahl an C_2 -Bruchstücken gefunden werden (z. B.

Tetrachlorethylen und Trichlorethylen). Chlorierte Butadiene oder C_3 -Bruchstücke wurden nicht entdeckt. Daneben ergaben die Pyrolysen von OCN mit Aluminiumoxid eine Vielzahl von niedriger chlorierten Naphthalinen. Von jedem Chlorierungsgrad sind mehrere Isomere gefunden worden, deren Kongenerenzuordnung mangels verfügbarer Referenzsubstanzen nicht möglich war.

Abb. 68 zeigt die Zersetzungskurve von OCN in Gegenwart von Aluminiumoxid. Neben den OCN- und Oktachlorinden (OCI) - Konzentrationen ist die Menge an organischem Chlor, sowie die Menge an gebildetem anorganischem Chlor ($Cl_2 + AlCl_3$) aufgeführt. Mit steigender Temperatur nimmt die Mineralisierung des Chlors zu. Die Abbaubedingungen von Oktachlornaphthalin werden durch den Zusatz von Aluminiumoxid günstiger (Abb. 68). Die Konzentrationen chlororganischer Zersetzungsprodukte sind wesentlich verringert, deren Anzahl aber durch das Auftreten von dechlorierten Verbindungen erhöht. Es findet somit eine Dechlorierung unter Bildung von niedrigerchlorierten Naphthalinen und Benzolen durch Wasserstoffübertragung statt.



6.3 Schichtsilikate

Als weitere mineralische Zusätze für die thermische Umsetzung von Chloraromaten wurden Bentonite mit verschiedenen Metalldotierungen getestet.

Synthetisierte Kupfer- und Eisenbentonite besitzen nicht die für die Untersuchungen notwendige thermische Stabilität. Schon bei Temperaturen von 600 - 700° C bricht die Struktur dieser Substanzen unter Wasserverlust zusammen. Die Folge ist ein starkes Zusammenbacken der Tonminerale.

Natürlicher Calciumbentonit der Firma Südchemie (München) zeigte ohne jegliche Vorbehandlung eine ausreichende thermische Beständigkeit und wurde daher für die weiteren Pyrolyseuntersuchungen eingesetzt. Dieser Bentonit setzt sich aus > 97 Gewichtsprozent Montmorillonit und geringen Mengen an Quarz, Kaolin und Glimmer zusammen. Die Charakterisierung des Bentonits erfolgte durch Oberflächenbestimmung (BET-Oberfläche: 66 m²/g), Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (0.9 meq/g) und durch Ermittlung des flüchtigen Anteils (Thermogravimetrische Messungen *TG-Messungen*). Die Thermogravimetrie ergab einen Gewichtsverlust von ca. 12% zwischen 100 bis 150°C und eine weitere Gewichtsabnahme von 4% bis 800° C. Aus diesem Grund wurde der verwendete Bentonit vor den Untersuchungen 30 Minuten lang bis zur jeweiligen Endtemperatur im Heliumstrom ausgeheizt. Der Gewichtsverlust in der Pyrolyseapparatur betrug dabei zwischen 15 und 18 %.

Der so vorbehandelte Ca-Bentonit wurde bei der Pyrolyse von Tri-, Tetra- und Hexachlorbenzol sowie von PCB 209 eingesetzt und der Einfluß bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Verweilzeiten ermittelt.

6.3.1 1,2,3-Trichlorbenzol (1,2,3-TrCBz)

Die Zersetzung von 1,2,3-Trichlorbenzol erfolgt durch Zusatz von Ca-Bentonit schon bei niedrigeren Temperaturen. Die gleichen Zersetzungsraten wie ohne Zuschlagsstoff werden im gesamten untersuchten Temperaturbereich bei etwa 50° C günstigeren Temperaturen erreicht (Abb. 69). Dabei bilden sich außer Chlorwasserstoff bevorzugt die durch eine direkte Substitution entstehenden 1,2 - und 1,3-Dichlorbenzole und nur in geringem Ausmaß 1,4-Dichlorbenzol (Tab. 19). Das gleiche Bild zeigt sich auch bei den aus 1,2,3-Trichlorbenzol gebildeten isomeren Trichlorbenzolen: 1,2,4-Trichlorbenzol entsteht in deutlich größeren Mengen, wohingegen 1,3,5-Trichlorbenzol nicht nachgewiesen werden kann. Die Entstehung von Tetrachlorbenzolen und Pentachlorbenzol wird stark unterdrückt, da ein großer Anteil des Chlors unter Bildung von Chlorwasser-

stoff der Reaktion entzogen wird. Die Bildung von anorganischem Salz kann nicht beobachtet werden.

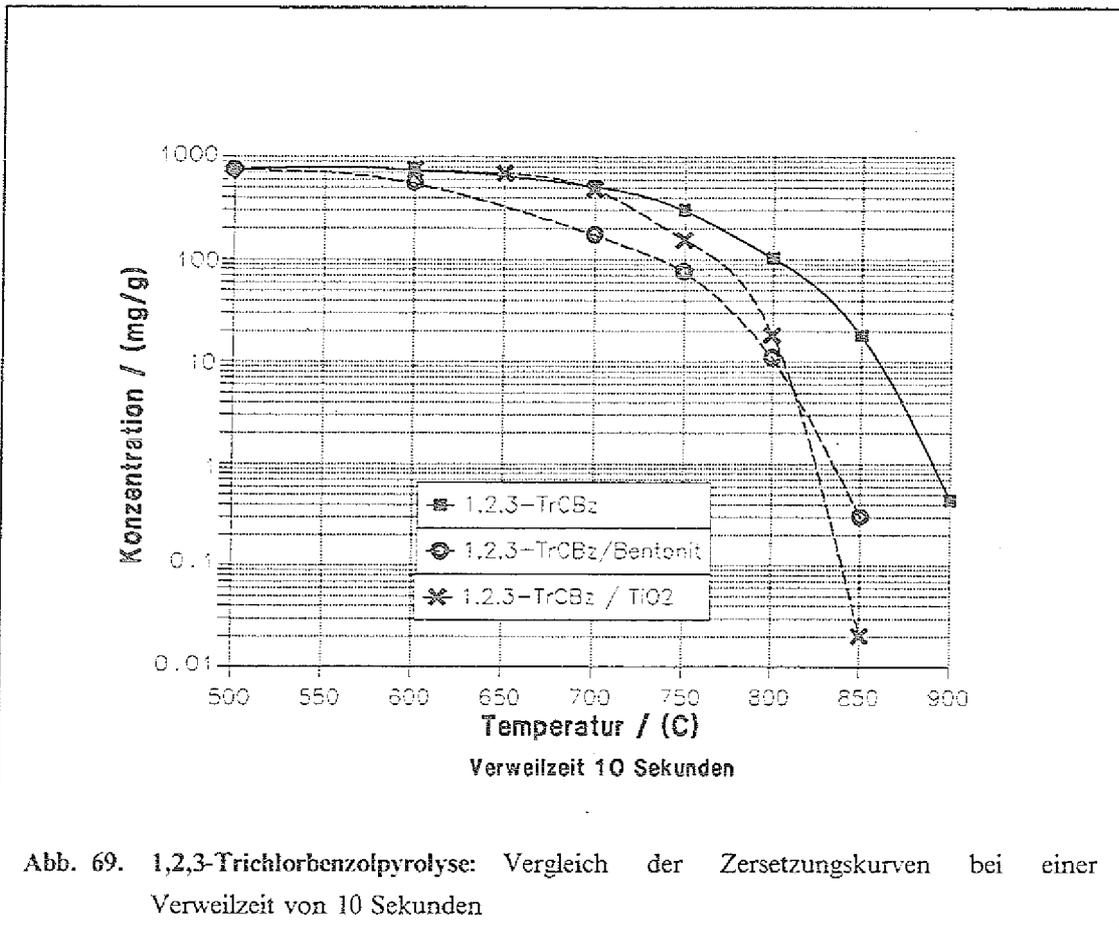


Abb. 69. 1,2,3-Trichlorbenzolpyrolyse: Vergleich der Zersetzungskurven bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden

	Ohne Zusatz (mg/g)	Bentonit (mg/g)	TiO ₂ (mg/g)
1,3-DiCBz	2.0	20.6	0.97
1,2-DiCBz	4.35	28.8	4.4
1,2,4-TrCBz	11.1	31.3	3.11
Edukt	303	75.7	154
TeCBz	16.8	25.3	12.5
HCl	236.5	288.7	278.3

Tab. 19. 1,2,3-Trichlorbenzolpyrolyse 750° C:
Angaben in mg /g Einwaage; Pyrolysezeit 10 Sekunden

Die Zersetzung des Trichlorbenzols verläuft sogar unter günstigeren Bedingungen als mit Zusatz von Titandioxid. In beiden Fällen wird etwa die gleiche Menge an Chlor-

wasserstoff gebildet. Erst bei Temperaturen von 850° C zeigt sich bei Zusatz von Titanoxid eine effektivere Zersetzung des Trichlorbenzols.

Verringert man die Strömungsgeschwindigkeit und verlängert somit die Verweilzeit in der Pyrolysezone, so führt dies bei 750° C zur bevorzugten Bildung von dechlorierten Benzolen. Die Konzentrationen an gebildeten Di- und Trichlorbenzolen nimmt bis zu einer Pyrolysedauer von 10 Sekunden zu, während der Anteil der höherchlorierten Tetrachlorbenzole bei Verlängerung der Pyrolysezeit über 5 Sekunden hinaus stetig sinkt. Die Menge an gebildetem Dichlorbenzol übertrifft bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden die Konzentration an Tetrachlorbenzol um den Faktor 2 (siehe Abb. 70). Ohne Zuschlagsstoff entstehen unter den gleichen Pyrolysebedingungen aber vor allem aufchlorierte Verbindungen.

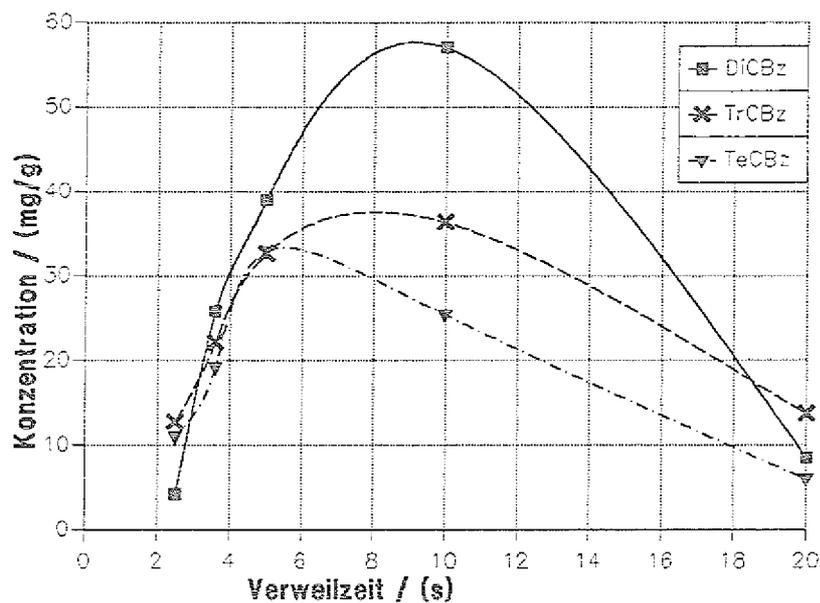


Abb. 70. Chlorbenzole bei der Umsetzung von 1,2,3-TrCBz mit Bentonit
Temperatur 750 ° C; ohne Edukt

Eine hohe Anzahl an chlororganischen Verbindungen wird bei der Pyrolyse von 1,2,3-Trichlorbenzol mit Ca-Bentonit, meist nur in Spuren, gebildet. Bei einer Verweilzeit von 10 Sekunden konnten 121 PCB, 21 Chlornaphthaline und 19 Chlorphenanthrene entdeckt werden. Die Verdopplung der Verweilzeit auf 20 Sekunden führt zu einer Re-

duktion sowohl der Anzahl als auch der Menge an PCB und anderen chlororganischen Pyrolyseprodukten. Die Gesamtkonzentration an PCB beläuft sich bei 750° C und 10 Sekunden Verweilzeit auf 2.5 mg/g-Edukt und bei 20 Sekunden Verweilzeit auf 0.5 mg/g-Edukt. Bei den Chlornaphthalinen treten unter diesen Pyrolysebedingungen mit Verlängerung der Pyrolysedauer höherchlorierte Kongenere auf (Tab. 20).

	Cl 1	Cl 2	Cl 3	Cl 4	Cl 5	Cl 6	Cl 7
PCB Verweilzeit 10 s	3	10	17	31	25	26	9
PCB Verweilzeit 20 s	3	8	15	22	26	25	1
PCN Verweilzeit 10 s	<i>n.n</i>	2	6	6	6	1	<i>n.n</i>
PCN Verweilzeit 20 s	<i>n.n</i>	<i>n.n</i>	<i>n.n</i>	<i>n.n</i>	1	2	2

Tab. 20. Chlorierungsgrad und Anzahl der gebildeten PCB- und PCN-Kongenere:
Temperatur 750° C

6.3.2 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (1,2,4,5-TeCBz)

Der Effekt von Ca-Bentonit auf die thermische Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol wurde in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Sowohl die Chlorwasserstoffbildung als auch die Chlorbenzolzersetzung sind mit Bentonit nur geringfügig günstiger als ohne Ca-Bentonit. Mit Aluminiumoxid werden im Gegensatz hierzu wesentlich höhere Umsatzraten erzielt. Die Mengen an gebildeten PCB und PCN sind bei Zusatz von Ca-Bentonit deutlich geringer als ohne Zuschlagsstoffe, aber von gleicher Größenordnung wie bei den Pyrolysen mit oxidischen Zusätzen. Der Einfluß des Bentonits auf die Zersetzung von Tetrachlorbenzol ist geringer als bei Pyrolysen mit 1,2,3-Trichlorbenzol. Verluste an Bentonit sind aber auch während der Pyrolyse von Tetrachlorbenzol nicht zu verzeichnen.

Die Tetrachlorbenzolpyrolyse bei 900° C mit Ca-Bentonit ergab eine sehr hohe Anzahl an chlororganischen Nebenprodukten. Einige reaktive Zwischenprodukte wie chlorierte Styrole und chlorierte Phenylacetylene (Hexachlorphenylacetylen HCPA; Massenspektrum siehe Abb. 71), die einen Rückschluß auf den Mechanismus zulassen, konnten identifiziert werden. Diese Verbindungen deuten auf eine Zerstörung des aromatischen Systems und einen Reaktionsmechanismus über Aromatenbruchstücke (C_2 -Mechanismus), wie er bei Pyrolyse von Chloralkanen zu beobachten ist, hin. Von diesen Substanzen konnten wegen der geringen Konzentration und der Überlagerungen mit PCB-

und PCN-Kongeneren im GC-Chromatogramm nur Massenspektren, jedoch keine UV- oder FT-IR-Spektren zur weiteren Charakterisierung aufgenommen werden. Eine Isomerenbestimmung dieser Verbindungen ist daher nicht möglich.

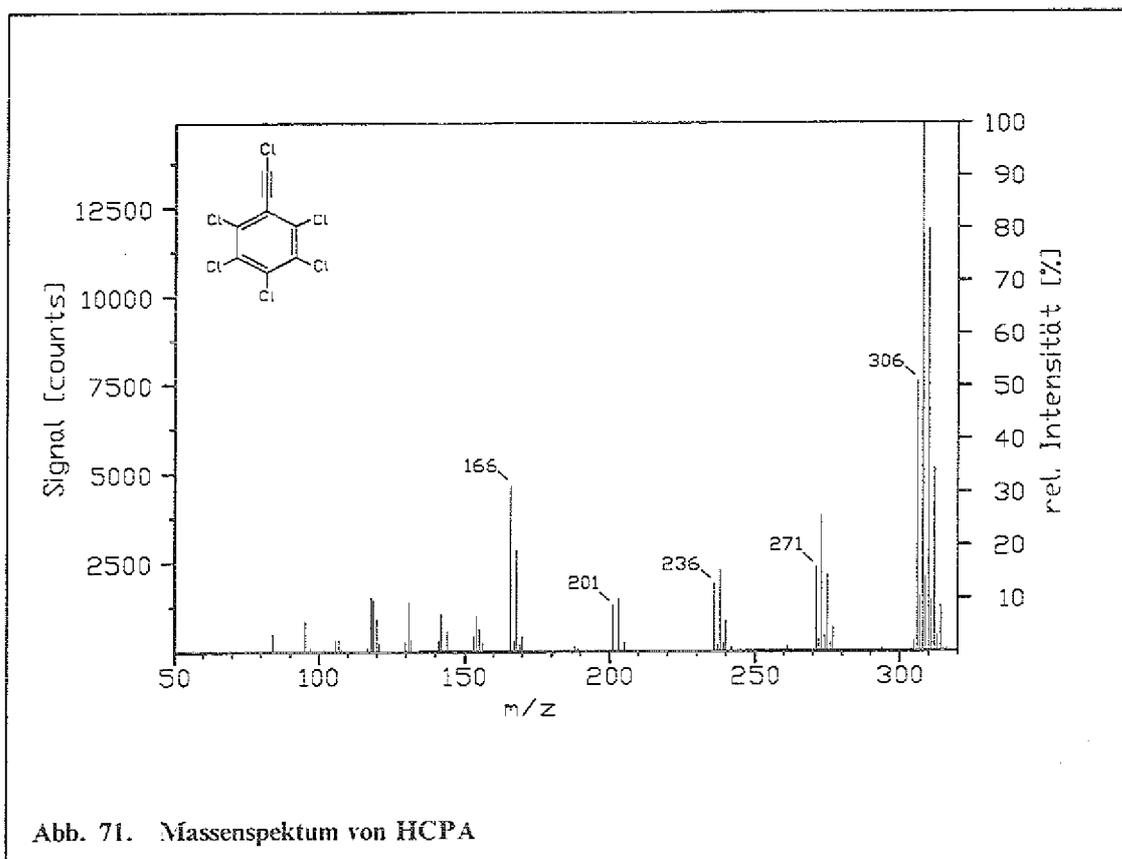
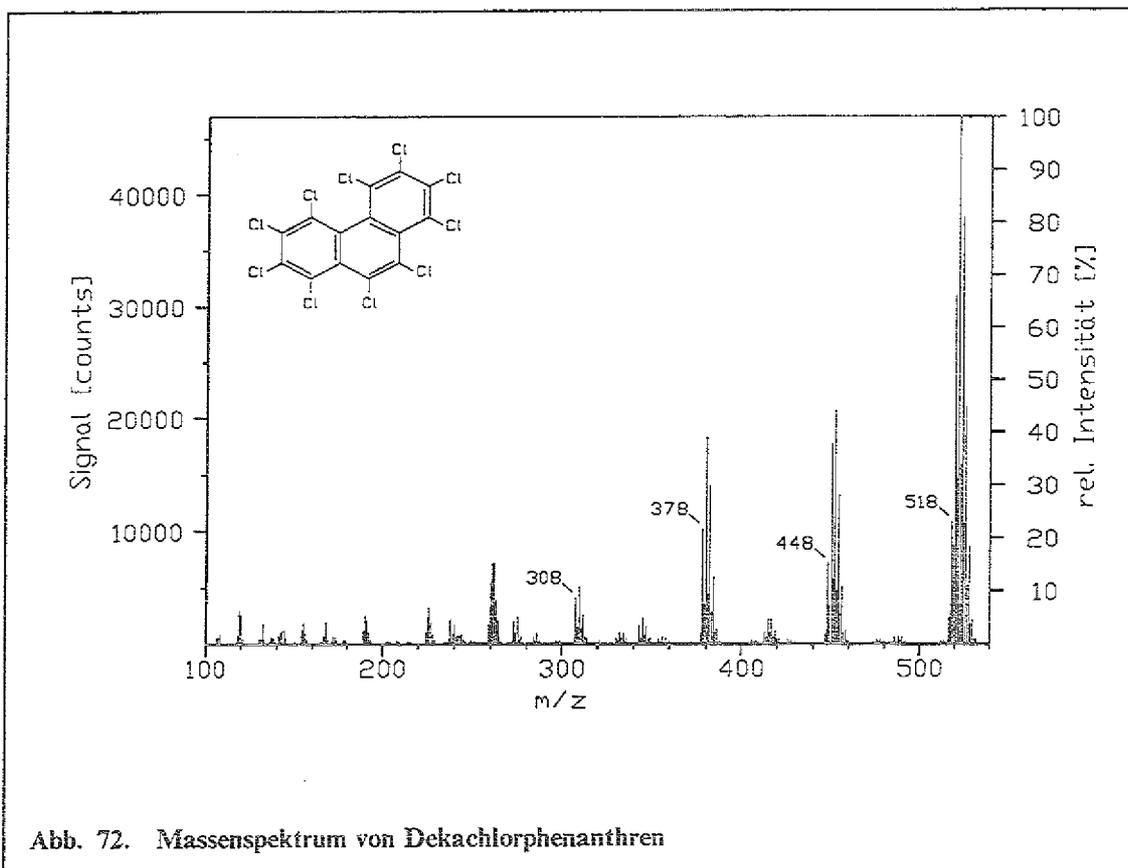


Abb. 71. Massenspektrum von HCPA

Ähnlich wie bei den Messungen mit Eisenoxid als Zuschlagsstoff werden mit Ca-Bentonit auch einige Homologenreihen höher chlorierter, annelierter Aromaten gebildet. Die Ursache dafür sind Kondensationsreaktionen, wie sie bei der thermischen Umsetzung von chlorierten, aromatischen oder olefinischen Verbindungen insbesondere unter Sauerstoffmangel auftreten. Die typischen Produkte dieser Reaktionen sind chlorierte polyzyklische Kohlenwasserstoffe (Cl-PAH). Diese werden daher bei jeder Pyrolyse oder Verbrennung von organischem Material gebildet (einzige Ausnahme: vollständige Verbrennung im Sauerstoffstrom).

Als Vertreter der Cl-PAH konnten bei der Pyrolyse von 1,2,4,5-TeCBz ohne Zusatz neben chlorierten Naphthalinen nur chlorierte Phenanthrene und chlorierte Triphenylene gefunden werden. Ca-Bentonit als Zusatz führt zu einer vermehrten Bildung der chlorierten Phenanthrene sowie von Verbindungen mit der Summenformel $C_{20}H_nCl_{12-n}$. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) ergeben im Elektronenstoßionisations-Massenspektrum (normalerweise 70 eV) kein für den

Strukturtyp charakteristisches Fragmentierungsmuster. Bei den Cl-PAH ist oft nur ein intensiver Molekülpeak sowie Fragmentierungen in 70 amu Schritten zu beobachten (191., 192., 193.) (Abb. 72). Die Unterscheidung zwischen Strukturen mit gleicher Molekülmasse und demselben Chlorierungsgrad ist daher mittels GC-MS-Kopplung auf Grund der Vielzahl von Strukturmöglichkeiten nicht möglich. In den Proben der Tetrachlorbenzolpyrolyse mit Ca-Bentonit gelang die Unterscheidung der in ausreichend großer Menge entstandenen chlorierten Phenanthrene von den chlorierten Anthracenen durch Vergleich der UV- und FT-IR-Spektren mit denjenigen der unchlorierten Verbindungen. Der Chlorierungsgrad der Cl-Phenanthrene erstreckt sich von 4 bis 6 Chloratome, eine Isomerenzuordnung konnte nicht durchgeführt werden.



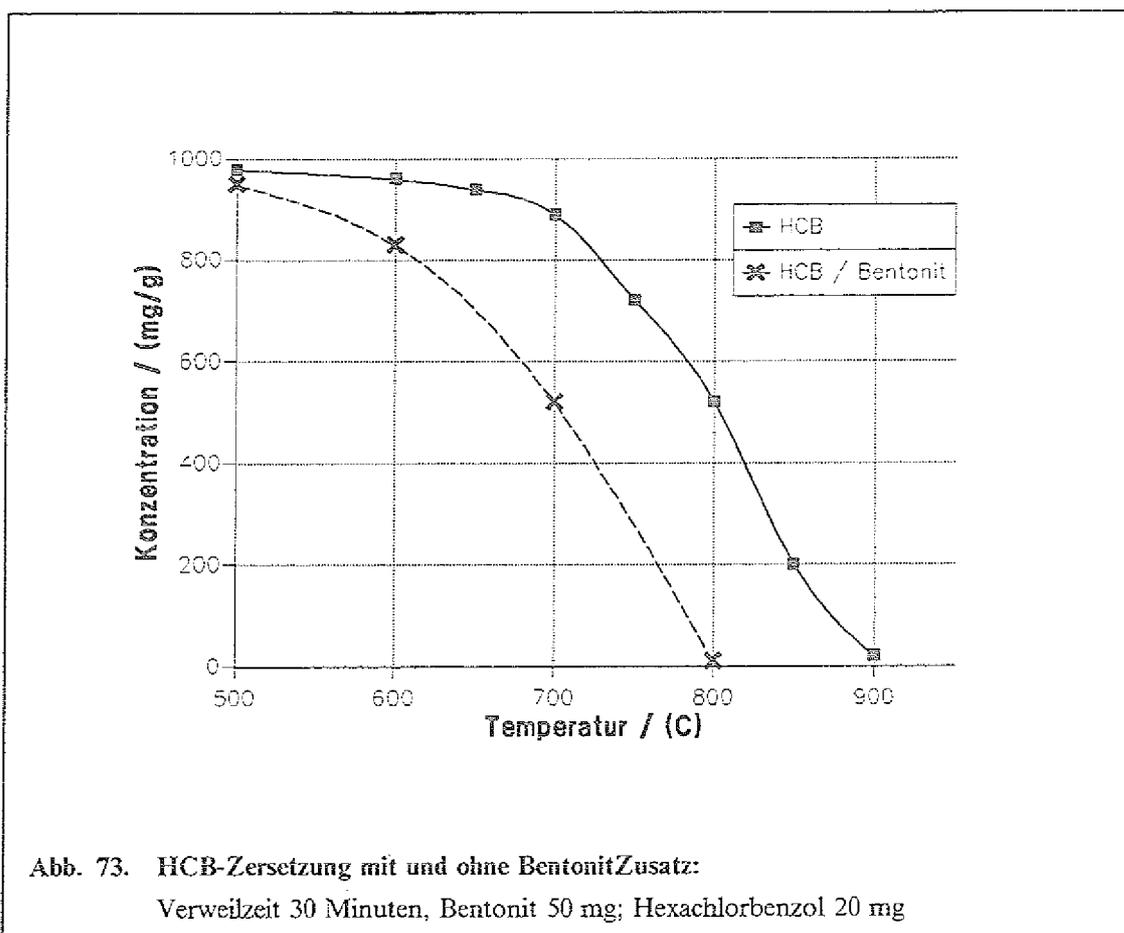
Die Untersuchungen des eingesetzten Ca-Bentonits nach den Experimenten zeigten, daß auch der Ca-Bentonit ab einer bestimmten Temperatur (ca. 850° C) stark zusammenbackt und dann im Vergleich zu den Metalloxiden eine nicht mehr so effektive, dechlorierende Zersetzung der Chloraromaten bewirkt.

6.3.3 Perchlorierte Verbindungen

Bei Pyrolyseuntersuchungen mit perchlorierten Substanzen zeigte der Ca-Bentonit im untersuchten Temperaturintervall nicht so günstige Eigenschaften auf die Zersetzung der chloraromatischen Verbindungen wie die Metalloxide.

Hexachlorbenzol (HCB)

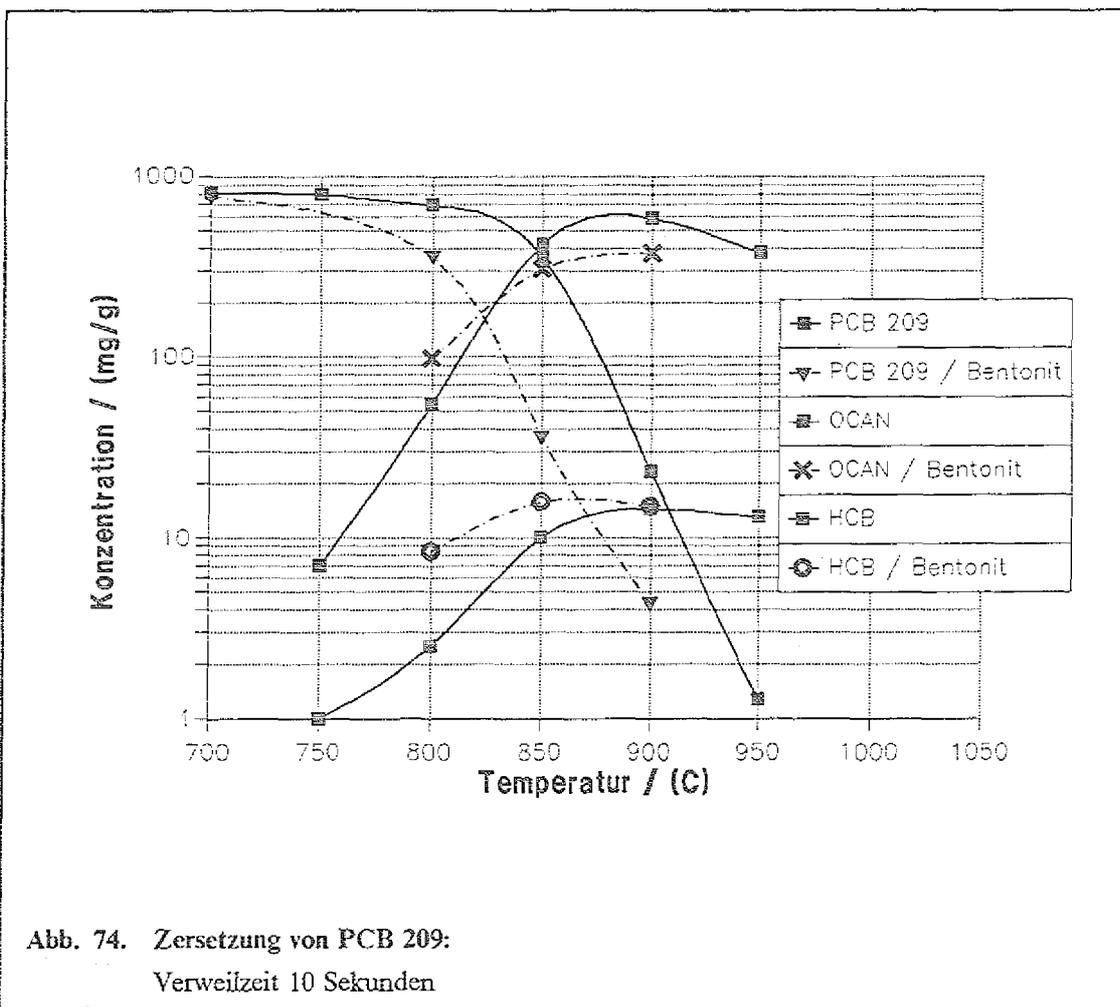
Da Messungen bei 850° C und 10 Sekunden Pyrolysedauer keine deutlich anderen Ergebnisse als Untersuchungen ohne Zusatz ergaben, wurden mit HCB nur Versuche bei langen Verweilzeiten (einige Minuten) in Quarzampullen durchgeführt. Die Untersuchungen in Quarzampullen mit einer Verweilzeit von 30 Minuten zeigen eine um ca. 100° C niedrigere Zersetzungstemperatur von Hexachlorbenzol als bei Messungen ohne Ca-Bentonit (Abb. 73). Dabei nahm die Konzentration der chlororganischen Zersetzungsprodukte deutlich zugunsten von Chlor ab.



Dekachlorbiphenyl (PCB 209)

Untersuchungen mit einer Verweilzeit von 10 Sekunden ergaben mit Dekachlorbiphenyl eine Zersetzung bei ca. 30°C günstigeren Temperaturen, aber neben HCB wurde, genau wie ohne Zusatzstoffe, Oktachloracenaphthylen in vergleichbar hohen Konzentrationen als Hauptprodukt gefunden (Abb. 74).

Im Gegensatz zu thermischen Umsetzungen von niedrigchlorierten Verbindungen ist der Einfluß von Ca-Bentonit auf die Pyrolyse von perchlorierten Substanzen bei Verweilzeiten im Sekundenbereich gering. Es wird zwar auch bei perchlorierten Edukten eine effektivere Zersetzung der Chloraromaten unter Dechlorierung beobachtet, aber es bilden sich die gleichen Pyrolyseprodukte in ähnlich hohen Mengen wie ohne Zuschlagsstoff (vergl. HCB- und OCAN-Bildung in Abb. 74). Auch bei den für diese Zersetzung benötigten hohen Temperaturen ist kein Gewichtsverlust des Ca-Bentonits oder Metallchloridbildung zu verzeichnen. Das Schichtsilikat reagiert auch unter diesen Bedingungen nicht mit den gebildeten Chlorradikalen.



7.0 Analyse von kinetischen Daten

7.1 Zeitabhängigkeit der thermischen Zersetzung

Die Geschwindigkeitsgesetze vieler chemischer Reaktionen besitzen eine recht einfache Form. Allgemein kann man schreiben

$$-\frac{dc}{dt} = k(A)^{(n_A)} \times (B)^{(n_B)} \times \dots$$

Dabei stellen c , A und B die Konzentrationen der entsprechenden Substanzen und n_x die Reaktionsordnung in Bezug auf Komponente X dar. Die Bestimmung oder Verifizierung von Reaktionsordnungen kann durch Auftragung der Konzentration gegen die Zeit geschehen.

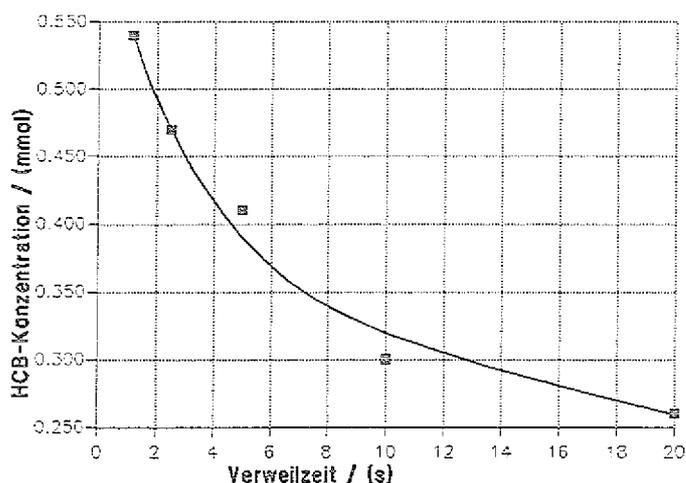


Abb. 75. HCB-Zersetzung in Abhängigkeit von der Pyrolysezeit:
Temperatur 1000° C

Die Geschwindigkeit der Reaktion zur Zeit t ist die Steigung dc/dt zu diesem Zeitpunkt. Eine der besten und am häufigsten angewandten Auswerteverfahren zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen stellt die Anpassung an ein integriertes Zeitgesetz dar. Die Form der integrierten Geschwindigkeitsgesetze ist für die verschiedenen Reaktionsordnungen so unterschiedlich, daß eine eindeutige Zuordnung der Reaktionsordnung durch Anpassung der experimentellen Daten an eine der Gleichung er-

folgen kann. Diese Methode hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen Auswertverfahren wie z. B. dem nach Guggenheim oder Swinbourne :

- Man ist unabhängig von einem festen zeitlichen Abstand der Meßpunkte und kann daher die Meßpunkte so wählen, wie es zur Verfolgung der Reaktion am günstigsten ist.
- Man ist unabhängig von Extremwerten der Reaktion, d.h. man braucht weder den Konzentrationswert zu Beginn noch den am Ende der Reaktion zu kennen.

Die Auswertung der thermischen Zersetzung von Chlorbenzolen erfolgte daher durch Anpassung der erhaltenen experimentellen Daten an ein integriertes Geschwindigkeitsgesetz. Für die Zersetzung der Chlorbenzole ergab sich auf diese Weise eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung lautet :

$$-\frac{dc}{dt} = k(c)$$

und in der integrierten Form

$$kt = -\ln\left(\frac{c}{c_a}\right)$$

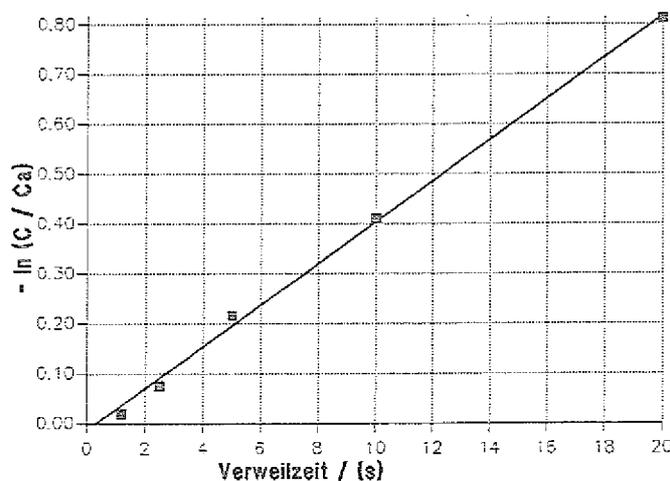
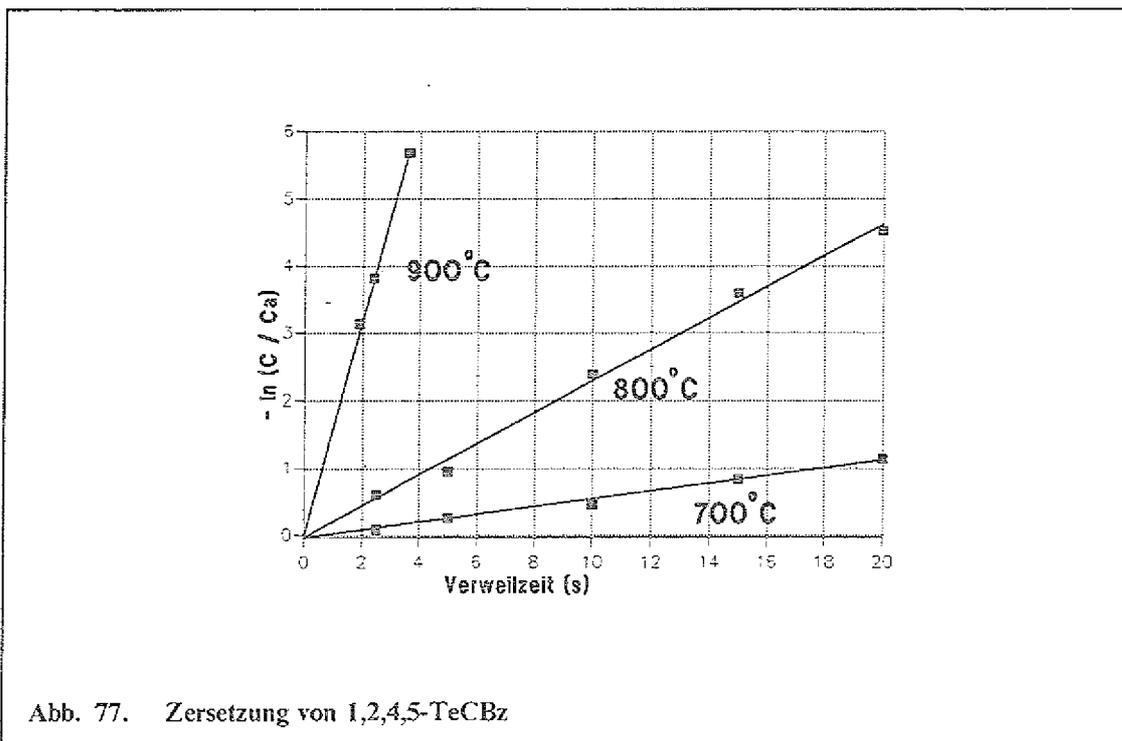


Abb. 76. Pyrolytische Zersetzung von HCB: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante bei 1000° C

Durch Auftragung von $\ln(c/c_a)$ gegen die Pyrolysedauer kann aus der Steigung der erhaltenen Geraden die Geschwindigkeitskonstante für die Zersetzung der Edukte ermittelt werden (Abb. 76, Tab. 21).

Substanz	Temperatur (° C)	Geschwindigkeitskonstante (s ⁻¹)
1,2,4,5-TeCBz	700	$5.7 \cdot 10^{-2}$
1,2,4,5-TeCBz	800	$2.3 \cdot 10^{-1}$
1,2,4,5-TeCBz	900	1.6
PcCBz	800	$1.1 \cdot 10^{-1}$
HCB	1000	$4.1 \cdot 10^{-2}$

Tab. 21. Geschwindigkeitskonstanten für die Zersetzung der Chlorbenzole



Am Beispiel der Pyrolyse von 1,2,4,5-TeCBz wird deutlich, daß mit steigender Pyrolysetemperatur die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung zunimmt, also die Reaktion beschleunigt wird (Tab. 21). So verläuft die thermische Zersetzung dieser Verbindung bei einer Verweildauer von einigen Sekunden bei 700° C nur sehr langsam, bei 800° C ist schon eine rasche Zersetzung zu beobachten und bei 900° C ist 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol nur noch in Spuren nachzuweisen. Wie die Abb. 77 zeigt, ist

die Zersetzung dieser Verbindung im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Aus dieser Auftragung ist ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gut zu erkennen. Die niedrige Geschwindigkeitskonstante für die pyrolytische Zersetzung von HCB bei 1000° C verdeutlicht die relativ hohe thermische Stabilität dieser Verbindung. HCB ist bei Verweilzeiten im Sekundenbereich noch bei Pyrolysetemperaturen von 1000° C im Pyrolysegemisch zu finden.

7.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die thermische Zersetzung von aromatischen, chlorierten Verbindungen bedarf bedingt durch die Stabilität des aromatischen Ringsystems und der Stabilisierung durch die Chlorsubstituenten bei Verweilzeiten im Sekundenbereich Temperaturen von mehr als 500° C (773 K).

Chemische Umsetzungen werden im allgemeinen durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Nach einer Faustregel verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei organischen Reaktionen mit einer Temperaturerhöhung von ca. 10° C. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben.

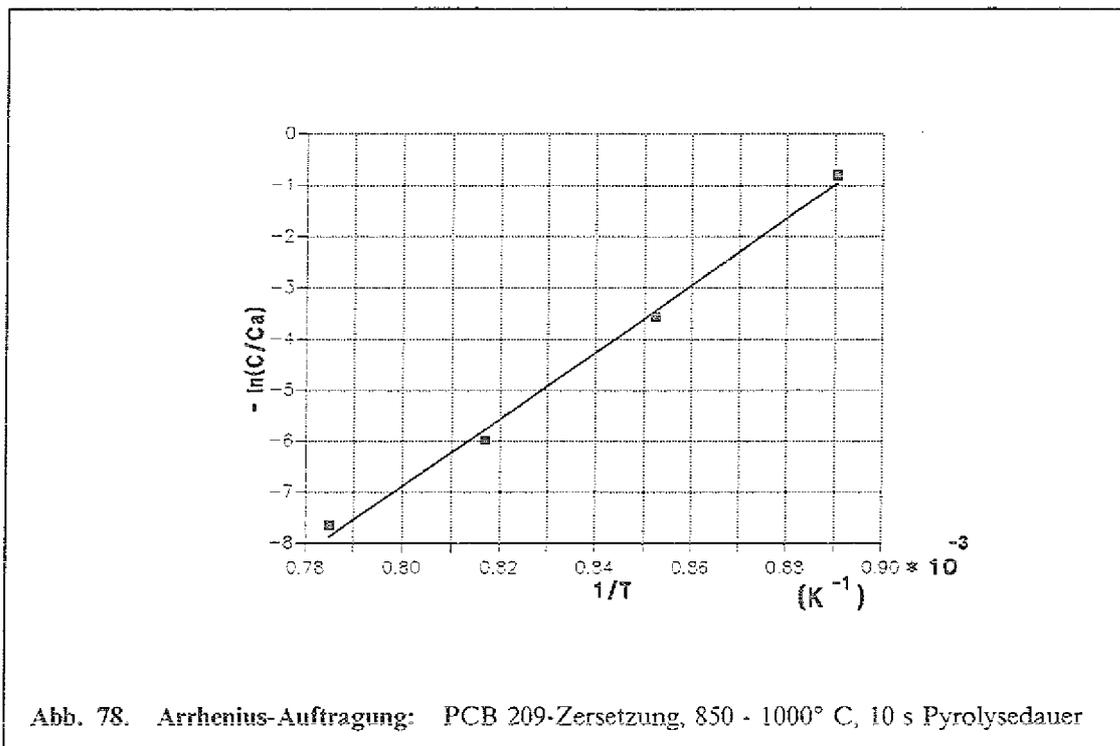
$$k = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Die Arrhenius-Gleichung läßt sich über die kinetische Gastheorie und die Boltzmann-Verteilung für die Energie von Molekülen ableiten. Dabei ist k der Geschwindigkeitskoeffizient, E_a die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin. Der Präexponentielle Faktor A wird als temperaturunabhängig angesehen und daher als Konstante behandelt. Nach Linearisierung kann durch Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ aus der Steigung der erhaltenen Gerade die Aktivierungsenergie (E_a) und der Präexponentielle Faktor (A) aus deren Achsenabschnitt bestimmt werden (Arrhenius-Auftragung).

Die Produktverteilung bei der pyrolytischen Zersetzung von Chloraromaten variiert stark mit der Temperatur, so daß es nicht möglich ist, die ermittelten Aktivierungsenergien einer einzelnen, exakten Reaktionsgleichung zuzuordnen. Tab. 22 faßt die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren für die verschiedenen Temperaturbereiche zusammen. Die für die pyrolytische Zersetzung der Chloraromaten ermittelten Aktivierungsenergien sind bei Isomeren von vergleichbarer Größenordnung und nehmen

bei den Chlorbenzolen mit Steigerung des Chlorierungsgrades zu. Der Literaturwert für die HCB-Zersetzung (195.) bestätigt den gefundenen Trend in den Aktivierungsenergien.



Substanz	Temperaturbereich (° C)	Aktivierungsenergie E_a (kJ/mol)	Präexponentieller Faktor A
1,2,4-TrCBz	600-750	45.5	$1.3 \cdot 10^2$
	750-900	429	$1.8 \cdot 10^{20}$
1,2,3-TrCBz	600-750	43.7	$5.1 \cdot 10^2$
	750-900	400	$2.9 \cdot 10^{20}$
1,2,4,5-TeCBz	600-750	45.8	$5.7 \cdot 10^3$
	750-950	450	$5.3 \cdot 10^{23}$
PeCBz	600-800	89	$6.8 \cdot 10^3$
	800-950	531	$1.1 \cdot 10^{26}$
HCB	800-1000	136	$2.5 \cdot 10^6$
Literaturwert	888	177	$2.0 \cdot 10^8$
PCB 209	700-850	76.6	$7.4 \cdot 10^4$
	850-1000	503	$7.1 \cdot 10^{18}$
OCN	600-900	318	$4.1 \cdot 10^{16}$

Tab. 22. Arrhenius-Parameter von chloraromatischen Verbindungen:
Literaturwert Dellinger (195.)

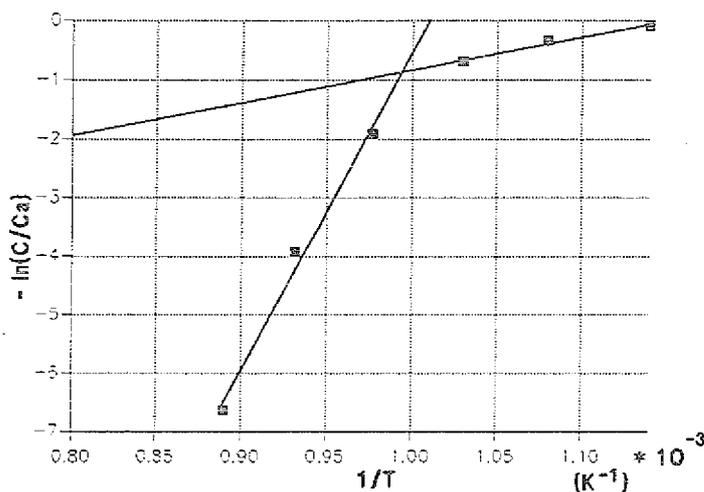


Abb. 79. Arrhenius-Plot: 1,2,4,5-TeCBz : 600° - 850° C 10 s Pyrolysedauer

Die Linearität der Arrhenius-Darstellung ist meist nur für ein begrenztes Temperaturintervall gegeben. Bei Messungen über größere Temperaturbereiche kann die Arrhenius-Darstellung andere Formen annehmen. Das Auftreten von zwei linearen Bereichen weist auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus hin.

Im untersuchten Temperaturintervall (600° - 1000° C) werden bei einigen chloraromatischen Verbindungen im Arrhenius-Diagramm zwei lineare Abschnitte beobachtet (Abb. 79). Deutliche Unterschiede in den Aktivierungsenergien bedeuten stark unterschiedliche Reaktionstypen wie Reaktionen in homogener Phase oder heterogene Reaktionen (196.), wobei die homogenen Reaktionen die höheren Aktivierungsenergien besitzen und bei höheren Temperaturen ablaufen. Aufgrund der bestimmten niedrigen Aktivierungsenergien für die thermische Zersetzung von Chloraromaten bei Temperaturen um 650° C (siehe Tab. 22) muß für diese Umsetzung eine heterogene Reaktion angenommen werden, d. h. eine Zersetzung der Chloraromaten unter Beteiligung von Oberflächen (Rohrpackung oder Rohrwand). Zu ähnlichen Schlußfolgerungen ist auch W.Tsang (197.) bei seinen Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Chloraromaten gekommen. Nach W.Tsang kann die thermische Zersetzung von Chloraromaten in diesem Temperaturbereich und insbesondere bei Verweilzeiten im Minutenbereich nur durch Wandeffekte hervorgerufen werden.

Auch B.Dellinger (154.) ermittelte für die Trichlormethanzersetzung bei 600° C und 2 Sekunden Verweilzeit statt einer Radikalkettenreaktion eine konzertierte Dreizentren-

Chlorwasserstoffeliminierung als Mechanismus. Die Konzentrationen an freien Radikalen (Cl^\cdot , OH^\cdot , H^\cdot) sind bei diesen Temperaturen noch zu gering, so daß Radikalreaktionen in diesem Temperaturbereich nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen. Erst ab Temperaturen von ca. 700°C wird ein starker Anstieg der Zersetzung durch vermehrtes Auftreten von freien Radikalen beobachtet (198.).

Der Übergang von heterogenen Reaktionen zu homogenen Gasphasenreaktionen ist bei den untersuchten hochchlorierten Aromaten bei 750°C bis 850°C zu beobachten (siehe Abb. 79). Die ermittelten Aktivierungsenergien der pyrolytischen Zersetzung der Chloraromaten liegen für Temperaturen über 800°C im Bereich der Werte der Kohlenstoff-Chlor-Bindungsenthalpien bzw. Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungsenthalpien von Aromaten.



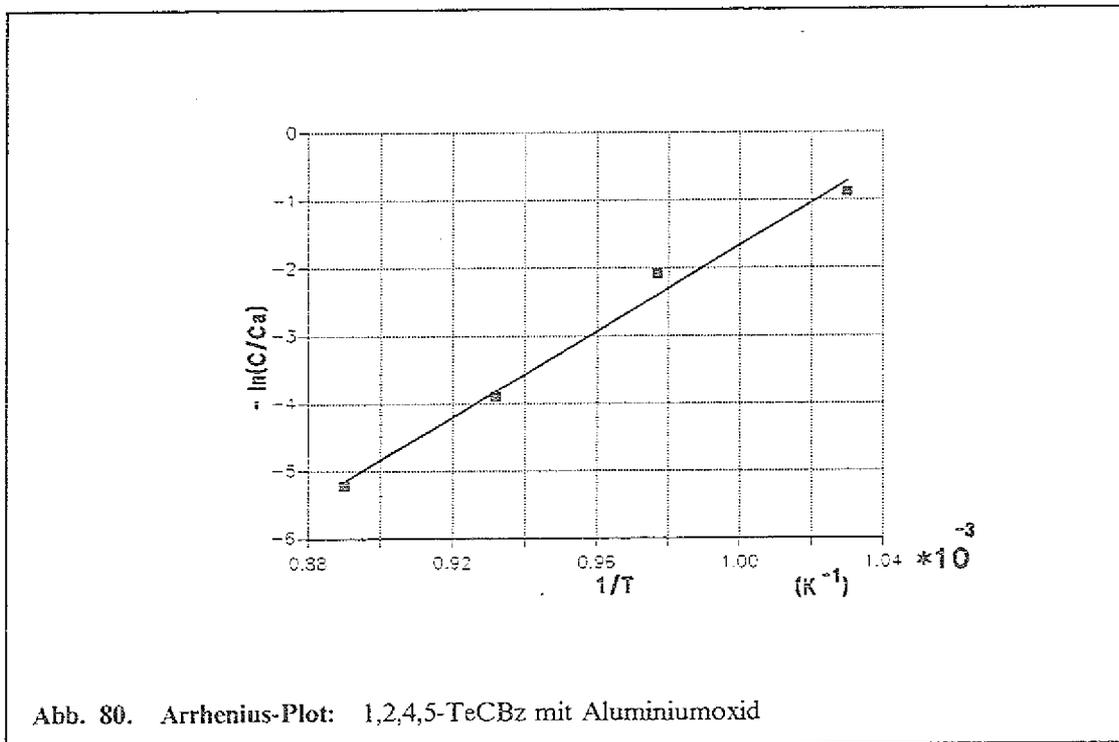
Die für die Reaktion zur Verfügung stehenden Radikalkonzentrationen werden bei diesen Temperaturen durch vermehrte homolytische Spaltung stark erhöht, so daß Radikalreaktionen dann gegenüber Umlagerungen, Isomerisierungen oder Zykladditionen deutlich bevorzugt sind. Die homolytischen Bindungsspaltungen sind die Startreaktionen für einen thermischen Radikalkettenmechanismus, bei dem vor allem die Chlorradikale die Kettenträger darstellen (199.). Bei niedrigerchlorierten Verbindungen (hier Di- und Trichlorbenzole) führt dies unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch Chlorradikale zur Bildung von Chlorwasserstoff (HCl). Diese Reaktion verläuft unter energetisch günstigen Bedingungen (200.) und ist deshalb der bevorzugte thermische Abbauweg.

Ab Tetrachlorbenzol stellen bei allen untersuchten Pyrolysetemperaturen die höherchlorierten Homologen PeCBz und HCB die Hauptprodukte dar, so daß neben der Chlorwasserstoffabspaltung vor allem eine Aufchlorierung durch die Chlorradikale stattfindet.

Die ermittelte Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung des Dekachlorbiphenyls (503 kJ/mol) kann als Aktivierungsenergie für die in dem untersuchten Temperaturbereich fast ausschließlich erfolgende Reaktion zu OCAN angenommen werden. Dieser hohe Wert verdeutlicht die Problematik bei der thermischen Zersetzung von perchlorierten Substanzen, bei denen ein Reaktionsweg über Chlorwasserstoffeliminierung nicht möglich ist, sondern nur eine energetisch neutrale Chlorabspaltung erfolgen kann.

Der niedrige Wert der Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung von Oktachlornaphthalin (OCN) ist durch die schon bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgende Reaktion über OCI (siehe auch Kap. 8.3.3) bedingt. Daher wird im untersuchten Temperaturbereich (600-900° C) auch keine Änderung im Reaktionsmechanismus mit Temperaturerhöhung gefunden.

Die Untersuchungen mit oxidischen oder mineralischen Zusätzen ergeben in allen Fällen eine geringere Aktivierungsenergie, als sie für die Bindungsspaltungen erforderlich ist (siehe Tab. 23, Abb. 80).



Substanz / Zusatz	Temperaturbereich	Aktivierungsenergie E_a (kJ/mol)	Präexponentieller Faktor A
1,2,3-TrCBz/TiO ₂	650 - 800	196	$8.0 \cdot 10^{10}$
1,2,3-TrCBz/Bentonit	650 - 800	190	$1.3 \cdot 10^{11}$
1,2,4,5-TeCBz/Al ₂ O ₃	650 - 850	264	$2.2 \cdot 10^{14}$
HCB/TiO ₂	800 - 1000	61	$4.0 \cdot 10^4$
PCB 209/Bentonit	700 - 850	255	$8.7 \cdot 10^{13}$

Tab. 23. Arrheniusparameter für Pyrolysen mit Zusatzstoffen

Man beobachtet unter Zusatz von mineralischen oder oxidischen Zuschlagsstoffen eine Zersetzung der Chloraromaten schon bei niedrigeren Temperaturen und damit auch geringeren Aktivierungsenergien (Tab. 23, vergl. Tab. 22). Es wird keine Änderung der Aktivierungsenergie im betrachteten Temperaturbereich beobachtet (600° - 850° C). Das untersuchte Temperaturintervall ist jedoch bedingt durch die bessere Zersetzung der Chloraromaten um etwa 50-100° C zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Die Werte der Aktivierungsenergien liegen deutlich unter den Bindungsenergien der C-Cl- und C-H- Bindung, so daß heterogene Reaktionen unter Beteiligung der anorganischen Zusatzstoffe angenommen werden müssen.

Bei höherchlorierten Aromaten können die gebildeten Radikale nur bedingt zu Chlorwasserstoff weiterreagieren, bei perchlorierten Verbindungen ist dies nicht möglich. Die Zersetzung dieser Substanzen kann deshalb nur durch Chlorabspaltung erfolgen. Dies wurde bei den Pyrolysen ohne Zusatz beobachtet. Bei Zusatz von Metalloxiden zur Hochtemperaturzone der Pyrolyseapparatur ist auch eine Reaktion der Chlorradikale mit dem Oxid zu den entsprechenden Metallchloriden möglich. Metallchloridbildung wurde bei Pyrolysen von perchlorierten Aromaten und Pentachlorbenzol mit allen untersuchten Metalloxiden beobachtet (vergl. Kap. 6.2.4). Da die Metallchloride in den meisten Fällen aufgrund ihrer Flüchtigkeit aus dem Hochtemperaturbereich ausgetrieben werden, wird die für radikalische Chlorierungen zur Verfügung stehende Konzentration an Chlorradikalen stark erniedrigt. Die gebildeten Phenylradikale können nicht mehr primär mit Chlorradikalen unter Aufchlorierung rekombinieren, sondern reagieren vermehrt unter Dechlorierung und Bildung von niedrigerchlorierten Homologen (siehe OCN/Al₂O₃). Daneben führt dies schon bei niedrigeren Temperaturen zur Zerstörung des aromatischen Systems unter Bildung von C₂-Bruchstücken. Die Aktivierungsenergien für die thermische Zersetzung werden deutlich erniedrigt und liegen im Bereich der von E. Ritter (56.) bestimmten Werte für die thermische Dechlorierung von Chloraromaten mit Wasserstoff.

Im Gegensatz hierzu zeigen die thermischen Umsetzungen der Tetrachlorbenzole und Trichlorbenzole mit Metalloxiden zwar keine Bildung von Metallchloriden, jedoch eine vermehrte Abspaltung von Chlorwasserstoff und somit auch höheren Bildungsraten für niedrigerchlorierte Verbindungen (siehe Kap. 6.2.1). Die Aktivierungsenergien der entsprechenden Reaktionen werden nicht so stark verringert wie bei den Reaktionen unter Metallchloridbildung. Als Mechanismus kann nach Abspaltung eines Chlors eine katalytische Beteiligung des Metalloxids unter Bildung von Addukten, wie sie auch von D. Lenoir (201.) und J. Klabunde (202.) postuliert werden, angenommen werden (siehe Abb. 81).

Ca-Bentonit, ein Tonmineral, reagiert thermisch nicht mit Chloraromaten unter Metallchloridbildung, zeigt aber ab ca. 870° C nur noch geringe dechlorierende Effekte.

Die Aktivierungsenergien der thermischen Zersetzung niedrigchlorierter Verbindungen wird stark verringert, in etwa dem gleichen Maße wie bei den Metalloxiden (vergl. 1,2,3-TrCBz in Tab. 23). Es muß auch hier ein Mechanismus unter Adduktbildung angenommen werden (Abb. 81).

Mit Zusatz von Ca-Bentonit werden vermehrt Reaktionsprodukte aus Aromaten und C_2 -Bruchstücken (Chlorstyrole) sowie kondensierte, chlorierte Aromaten (Cl-PAH) detektiert, was auf eine starke pyrolytische Kondensation schließen läßt (C_2 -Mechanismus).

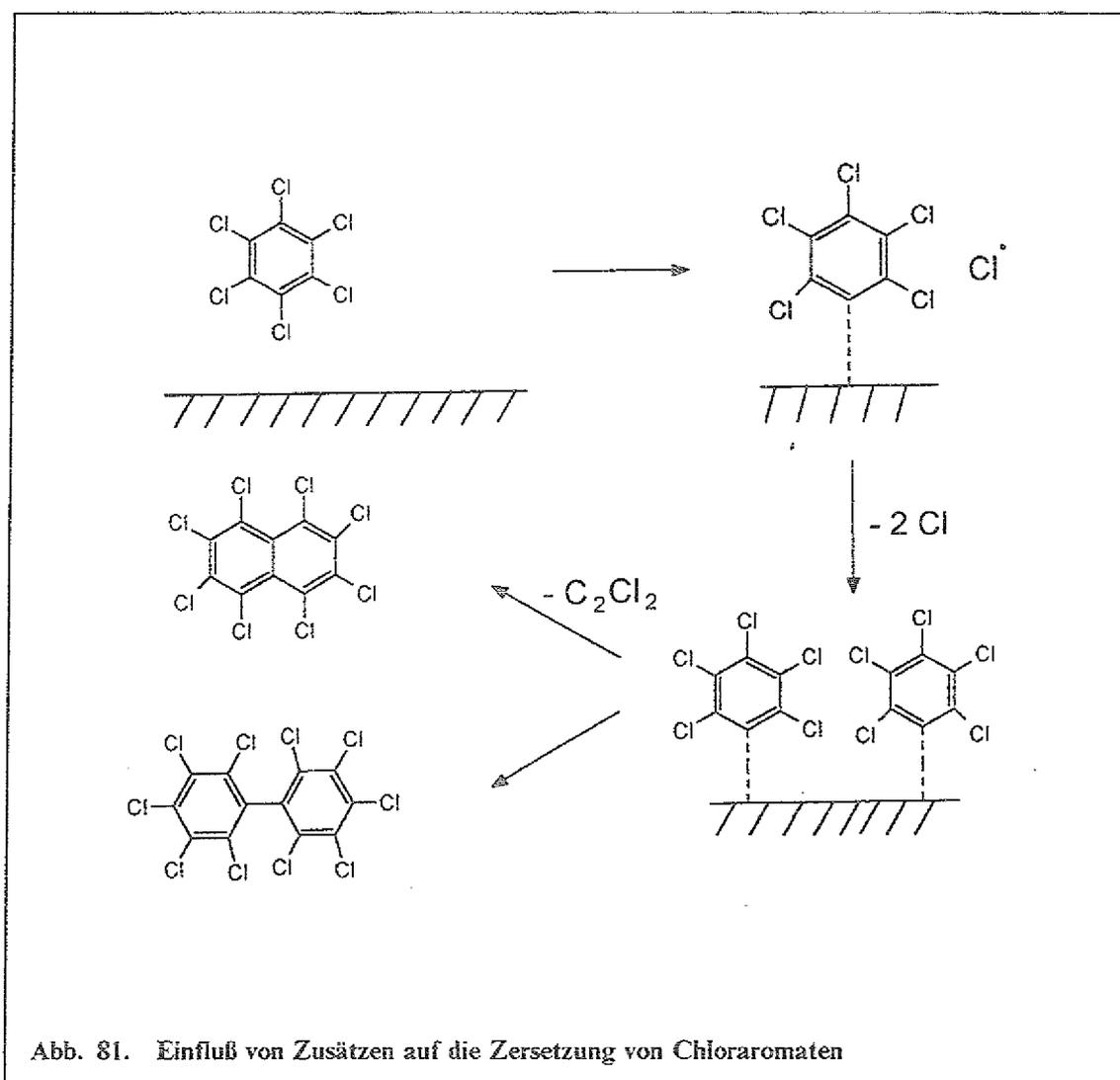


Abb. 81. Einfluß von Zusätzen auf die Zersetzung von Chloraromaten

8.0 Bestimmung von thermodynamischen Daten

Substanzen werden thermodynamisch durch die Bildungswärme (ΔH_f), die Bildungs-entropie (S_f) und die molare Wärmekapazität (C_p) charakterisiert. Die Bestimmung dieser Größen kann entweder experimentell oder empirisch erfolgen. Für viele organische Verbindungen liegen jedoch keine experimentell ermittelten thermodynamischen Daten vor. Direkte Messungen von Enthalpie- und Entropiedifferenzen sind sehr aufwendig und trotzdem mit hohen Fehlerbreiten behaftet. Dagegen sind auf Modellen basierende Abschätzungen einfach durchzuführen und erweisen sich bei Vorliegen von experimentellen Daten als recht genau (203.). Die verschiedenen Abschätzungsmodelle bieten daher einen Ausweg für die Ermittlung von thermodynamischen Daten komplexer Moleküle.

Eine Vielzahl von Abschätzungsmodellen geht davon aus, daß sich die Eigenschaften großer Moleküle additiv aus den Atom- sowie den Bindungseigenschaften zusammensetzen. Die physikalische Begründung für diese empirische Regel liegt darin, daß die zwischenatomaren Kräfte nur kurze Reichweiten haben (1-3Å) und daher bei ähnlichen Molekülen nahezu gleich sind. Aus diesem Grund ist es möglich, die Bindungsenthalpien gasförmiger, organischer Verbindungen durch Addition entsprechender Inkrementwerte zu berechnen.

Man unterscheidet verschiedene Stufen von Abschätzungen:

Abschätzungen 0. Ordnung :

Die Werte setzen sich nur aus den Eigenschaften der beteiligten Atome additiv zusammen.

Abschätzungen 1. Ordnung :

Zusätzlich zu den Atomeigenschaften werden auch noch die Eigenschaften der Bindungen in den Molekülen additiv berücksichtigt.

Abschätzung 2. Ordnung:

Es fließen zusätzlich zu den Atom- und Bindungseigenschaften noch Moleküleigenschaften in die Betrachtung ein.

Eine Abschätzung 0. Ordnung ist zum Beispiel die Bestimmung des Molekulargewichtes. Für thermodynamische Moleküldaten sind Abschätzungen dieser Ordnung jedoch zu ungenau.

Thermodynamische Berechnungen nach Abschätzungen 1. Ordnung ergeben bei größeren und verzweigten Verbindungen höhere Abweichungen zu den experimentell er-

mittelten Werten. Wenn nur die Bindungsinkremente berücksichtigt werden, erhält man bei der Berechnungen von n- und iso- Verbindungen die gleichen Ergebnisse.

Bei Abschätzungen 2. Ordnung werden Molekülgruppeneigenschaften betrachtet. Eine Gruppe ist nach Benson (203.) definiert als eine 'Ansammlung' von mehr als 2 Atomen. Nur aus einer einzelnen Gruppe bestehende Moleküle können somit nicht berechnet werden. Bei Berechnungen mit Abschätzungsmodellen 2. Ordnung erhält man für die thermodynamischen Daten eine gute Anpassung an die experimentellen Ergebnisse (203.). Jedoch kann z. B. Cis - Trans Isomerie nicht direkt mit den Gruppeneigenschaften erfaßt werden, da es sich nicht um eine bindungsbezogene Nachbargruppeneigenschaft handelt. Sie findet deshalb in einigen Modellen, ähnlich wie auch Gauche-Wechselwirkungen, durch zusätzliche Korrekturglieder Berücksichtigung.

8.1 Benson-Group-Theorie

Die **Benson-Group-Theorie** ist eine Methode zur Abschätzung der molaren Bildungsenthalpien, Wärmekapazitäten und Bildungsentropien von Molekülen in der Gasphase. Sie ist eine Abschätzung 2. Ordnung. Die thermodynamischen Daten werden additiv aus Bindungsinkrementen der *Benson-Gruppen* (**primäre Effekte**) und Inkrementen für Nachbargruppeneffekte (Ortho-, Meta-, Para-Substitution) und geometrische Einflüsse (**sekundäre Effekte**, z. B. Korrekturen für Molekülsymmetrie, Ringstrukturen sowie sterische Effekte wie optische Isomere) ermittelt.

Die dazu benötigten Gruppendaten sind von Benson und Mitarbeitern tabelliert (203.) und von einigen Arbeitsgruppen im Laufe der Zeit erweitert worden (204., 205., 206.). Basierend auf dem Modell von Benson wurde von Bozzelli et. al. an der Universität von New Jersey (USA) ein Programm (*THERM*) zur Berechnung von thermodynamischen Daten entwickelt (207.). Für die Ermittlung von Bindungsenthalpien aromatischer Verbindungen hat sich die Benson-Group-Abschätzung als hinreichend genau und relativ einfach anwendbar herausgestellt (208.).

Zur Anwendung dieser Methode muß man sich zunächst mit der Gruppennomenklatur von Benson vertraut machen. Trichlorbenzol $C_6Cl_3H_3$ besitzt zum Beispiel drei Chlor-Aromatenkohlenstoff- und drei Wasserstoff- Aromatenkohlenstoff-Bindungen. In Benson-Gruppen ausgedrückt wären dies drei $C_B - (Cl)$ - und drei $C_B - (H)$ Gruppen, in dem im folgenden verwendeten *THERM*-Programm werden diese Gruppen mit C_B/Cl bzw. C_B/H bezeichnet. Erst bei Berücksichtigung der sekundären Effekten unterscheiden sich die drei Trichlorbenzole und somit auch in den berechneten molaren Bildungsenthalpien. Als sekundäre Effekte werden bei den Chlorbenzolen nur Einflüsse von ortho-, meta-, und para- Substitution berücksichtigt. 1,2,3-Trichlorbenzol besitzt demnach die folgende Inkrementbeschreibung :

Benson Gruppe	THERM Bezeichnung	Anzahl	Wert (kJ/mol)
C _B - (Cl)	CB/Cl	3	-51.1
C _B - (H)	CB/H	3	41.1
Orto - (Cl/Cl)	Ort/Cl/Cl	3	17.6
Meta - (Cl/Cl)	Met/Cl/Cl	1	4.6
ΔH_f^{298}			12.2

Tab. 24. Benson-Gruppen von 1,2,3-Trichlorbenzol

Der in der Literatur angegebene, experimentell ermittelte Wert für die molare Bildungsenthalpie von 1,2,3-Trichlorbenzol ist 9.00 kJ/mol.

Analog werden für die beiden isomeren Trichlorbenzole die Inkrementbeschreibungen von Tab. 25 und Tab. 26 erhalten.

Benson Gruppe	THERM Bezeichnung	Anzahl	Wert (kJ/mol)
C _B - (Cl)	CB/Cl	3	-51.1
C _B - (H)	CB/H	3	41.1
Orto - (Cl/Cl)	Ort/Cl/Cl	0	-
Meta - (Cl/Cl)	Met/Cl/Cl	3	13.8
ΔH_f^{298}			3.8

Tab. 25. Benson-Gruppen von 1,3,5-Trichlorbenzol

Benson Gruppe	THERM Bezeichnung	Anzahl	Wert (kJ/mol)
C _B - (Cl)	CB/Cl	3	-51.1
C _B - (H)	CB/H	3	41.1
Orto - (Cl/Cl)	Ort/Cl/Cl	1	8.8
Meta - (Cl/Cl)	Met/Cl/Cl	1	4.6
Para - (Cl/Cl)	Par/Cl/Cl	1	1.3
ΔH_f^{298}			4.7

Tab. 26. Benson-Gruppen von 1,2,4-Trichlorbenzol

Die für die Berechnung der chloraromatischen Verbindungen wesentlichen Inkremente, ausgehend von Benzol, sind in Tab. 27 zusammengefasst

Inkrement	Beschreibung	Wert (kJ/mol)
Aromat. Chlorsubstitution	CB/Cl	- 17.0
Aromat. Wasserstoffsubstitution	CB/H	13.8
Ortho-Cl-Cl	Ort/Cl/Cl	8.8
Meta-Cl-Cl	Met/Cl/Cl	4.6
Para-Cl-Cl	Par/Cl/Cl	1.3
Biphenyl	CB/CB	20.6
Ortho-Cl-Phenyl	Ort/Cl/Ph	5.0
Meta-Cl-Phenyl	Met/Cl/Ph	2.3
Para-Cl-Phenyl	Par/Cl/Ph	1.6
Brückenkopf, 2 Aromaten	CBF/CB2/CBF	19.9
Brückenkopf, 1 Aromat	CBF/CB/CBF2	15.3
Brückenkopf ohne Aromat	CBF/CBF3	6.2
Dichlorvinyl	CD/Cl2	- 23.9
Cis-Effekt	Cis/Cl/Cl	- 1.2
Chlorvinyl	CD/Cl/H	- 5.0
Chlorallyl	CD/CD/Cl	- 14.8

Tab. 27. Daten für Chlorgruppen: aus der Beschreibung zum *THERM* Programm

Bei der Berechnung der Bildungsenthalpien von hochsubstituierten Aromaten kommt es jedoch zu großen Abweichungen gegenüber den experimentell bestimmten Werten. Die tabellierten Werte der Substituenteneffekte wurden für disubstituierte Verbindungen ermittelt. Es zeigt sich, daß sich die Wechselwirkungseffekte bei höherer Substitution nicht immer additiv verhalten. Um eine bessere thermodynamische Abschätzung zu erhalten, hat J.W. Bozzelli die Berechnung nach Benson für hochsubstituierte Aromaten empirisch modifiziert. Dabei finden alle Ortho-Einflüsse, aber nur die Hälfte der Para- und Meta-Effekte als Intgerwert Berücksichtigung. Beim Vorliegen nur einer Art von Wechselwirkung (z. B. nur Meta/Cl/Cl bei 1,3,5-Trichlorbenzol) wird die Gesamtzahl der Einflüsse in die Berechnung einbezogen (209.). Am Beispiel von Hexachlorbenzol, von dem auch experimentelle Daten zur Verfügung stehen, kann gezeigt werden, daß dadurch die Angleichung an den experimentellen Wert verbessert werden kann (vergl. Tab. 28).

Gruppe	Anzahl	Wert (kJ/mol)
CB/Cl	6	-102.0
Ort/Cl/CL	6	53.0
Met/Cl/CL	6/2	13.9
Par/Cl/Cl	3/2 \equiv 1	1.3
ΔH_f^{298}		-34.1

Tab. 28. Nach Bozzelli variierte Berechnung für HCB

Für die molare Bildungsenthalpie von HCB ergibt sich entsprechend der Tab. 28 ein Wert von -34.1 kJ/mol. Der experimentell gefundene Wert ist -33.89 kJ/mol und der nach Benson berechnete Wert ist -17.2 kJ/mol. Durch diese Modifizierung von J.W. Bozzelli werden kleinere Werte für die Bildungsenthalpien erhalten.

Bei der Berechnung der thermodynamischen Daten von hochchlorierten Substanzen ist in dieser Arbeit die Modifizierung nach J.W. Bozzelli berücksichtigt worden. Die thermodynamischen Daten wurden mit dem von J.W. Bozzelli und E.Ritter geschriebenen Programm *THERM* ermittelt.

8.1.1 Beschreibung des Programms

Das von Herrn Professor J.W. Bozzelli freundlicherweise zur Verfügung gestellte Programm berechnet aus den Benson-Gruppen die molare Bildungsenthalpie, die molare Bildungsentropie und die molare Wärmekapazität für gasförmige Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur. Es können diese Werte sowohl für Moleküle als auch für Radikale berechnet werden. Das Programm wurde für die Kalkulation von Hochtemperaturreaktionen entwickelt (56.).

Berechnung von Radikalen

Für komplexe freie Radikale existieren sehr wenige experimentell bestimmte thermodynamische Daten (56.). Die besten Werte für die entsprechenden Bildungsenthalpien werden durch Messung der Bindungsdissociationsenergien erhalten, wohingegen Entropiedaten und molare Wärmekapazitäten meist durch Formeln der statistischen Thermodynamik ermittelt werden können. In der 'Benson-group-theorie' werden auch Radikale durch Inkrementgruppen beschrieben unter der Annahme, daß alle Bindungen außer die homolytisch gepaltene durch die Radikalbildung unbeeinflusst bleiben. Diese empirisch für Alkylradikale gefundene Beziehung ergibt bei der Berechnung der Bildungsenthalpien sehr ungenaue Ergebnisse (selten besser als ± 1 kcal/mol), jedoch erhält man für die Bildungsentropie und molare Wärmekapazität deutlich bessere Werte. Die Spinartung des ungepaarten Elektrons wird bei der Entropie mit $R \ln 2$ berücksichtigt. Ein Grund für Ungenauigkeiten bei der Ermittlung von Bildungsentropie und Wärmekapazitäten sind bei komplexen Radikalen vor allem die behinderte Rotation, die bei der Abschätzung unberücksichtigt bleibt.

8.1.1.1 Erläuterung der Unterprogramme

Das Programmpaket *THERM* setzt sich aus mehreren Unterprogrammen zusammen.

- *Therm*

Mit dem Unterprogramm- Therm werden die molare Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die molare Bildungsenthalpie und die molare Bildungsentropie aus den Inkrementwerten der primären und sekundären Effekte berechnet. Man erhält die Daten in folgender Form

```

PCB169
Thermo estimation for molecule
PCB169
UNITS:KJ
GROUPS 7
Gr # - GROUP ID - Quantity  Gr # - GROUP ID - Quantity
  1 - CB/CL - 6 | 5 - MET/CL/PH - 4
  2 - ORT/CL/CL - 4 | 6 - PAR/CL/PH - 2
  3 - MET/CL/CL - 2 | 7 - CB/H - 4
  4 - CB/CB - 1
Hf S Cp 300 400 500 600 800 1000
31.71 599.40 256.69 299.07 335.93 363.21 400.99 426.56
CPINF = 527.91
NROTORS: 1
SYMMETRY 6
CREATION DATE: 6/27/94

```

Abb. 82. Daten aus der Therm-Berechnung für PCB 169

• *Thermfit*

Mit Hilfe dieses Unterprogramms erfolgt die Anpassung der C_p -Daten an Polynomfunktionen und die Erstellung von Dateien im NASA-Format. Dateien in diesem Format sind für die weitere Reaktionsanalyse mit dem Unterprogramm-Thermrxn notwendig.

Die thermochemischen NASA-Polynome haben die allgemeine Form

$$\frac{C_p^0}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + a_5 \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{3} + a_5 \frac{T^4}{4} + a_7$$

Dabei wird molare Konzentration und, wenn nicht anders erwähnt idealer Gaszustand bei 1 atm angenommen. Diese Polynome können durch die üblichen Umwandlungen in andere thermodynamische Größen überführt werden. Das NASA-Format hat folgende Form

OCN 1/12/94 THERMC 10CL 8 0 OG 300.000 5000.000 1321.000
 -1.13328866E+01 5.64690550E-02 4.41909667E-07-7.84775001E-09 1.10470009E-12
 -3.88426077E+03 1.42587070E+02 1.11519117E+01 8.69852732E-02-1.01565415E-04
 6.23452176E-08-1.41957699E-11-2.29579128E+04-1.25885094E+01

Das NASA-Format enthält zusätzlich als Information die Elementarzusammensetzung und den gültigen Temperaturbereich.

• *Thermrxn*

Aus den Eingabedateien im NASA-Format können mit diesem Unterprogramm für einzelne Reaktionen ΔH_R , ΔS_R , ΔU_R , ΔG_R sowie Arrhenius-Faktoren und Gleichgewichtskonstanten K_C als Funktion der Temperatur berechnet werden.

Ein Vergleich der mit diesem Programm ermittelten Werte für die Arrhenius-Faktoren mit denen in Kapitel 7 ist nicht möglich, da hier exakte Teilreaktionen und nicht die Gesamtzersetzung betrachtet werden. Einflüsse von Wand und Strömung bleiben unberücksichtigt.

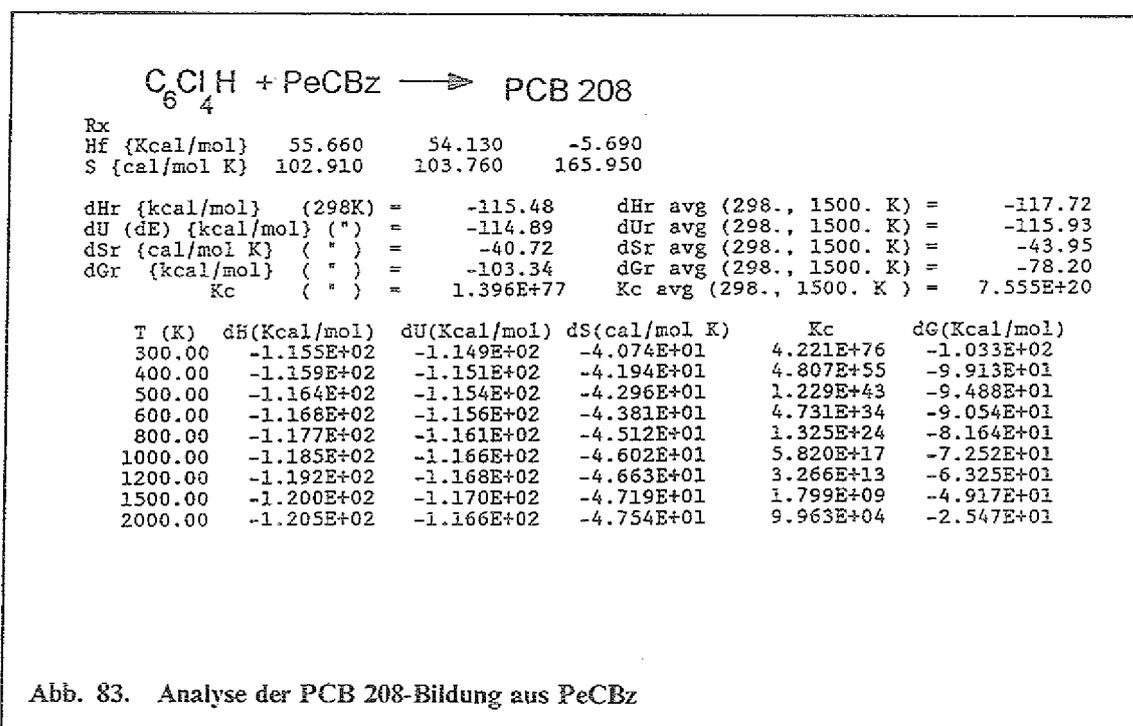


Abb. 83. Analyse der PCB 208-Bildung aus PeCBz

8.2 Berechnung von Bildungsenthalpien und Bildungsentropien

Die Berechnung der thermodynamischen Moleküldaten erfolgte nach Ermittlung der Benson-Gruppen mit dem Unterprogramm *Therm*. In der Tab. 29 sind einige der für die Chlorbenzole berechneten Werte aufgeführt.

Substanz	ΔH_f^{298} (kJ/mol) <i>THERM</i>	ΔH_f^{293} (kJ/mol) <i>Benson</i>	ΔH_f^{298} (kJ/mol) <i>Tabelle</i>
1,2-DiCBz	30.04	32.64	29.71
1,3-DiCBz	25.52	23.43	25.52
1,4-DiCBz	22.18	23.43	22.17
1,2,3-TrCBz	7.57	12.13	9.00
1,2,4-TrCBz	-1.30	4.78	-0.21
1,3,5-TrCBz	3.89	3.89	-6.90
1,2,3,4-TeCBz	-9.10	-3.20	-9.62
1,2,3,5-TeCBz	-18.21	-7.72	-20.08
1,2,4,5-TeCBz	-16.21	-10.34	-23.43
PeCBz	-25.53	-15.87	-29.08

Tab. 29. Vergleich von berechneten thermodynamischen Moleküldaten der ClBz:
Tabellenwerte: The Texas A&M Univ., Collage Station, TX USA, 1987

Die thermodynamischen Größen wurden, soweit vorhanden, mit Literaturwerten verglichen. Für hochchlorierte aromatische Verbindungen existieren nur sehr wenige experimentell bestimmte Daten. Die berechneten Daten basieren meistens auch auf der in dieser Arbeit verwendeten Benson-Theorie (204.; 208.). Unterschiede zwischen den THERM-Ergebnissen und den Benson-Werten resultieren aus der Modifizierung nach J.W. Bozzelli, sowie aus neu berechneten Inkrementdaten. Wie Tab. 29 zeigt, ist die Angleichung an die tabellierten Daten bei den di- und trisubstituierten Verbindungen sehr gut (Ausnahme 1,3,5-TrBz). Bei hochchlorierten Benzolen wird durch THERM eine bessere Angleichung der Bildungsenthalpien an die tabellierten Werte erhalten als durch Berechnungen ohne Modifizierung.

B.K. Harrison (210.) ermittelte mit der Benson-Group-Abschätzung die thermodynamischen Größen aller chlorierten Biphenyle. Die in der vorliegenden Arbeit im Vergleich zu seinen Ergebnissen auftretenden Abweichungen resultieren aus der Modifizierung der Berechnungen nach J.W. Bozzelli (209.), wodurch für hochchlorierte Aromaten in den meisten Fällen niedrigere Werte der Bildungsenthalpien erhalten werden (vergl. Tab. 30). Die mit dem Unterprogramm *Therm* ermittelten Werte für die Bildungsentropien liegen etwa 30 J/mol K über den Daten von B.K. Harrison.

Substanz	ΔH_f^{298} (kJ/mol)	Lit. ΔH_f^{298} (kJ/mol)	S_f^{293} (J/mol K)	Lit. S_f^{293} (J/mol K)
PCB 194	6.86	5.1	662.3	630.5
PCB 195	1.84	5.1	668.4	630.5
PCB 196	-7.36	-4.1	668.4	636.4
PCB 197	-15.6	-13.3	669.1	630.5
PCB 198	-4.3	-4.1	672.5	630.5
PCB 199	-6.7	-4.1	672.1	630.5
PCB 200	-12.5	-13.3	673.2	630.5
PCB 201	-6.7	-4.1	671.0	630.5
PCB 202	-14.9	-13.3	661.2	619.2
PCB 203	-3.7	-4.1	669.4	630.5
PCB 204	-14.9	-13.3	673.9	624.7
PCB 205	1.51	5.1	672.5	624.7
PCB 206	-15.6	-15.4	701.0	661.5
PCB 207	-23.1	-24.6	702.2	661.5
PCB 208	-23.8	-24.6	699.1	655.6
PCB 209	-36.4	-35.9	772.4	680.7

Tab. 30. Thermodynamische Daten für chlorierte Biphenyle:
Literaturwerte : B.K. Harrison 1993 (210.)

8.3 Bestimmung von thermodynamischen Daten für einzelne Reaktionen

Nach Berechnung der molaren Bildungsenthalpien, molaren Bildungsentropien sowie der molaren Wärmekapazitäten der chlorierten Verbindungen kann mit dem Unterprogramm **Thermrxn** die Bestimmung der thermodynamischen Daten von einzelnen Reaktionen erfolgen.

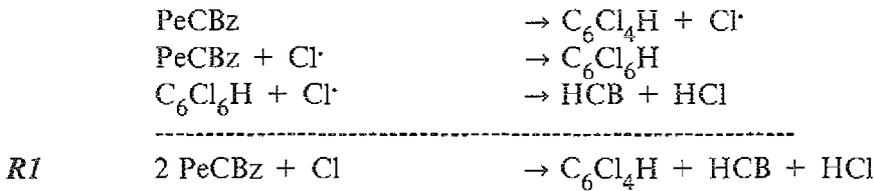
8.3.1 Thermische Bildung von HCB und PCB 209 aus PeCBz

Bei der pyrolytischen Umsetzung von Chlorbenzolen werden neben kongeneren Chlorbenzolen als chloraromatische Produkte vor allem chlorierte Biphenyle (PCB) gebildet. So entsteht bei der Pyrolyse von PeCBz Hexachlorbenzol (HCB) als Hauptprodukt, neben Nona-PCB und PCB 209. Okta-PCB können nur in Spuren gefunden werden.

Die Bildung von HCB aus Pentachlorbenzol erfolgt durch Aufchlorierung des Eduktes. Wie die experimentellen Ergebnisse gezeigt haben, nimmt die gebildete HCB-Menge mit Temperatursteigerung zu (siehe Kap.5.2.2). Die pyrolytische Zersetzung von Chlorbenzolen wird durch Radikalbildung unter homolytischer C-Cl- oder C-H-Spaltung

eingeleitet, wobei die C-Cl- Bindungsspaltung gegenüber der C-H-Spaltung energetisch bevorzugt ist.

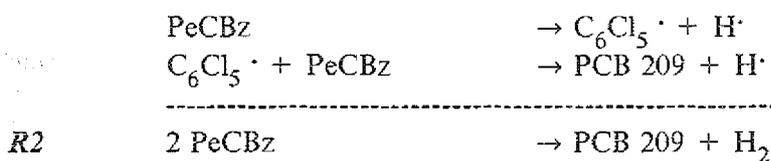
Die HCB-Bildung bei der PeCBz-Pyrolyse erfolgt nach folgender Reaktion



	298 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	30.3	34.8	32.8
ΔS_R (J/Mol K)	45.3	11.2	44.0
ΔG_R (kJ/Mol)	16.7	-20.1	-47.2
K_C	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{+1}$	$4.40 \cdot 10^{+1}$

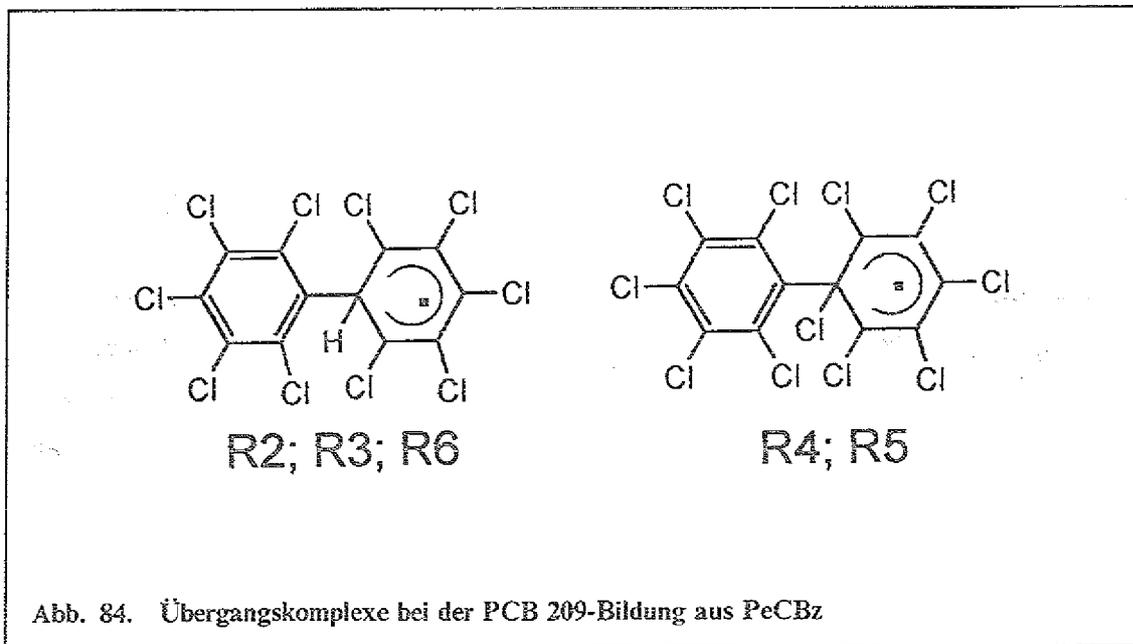
Aus den berechneten thermodynamischen Daten für die Reaktion R1 ist zu erkennen, daß, wie experimentell auch beobachtet, die Bildung von Hexachlorbenzol bei der Pyrolyse von PeCBz durch Temperatursteigerung erhöht wird. Die Umsetzung zeigt einen Vorzeichenwechsel in der freien Reaktionsenthalpie sowie eine Verlagerung des Reaktionsgleichgewichtes in Richtung der Produkte bei etwa 500° C, der Temperatur bei der experimentell das Einsetzen der Reaktion beobachtet wurde. Die Reaktionsenthalpie ist praktisch temperaturunabhängig.

Für die thermische Bildung von PCB 209 aus PeCBz sind verschiedene Radikalreaktionen denkbar. Erstens kann die PCB 209-Bildung aus PeCBz durch Wasserstoffabstraktion und Addition des entstandenen Phenylradikals an weiteres Edukt erfolgen (R2 + R3). Bei allen anderen Reaktionswegen (R4 - R6) ist Hexachlorbenzol an der Reaktion beteiligt. Eine Bildung von PCB 209 durch Aufchlorierung von Nona-PCB wurde aufgrund der bei allen Versuchsbedingungen (Variation sowohl der Pyrolysetemperatur als auch der Verweilzeit) gefundenen niedrigen Konzentrationen dieser Verbindungen ausgeschlossen.

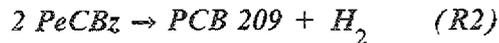




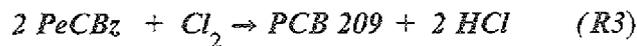
Bei allen Reaktionen kann ein radikalischer Additions-Eliminationsmechanismus angenommen werden, wobei nur zwei Übergangszustände möglich sind (Abb. 84).



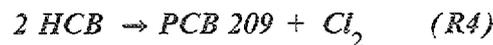
Die für R2 bis R6 ermittelten thermodynamischen Reaktionsdaten sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.



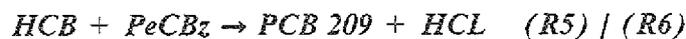
	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	12.9	15.5	13.5
ΔS_R (J/Mol K)	1.3	8.7	4.1
ΔG_R (kJ/Mol)	12.5	6.8	3.6
K_C	$6.65 \cdot 10^{-3}$	$4.45 \cdot 10^{-1}$	$7.54 \cdot 10^{-1}$



	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	-206.5	-210.5	-181.5
ΔS_R (J/Mol K)	-42.9	-48.5	-53.3
ΔG_R (kJ/Mol)	-193.7	-162.0	-136.5
K_C	$8.48 \cdot 10^{+30}$	$1.35 \cdot 10^{+10}$	$1.13 \cdot 10^{-7}$



	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	28.7	22.2	14.6
ΔS_R (J/Mol K)	51.4	40.8	24.8
ΔG_R (kJ/Mol)	13.3	-18.8	-37.6
K_C	$4.88 \cdot 10^{-3}$	9.60	$2.04 \cdot 10^1$



	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	-71.3	-75.6	-83.5
ΔS_R (J/Mol K)	36.4	30.7	24.3
ΔG_R (kJ/Mol)	-82.2	-106.3	-120.0
K_C	$2.03 \cdot 10^{+14}$	$3.60 \cdot 10^{+5}$	$1.51 \cdot 10^{+4}$

Unter Berücksichtigung nur der Gesamtreaktionsgleichungen sind alle fünf Reaktionswege bei höheren Temperaturen thermodynamisch möglich. Jedoch werden bei den Reaktionen unter Chlorwasserstoffbildung (R3, R5 und R6) negative Reaktionsenthalpien berechnet (exotherm). Auch für die freien Reaktionsenthalpien werden bei diesen Umsetzungen negative Werte erhalten (exergonisch). Diese Reaktionen laufen daher bevorzugt ab. Die Bildung von PCB 209 nach R4 unter Chlorabspaltung zeigt bei Temperatursteigerung einen Vorzeichenwechsel der freien Reaktionsenthalpie; die Reaktion wird ab 350° C exergonisch.

Die Reaktionen R5 und R6 unterscheiden sich nur in den gebildeten Übergangszuständen und den gebildeten Radikalen; die Gesamtreaktionsgleichung ist für beide Umset-

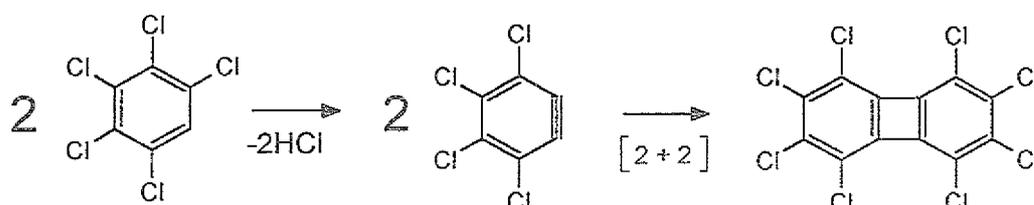
zungen gleich. Die Berechnung der Teilreaktionen von R5 und R6 ergibt eine deutliche Bevorzugung des Reaktionsweges R5 unter Ausbildung von $C_6Cl_5\cdot$ und Addition an Hexachlorbenzol.

Nach den errechneten thermodynamischen Reaktionsdaten verläuft die Bildung von PCB 209 bei der Pyrolyse von PeCBz daher außer über Chloraddition an das Edukt (analog der HCB-Bildung bei dieser thermischen Umsetzung) und anschließende Addition an weiteres Addukt (R3), vor allem unter Beteiligung von gebildetem HCB. Dies wird durch die gefundenen sehr hohen Konzentrationen an HCB bei der PeCBz-Pyrolyse bestärkt (vergl. Kap.5.2.2). Die Reaktion von gebildetem Hexachlorbenzol mit Pentachlorphenylradikalen ($C_6Cl_5\cdot$) ist dann aber gegenüber der Addition von zwei HCB-Molekülen unter Chloreliminierung oder der Reaktion von Pentachlorphenylradikalen mit Edukt bevorzugt.

8.3.2 Bildung von Oktachlorbiphenylen (OCBN)

Die Existenz von Arinen bei der Pyrolyse von chlorierten Benzolen konnte eindeutig durch die Identifizierung eines Diels-Alder-Produktes aus Tetrachlordehydrobenzol und Anthracen bewiesen werden (siehe Kap. 4.6.2.1). Daher wird für die Entstehung der chlorierten Biphenylene (PCBN) ein Mechanismus über Arine postuliert.

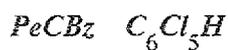
Die Bildung von Oktachlorbiphenylen (OCBN) wurde bei der thermischen Umsetzung von Tetrachlorbenzol und Pentachlorbenzol, aber nicht bei der Pyrolyse von Hexachlorbenzol beobachtet. Oktachlorbiphenylen entsteht nach folgendem Reaktionsschema aus Pentachlorbenzol (PeCBz)



8.3.2.1 Bestimmung der thermodynamischen Moleküldaten

Die für die Berechnungen der thermodynamischen Moleküldaten verwendeten Inkremente sind für Pentachlorbenzol in Tab. 31 aufgeführt. Die Bildungsenthalpie des Tetrachlordehydrobenzols wurde mit dem von R. Louw (52.) für Monochlordehydrobenzol berechneten Wert verglichen (ΔH_f^{298} : 489.5 kJ/Mol). Tab. 32 enthält die

mit Therm berechneten Daten für PeCBz und Tetrachlordehydrobenzol (Cl_4 -Avin), Tab. 33 zeigt die Benson-Inkrementen für das Produkt und die damit ermittelten Daten.



Benson Inkrement	Anzahl	Wert (kJ/Mol)
C_B / Cl	5	-85.0
C_B / H	1	13.8
Ort / Cl / Cl	4	35.2
Met / Cl / Cl	4 / 2	9.2
Par / Cl / Cl	2 / 2	1.3

Tab. 31. Benson-Inkrementen für Pentachlorbenzol (PeCBz)

Molekül	C_p^{300}	ΔS_f^{298} (J/mol K)	ΔH_f^{298} (kJ/mol)
<i>PeCBz</i>	176.67	425.87	-24.64
Cl_4 -Avin	154.1	436.65	477.6

Tab. 32. Daten für PeCBz und Tetrachlordehydrobenzol



Benson Inkrement	Anzahl	Wert (kJ/Mol)
C_B / Cl	8	-68.78
Ort / Cl / Cl	6	79.83
Met / Cl / Cl	4 / 2	18.74
Par / Cl / Cl	2 / 2	2.68
C_B / C_B	2	-18.4
Ort / Ph / Ph	1	-102.09
Ort / Cl / Ph	4	30.96
Met / Cl / Ph	2	1.13
Par / Cl / Ph	2	30.96
Cy / C4	1	1.13
C_p^{300}	ΔS_f^{298} (J/mol K)	ΔH_f^{298} (kJ/mol)
259.41	647.22	112.21

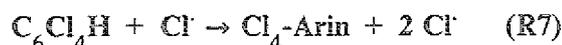
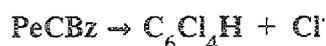
Tab. 33. Thermodynamische Daten von Oktachlorbiphenylen (OCBN)

8.3.2.2 Bestimmung der thermodynamischen Reaktionsdaten

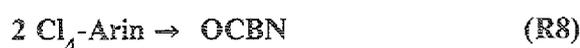
Die pyrolytische Bildung von OCBN aus PeCBz verläuft in drei Schritten :

1. Homolytische Bindungsspaltung in Ortho-Stellung zum Aromatenwasserstoff
2. Wasserstoffabstraktion durch die Chlorradikale unter Bildung von Chlorwasserstoff und Tetrachlordehydrobenzol (Cl_4 -Arin) (R7)
3. Dimerisation der Arine in einer $[2_S + 2_S]$ -Zykloaddition unter Bildung von Oktachlorbiphenylen (R8)

Die Reaktion kann sowohl durch Spaltung einer C - Cl - Bindung als auch einer C - H - Bindung eingeleitet werden. Die Bildung von Chlorradikalen ist energetisch bevorzugt und wird daher betrachtet. Die Triebkraft von Reaktion R8 ist die Entstehung von Chlorwasserstoff. Für Teilreaktion R7 und R8 werden folgende thermodynamische Daten berechnet:



	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	38.2	37.1	32.6
ΔS_R (J/Mol K)	30.5	29.5	25.9
ΔG_R (kJ/Mol)	29.1	7.58	-6.24
K_C	$8.41 \cdot 10^{-6}$	$4.02 \cdot 10^{-1}$	1.65



	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	-843.2	-886.4	-892.7
ΔS_R (J/Mol K)	-226.4	-300.0	-305.9
ΔG_R (kJ/Mol)	-775.2	-586.8	-433.8
K_C	$> 1.0 \cdot 10^{+119}$	$3.69 \cdot 10^{+32}$	$1.58 \cdot 10^{+17}$

Das Gleichgewicht von R7 liegt im gesamten untersuchten Temperaturbereich auf der Seite des Eduktes. Die Bildung von Cl_4 -Arin aus dem Tetrachlorphenylradikal ist endotherm, aber die freie Reaktionsenthalpie nur sehr niedrig und ab Temperaturen von 1000° C negativ. Die thermodynamischen Reaktionsdaten für R7 sind etwas niedriger als die Werte für die Konkurrenzreaktion, den Angriff der Chlorradikale auf Penta-

chlorbenzol unter Bildung von Chlorwasserstoff und Tetrachlorphenylradikale. Thermodynamisch wird R7 ab Temperaturen von ca. 700° C begünstigt.

Die Resultate für R8 zeigen, daß die gebildeten Arine eine sehr kurze Lebenszeit haben. Die Dimerisation zu OCBN ist bei einer hohen Konzentration an Cl₄-Arin im gesamten Temperaturintervall thermodynamisch begünstigt (stark exotherm und exergonisch). Für die Gesamtreaktion erhält man folgende Werte:

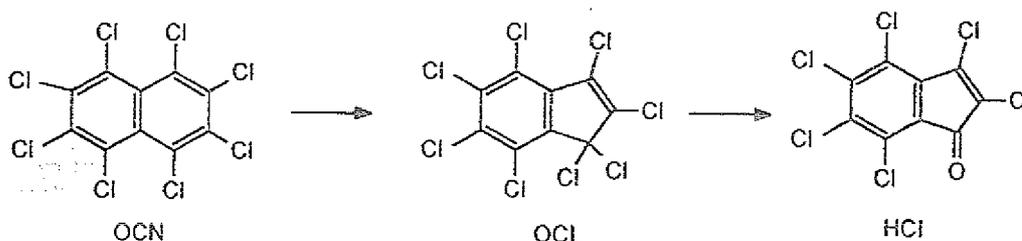


	300 K	1000 K	1500 K
$\Delta H_R(\text{kJ/Mol})$	-22.6	-52.0	-63.1
$\Delta S_R(\text{J/Mol K})$	168.6	124.3	114.2
$\Delta G_R(\text{kJ/Mol})$	-73.2	-176.3	-234.5
K_C	$2.27 * 10^{+11}$	$1.97 * 10^{+7}$	$1.19 * 10^{+6}$

Die Reaktion von Pentachlorbenzol zu Oktachlorbiphenyl und Chlorwasserstoff ist über das gesamte betrachtete Temperaturintervall endotherm und exergonisch. Die Lage des Gleichgewichtes wird durch die Chlorwasserstoffbildung stark in Richtung der Produkte verschoben.

8.3.3 OCN-Zersetzung

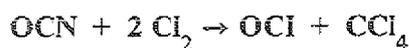
Die pyrolytische Zersetzung von Oktachlornaphthalin (OCN) zeigt schon bei für perchlorierte Substanzen sehr niedrigen Temperaturen eine Reaktion unter C₁-Verlust und Bildung von Oktachlorinden (OCI), welches weiter zu Hexachlorindenon (HCI) reagiert.



Bei dieser Reaktion wird formal ein Kohlenstoffatom unter Ringverengung eliminiert. Eine ähnliche Reaktion wird bei unchlorierten Aromaten bei Temperaturen um 900° C unter Isomerisierung und 1,2-Wasserstoffverschiebung beobachtet (211.). Dabei wird als

Zwischenstufe entweder eine Benzvalen-Struktur oder ein Zyklocarben diskutiert. Der Übergangszustand wird durch größtmögliche Erhaltung des aromatischen Systems bestimmt (212.). Aus diesem Grund ist für Naphthalin die Ausbildung einer Carbenstruktur anzunehmen (213.). Naphthaline zeigen in Gegenwart von Chlor bei Temperaturen von ca. 200° C eine Ringverengung unter Bildung von Perchlorindan und aus diesem wird durch Temperaturerhöhung Oktachlorinden (OCI) gebildet. Diese präparative Methode zur Synthese von OCI erfolgt unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff (Houben-Weyl Bd VI; S 671 f).

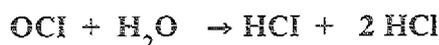
Da bei den OCN-Pyrolysen Chlorradikale vorhanden sind, wird für die Entstehung von OCI bei diesen Umsetzungen folgende Reaktion unter Ringverengung und Tetrachlorkohlenstoffabspaltung angenommen :



	300 K	800 K	1200 K
ΔH_R (kJ/Mol)	-163.18	-153.2	-145.7
ΔS_R (J/Mol K)	-210.87	-190.7	-183.1
ΔG_R (kJ/Mol)	-100.30	$-6.17 \cdot 10^{-1}$	74.0
K_C	$6.16 \cdot 10^{+18}$	$7.72 \cdot 10^{+1}$	$9.47 \cdot 10^{-1}$

Wie die Berechnungen mit THERM zeigen, liegt das thermodynamische Gleichgewicht dieser Reaktion bei Temperaturen bis 600 ° C stark auf der Seite von Oktachlorinden (OCI). In einer Chloratmosphäre reagiert Oktachlornaphthalin (OCN) schon bei niedrigen Temperaturen zu OCI. Temperaturen über 700° C bewirken eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten des Eduktes, die freie Reaktionsenthalpie wird positiv.

Die weitere Reaktion des OCI mit Feuchtigkeit zu Hexachlorindon (HCI) geschieht erst beim Aufarbeiten der Proben unter Luftzutritt nach folgender Reaktion :

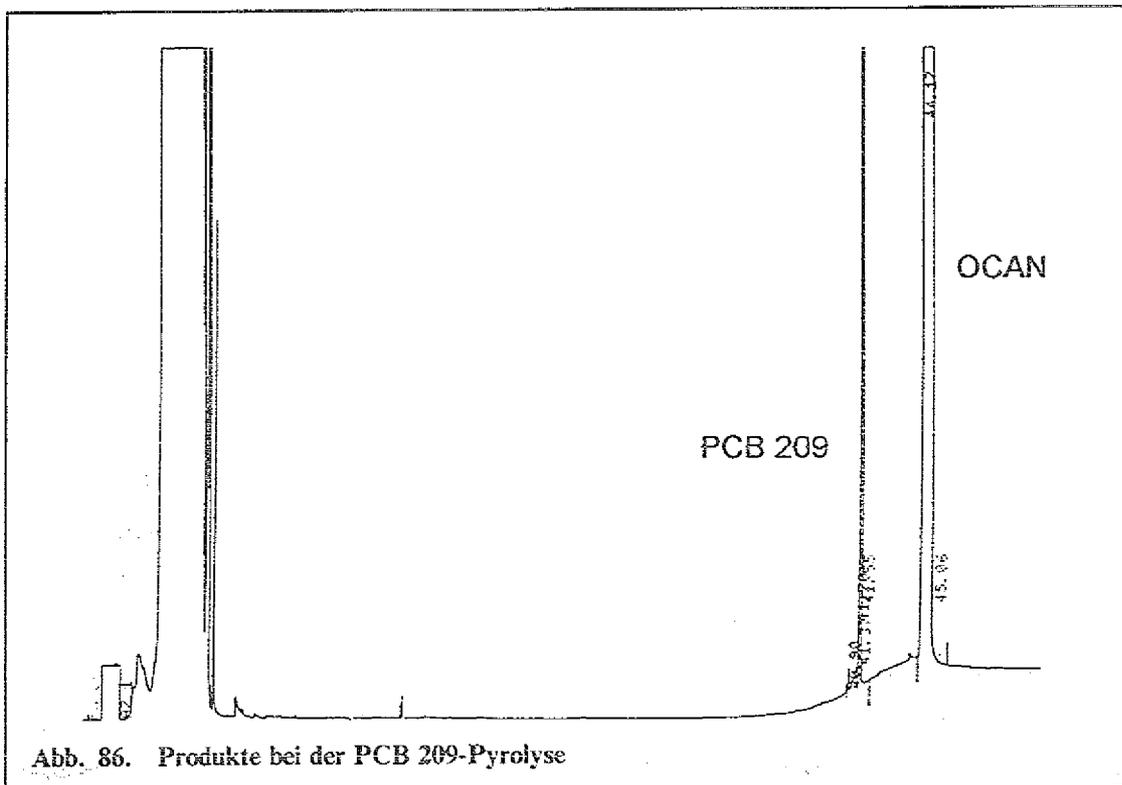
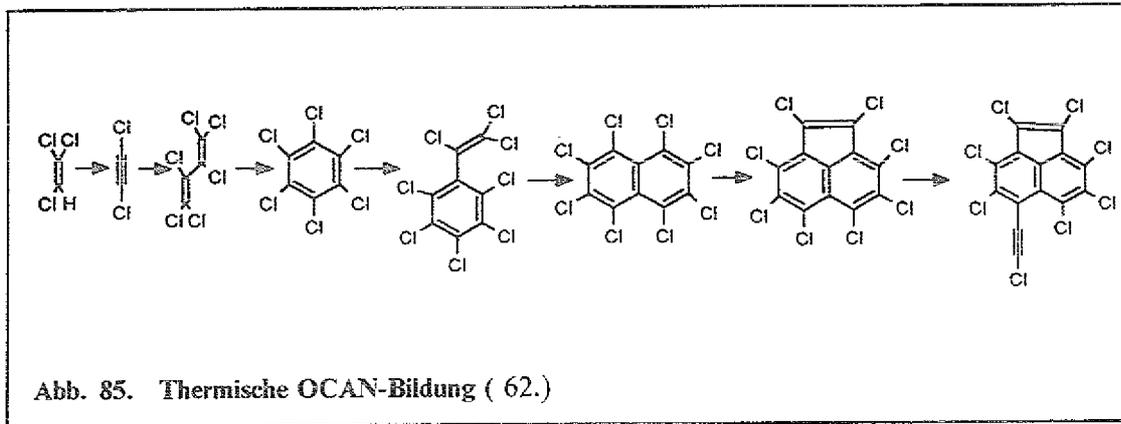


	300 K	800 K	1200 K
ΔH_R (kJ/Mol)	27.61	16.5	5.9
ΔS_R (J/Mol K)	155.44	134.9	124.1
ΔG_R (kJ/Mol)	-18.73	-91.4	-143.0
K_C	$8.31 \cdot 10^{+1}$	$1.41 \cdot 10^{+4}$	$1.71 \cdot 10^{+4}$

Die berechneten Ergebnisse belegen, daß die Reaktion - wie beobachtet - schon bei Raumtemperatur unter Bildung von HCI abläuft. Bei Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht weiter in Richtung HCI verschoben.

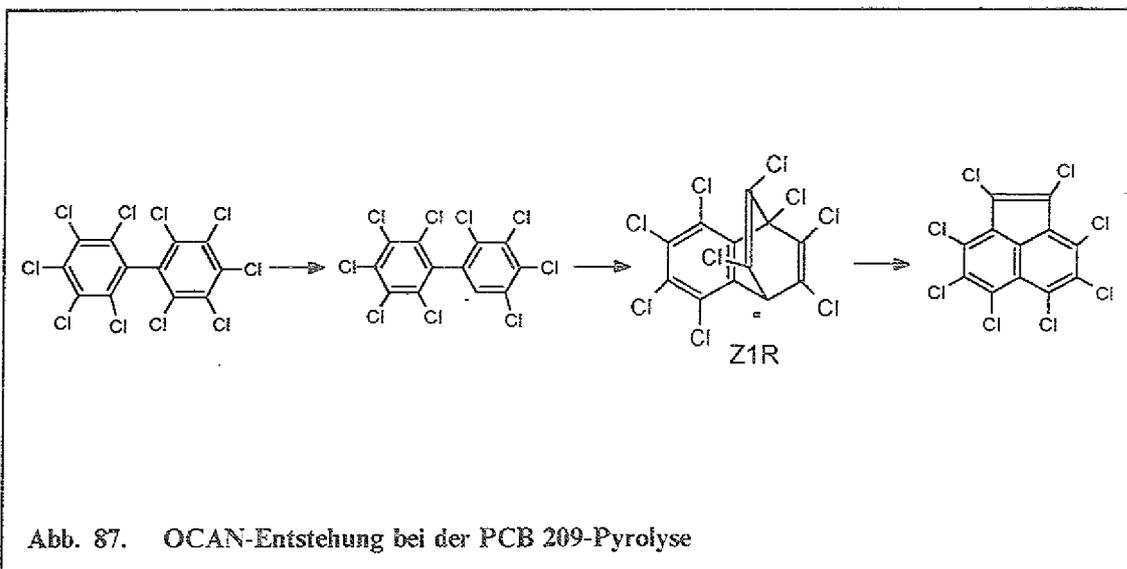
8.3.4 Umsetzung von PCB 209 zu OCAN

Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, daß bei der pyrolytischen Umsetzung von PCB 209 im gesamten untersuchten Temperaturbereich Oktachloracenaphthylen (OCAN) in hohen Konzentrationen gebildet wird und bei diesen Pyrolysen das Hauptprodukt darstellt. Für die Bildung von OCAN bei der thermischen Umsetzung von Chlorkohlenwasserstoffen wird in der Literatur ein C_2 -Mechanismus gemäß Abb. 85 formuliert (35.; 62.).



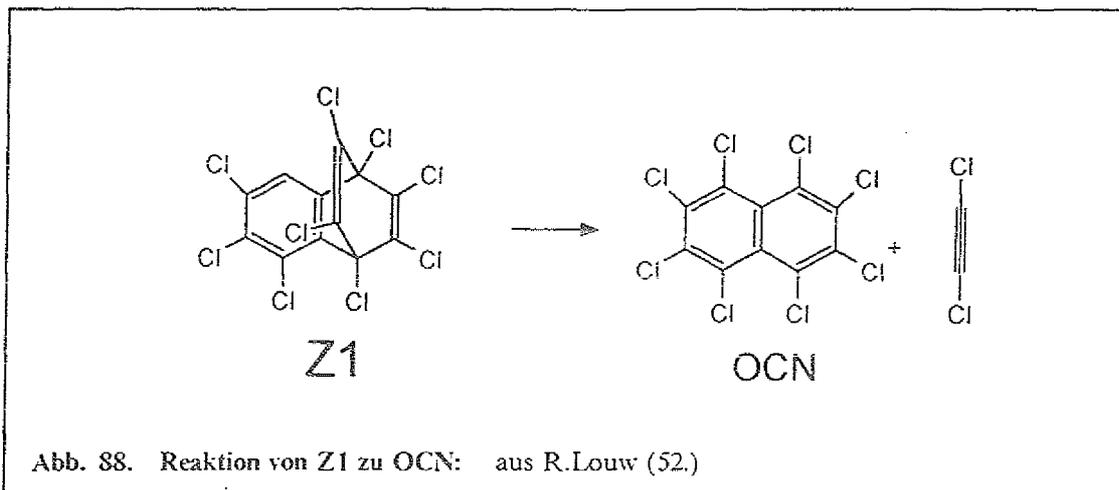
Wie Abb. 85 zeigt ist in diesem Reaktionsweg Oktachloracenaphthylen nicht das Endprodukt, sondern reagiert weiter zu perchlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (Cl-PAH). Außerdem stellen Oktachlorstyrol (OCS) und Oktachlornaphthalin (OCN) Zwischenstufen für die Entstehung von OCAN aus Chlorbenzolen dar. In den PCB 209-Pyrolysen konnte jedoch weder OCS noch OCN nachgewiesen werden (siehe Chromatogramm Abb. 86). Analysen höherkonzentrierter Proben ergaben neben HCB und OCAN nur eine Verbindung mit der gleichen Molekülmasse wie das Edukt. Für diese Substanz wird eine trizyklische Struktur angenommen (Z1; Dekachlorbenzobarrylen; Massenspektrum siehe Abb. 46 auf Seite 66).

Den mit diesen Ergebnissen erhaltenen Mechanismus für die Reaktion von PCB 209 zu OCAN zeigt Abb. 87. Nach Bildung eines Radikals des Dekachlorbiphenyls erfolgt eine Umlagerung zum Radikal des Nonachlorbenzobarrylens (Z1R). Diese Zwischenstufe wird durch eine weitere Dechlorierung und Bildung von OCAN stabilisiert.



Ein Zwischenprodukt mit der Struktur von Z1 (chloriertes Benzobarrylen) wird in der Literatur bei der Pyrolyse von Chloraromaten schon beschrieben (52.; 88.). Dieser Verbindungstyp gilt bei der thermischen Umsetzung von Chlorbenzolen als Zwischenstufe für die Bildung chlorierter Naphthaline (PCN). Dabei wird die Weiterreaktion der chlorierten Benzobarrylene unter Abspaltung von Chloracetylen zu Naphthalin angenommen (siehe Abb. 88). Die pyrolytische Bildung von Benzol und Acetylen aus einer ähnlich gespannten Verbindung (Bicyclo[2.2.2.]octa-2,5,7-trien; Barrylen) wurde von H.D. Martin nachgewiesen (214.). Thermodynamische Berechnungen mit der Benson-Theorie ergaben für den Mechanismus dieser Umsetzung eine konzertierte Reaktion

(Retro-Diels-Alder-Reaktion). Ein radikalischer Mechanismus über ein Biradikal konnte aufgrund der Berechnungen ausgeschlossen werden.



8.3.4.1 Bestimmung der thermodynamischen Moleküldaten

Für die Bestimmung der Benson-Gruppen von OCN wurde ein bisher in der Literatur nicht beschriebenes Inkrement benötigt (Tab. 34).

Benson Gruppe	Anzahl	Wert (kJ/Mol)
C_B / Cl	6	-102.3
Ort / Cl / Cl	4	43.9
Met / Cl / Cl	2/2	1.3
Cis / Cl / Cl	1	-1.2
$C_{BF} / C_{B2} / C_{BF}$	1	20.1
C_{BF} / C_{BF3}	1	6.2
$C_B / D_B / Cl$	2	?
Cy / C5 / E	1	21.1

Tab. 34. Inkrementgruppen und Struktur von Oktachloracennaphthylen

Nach E. Ritter (56.) ist es möglich durch Addition geeigneter Inkremente die Enthalpiewerte für unbekannte Gruppen zu ermitteln. Die dazu benötigten Werte wurden aus den THERM-Gruppendaten entnommen.

$$\begin{aligned}
C_{D/C_B/Cl} &= C_{D/C_B/H} + (C_{D/Cl_2} - C_{D/Cl/H}) \\
&= 28.1 + (-23.8 - (-5.0)) \\
&= 9.3 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

Mit dem so bestimmten Inkrement erhält man für OCAN eine molare Bildungsenthalpie von 3.3 kJ/Mol, die molare Bildungsentropie S_f^{298} beträgt 647.1 J/Mol K und die molare Wärmekapazität C_p^{300} 277.5 kJ/Mol. Die Inkrementbeschreibungen der anderen in dem Reaktionsschema (Abb. 87) enthaltenen Verbindungen und die danach ermittelten Moleküldaten enthalten folgende Tabellen. Tab. 35 zeigt die berechneten Werte für PCB 209.

PCB 209 $C_{12}Cl_{10}$

Benson Inkrement	Anzahl	Wert (kJ/Mol)
C_B / Cl	10	-171.96
Ort / Cl / Cl	8	70.96
Met / Cl / Cl	8 / 2	18.74
Par / Cl / Cl	4 / 2	2.68
C_B / C_B	1	20.75
Ort / Cl / Ph	4	20.08
Met / Cl / Ph	2	4.68
Par / Cl / Ph	1	1.67
C_p^{300}	S_f^{298} (J/mol K)	ΔH_f^{298} (kJ/mol)
315.85	722.45	-36.40

Tab. 35. Thermodynamische Daten von PCB 209

Tab. 36 und Tab. 37 enthalten die ermittelten thermodynamischen Größen für Dekachlorbenzobarrylen und für das aus diesem unter Chlorabspaltung gebildete Radikal (ZIR).

Z1 C₁₂Cl₁₀

Benson Inkrement	Anzahl	Wert (kJ/Mol)
C _B / Cl	4	-68.78
Ort / Cl / Cl	5	44.35
Met / Cl / Cl	2 / 2	4.68
C _D / C / Cl	4	-18.4
C / C _B / C _D 2 / Cl	2	-102.09
Cy / C ₆ / DE / 1.4	1	1.13
Cy / C ₆ / E	1	4.60
C_p^{300}	ΔS_f^{298} (J/mol K)	ΔH_f^{298} (kJ/mol)
324.55	697.39	-125.14

Tab. 36. Thermodynamische Daten von Z1

Z1R C₁₂Cl₉

C_p^{300}	S_f^{298} (J/mol K)	ΔH_f^{298} (kJ/mol)
278.61	699.90	125.98

Tab. 37. Thermodynamische Daten von Z1R

8.3.4.2 Bestimmung von thermodynamischen Reaktionsdaten

Als erster Reaktionsschritt bei der thermischen Bildung von OCAN aus PCB 209 erfolgt eine radikalische Ortho-Chlorabspaltung.



Das perchlorierte Biphenyl ist kein planares Molekül. Die Verdrillung um die Verbindungsachse der beiden Benzolringe resultiert aus der sterischen Abstoßung der ortho-Substituenten, die der Delokalisierung der aromatischen π -Elektronen entgegenwirkt. Für PCB 209 wird ein Verdrillungswinkel von 86.4° beobachtet (215.). Diese Geometrie ermöglicht einen intramolekularen Angriff in Para-Position des benachbarten Benzolkerns und die Ausbildung eines resonanzstabilisierten Radikals (Z1R).



Für die Umlagerung des Radikals erhält man folgende Daten :

	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	-88.8	-102.2	-112.9
ΔS_R (J/Mol K)	-40.1	-63.1	-71.9
ΔG_R (kJ/Mol)	-76.7	-39.1	-5.1
K_C	$2.32 \cdot 10^{+13}$	$1.10 \cdot 10^{+2}$	1.51

Die intramolekulare Zyklisierung von PCB 209R zu dem Radikal Z1R ist im gesamten untersuchten Temperaturintervall stark exergonisch. Mit Temperatursteigerung nimmt die freie Reaktionsenthalpie zu und wird ab 1300 ° C positiv. Die Reaktion zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Das Gleichgewicht wird durch Temperaturerhöhung zu Gunsten von PCB 209R verschoben, wobei dann beide Radikale nebeneinander vorliegen.



	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	-1.78	-16.4	-23.2
ΔS_R (J/Mol K)	120.0	87.0	81.4
ΔG_R (kJ/Mol)	-35.4	-103.4	-145.3
K_C	$5.89 \cdot 10^{+4}$	$3.07 \cdot 10^{+3}$	$9.33 \cdot 10^{+2}$

Der dechlorierende Übergang von Z1R nach OCAN ist, wie obige Tabelle zeigt, exotherm und das Reaktionsgleichgewicht liegt deutlich auf der Seite von OCAN. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten von Z1R. Diese Reaktion zeigt keine starke Temperaturabhängigkeit und ist im gesamten berechneten Temperaturintervall exergonisch.

Die Berechnung der gleichen Reaktionen mit unchloriertem Biphenyl ergaben keine bevorzugte Bildung von Acenaphthylen. Dabei ist der entscheidende Reaktionsschritt die Umlagerung des Biphenylradikals (BiR) zum Radikal des Benzobarrylens (Z2R), welche aufgrund der fehlenden Stabilisierung durch die Chlorsubstituenten energetisch sehr ungünstig ist.



	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	27.9	15.8	7.5
ΔS_R (J/Mol K)	-37.6	-59.1	-65.9
ΔG_R (kJ/Mol)	39.2	75.0	106.4
K_C	$1.48 \cdot 10^{-7}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$1.99 \cdot 10^{-4}$

Zusätzlich ist aus sterischen Gründen ein intramolekularer Angriff des fast planaren Radikals des Biphenyls in der para-Position des benachbarten Ringes nicht möglich. Der

postulierte Mechanismus der Bildung von Oktachloracenaphthylen aus Dekachlorbiphenyl kann sowohl durch Betrachtung der thermodynamischen Reaktionsdaten als auch aus sterischen Überlegungen gestützt werden.

Für die Gesamtreaktion von PCB 209 nach OCAN ohne Zwischenstufen werden folgende Daten erhalten



	300 K	1000 K	1500 K
ΔH_R (kJ/Mol)	281.5	265.2	254.9
ΔS_R (J/Mol K)	254.3	226.8	218.4
ΔG_R (kJ/Mol)	205.2	28.4	-72.6
K_C	$3.03 \cdot 10^{-39}$	$2.27 \cdot 10^{-6}$	$2.22 \cdot 10^{-2}$

Ohne Berücksichtigung der Rekombination der beiden Chlorradikale wird für die Gesamtreaktion eine stark positive Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie gefunden. Die freie Reaktionsenthalpie zeigt jedoch bei 800° C einen Vorzeichenwechsel und wird mit Temperatursteigerung negativ. Dies entspricht der Temperatur ab der im Experiment hohe Umsätze zu verzeichnen waren.

9.0 Zusammenfassung

Die pyrolytische Zersetzung von verschiedenen chlorierten Benzolen (Di- bis Hexachlorbenzol) sowie von Dekachlorbiphenyl (PCB 209) und Oktachlornaphthalin (OCN) wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dabei wurden die Produktverteilungen und Produktkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur (Temperaturbereich 600-1000° C), der Pyrolysezeit (zwischen 1.2 und 20 Sekunden) sowie unter dem Einfluß von anorganischen Zusätzen (Metalle, Metalloxide, Schichtsilikate) in der Pyrolysezone ermittelt.

Als Pyrolyseprodukte werden bei der Umsetzung der Chlorbenzole neben isomeren- und höherchlorierten Benzolen vor allem polychlorierte Biphenyle (PCB) sowie in geringeren Konzentrationen chlorierte Naphthaline (PCN), chlorierte polyzyklische Kohlenwasserstoffe (Cl-PAH), und chlorierte Biphenylene (PCBN) erhalten. Aromatenbruchstücke und damit verbunden Chlorstyrole und Chlorphenylacetylene werden erst oberhalb von ca. 800° C beobachtet.

Die höchsten Konzentrationen an PCB werden bei einer Veweilzeit von 10 Sekunden bei Temperaturen von 750° C erhalten. Die entstehenden PCB-Kongeneren können im unteren untersuchten Temperaturbereich (ca. 700° C) eindeutig identifiziert werden. Es werden dabei bevorzugt die durch Chlorwasserstoff- oder Wasserstoffabspaltung aus den Edukten entstehenden Kongeneren gebildet (*'direkte PCB'*). Bei höheren Temperaturen ist keine Bevorzugung dieser PCB-Kongeneren zu erkennen.

Die polychlorierten Biphenylene (PCBN) sind den polychlorierten Biphenylen (PCB) chemisch sehr ähnlich und gaschromatographisch von diesen schwer zu trennen. Hohe Konzentrationen an PCB überlagern im Chromatogramm die in geringeren Konzentrationen auftretenden PCBN. Die Massenspektren dieser Verbindungsklassen unterscheiden sich nur um zwei Masseneinheiten und zeigen ähnliche Fragmentierungsmuster. Von den PCBN wurden Kongeneren jedes Chlorierungsgrades in den verschiedenen Proben mittels HPLC-UV-Detektion identifiziert. Für die Bildung der PCBN bei der Pyrolyse von Chlorbenzolen ist ein Mechanismus über Arine formuliert worden. Die Existenz von Dehydrobenzol bei der thermischen Umsetzung von Chlorbenzolen konnte durch Abfangen eines Diels-Alder-Produktes bei der Pyrolyse von Pentachlorbenzol in Gegenwart von Anthracen bewiesen werden. Eine thermodynamische Berechnung der Bildung von Oktachlorbiphenylen (OCBN) über Tetrachlordehydrobenzol aus Pentachlorbenzol ergibt aber, daß dieser *'Arinmechanismus'* für die thermische Zersetzung von Chloraromaten gegenüber radikalischen Mechanismen nur eine untergeordnete Bedeutung besitzt.

Im Gegensatz zu den Pyrolysen der Chlorbenzole ergibt die thermische Umsetzung von synthetisiertem Dekachlorbiphenyl (PCB 209) bis zu Temperaturen von 900° C als ein-

ziges Hauptprodukt Oktachloracenaphthylen (OCAN). OCAN konnte zur weiteren Charakterisierung pyrolytisch aus PCB 209 bei 900° C synthetisiert werden.

Für die Reaktion von PCB 209 zu OCAN wird ein Radikalmechanismus über eine Umlagerung und Dechlorierung formuliert. Die Umsetzung von PCB 209 zu OCAN über ein Radikal des Nonachlorbenzobarrylens (*ZIR*) ist thermodynamisch durch Anwendung der *Benson-Group-Theorie* berechnet worden. Die Berechnungen ergeben, daß perchloriertes *ZIR* im Gegensatz zu unchloriertem Benzobarrylen zu Oktachloracenaphthylen (OCAN) und nicht unter Abspaltung von Dichloracetylen zu Oktachlornaphthalin (OCN) weiterreagiert.

OCAN ist das einzige bei den pyrolytischen Untersuchungen detektierte chlorierte Acenaphthylen (PCAN). Alle anderen Substanzen mit der Summenformel $C_{12}Cl_xH_{8-x}$ erwiesen sich als strukturisomere Biphenylene (PCBN). Eine eindeutige Abgrenzung von OCAN und dem strukturisomeren Oktachlorbiphenylen (OCBN) ist durch UV-Spektren-Vergleich der gebildeten perchlorierten Verbindungen mit den unchlorierten Vertretern dieser Substanzklassen nach HPLC-Trennung erfolgt.

Der Einfluß verschiedener Metalle (Eisen, Kupfer), einer Reihe von Metalloxiden (TiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; CuO, ZrO_2 , V_2O_5 , $CoFe_2O_4$) sowie eines Schichtsilikates (Ca-Bentonit) als Zusatz zur Pyrolyse von Chloraromaten wurde untersucht.

Der Einfluß von Metallen und Metalloxiden auf die pyrolytische Umsetzung von Chlorbenzolen zeigt deutliche Unterschiede zwischen den niedrigchlorierten Verbindungen sowie Pentachlorbenzol und den perchlorierten Aromaten.

Bei den thermischen Umsetzungen mit niedrigchlorierten Benzolen wird die Menge an chloraromatischen Pyrolyseprodukten durch verstärkte Abspaltung von Chlorwasserstoff (HCl) verringert. Das erhaltene PCB-Muster ist durch einige Metalloxide zu niedrigeren Chlorierungsgraden hin verschoben (Fe_2O_3 ; CuO), aber bei den meisten oxidischen Zusätzen werden die gleichen Kongenerenverteilungen wie ohne Zuschlagstoffe, jedoch in wesentlich geringeren Konzentrationen, erhalten.

Untersuchungen der Pyrolyse hochchlorierter (Pentachlorbenzol) und perchlorierter Verbindungen (HCB, OCN, PCB 209) zeigen eine Dechlorierung unter Ausbildung von niedrigerchlorierten Kongeneren. Mit allen untersuchten Metallen und Metalloxiden erfolgt die Bildung von Metallchloriden und damit eine Mineralisierung des Chlors. Die Konzentration an chloraromatischen Verbindungen wird verringert, die Zersetzungsrate der eingesetzten Chloraromaten durch den Zusatz der Metalloxide erhöht. Die für die Pyrolyse mit Metalloxiden bestimmten Aktivierungsenergien sind deutlich niedriger als die ohne anorganische Zusätze. Sie liegen in der Größenordnung der Werte, wie sie für die pyrolytische Umsetzung von Chloraromaten in einer Wasserstoffatmosphäre

(Hydropyrolyse) erhalten werden. Daneben erfolgt die Zerstörung des aromatischen Systems durch Zusatz der Metalloxide bei niedrigeren Temperaturen.

Ca-Bentonit, ein Tonmineral, wirkt katalytisch auf die Zersetzung von chloraromatischen Verbindungen und reagiert auch mit perchlorierten Verbindungen nicht unter Chloridbildung. Temperaturen über 850° C führen zu einer Zerstörung der Schichtstruktur und Verringerung der katalytischen Eigenschaften. Die thermischen Umsetzungen von chloraromatischen Verbindungen mit Ca-Bentonit zeigen eine vermehrte Fragmentierung der Aromaten in C₂-Bruchstücke und Ausbildung von chlorierten polyzyklischen aromatische Wasserstoffen (Cl-PAH).

In der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen, daß die pyrolytische Zersetzung von chloraromatischen Verbindungen ohne nachweisbare Bildung von chlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) oder Dibenzop-furanen (PCDF) möglich ist. Auch mit Zusatz von metalloxidischen Zusätze zum Hochtemperaturbereich werden bei Reaktion des Metalloxides keine PCDD/PCDF gefunden. Oxidische Zusätze verringern jedoch deutlich den organischen Chloranteil durch Mineralisierung und erniedrigen dadurch die Konzentrationen an umweltrelevanten, chloraromatischen Verbindungen. Eine Chlorierung durch gebildetes Metallchlorid wird nicht beobachtet. Dadurch wirken sich Zusätze von verschiedenen Metalloxiden bei einer technischen Pyrolyse günstig auf die thermische Umsetzung von chlorierten Aromaten aus. Bei hochchlorierten Aromaten wird jedoch nicht nur die Katalyse der Dechlorierung beobachtet, sondern auch die Reaktion der Oxide unter Metallchloridbildung. Tonminerale zeigen gute katalytische Eigenschaften. Sie können aber nur bis zu Temperaturen von ca. 850° verwendet werden und sind daher in ihrem technischen Einsatzgebiet beschränkt.

Für eine technische Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten grundlegenden Untersuchungen zum pyrolytischen Verhalten von chlorierten Aromaten müssen in weiteren Arbeiten die thermischen Umsetzungen unter dem Einfluß von Zuschlagsstoffen hinsichtlich deren Zusammensetzung, der Oberflächenbeschaffenheit und der Zuschlagsmengen sowie der Pyrolyseparameter optimiert werden.

Anhang A. PCB-Bildung bei der Pyrolyse von Chlorbenzolen

0	0.0997	0	64	0.4999	4	144	0.6563	6	172	0.8278	7
1	0.1544	1	68	0.5040	4	124	0.6584	5	197	0.8293	8
2	0.1937	1	96	0.5057	5	147	0.6608	6	180	0.8362	7
3	0.1975	1	40	0.5102	4	108	0.6626	5	193	0.8397	8
10	0.2243	2	103	0.5142	5	107	0.6628	5	191	0.8447	7
4	0.2245	2	57	0.5155	4	123	0.6658	5	199	0.8494	8
7	0.2566	2	100	0.5212	5	149	0.6672	6	169	0.8625	6
9	0.2570	2	67	0.5214	4	106	0.6680	5	190	0.8740	7
6	0.2709	2	58	0.5267	4	118	0.6693	5	170	0.8740	7
8	0.2783	2	63	0.5290	4	139	0.6707	6	198	0.8845	8
5	0.2785	2	94	0.5331	5	140	0.6707	6	201	0.8875	8
14	0.2973	2	61	0.5331	4	143	0.6789	6	196	0.8938	8
19	0.3045	3	74	0.5341	4	134	0.6796	6	203	0.8938	8
30	0.3165	3	70	0.5407	4	114	0.6828	5	189	0.9142	7
11	0.3238	2	76	0.5408	4	142	0.6848	6	208	0.9320	9
12	0.3298	2	98	0.5415	5	131	0.6853	6	195	0.9321	8
13	0.3315	2	102	0.5431	5	133	0.6871	6	207	0.9423	9
18	0.3378	3	93	0.5437	5	122	0.6871	5	194	0.9620	8
15	0.3387	2	66	0.5447	4	165	0.6920	6	205	0.9678	8
17	0.3398	3	80	0.5464	4	188	0.6920	7	206	1.0103	9
24	0.3508	3	95	0.5464	5	146	0.6955	6	209	1.0496	10
27	0.3521	3	88	0.5486	5	161	0.6968	6			
16	0.3625	3	121	0.5518	5	184	0.7016	7			
32	0.3636	3	91	0.5549	5	132	0.7035	6			
23	0.3770	3	55	0.5562	4	153	0.7036	6			
34	0.3782	3	155	0.5666	6	105	0.7049	5			
54	0.3800	4	56	0.5676	4	168	0.7068	6			
29	0.3820	3	60	0.5676	4	127	0.7078	5			
26	0.3911	3	92	0.5742	5	141	0.7203	6			
25	0.3937	3	84	0.5744	5	179	0.7205	7			
50	0.4007	4	89	0.5779	5	130	0.7284	6			
31	0.4024	3	90	0.5814	5	176	0.7305	7			
28	0.4031	3	101	0.5816	5	137	0.7329	6			
21	0.4135	3	113	0.5862	5	160	0.7396	6			
33	0.4163	3	99	0.5880	5	163	0.7396	6			
20	0.4170	3	79	0.5894	4	164	0.7399	6			
53	0.4187	4	119	0.5968	5	138	0.7403	6			
51	0.4242	4	150	0.5969	6	186	0.7416	7			
22	0.4267	3	112	0.5986	5	158	0.7429	6			
45	0.4334	4	109	0.6016	5	129	0.7501	6			
36	0.4375	3	78	0.6024	4	126	0.7512	5			
46	0.4450	4	83	0.6029	5	178	0.7537	7			
39	0.4488	3	152	0.6062	6	166	0.7572	6			
69	0.4510	4	97	0.6100	5	175	0.7611	7			
73	0.4554	4	86	0.6105	5	182	0.7653	7			
52	0.4557	4	116	0.6132	5	187	0.7654	7			
43	0.4587	4	125	0.6142	5	159	0.7655	6			
38	0.4593	3	145	0.6149	6	183	0.7720	7			
49	0.4610	4	81	0.6149	4	162	0.7737	6			
47	0.4639	4	117	0.6150	5	128	0.7761	6			
75	0.4643	4	115	0.6171	5	167	0.7814	6			
48	0.4651	4	87	0.6175	5	185	0.7848	7			
65	0.4671	4	111	0.6187	5	174	0.7965	7			
62	0.4685	4	85	0.6224	5	181	0.7968	7			
35	0.4738	3	148	0.6243	6	177	0.8031	7			
104	0.4757	5	120	0.6256	5	171	0.8089	7			
44	0.4832	4	136	0.6257	6	202	0.8089	8			
37	0.4858	3	77	0.6295	4	156	0.8105	6			
59	0.4860	4	110	0.6314	5	173	0.8152	7			
42	0.4870	4	154	0.6349	6	157	0.8184	6			
72	0.4984	4	82	0.6453	5	200	0.8197	8			
71	0.4989	4	151	0.6499	6	204	0.8217	8			
41	0.4990	4	135	0.6563	6	192	0.8269	7			

Abb. 89. Abfolge der PCB auf einer DB-5-Säule in Relation zu OCN:

1. Spalte PCB Nr.; 2. Spalte Retentionszeit; 3. Spalte Chlorierungsgrad

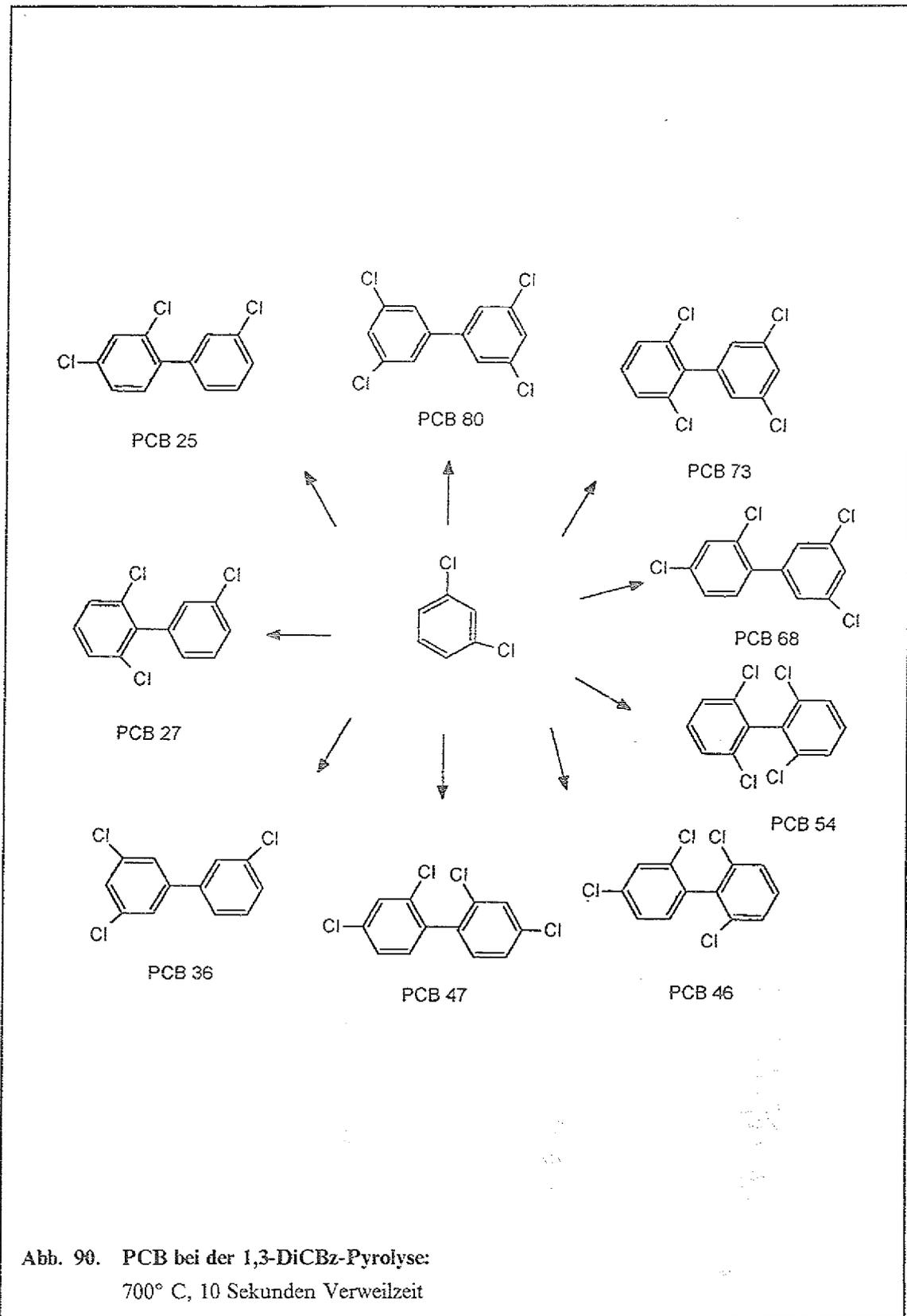


Abb. 90. PCB bei der 1,3-DiCBz-Pyrolyse:
700° C, 10 Sekunden Verweilzeit

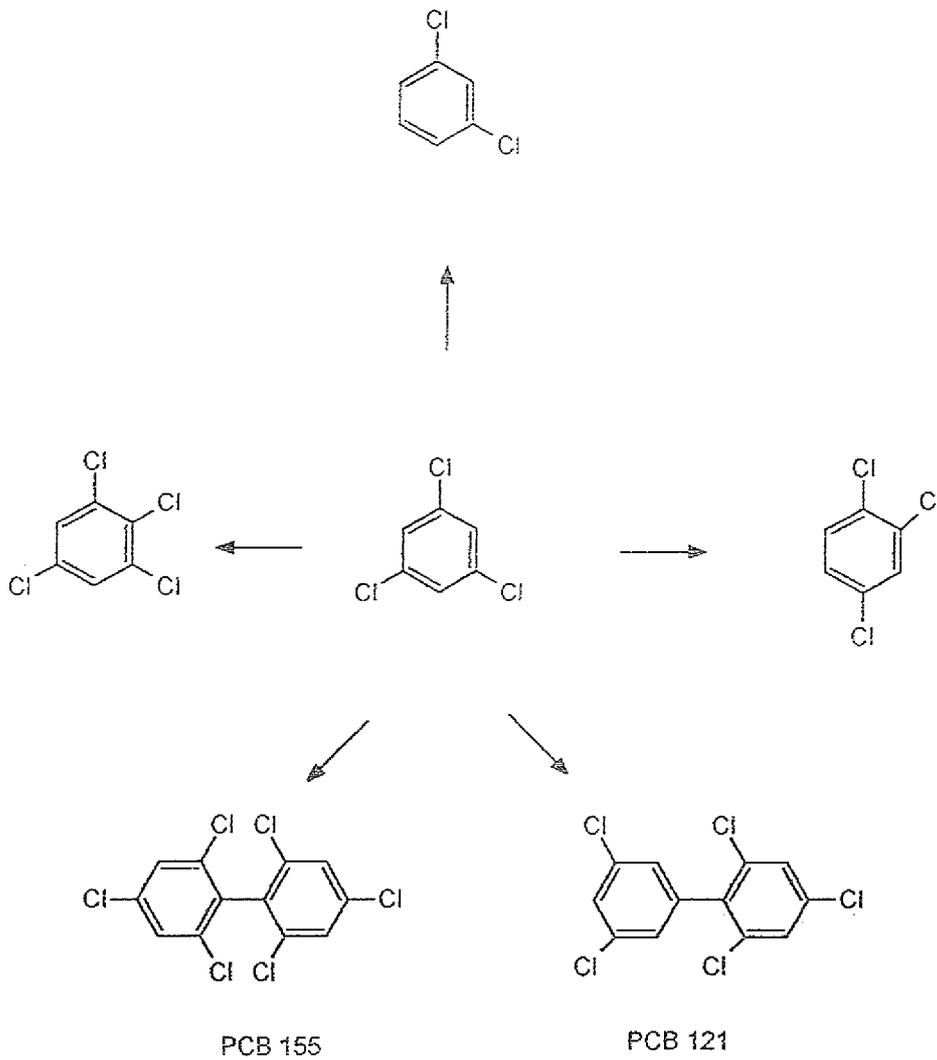
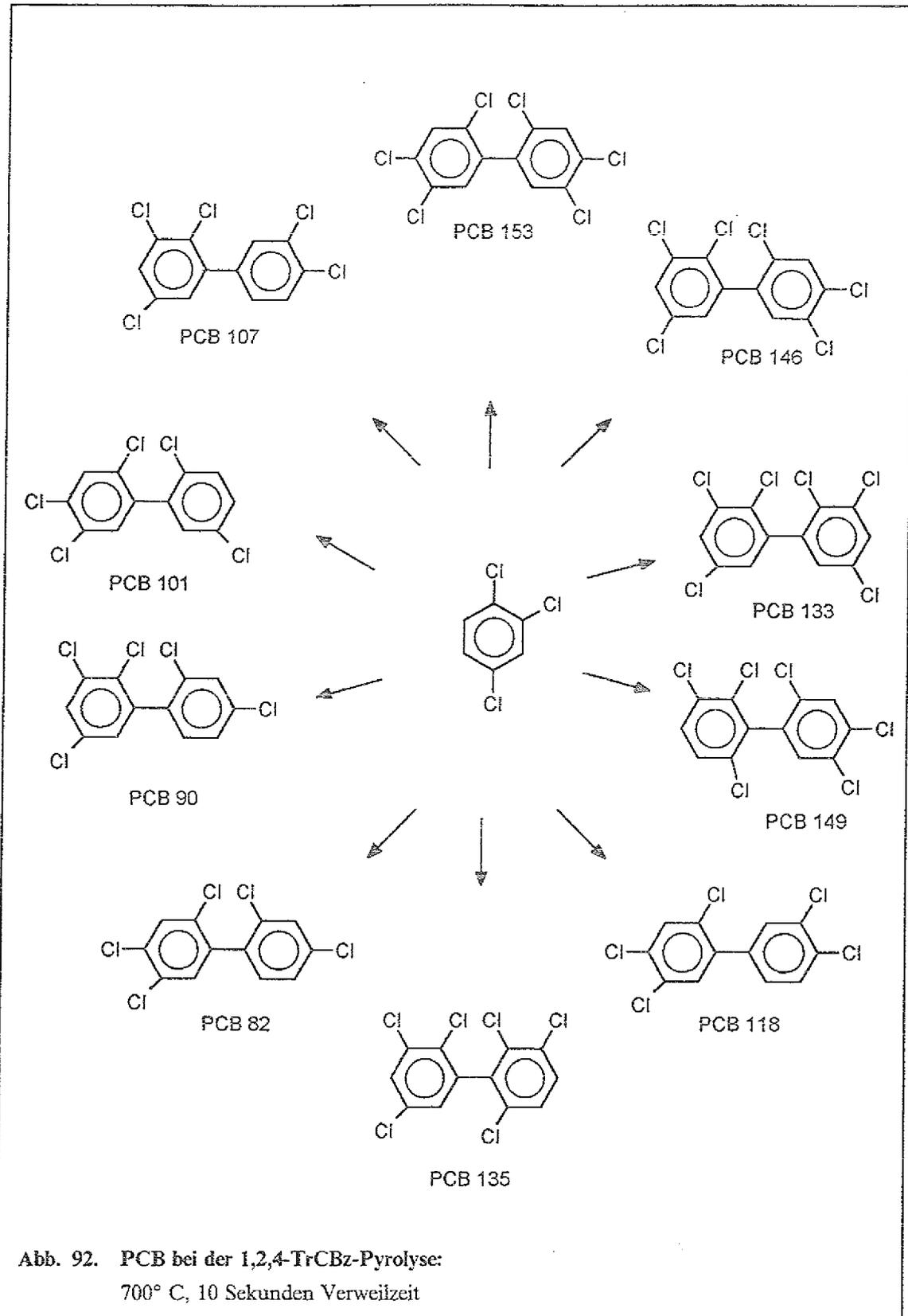


Abb. 91. Produkte der 1,3,5-TrCBz-Pyrolyse:
700° C, 10 Sekunden Verweilzeit



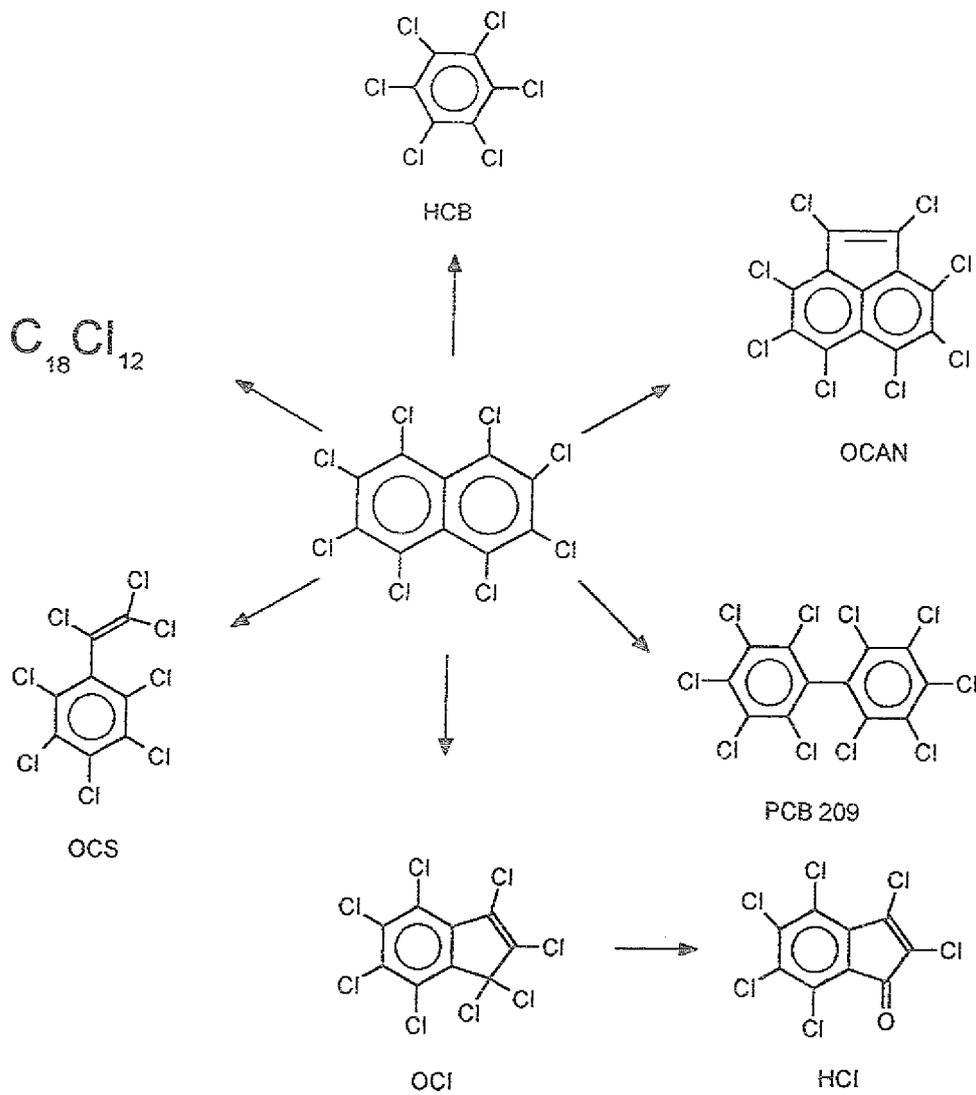
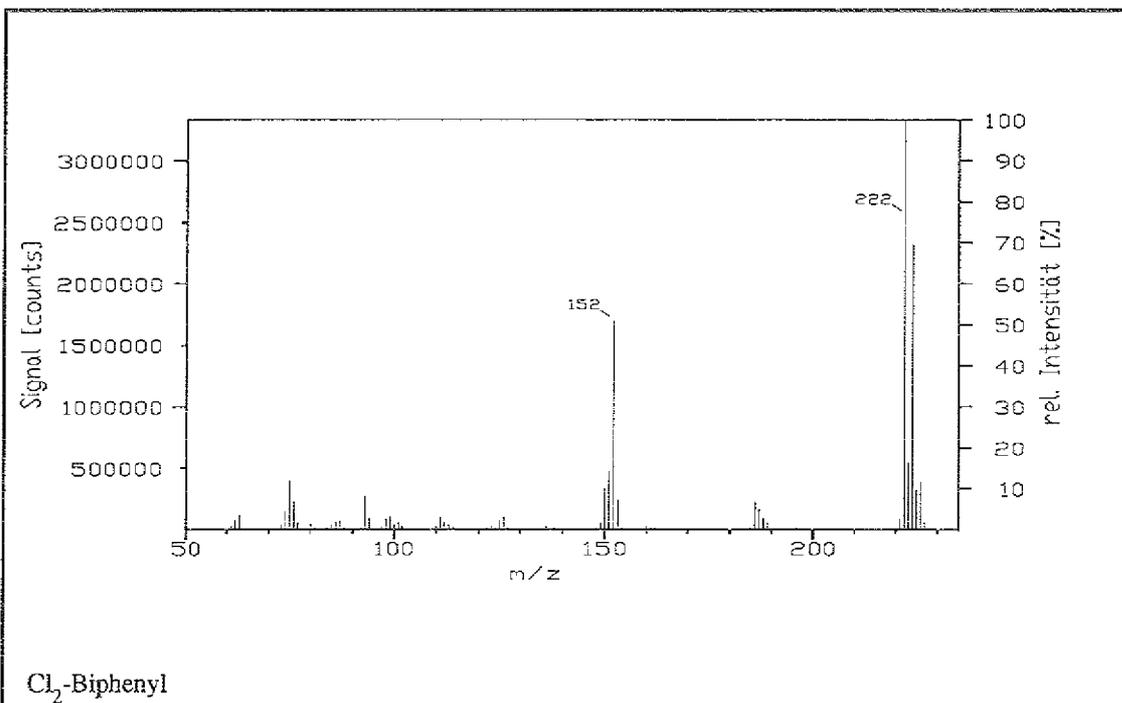
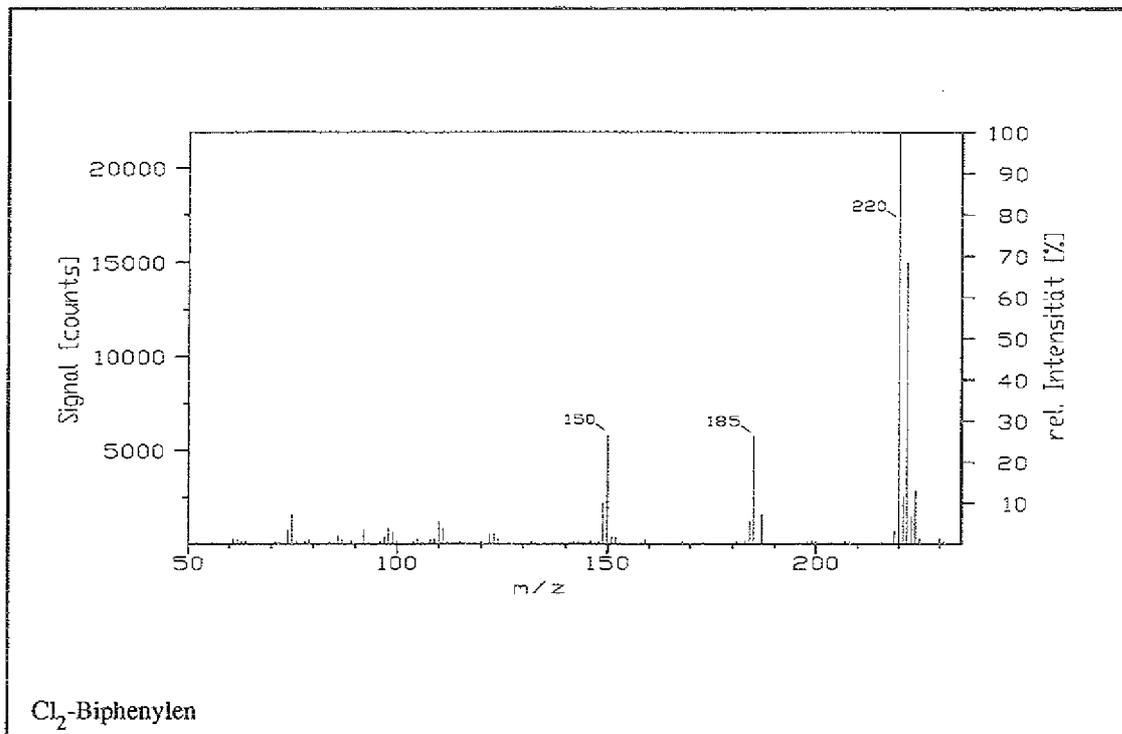
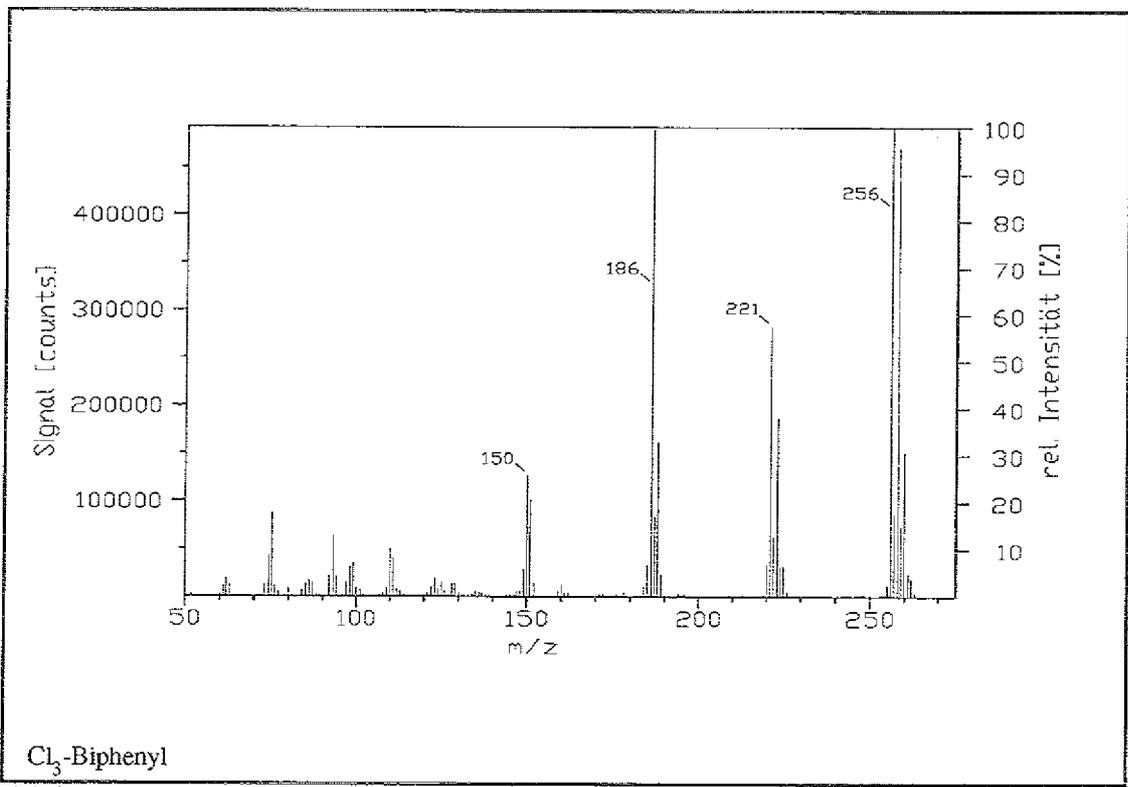
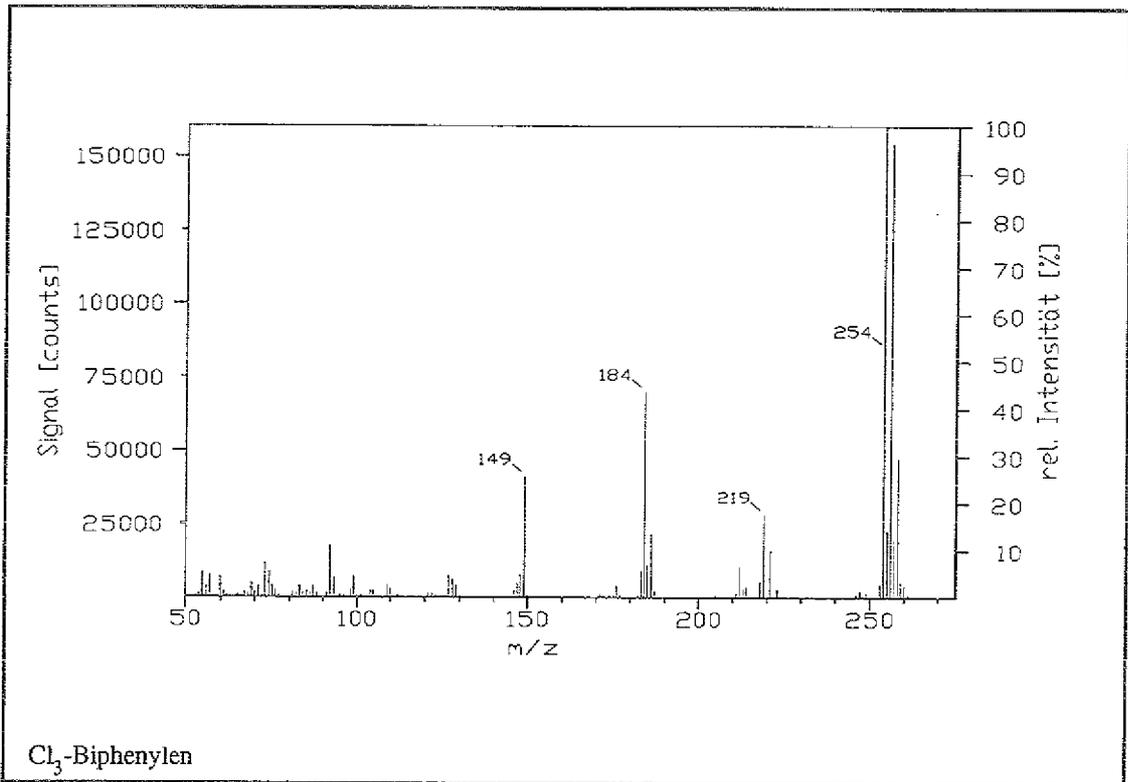


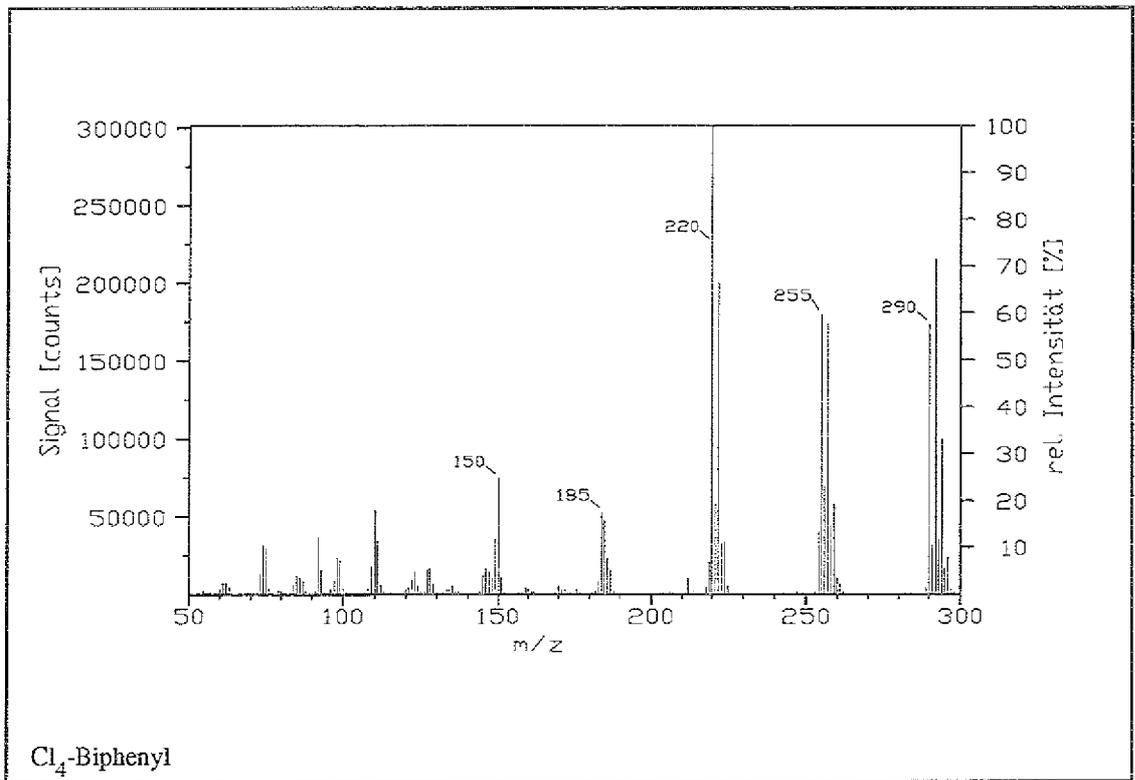
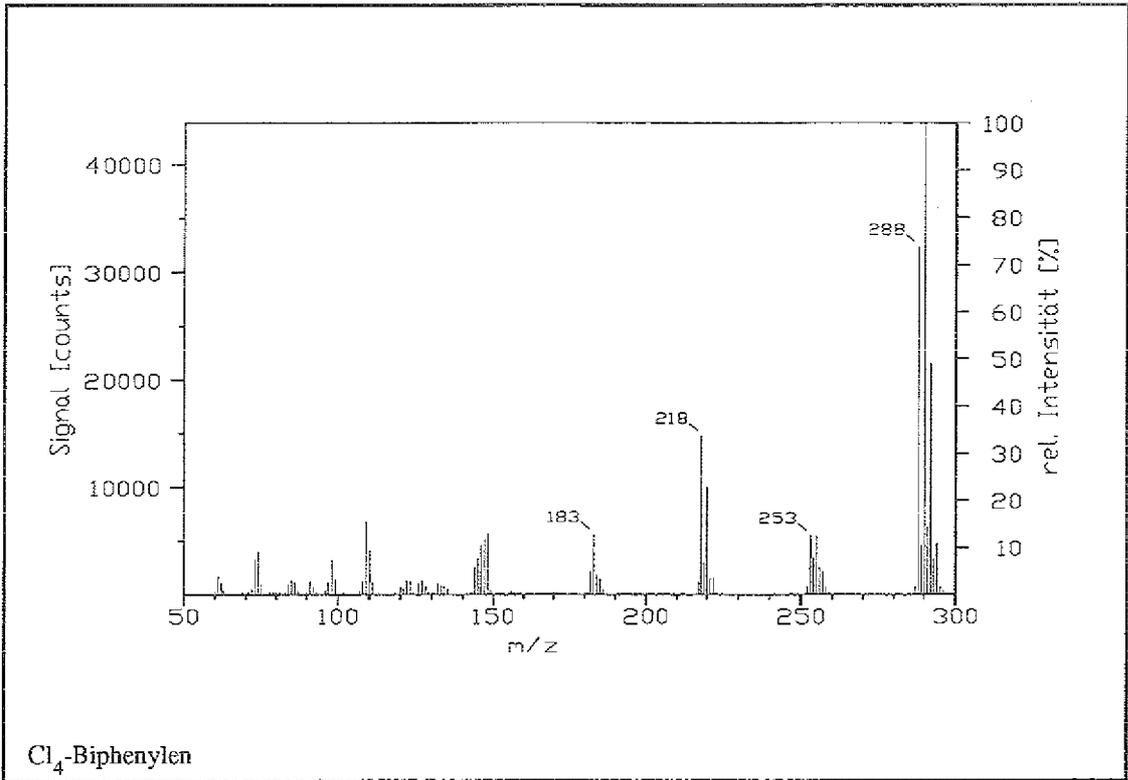
Abb. 93. Produkte der OCN-Pyrolyse:
800° C, 10 Sekunden Verweilzeit

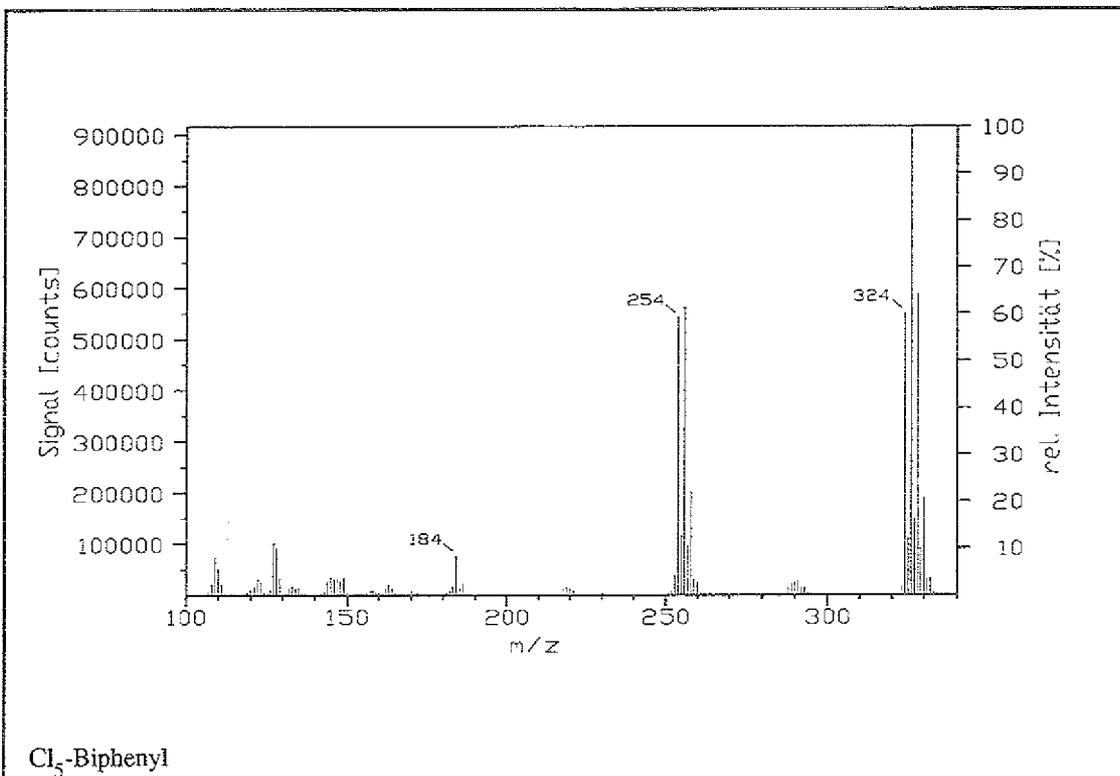
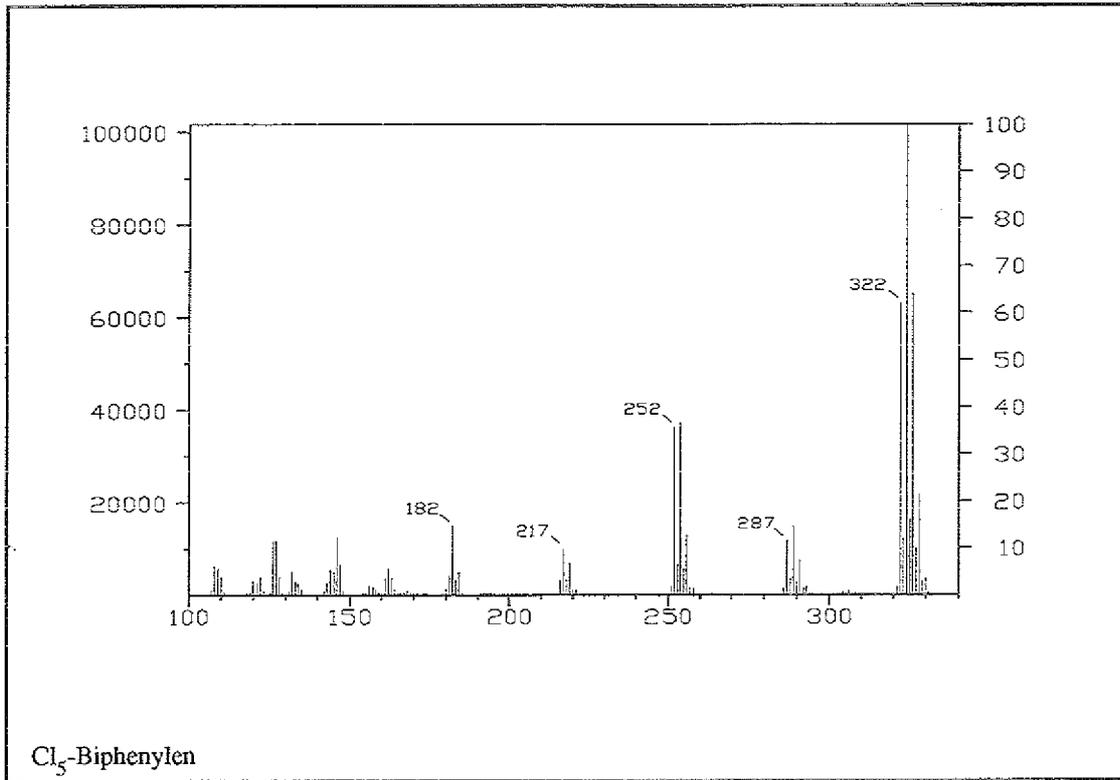
Anhang B. Massenspektren

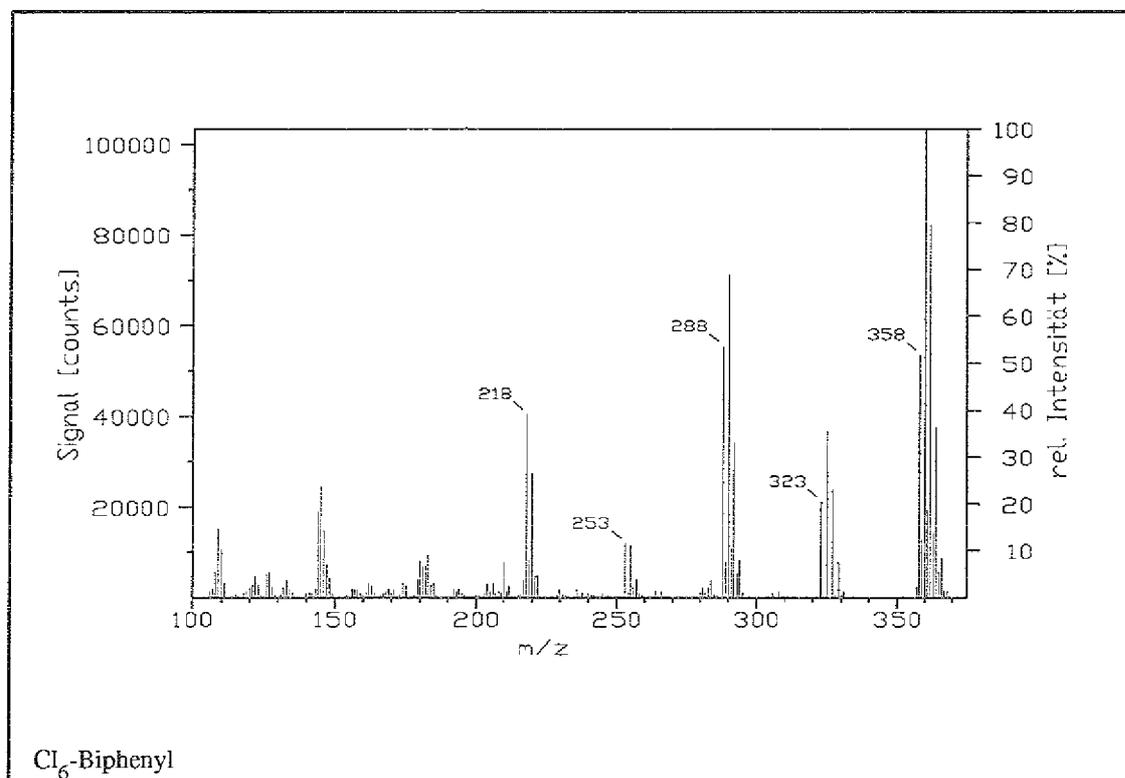
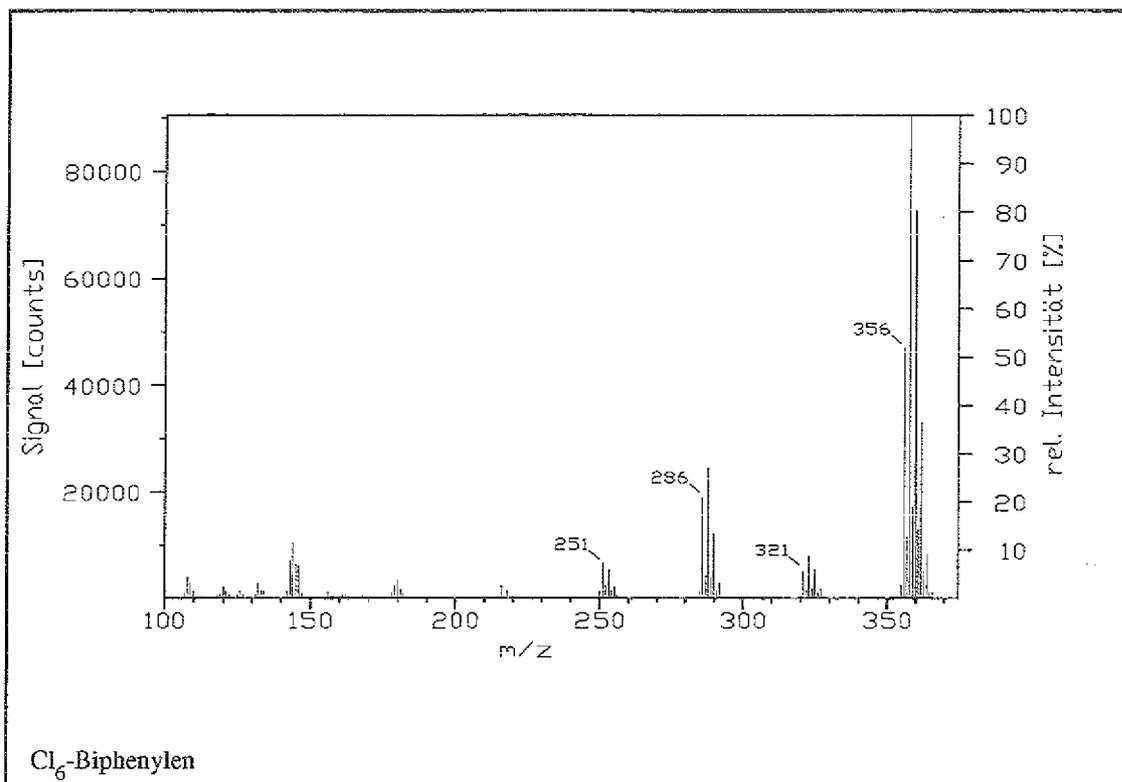
B.1 Vergleich der Massenspektren von Biphenylen und Biphenyl

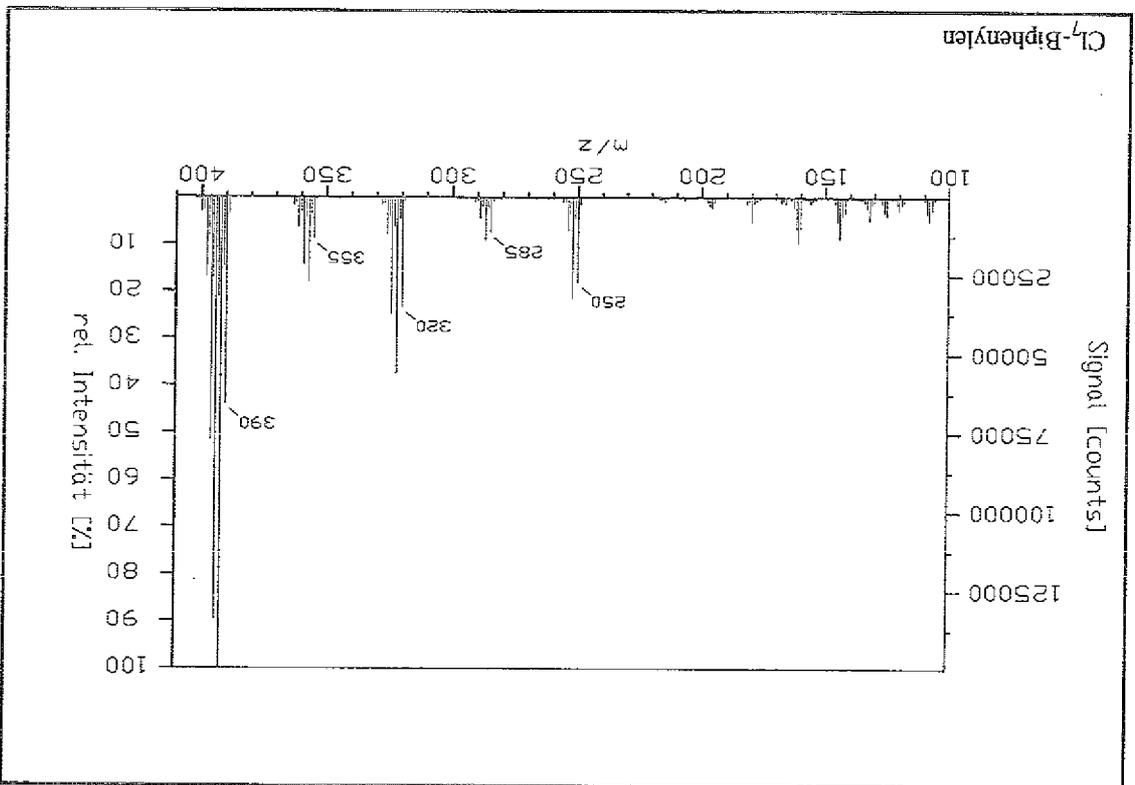
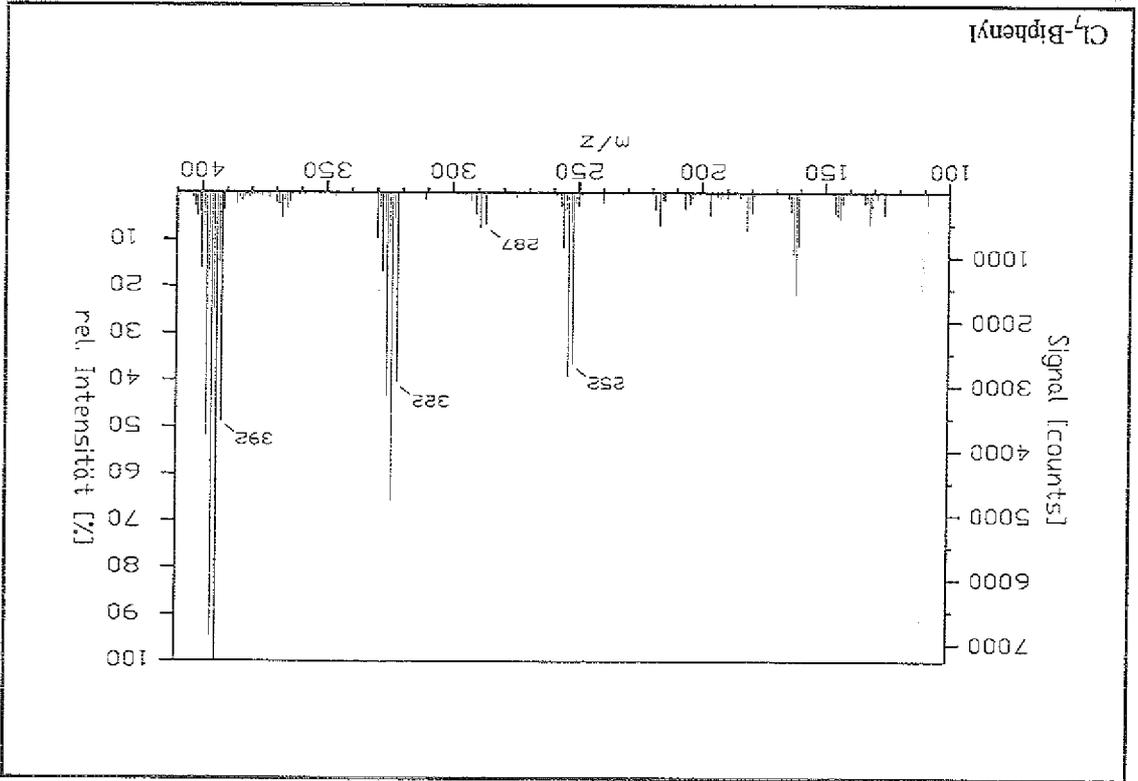


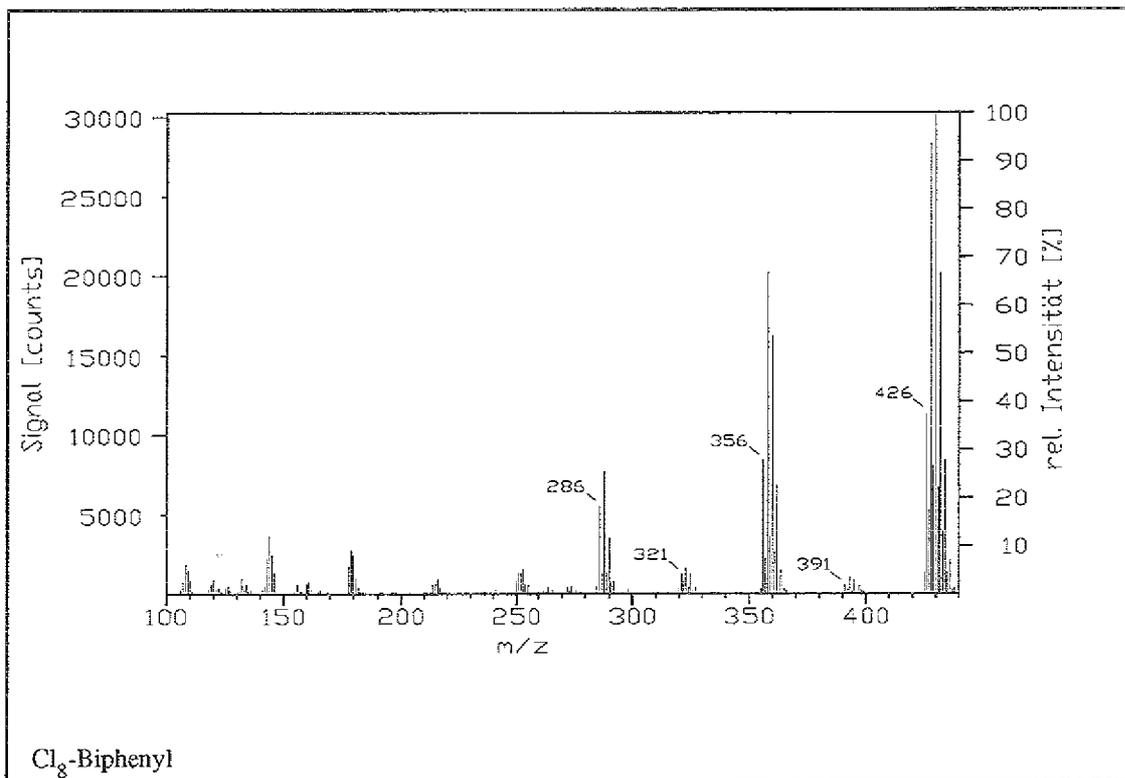
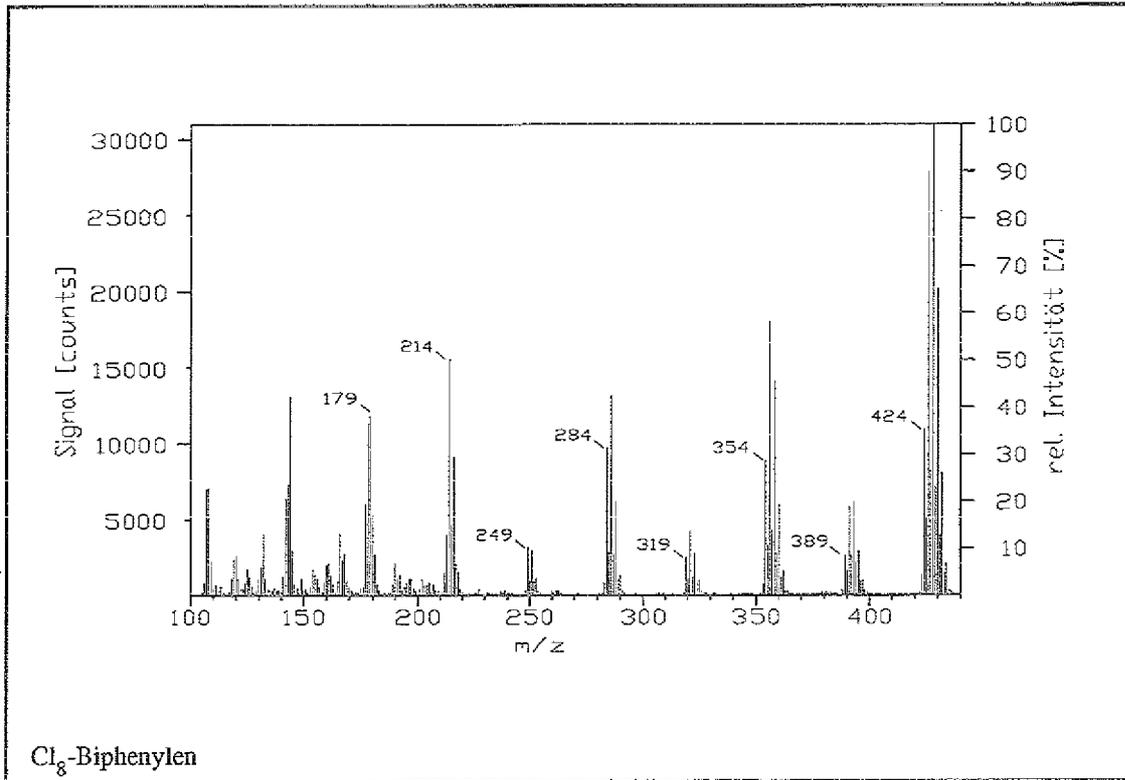




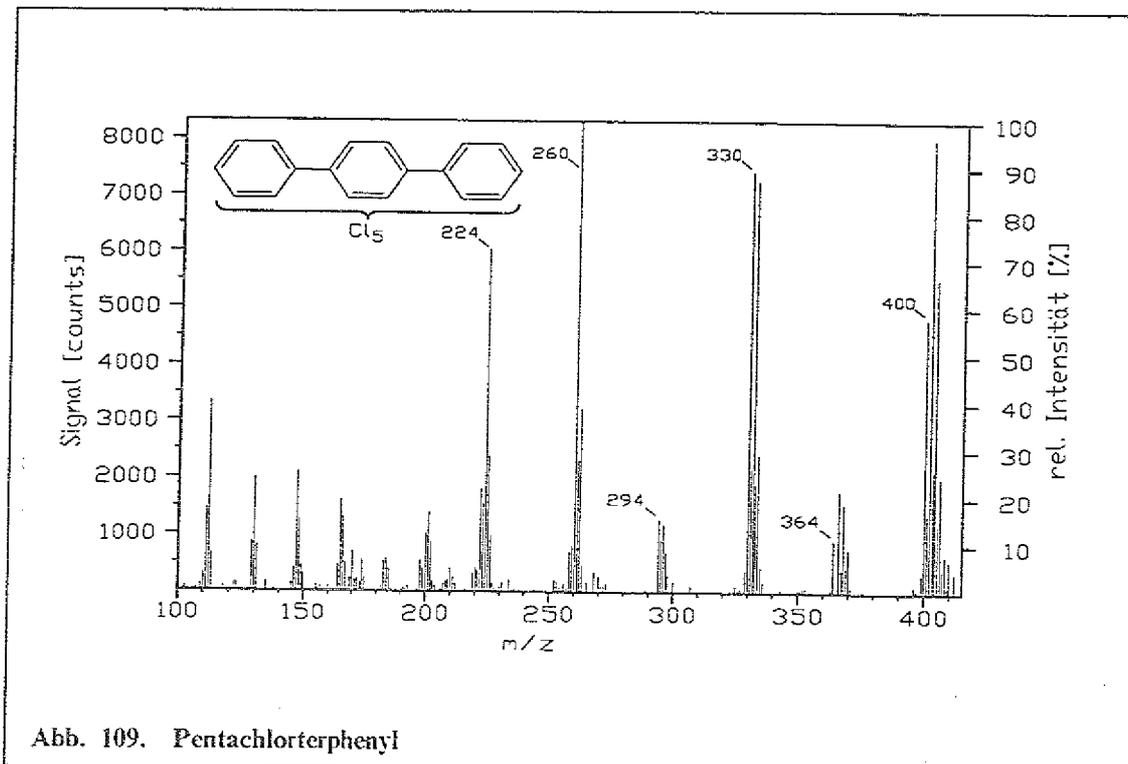
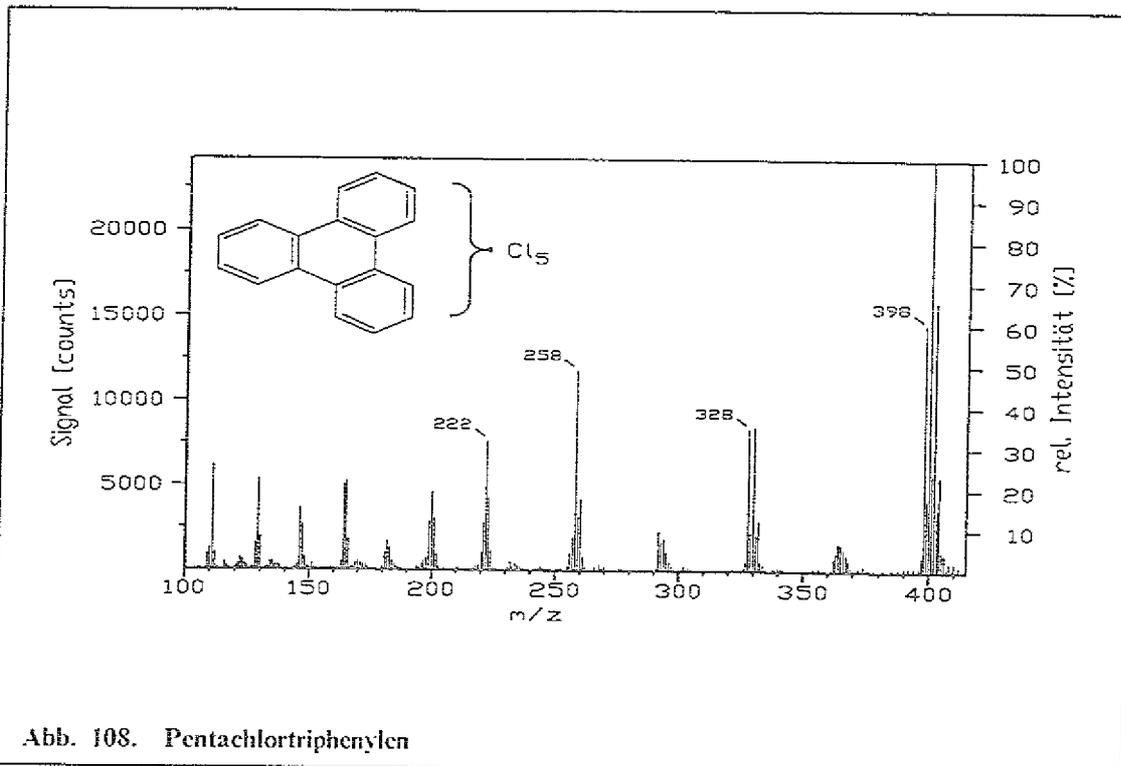


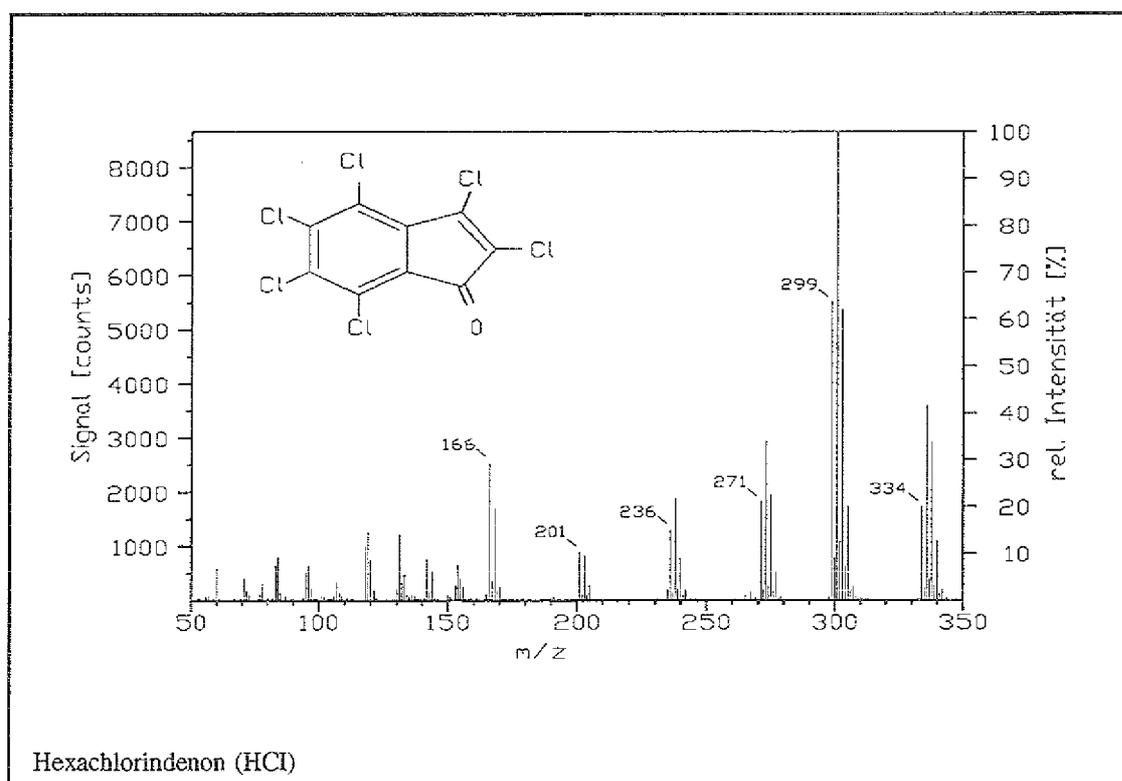
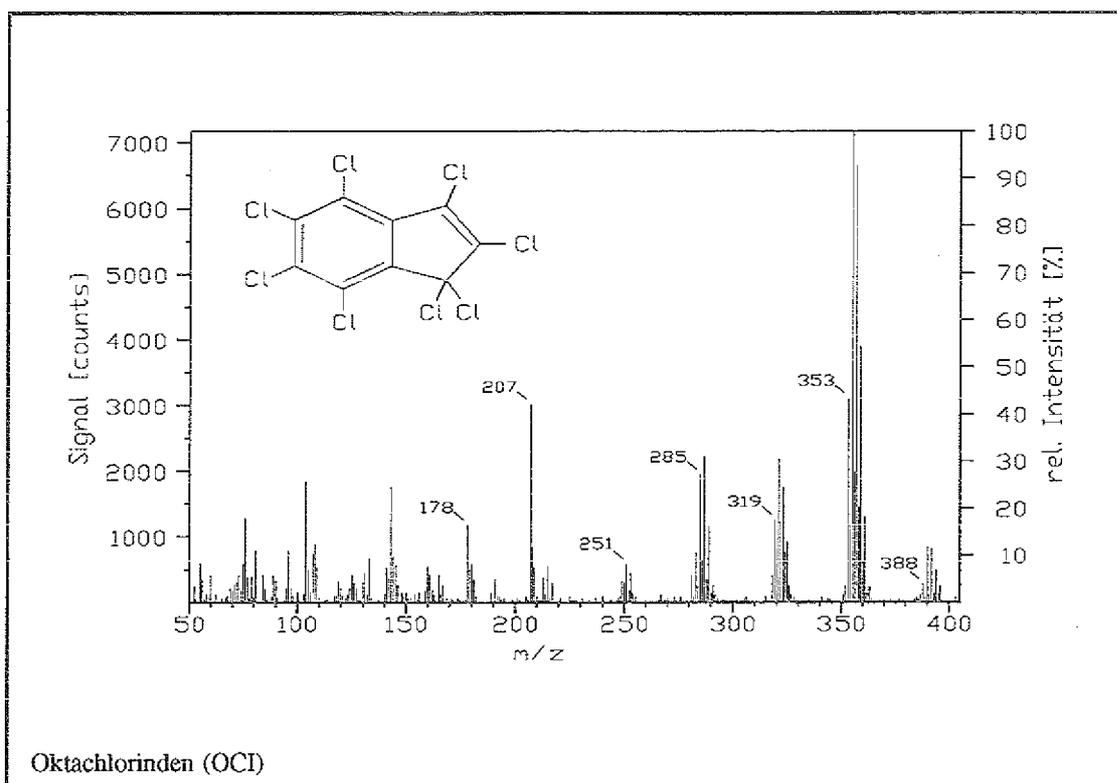


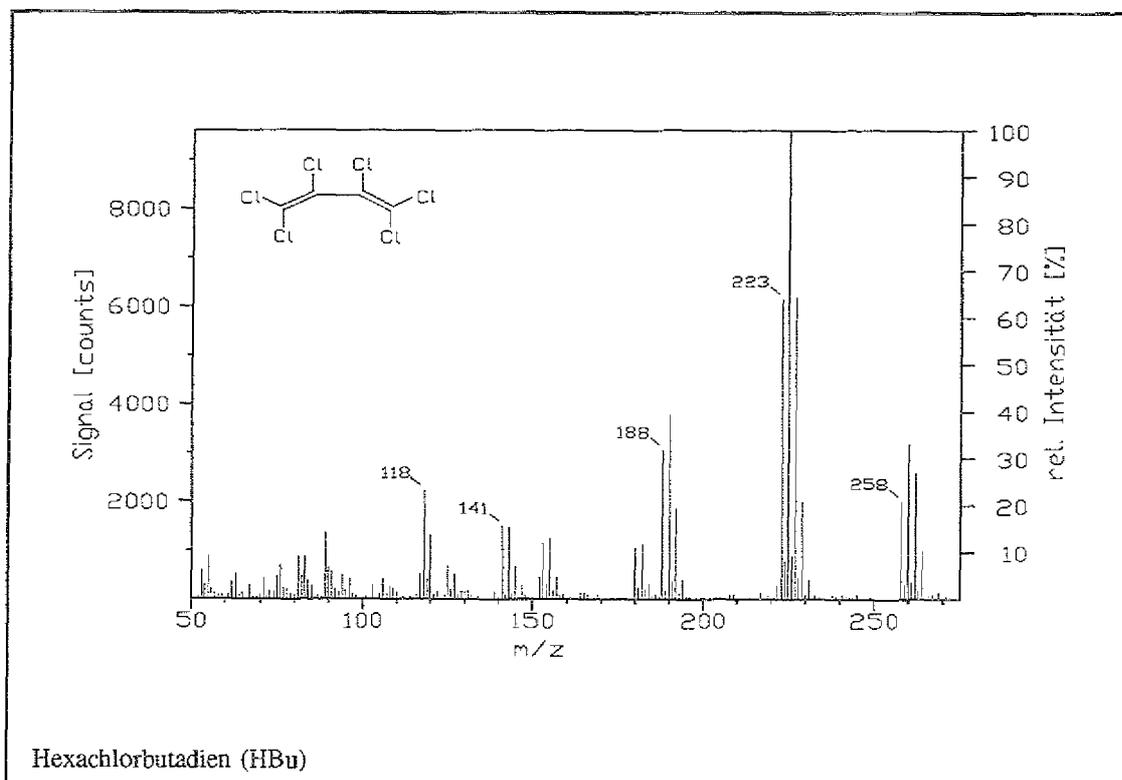
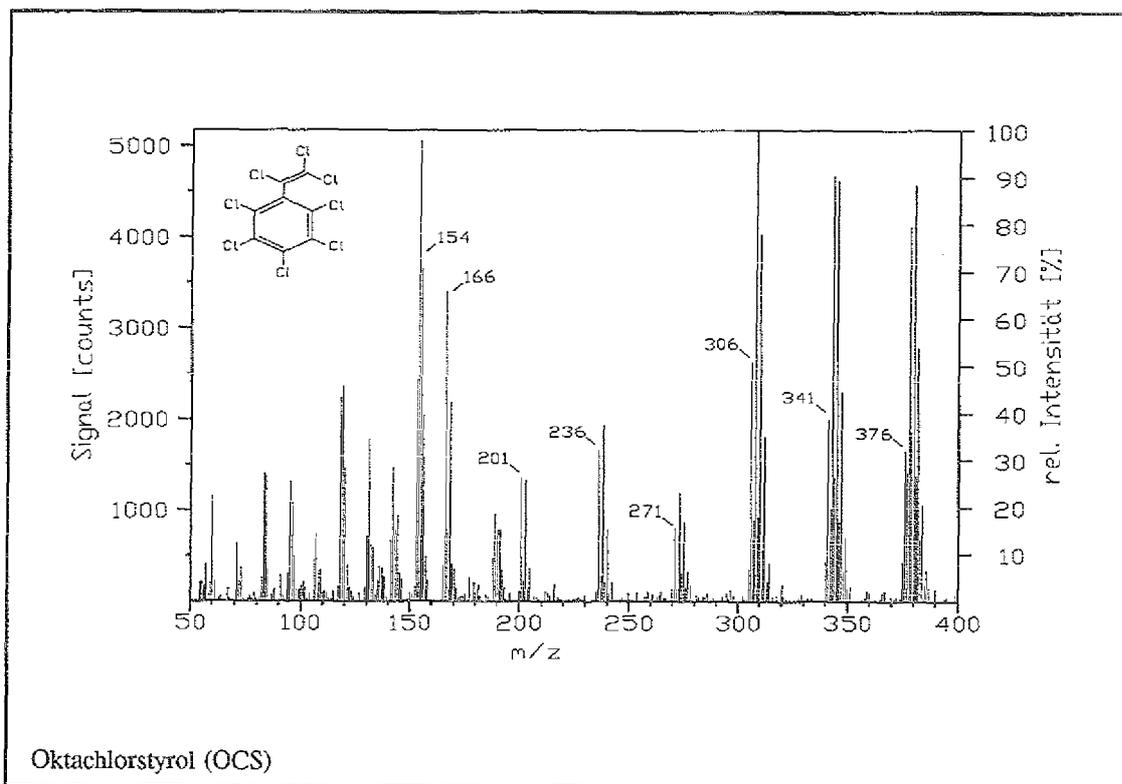


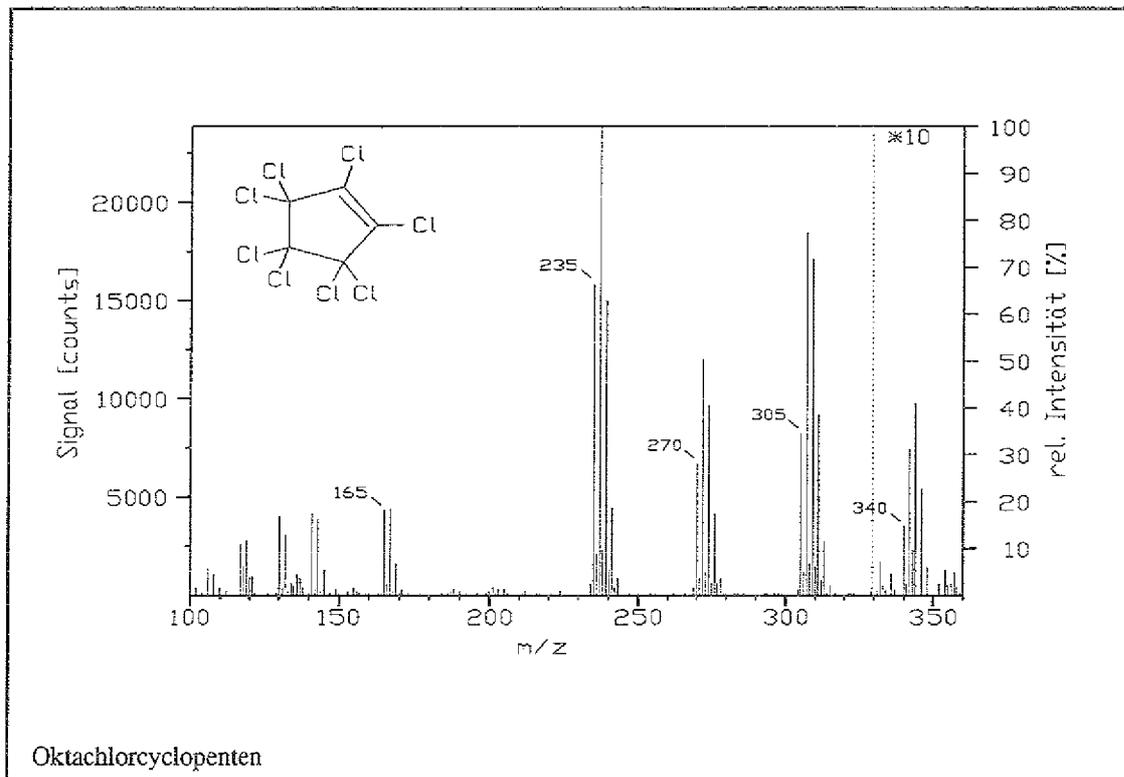
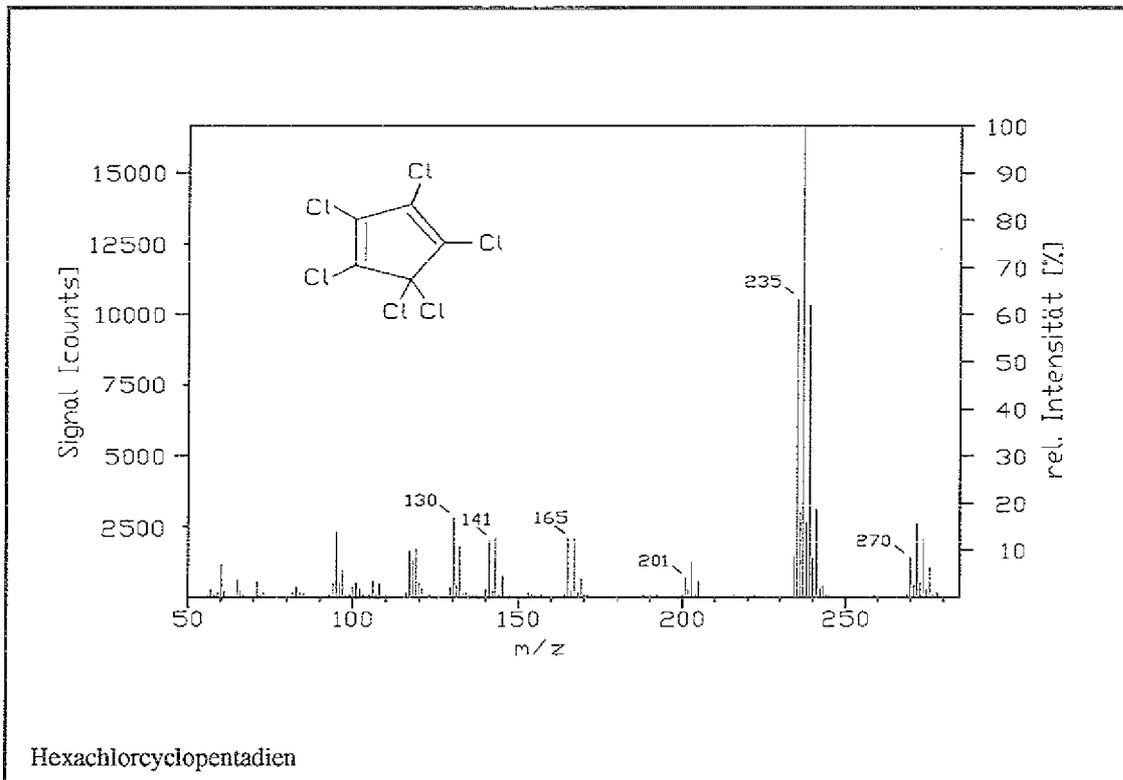


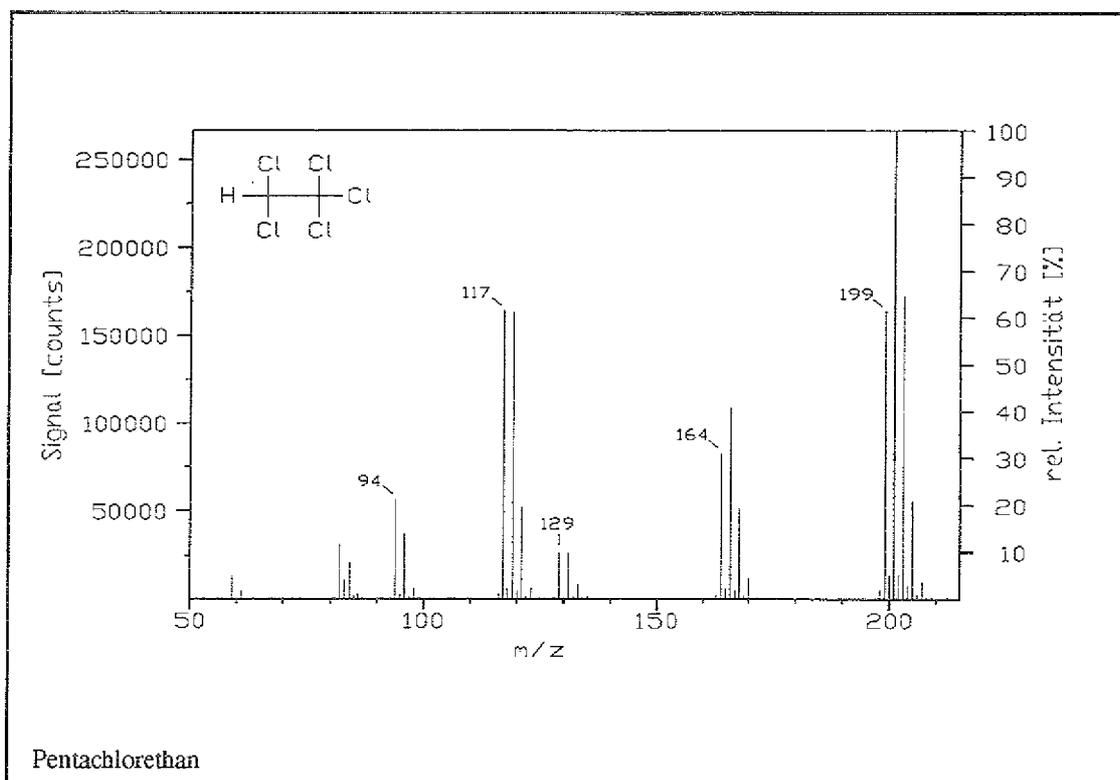
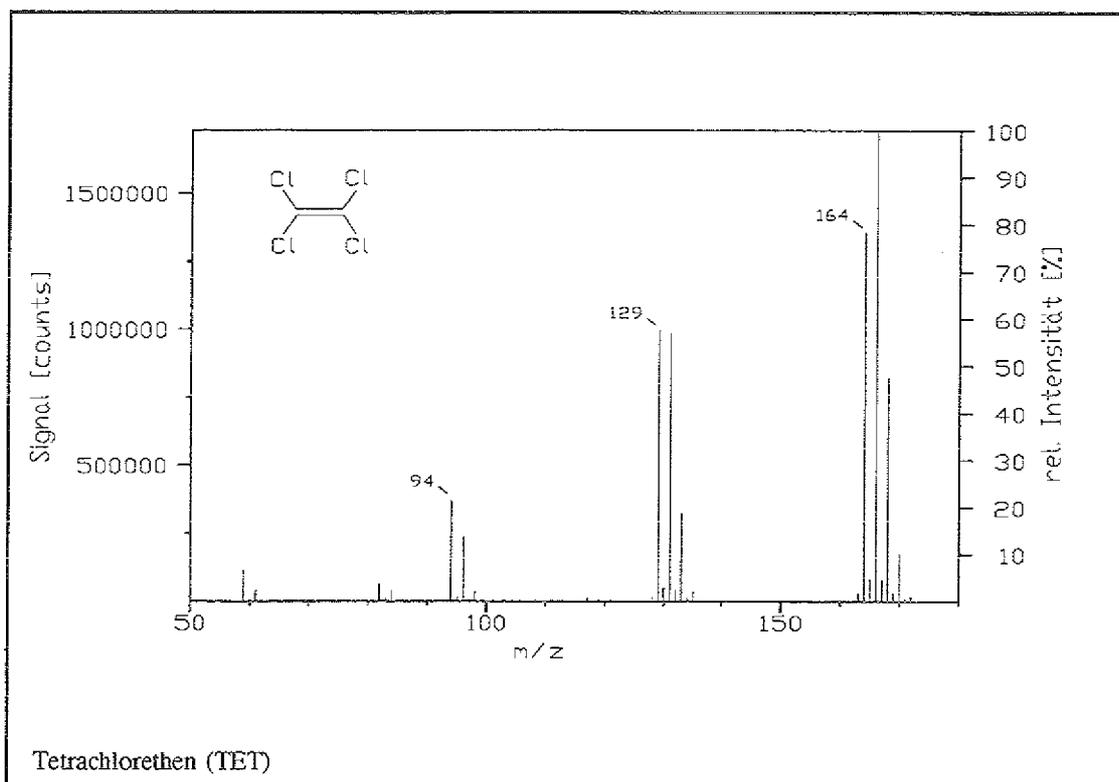
B.2 Cl-PAH und Aromatenbruchstücke

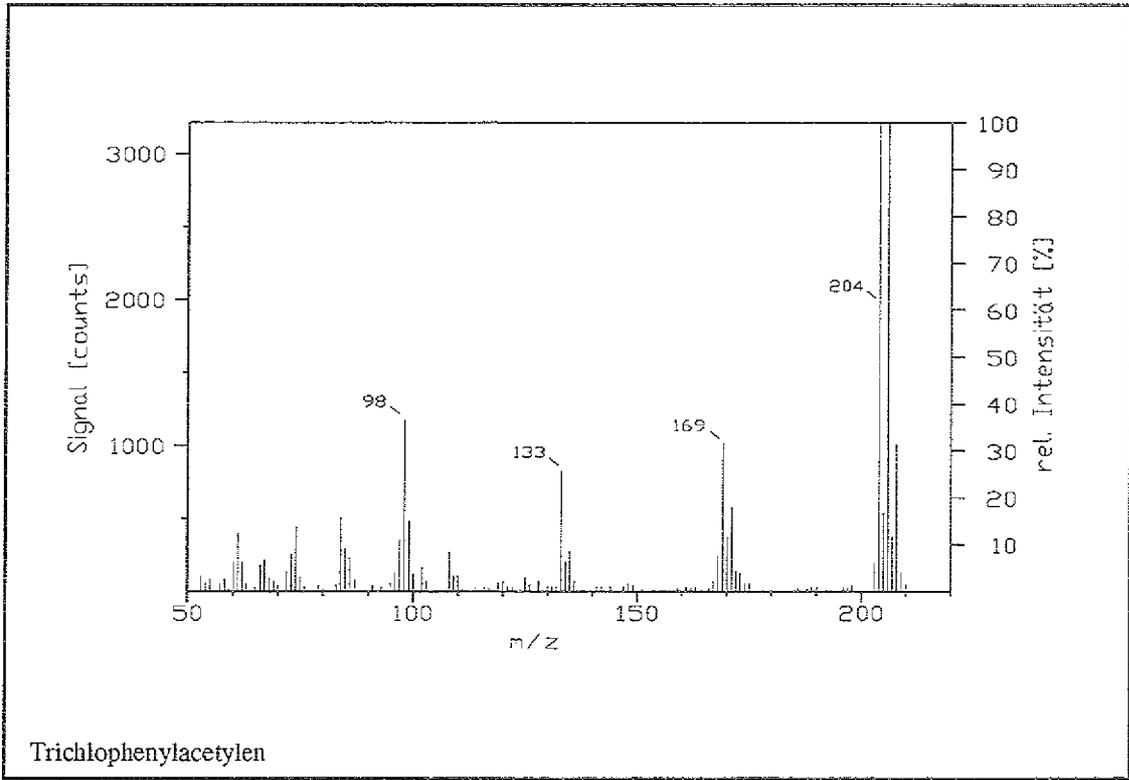
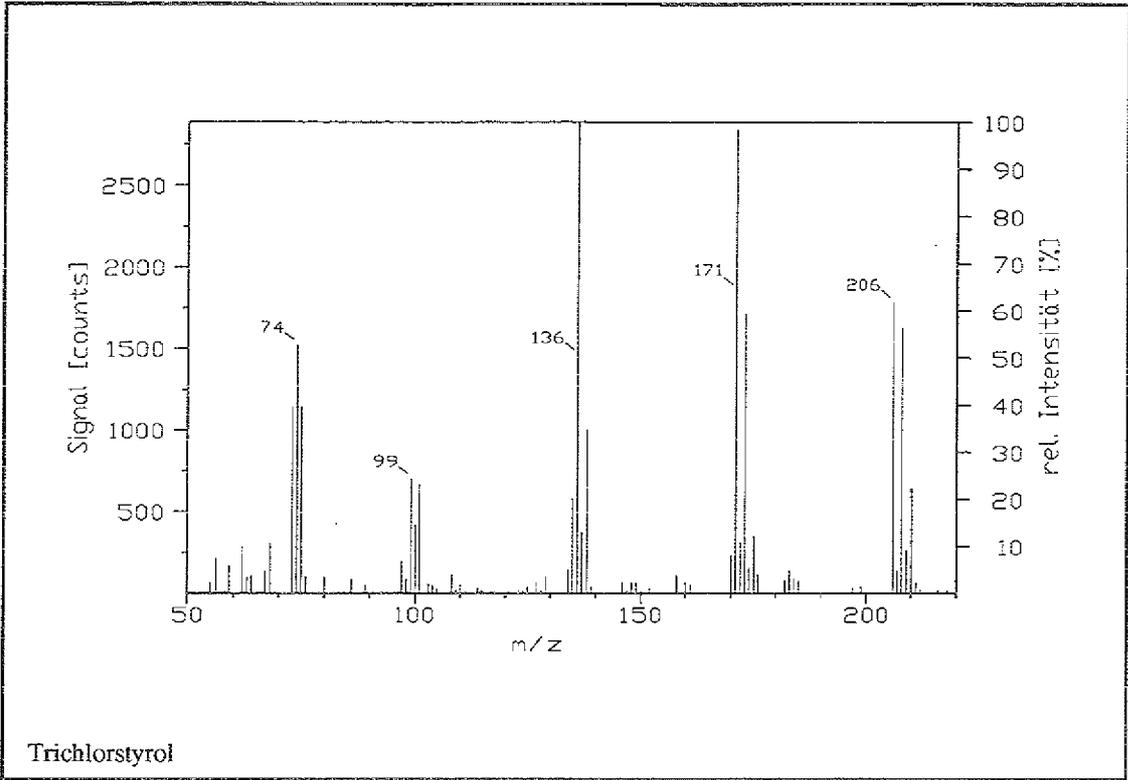


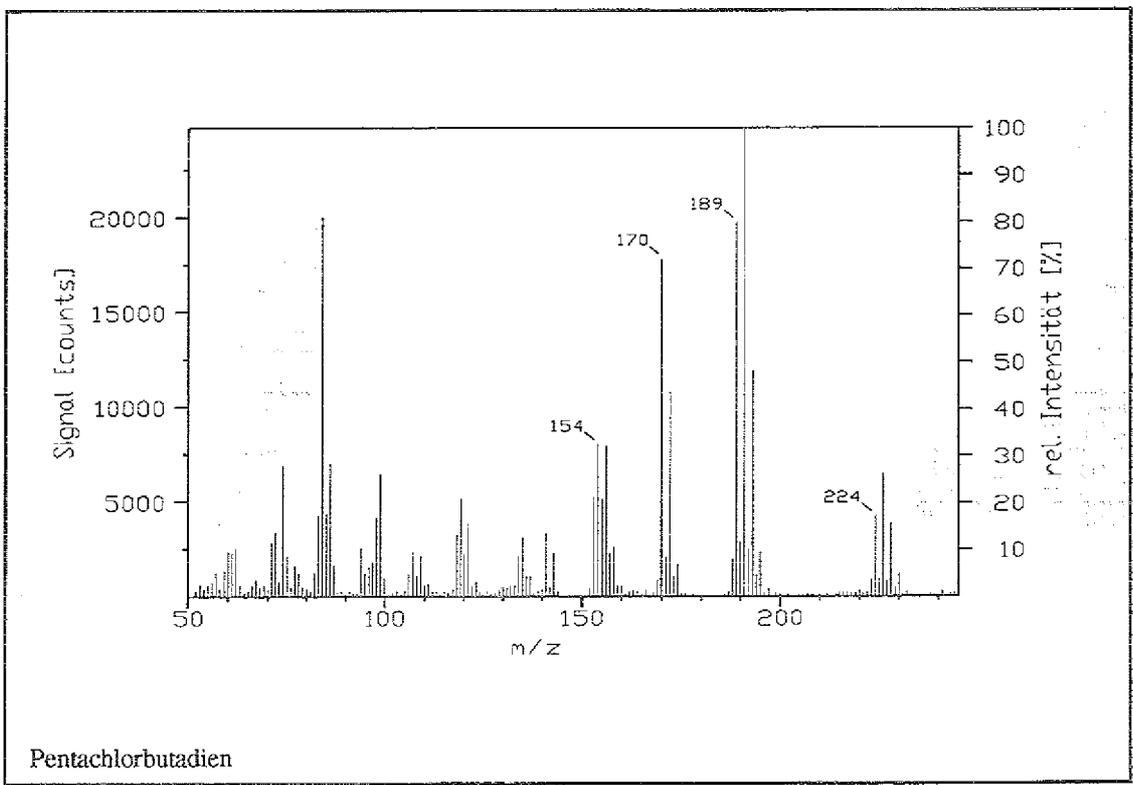
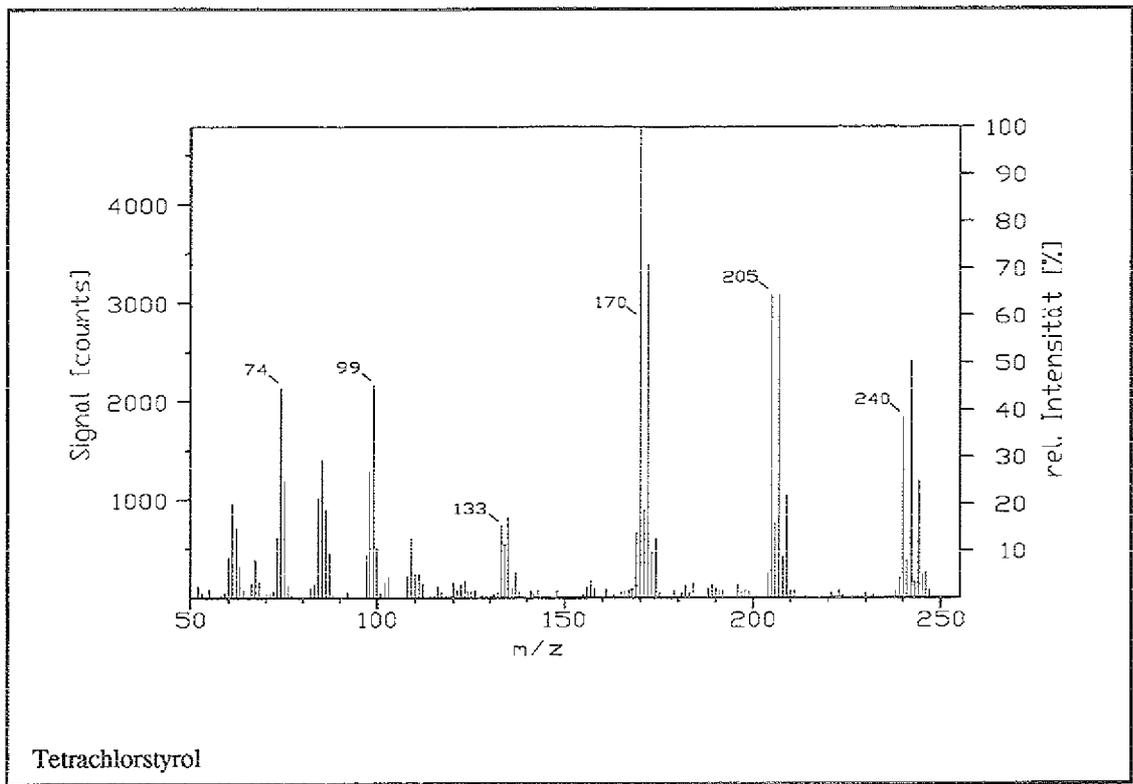












Anhang C. Verwendete Chemikalien

<i>Substanz</i>	<i>Reinheit</i>	<i>Hersteller</i>
1,2-Dichlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Merck Darmstadt</i>
1,3-Dichlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Merck Darmstadt</i>
1,4-Dichlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Merck Darmstadt</i>
1,2,3-Trichlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Corp. Milwaukee</i>
1,2,4-Trichlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>EGA-Chemie Steinheim</i>
1,3,5-Trichlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Steinheim</i>
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Merck Darmstadt</i>
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Steinheim</i>
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Steinheim</i>
Pentachlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Steinheim</i>
Hexachlorbenzol	<i>p. A.</i>	<i>EGA-Chemie Steinheim</i>
Tetrachlorethylen	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Milwaukee</i>
Trichlorethylen	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Milwaukee</i>
Perchloroethan	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Milwaukee</i>
Hexachlorbutadien	<i>p. A.</i>	<i>Aldrich Chem. Milwaukee</i>
Aluminiumoxid	<i>f. Chrom.</i>	<i>Merck Darmstadt</i>
Eisenoxid	<i>p. A.</i>	<i>Merck Darmstadt</i>
Kobaltdieisentetraoxid	<i>p. A.</i>	<i>Alfa Devison Danvers Mass.</i>
Kupfer(II)oxid	<i>p. A.</i>	<i>Merck Darmstadt</i>
Titanoxid	<i>LAB</i>	<i>Merck Darmstadt</i>
V ₂ O ₅ auf Al ₂ O ₃ -Träger	<i>23-400</i>	<i>Strem Chem. Inc. Danvers Mass.</i>
Zirkonoxid	<i>rein</i>	<i>Riedel-DeHaen Hannover</i>
Hexan	<i>Nanograde</i>	<i>Promochem Wesel</i>
Toluol	<i>Nanograde</i>	<i>Promochem Wesel</i>
Dichlormethan	<i>Nanograde</i>	<i>Promochem Wesel</i>
Pentan	<i>> 97 %</i>	
Ballschmitter-Mix	<i>10 ng/µl</i>	<i>Promochem Wesel</i>
PCB-Einzelstandards (169, 181, 202, 207)	<i>je 10 ng/µl</i>	<i>Promochem Wesel</i>
PCB 209	<i>99 %</i>	<i>Promochem Wesel</i>

Anhang D. Literaturverzeichnis

1. Ahlborg U.G., et. al.(1994), "Toxic equivalency factors for dioxin like PCBs", *Chemosphere* 28 (1994) 1049-1067
2. Haiber G., et. al.(1994), "Identification of di o-o-Cl-, Mono-o-Cl non o-Cl-substituted PCB congeners in Neckar river fish", *Chemosphere* 28 (1994) 1913-1919
3. Ballschmiter K., et. al.(1988), "Reaction pathways for the formation of PCDD and PCDF in combustion process Part 2.", *Chemosphere* 17 (1988) 995-1005
4. Cikryt D. (1991), "Dioxine: Wirkungsmechanismen und Risiken", *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 39 (1991) 1405/1406
5. Buser H.R. (1978), "PCDF, PCDD formation, occurrence and analysis of environmentally hazardous compounds", Dissertation Universität Umea 1978
6. Narang R.S., et. al. (1988), "Thermally induced formation of PCDF from Arochlor 1254 contaminated silicone oil and tetrachlorethylene", *Chemosphere* 17 (1988) 2151-2160
7. Haltiner E.W. (1993), "Dioxine: Fakten statt Polemik", *Muell und Abfall* 9 (1993) 641-643
8. Sandermann W. (1984), "Dioxin, die Entdeckungsgeschichte des 2,3,7,8-TCDD", *Naturwissenschaftliche Rundschau* 37 (1984) 173-178
9. Mücke W. (1987), "Risikoabschätzung für Dioxine in der Umwelt", *Chemosphere* 16 (1987) 43-48
10. Schlatter C. (1985), "Toxische und kanzerogene Wirkung von TCDD", *Dioxin - Entstehung - Wirkung - Beseitigung Abfallforschung in Forschung und Praxis*, Erich Schmidt Verlag (1985)
11. Hutzinger O., et. al. (1986), "Search for industrial sources of PCDD/PCDF. Approach in the FRG", *Chemosphere* 15 (1986) 2001-2002
12. Hutzinger O., et. al. (1989), "Pyrolysis of DD, DF and 1,2,3,4 TBDD with different chlorine donors and catalysts", *Chemosphere* 18 (1989) 1213-1217
13. Zobel A. (1993), "Dioxin-Neuere Erkenntnisse zur Toxikologie und Epidemiologie", *Landesverb. gewerbl. Berufsgenoss., Ludwigshafen, Vortrag* 14.12.93
14. Hagenmaier H.P., et. al. (1986), "Bestimmung von PCDD und PCDF in Motorölen, Altölen und Zweitrafinaten", *Fresenius Z. Anal. Chem.* 324 (1986) 23-26
15. Bröker G., Gilwa H. (1986), "Dioxin- und Furanemissionen bei der Verbrennung von Altöl", *Staub, Reinhaltung der Luft* 46 (1986) 435-438
16. Rappe Ch., et. al. (1990), "Emissions of PCDDs in gasoline and diesel fueled cars", *Chemosphere* 20, (1990) 553
17. Ballschmiter K., et. al. (1992), "Profile pattern of Monochlor - Octachlordibenzodioxins and furans in chimney deposits from wood burning", *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1645 - 1655
18. Hagenmaier H.P., et. al. (1990), "PCDDs und PCDFs - Bestandsaufnahme und Handlungsbedarf", *VDI Bericht Band* 745 (1990)

19. Rappe Ch., et. al. (1993), "Influence of combustion parameters on the formation of PCCD, PCDF, PCBz, PCB and PAH in a pilot incinerator", *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1602-1610
20. Hutzinger O., et. al. (1977), "PCDDs and PCDFs are trace components of fly ash and flue gas of some MSW in the Netherlands", *Chemosphere* 8 (1977)
21. Ballschmiter K., et. al. (1985), "Isomerspezifische Bestimmung der PCDD und PCDF", *Fresenius Z. Anal. Chem.* 320 (1985) 711-717
22. Rappe Ch., et. al. (1987), "Sources and relative importance of PCDD and PCDF emissions", *ISWA Seminar Copenhagen 1987*
23. Shaub W.M. (1984), "Technical issues concerned with PCDF and PCDD formation and destruction in MSW fired incinerators", *EPA - Report NBSIR 84-2975*
24. Stieglitz L., et. al. (1987), "Development of a method for the isomer specific determination of PCDDs/PCDFs in leachate oil extracts of a waste landfill", *KFK Report 4327*
25. Stieglitz L., et. al. (1988), "Formation and decomposition of PCDD and PCDF in MWI", *KFK Report 4379 (1988)*
26. De Fre R. (1989), "PCDD and PCDF formation from hydrocarbon comb.in the presence of HCl", *Chemosphere* 19 (1989) 331
27. Karasek F.W. (1987), "Model studies of PCDDs. Formation during municipal refuse incineration", *Science* 237 (1987) 754-756
28. Stieglitz L., et. al. (1986), "Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from MSW", *Chemosphere* 15 (1986) 1373
29. Hagenmaier H.P., et. al. (1987), "Copper catalyzed dechlorination/hydrogenation of PCDDs, PCDFs, and other aromatic compounds", *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 1084-1088
30. Stieglitz L., et. al. (1992), "Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal catalysed oxidation of residual carbon", *Chemosphere* 25 (1992) 227-282
31. Karasek F.W. (1989), "Effect of temp., carrier gas and precursor structure on PCDD and PCDF formed from precursors by catalytic activity of MSW incinerator fly ash", *Chemosphere* 19 (1989) 291
32. Hutzinger O., et. al. (1992), "Quantitative comparison of De Novo and precursor formation of PCDD under simulated municipal solid waste incineration postcombustion conditions", *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1822-1888
33. Karasek F.W. (1989), "Characterization of chlorphenoxy substituted polychlorinated PCDDs formed by catalytic activity of metallic constituents of MWI fly ash", *Chemosphere* 19 (1989) 579-584
34. Yamamoto T. et. al. (1989), "Post furnace formation and progressive chlorination of PCDDs and PCDFs in MSW", *Chemosphere* 19 (1989) 271
35. Ballschmiter K., et. al. (1983), "Occurrence and Absence of PCDFs and PCDDs in fly ash from MWI", *Chemosphere* 12 (1983) 585-594
36. Stieglitz L., et. al. (1988), "Carbonaceous particles in the fly ash - A source for the formation of PCDD/PCDF in incineration process", *ISWA 88 Proceedings of the 5th int. solid waste conference 331-335 Academic Press London*

37. Stieglitz L., et. al. (1989), "Carbonaceous particulates in fly ash - a source for the de novo synthesis of organochlorine compounds", *Chemosphere* 19 (1989) 283-290
38. Hiraoka M., et. al. (1989), "Catalytic destruction of PCDDs in flue gas", *Chemosphere* 19 (1989) 361
39. Koshioka M. (1989), "Photolysis of TCDDs", *Chemosphere* 19 (1989) 681
40. Sutton M. M. (1989) "Photolytic/Thermal destruction of dioxins and other toxic chloroaromatic compounds", *Chemosphere* 19 (1989) 685
41. Shaub W.M., Tsang W. (1983), "Dioxin formation in incinerators", *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983) 721-730
42. Altwicker E., et. al. (1992), "Fundamental aspects of PCDD/PCDF from combustions", New York State Energy Research and Development, Report 92-3, 1992
43. Hutzinger O., et. al. (1985), "Sources and Fate of PCDD and PCDF: an overview", *Chemosphere* 14 (1985) 581-600
44. Cavallaro A., et. al. (1980), "A method for the determination of 2,3,7,8, TCDD at ppt levels in vegetables by high resolution GC and low resolution MS", *Chemosphere* 9 (1980) 623-628
45. Hinton W.S., Lane S.W. (1991), "Characteristics of municipal solid waste incinerator fly ash promoting the formation of PCDDs", *Chemosphere* 22 (1991) 473-483
46. Ballschmiter K., et. al. (1987), "Reaction pathways for the formation of PCDDs and PCDFs in combustion", *Fresenius Z. Anal. Chem.* 328 (1987) 125
47. Lustenhouwer J.W.A., et. al. (1980), "PCDDs and related compounds in incinerator effluents", *Chemosphere* 9 (1980) 501
48. Oeberg T., Allhammar G. (1989), "Chlorinated aromatics from metallurgical industries - process factors influencing production and emissions", *Chemosphere* 19 (1989) 711-716
49. Kozmiensky K.J. (1985), "Pyrolyse von Abfällen", FF-Verlag Berlin, 1985
50. Gensicke R. (1990), "Neue Technologien zur Behandlung von halogen-organischen Abfällen", 2. Auflage Ökoinstitut Freiburg, 1990
51. Kaminsky W. (1990), "Wertstoffrückgewinnung durch Pyrolyse von Kunststoffen in der Wirbelschicht", *Recycling Spezial Abfallwirtschaft I* (1990) 17-21
52. Louw R. (1973), "Vapour phase chemistry of arenes. Part 2. Thermolysis of chlorobenzene and reactions with aryl radicals and chlorine and hydrogen atoms at 500° C", *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1973) 1635-1640
53. Lee C.C. (1986), "Analysis of PIC and total mass emissions from an incinerator", EPA/600/9-86/022, 1986, S 376-381
54. Dellinger B., Hall D.L., Graham J.L., Rubey W.A. (1986), "Thermal decomposition properties of twelve component organic mixture", *Hazardous Waste and Hazardous Material* 3 (1986) 441-449
55. Dellinger B., Carnes R.A. (1987), "A correlation of emissions from laboratory and pilot scale thermal decomposition of an organic compound mixture", *Toxicol. Environm. Chem.* 14 (1987) 307-320

56. Ritter E. (1989), "Kinetic study on pyrolysis of chlorobenzene and meta-dichlorobenzene diluted in hydrogen", Dissertation New Jersey Inst. of Technol., 1989
57. Louw R. (1986), "Vapour phase chemistry of arenes. Part 11. Autoxidation of chlorobenzene between 500 - 1000 K. Mechanisms of formation of chlorophenols and phenols", J. Chem. Soc. Perkin Trans 2 (1986) 1541-1550
58. Louw R. (1988), "Kinetic H/D isotope effects for gas phase hydroxylation of benzene and chlorobenzene between 520 - 1080 K", Int. J. Chem. Kin. 20 (1988) 577-592
59. Tsang W., et. al. (1989), "Rate constants for hydrogen attack on some chlorinated benzenes at high temperatures", J. Phys. Chem. 93 (1989) 724-727
60. Tsang W. (1990), "Mechanisms for the formation and destruction of chlorinated organic products of incomplete combustion", Combust. Sci. Technol. 74 (1990) 99-116
61. Tsang W., et. al. (1992), "The incinerability of perchlorethylene and chlorobenzene", Combust. Sci. and Technol. 93 (1989) 31-47
62. Sethuraman S. (1992), "An experimental study of the gas phase oxidation of chlorobenzene in a flow reactor", Combust. Sci. Technol. 82 (1992) 13-30
63. Cullis C.F. (1954), "The thermal decomposition of aromatic compounds 1. Chlorobenzene", Proc. R. Soc. London A 224 (1954) 308
64. Cullis C.F. (1954), "The thermal decomposition of aromatic compounds 2. Dichlorobenzene", Proc. R. Soc. London A 224 (1954) 544
65. Cullis C.F. (1957), "The pyrolysis of chlorobenzene", Trans. Faraday Sci. (1957) 381
66. Fields E.K., (1966), "Pyrolysis of chlorobenzene", J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3388
67. Tsang W. (1990), "The chemistry of hazardous waste incineration", Chemical and physical processes in combustion (1990) Pittsburgh
68. Young C.M. (1989), "Solvent effects on thermal decomposition of 1,2 Dichlorobenzene", Am Chem. Soc. Divi. Fuel Chem. 34 (1989) 1020-1037
69. Young C.M. (1989), "Thermal decomposition of 1,2 Dichlorobenzene", Am.Chem. Soc. Divi. Fuel.Chem. 34 (1989) 280-287
70. Young C.M. (1991), "PIC formation mechanisms in the thermal decomposition of 1,2 Dichlorobenzene", Chemosphere 23 (1991) 1265 - 1277
71. Young C.M. (1992), "Thermal decomposition of 1,2 Dichlorobenzene", Chemosphere 24 (1992) 525-536
72. Kluwe M., et. al. (1991), "Formation of intermediates during flameless thermal decomposition of 1,2 Dichlorobenzene", Chemosphere 23 (1991) 1465 - 1471
73. Zoller W. (1989), "Bildung polychlorierter aromatischer Verbindungen bei thermischer Umsetzungen und deren Nachweis als Spurenstoffe in Proben aus MWI", Dissertation Univ. Ulm (1989)
74. VanDell R.D., Shadoff L.A. (1984), "Relative rates and partial combustion products from the burning of chlorobenzene and chlorobenzene mixtures", Chemosphere 13 (1984) 1177-1192

75. Brunner M. (1990), "Untersuchung zur Herkunft und Vorkommen PCDD und PCDF in der Umwelt", Dissertation Tübingen 1990
76. Hagenmaier H.P., et. al. (1990), "Katalytische Oxidation : Eine Technik zur Verminderung der PCDD/PCDF Emission aus der Müllverbrennungsanlage auf kleiner 0.1 ng TE/m³", VGB Fachtagung 1990, Thermische Abfallverwertung 1990
77. Louw R. (1989), "Formation of PCDDs and PCDFs in homogenous gas phase reactions of phenols", Chemosphere 19 (1989) 401
78. Narang R.S., et. al. (1992), "Thermally induced formation of PCDD/PCDF from tri- and tetrachlorobenzene in dielectric fluids", Chemosphere 24 (1992) 1845-1853
79. Ahling G., Lunde G. (1978), "Formation of chlorinated hydrocarbons during combustion of PVC", Chemosphere 7 (1978) 799-806
80. Duvall D.S., et. al. (1980), "High temperature decomposition of organic waste", EPA Report 600/9-80-011 March 1980 121-131
81. Louw R. (1988), "Thermal hydro - dechlorination of HCB", Chemosphere 17 (1988) 1693 - 1696
82. Carnes R.A. (1984), "Evaluation of the USEPA CRF incinerator as determined by hexachlorobenzene incineration", Hazardous Waste 1 (1984) 581-591
83. Tsuji M., Nakano T., Okuno T. (1987), "Measurement of combustion products from liquid PCB waste incineration", Chemosphere 16 (1987) 1889-1894
84. Hutzinger O., et. al. (1987), "Search for industrial sources of PCDF/PCDD. Short chain chlorinated hydrocarbons", Chemosphere 16 (1987) 1949-1957
85. Rosier P.E. (1987), "Chlorinated combustion products from fires involving PCB transformers", Chemosphere 16 (1987) 1881-1888
86. Eiceman G.A., et. al. (1989), "Adsorption and chlorination of naphthalene on fly ash from municipal incinerators", Chemosphere 19 (1989) 2193-2200
87. Rappe Ch., et. al. (1985), "Composition of PCDFs formed in PCB fires", Chlorinated Dioxins, Dibenzofurans in the total environment 2 Butterworth Ann Arbor Science (1985)
88. Hutzinger O., et. al. (1982), "Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated compounds including PCDDs", Toxicol. and Environ. Chem. 5 (1982) 1-65/ 67-93/97-151/277-293
89. Rappe Ch., et. al. (1985), "Formation of PCDDs in municipal and hazardous waste incinerators", Dioxin - Entstehung - Wirkung - Beseitigung Abfallforschung in Forschung und Praxis, Erich Schmidt Verlag (1985)
90. Patterson D.G. (1989), "Synthesis and analytical characterization of all tetra to octa CDDs", Chemosphere 19 (1989) 233-240
91. Erickson M.D., Swanson S.E. et. al. (1989), "PCDFs and other thermal combustion products from dielectric fluids containing PCBs", Environ. Sci. Technol. 23 (1989) 462-470
92. Rordorf B.F. (1985), "Thermodynamic and thermal properties of polychlorinated compounds: The vapour pressures and flow tube kinetics of ten PCDDs", Chemosphere 14 (1985) 885-892
93. Rordorf B.F. (1985), "Thermal destruction of polychlorinated compounds flow tube kinetics of ten dibenzo-p-dioxins", Thermochemica acta 85 (1985) 439-442

94. Rordorf B.F. (1989), "Thermal decomposition curves of PCDDs by a scanned flow tube pyrolysis method with on line ion trap detection", *Chemosphere* 18 (1989) 1017-1024
95. Stieglitz L., et. al. (1991), "On the mechanism of formation of polycyclic aromatic compounds with copper(II)chloride", *Chemosphere* 23 (1991) 987 - 996
96. Karasek F.W. (1993), "Formation of PCDF by chlorination and de novo reaction with FeCl₃ in petroleum refining processes", *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1505-1511
97. Nestrack T.J., Lamparski L.L., Crumett W.B. (1987), "Thermolytic surface reaction of benzene and iron(III)chloride to form PCDD and PCDF", *Chemosphere* 16 (1987) 777-790
98. Ross R.A., Lemay R. (1986), "Formation of aromatic chlorocarbons during reactions of gaseous chlorine with graphites", *Carbon* 24 (1986) 371-373
99. Ross R.A., Lemay R. (1987), "Efficiencies of aluminium, Magnesium, and their oxides in the destruction of vapour phase PCB", *Environ. Science Technol.* 21 (1987) 1115 - 1118
100. Subbana P., Greene H., Desal F. (1988), "Catalytic oxidation of PCBs in a monolithic reactor system", *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 557-561
101. Kloster G., Reisinger K. (1990), "Laboratory scale pyrolysis experiments using halogenated benzenes", *J. Anal. and Applied Pyrolysis* 17 (1990) 357-362
102. Korhonen O.O. (1983), "Glass Capillary GC of chlorobenzenes on SE-30 and Carbowax columns", *Chromatographia* 17 (1983) 195-199
103. Oliver B.G., Bothen K.D. (1980), "Determination of chlorobenzenes in water by capillary GC", *Anal. Chem.* 52 (1980) 2066-2069
104. Wang M.J., Jones K.C. (1991), "Analysis of chlorbenzene in sewage sludge by capillary gas chromatography", *Chemosphere* 23 (1991) 677 - 691
105. Ballschmiter K., et. al. (1978), "Identifizierung von Einzelkomponenten in komplexen Gemischen durch Retentionsindex Vergleich nach Kapillar GC mit ECD", *Fresenius Z. Anal. Chem.* 293 (1978) 193-200
106. Ballschmiter K., et. al. (1989), "Congener specific identification of technical PCB mixtures by capillary gas-chromatographie", *Fresenius Z. Anal. Chem.* 335 (1989) 457-463
107. Grainger J. (1989), "Analysis of Tetra- through octachlorinated DD by GC/FT-IR spectroscopy", *Chemosphere* 19 (1989) 249-254
108. Grainger J. (1990), "HCDD isomer differentiation by capillary GC FT-IR spectroscopy", *App. Spectr.* 44 (1990) 41-46
109. Rappe Ch., et. al. (1992), "Quantitative analysis of organic trace compounds by isotope dilution. Formation of the ortho PCBs 77, 126, 169 during incineration", *Organohalogen Compounds Vol 8.* (1982) Helsinki 1992
110. Budde L., et. al. (1974), "Analysis of the PCB Problem", *Anal. Chem.* 46 (1974) 227-232
111. Webster G.R.B., Birkholz D.A. (1985), "PCBs", *Mass Spectrometry in Environmental Science*, Plenar Press N.Y. (1985)

112. Cairns Th. (1986), "Analytical chemistry of PCBs", PCB in the environment, Vol 1 (1986) 2-45
113. Ballschmiter K., et. al. (1987), "Isomer specific identification of PCB congeners in technical mixtures and environmental samples by HRGC - ECD and HRGC MSD", Fresenius Z. Anal. Chem. 326 (1987) 253-257
114. Duinker J.C., Hillebrand M.T.J. (1983), "Characterization of PCB components in Clophen formulations by capillary GC-MS and GC ECD techniques", Environ. Sci. Technol. 17 (1983) 449-456
115. Pellizzari E.D., et. al. (1985), "Recent advances in the analysis of PCBs in environmental and biological media", J. Chromatography 334 (1985) 277-314
116. Ballschmiter K., et. al. (1988), "Selectivity in congener specific separation of PCDD and PCDF by capillary GC on a smectic liquid-crystalline silicone phase", Fresenius Z. Anal. Chem. 331 (1988) 8212-824
117. Jimenez B., et. al (1992), "Simplex optimization of the analysis of PCB. Application to the resolution of a complex mixture of congeners of interest on a single GC column", J.Chromatography 607 (1992) 271-278
118. Duinker J.C., Petrick G., Schulz D.E. (1989), "Complete characterisation of PCB congeners in commercial Arochlor and Clophen mixtures by multidimensional GC ECD detection", Environmental Science and Technology 23 (1989) 852-859
119. Schulte E., Malisch R. (1983), "Berechnung der wahren PCB Gehalte in Umweltproben", Fresenius Z. Anal. Chem 314 (1983) 545-551
120. Duarte-Davidson R., Burnett V., Waterhouse K.S. (1991), "A congener specific method for the analysis of PCBs in human milk", Chemosphere 23 (1991) 119 - 131
121. Luotamo M., Hesso A., Hämeila M. (1991), "Congener specific analysis of PCBs in serum and human adipose tissue", Chemosphere 23 (1991) 651 - 670
122. Rappe Ch., et. al. (1983), "PCDDs, PCDFs and other polynuclear aromatics formed during incineration and PCB fires", Chlorinated Dioxins, Dibenzofurans in the total environment I Butterworth Ann Arbor Science (1983)
123. Safe S., et. al. (1985), "PCBs: congener specific analysis of a commercial mixture and a human milk extract", J. Agric. Food Chem. 33 (1985) 24-29
124. Ballschmiter K., et. al. (1980), "Analysis of PCBs by glass capillary GC", Fresenius Z. Anal. Chem. 302 (1980) 20-31
125. Brenk F.R., et. al. (1988), GC-Auswertung und Quantifizierung PCB-haltiger Öle", Labor Praxis 4 (1988) 332-3430
126. Grimelt J.O., Canton L. (1991), "Distribution of river - transported halogenated biphenyls and terphenyls in coastal environments", Chemosphere 23 (1991) 327 - 341
127. Albro Ph. W. (1981), "Quantitative characterisation of PCB mixtures (Arochlor 1248, 1254 and 1260) by GC using capillary columns", J.of Chrom. 205 (1981) 103-111
128. Schneider J.F., Reedy G.T., Ettinger D.G. (1985), "GC/matrix isolation /FTIR application: analysis of PCB", J. Chromatographic Science 23 (1985) 49- 53
129. Nyquist R.A., Putzig C.L., Peterson D.P. (1983), "Identification of PCB isomers by application of diffuse reflectance fourier transform spectroscopy", Applied Spectroscopy 37 (1983) 140-153

130. Scherer J.R., Evans J.C. (1963), "Vibrational spectra and assignments for 16 chlorbenzenes", *Spectrochimica Acta* 19 (1963) 1739-1775
131. Patterson D.G., MacBride, et. al. (1987), "Synthesis of polychlorinated Biphenylenes: Structural characterization of 2,3,7,8 TCBP and analysis for PCBP's in human adipose tissue by negative ion chemical ionization mass spectrometry", *Chemosphere* 16 (1987) 2075-2062
132. Wakimoto T., Aoyama S., Tatsukawa R. (1989), "Determination of Tetrachlorbiphenylenes (TeCBP) in flyash extracts containing planar aromatic compounds", *Chemosphere* 19 (1989) 121-125
133. Lindow D.F., Friedman L. (1967), "Pyrolysis of biphenylen", *JACS* (1967) 1271 - 1272
134. Brown R.F.C., et. al. (1967), "The pyrolysis of polycarbonylcompounds", *Aust. J. Chem.* (1967) 139 - 148
135. Cava M.P., et. al. (1966), "Comperative studies of EI and thermolytic fragmentation", *Tetrahedron Letters* 26 (1966) 2947 - 2951
136. Dejong D.C., Martineau A. (1977), "La formation de biphenylenes par pyrolyse de melanges de precurseurs de benzyne", *Can. J. Chem.* 55 (1977) 34-43
137. Hoffmann R.W. (1967), "Dehydrobenzen and cycloalkynes", Verlag Chemie, Weinheim, (1967)
138. Macbride J.A.H. (1980), "Biphenylene and heterocyclic analogues of Biphenylene part I:Preperation of Biphenylene and OCBN by vacuum pyrolysis of Bicyclo(c)cinnolins", *J. Chem. Research (S)* (1980) 203
139. Bassoli A., et. al. (1990), "PY-GC-MS of polychlorphenols and polychlorphenates", *Gazetta chimica italiana* 120 (1990) 333-339
140. Fields E.K., Meyerson S. (1968), "Mechanisms of formation and reactions of arynes at high temperatures", *Advanc. Phys. Org. Chem.* 6 (1968) 1 - 61
141. Fields E.K., Meyerson S. (1969), "Reaction of aromatic compounds at high temperatures", *JACS* (1969) 273 - 278
142. Rordorf B.F. (1989), "Flow tube kinetics of benzocyclobutenedione thermolysis by an automated instument with integrated GC ion trap MS analysis", *Int. J. of Mass Spectrom. and Ion Proc.* 95 (1989) 211-222
143. Miller R.G., Stiles M. (1963), "Reaction of benzyne with benzene and naphthalene", *JACS* 85 (1963) 1798 - 1800
144. Dellinger B., Taylor P.H., Kasner J. (1990), "Gas phase formation of chlorinated compounds from the pyrolysis of tetrachlorethylen", *Combust. Sci. Technol.* 74 (1990) 137 - 157
145. Hubin Y., et. al. (1989), "Pyrolysis of 1,1,1 Trichlorethene in the absence and in the presence of added HCl and / or CCl₄", *Int J. Chem. Kin.* 21 (1989) 575-591
146. Yashuara A.(1990), "Formation of chlorinated compounds in pyrolysis of trichlorethylene", *Chemosphere* 21 (1990) 479-486
147. Frenklach M. (1990), "Production of PAH in chlorine containing environments", *Combust. Sci. Technol.* 74 (1990) 283-296
148. Hutzinger O., et. al. (1994), "The formation of benzenes and phenols in fly ash catalysed reaction of trichlorethylene", *Chemosphere* 28 (1994) 1977-1987

149. Ballschmiter K., et. al. (1986), "Experiments in high temperature chemistry of organohalogenes", *Chemosphere* 15 (1986) 1369-1372
150. Crummett W.B., Townsend D.I. (1984), "The trace chemistry of fire hypothesis : review and update", *Chemosphere* 13 (1984) 777-788
151. Sauer M.C., Mani I. (1970), "Rate constants and transient spectra in the gas phase reaction of hydrogen atoms. Substituent effects in monosubstituted benzene", *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 59-63
152. Ritter E.R. (1990), "Kinetic study on thermal decomposition of chlorbenzene diluted in H₂", *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 2493-2504
153. Louw R. (1989), "Formation of chlorarenes upon gas phase pyrolysis and slow combustion of benzene - HCl mixtures", *Chemosphere* 18 (1989) 1965-1970
154. Dellinger B., Taylor P.H. (1990), "The role of induced inductive destabilisation versus bond energy reduction an high temperature displacemant reactions of chlorinated hydrocarbons", *Chemical and physical processes in combustion (1990)* Pittsburgh
155. Jurs P. C., et. al. (1988), "Computer assisted prediction of GC retention times of PCB", *Anal. Chem.* 60 (1988) 978-982 -
156. Jurs P.C., et. al. (1990), "Prediction of gas and liquid chromatographic retention indices of PCB", *Anal. Chem.* 62 (1990) 2318-1212
157. Robbat A., et. al. (1988), "Prediction of GC retention characteristics of PCB", *Anal. Chem.* 60 (1988) 982-985
158. Ballschmiter K., et. al. (1993), "Quantification of chlorinated naphthalenes with GC-MS using the molar response of electron impact ionisation", *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 800-804
159. Heidmann W.A. (1988), "Isomer specific determination of polychlorinated technical mixtures such as polychloronaphthalenes by GC/MS", *Chromatographia* 25 (1988) 8-14
160. Wightman R.H., Auger P., Malalyandi M. (1993), "Improved syntheses and complete characterisation of some polychloronaphthalenes", *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1673-1680
161. Rosa D. (1986), "Source assessment of HCB from the organic manufacturing industry", *IARC Sci. Publicatiox. 1986, 77 HCB; Proc. Int. Symp. 1985*
162. Manham S.E., Kinner L.L. (1992), "Mechanistic study of the Chemchar process using HCB as a surrogate for monioring reaction products", *Chemosphere* 24 (1992) 1867-1884
163. Leshendonk Th. V. (1977), "Source, characterisation and treatment and disposal of industrial waste s containing HCB", *J. of Hazardous Materials* 1 (1977) 343-359
164. Scheunert I. (1994), "Mikrobieller Abbau organischer Fremdstoffe im Boden", *Chemie in unserer Zeit* 28 (1994) 68-78
165. Jacoff F.S. (1986), "Source assessment of HCB from the organic chemical manufacturing industry", *IARC Scientific Publ. (1986), 77 HCB; Proc. Int. Symp. 1985*
166. Klusmeier W. (1988), *Dissertation Univ. Paderborn 1988*

167. Hirsch A., Grösser Th. (1993), "Dicyanopolyine: neue stäbchenförmige Moleküle aus dem Kohlenstoffplasma", *Angew. Chemie* 105 (1993) 1390-1393
168. Mulholland J.A. (1992), "Formation of perchloroaromatics during trichlorethylen pyrolysis", *Combustion and Flame* 89 (1992) 103-115
169. Haddon R.C., et. al. (1987), "Perchloro-7H-cyclo[a]acenaphthylene and the perchlorophenyl system", *J. Org. Chem.* 52 (1987) 711-712
170. Yanagisawa M., Hayamizu K. (1986), "¹³ C chemical shifts of chlorinated biphenyls", *Magnetic resonance in chemistry* 24 (1986) 1013-1014
171. Wilson N.K., Zehr R. (1978), "Substituent effects and additivity in the carbon ¹³ NMR spectra of chlorinated naphthalenes and their chlorinated naphthol metabolites", *J. Org. Chem* 43 (1978) 1768-1773
172. Hansen P.E. (1979), "¹³ C NMR of polycyclic aromatic compounds. A review", *Organic Magn. Res.* 12 (1979) 109-141
173. Schetter G. (1988), "Dioxin- und Furanemissionen aus Müllverbrennungsanlagen Teil 1: Beurteilung von Messergebnissen aus dem Hintergrund technologischer Minderungsmaßnahmen", *Müll und Abfall* (1988) 141-150
174. Stieglitz L., et. al. (1991), "Kinetic aspects from the laboratory simulation of the formation and destruction of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators", *Chemosphere* 23 (1991) 1245 - 1253
175. Tsang W. (1986), "Fundamental aspects of key issues in hazardous waste incineration", *ASME Paper* 86-WA/HT-27
176. Griffin R. (1986), "A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion", *Chemosphere* 15 (1986) 1987-1990
177. Lahanjatis E.S., et. al. (1985), "Bildung von 2,3,7,8-TCDD bei der Thermolyse von ausgewählten chlororganischen Verbindungen", *Chemosphere* 14 (1985) 233-238
178. Altwicker E., Millgan M. (1993), "The relationship between de novo synthesis of PCDD and PCDF and low temperature carbon gasification in flyash", *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1595-1601
179. Eiceman G.A., et. al. (1990), "Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash from municipal incinerators", *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1635-1641
180. Hagenmaier H.P., et. al. (1987), "Catalytic effects of fly ash from incineration facilities on the formation and decomposition of PCDDs and PCDFs", *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 1080-1084
181. Stieglitz L., et. al. (1991), "On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash", *Chemosphere* 23 (1991) 1255 - 1264
182. Stieglitz L., et. al. (1993), "The oxidative degradation of carbon and its role in the De Novo synthesis of organohalogen compounds in fly ash", *Chemosphere* 27 (1993) 343-350
183. Altwicker E., et. al. (1994), "Analysis of time scale pertinent to PCDD/PCDF formation on fly ash surfaces in municipal solid waste incinerators", *Chemosphere* 28 (1994) 23-45
184. Jager J., Pflug G. (1985), "Freisetzung von Dioxinen bei der Ablagerung von Abfällen", *Dioxin - Entstehung - Wirkung - Beseitigung Abfallforschung in Forschung und Praxis*, Erich Schmidt Verlag (1985)

185. Henry W.M., et. al. (1986), "Inorganic compounds identified of fly ash emission from MWI", EPA-Report 600/3-82-095
186. Louw R., et. al. (1993), "Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenol oxychlorination deep oxidation and condensation", Environ. Sci. Technol. 27 (1993) 1849-1863
187. Matthews R.W. (1986), "Solar electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase", Solar Energy 38 (1986) 405 - 413
188. Ollis D.F. (1985), "Contaminant degradation in water", Environ. Sci. Technol. 19 (1985) 480 -484
189. Abraham M.A., Jin L. (1991), "Low temperature catalytic oxidation of 1,4 dichlorobenzene", Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1991 89-95
190. Griesbaum K. (1988), "Untersuchungen zur Totaloxidation von Chlorkohlenwasserstoffrückstände", Abschlußbericht BMFT-Projekt Nr.1430214172, Dez. 1988
191. Dellinger B., Mazer S.L. (1991), "Laboratory evaluation of the thermal degradation properties of toxic organic materials in sewage sludge", J.Air Waste Manage. Assoc. 41 (1991) 838-843
192. Nilsson U.L., Colmsjö A.L. (1989), "Reactivity of PAHs in different chlorination reactions", Chemosphere 18 (1989) 2201-2211
193. Lifshitz C., Peres T., Agranat I. (1989), "Properties of carbon cluster ions formed by dissociative ionisation", Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes 93 (1989) 149-163
194. Karasek F.W., et. al. (1985), "Polycyclic aromatic hydrocarbons", Mass Spectrometry in environmental science, Plena Press N.Y. (1985)
195. Dellinger B., et. al. (1986), "Laboratory investigation of thermal degradation of a mixture of hazardous organic compounds", Environ. Sci. Technol. 20 (1986) 703-710
196. Forst, Pearson (1964), "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim 1964
197. Tsang W., Shaub W.M. (1983), "Physical and chemical properties of dioxines in relation to the their disposal", Human and Environmental risks of chlor. Dioxines 1983
198. Dellinger B., Taylor P.H., Lee C.C. (1990), "Development of a thermal stability based ranking of hazardous organic compounds incinerability", Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 316 - 328
199. Dellinger B., et. al. (1985), "Factors affecting the gas phase thermal decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons", EPA 600/9-84-015
200. Dellinger B., Hall D.L., Mazer S.L. (1985), "High temperature gas phase formation and destruction of PCDF", Chemosphere 14 (1985) 1483-1494
201. Lenoir D., et. al. (1991), "Surface reaction of brominated arenes as a model or the formation of PCDD/PCDF in incinerators: Inhibition by ethanolamin", Environ. Sci. Technol. 25 (1991)
202. Klabunde K. (1994), "Destructive adsorption of chlorinated benzenes on ultrafine particles of magnesium oxide and calcium oxide", Environ. Sci. Technol. 28 (1994) , 1248-1253

203. Benson S.W. (1976), "Thermochemical kinetics", John Wiley, 1976 New York
204. Shaub W.M. (1983), "Procedure for estimating the heats of formation of aromatic compounds Part II: chlorinated biphenyls, diphenyl ethers and dibenzofurans", *Thermochimica Acta* 62 (1983) 315-323
205. Bozzelli J. W. , Ritter E.R. (1994), "Pathways to chlorinated dibenzodioxines and dibenzofuranes from partial oxidation of chlorinated aromatics by OH radical; Thermodynamic and kinetic insight", *Combust. Sci. Technol.* (1994) im Druck
206. Bozzelli J.W., Ritter E.R. (1993), "Group additivity thermodynamic parameters (terms) for Br, Cl, F, CH₃, OH interactions and CH₃ butress effects in multi-substituted aromatics", *Thermochimica Acta* 222 (1993) 153-185
207. Bozzelli J.W., et. al. (1991), "THERM: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules", *Int. J. of Chem. Kin.* 23 (1991) 767-778
208. Shaub W.M. (1982), "Procedure for estimating the heats of formation of aromatic compounds Part I: Chlorinated benzenes, phenols and dioxins", *Thermochimica Acta* 55 (1982) 59-73
209. Bozzelli J.W. (1990), "Thermodynamic insight on pathways to formation of chlorinated dioxins", *Organohalogen Compounds* 1 (1990) 42-46
210. Harrison B.K., Holmes D.A. (1993), "Estimation of Gibbs Free Energie of formation for PCB", *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 725-731
211. Scott L.T. (1988), "Benzoid ring contractions in the thermal automerisation of acenaphthylen", *Tetrahedron Letters*, 29 (1988) 6857-6860
212. Scott L.T. (1987) "Benzene ring contractions at high temperatures. Evidence from the thermal interconversion of aceanthrylene, acephenenthrylene and fluoranthene", *J.Am.Chem.Soc.* 109 (1987) 5461-5465
213. Scott L.T. (1984), "Automerisation in benzoid hydrocarbonds. New mechanistic insight from the thermal rearrangement of benz(a)anthracene", *Tetrahedron letters* 25 (1984) 1661-1664
214. Martin H.D., et. al. (1984), "The kinetic of pyrolysis of barrylen: A concerted process on the C₈H₈ energie surface", *Int. J. Chem. Kin.* 16 (1984) 117-124
215. Lahti P.M. (1992), "A semiempirical investigation of interelectronic exchange coupling in bisected poly(1,4-phenylene) polycation model systems", *Inter. J. Quantum Chem.* 44 (1992) 785-794

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. M.J. Schwuger* in der Abteilung von Herrn *Dr. C.G.B. Frischkorn*[†] angefertigt

Herrn Prof. Dr. M.J. Schwuger danke ich für die interessante Themenstellung und die großzügige Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C.G.B. Frischkorn. Er war für seine Doktoranden zu jeder Zeit ansprechbar und hat durch viele Diskussionen und Anregungen sowie durch die notwendige Unterstützung wesentlich zum Fortgang der Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. K. Günther danke ich für seine Unterstützung und das Interesse an der Arbeit sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft

Herrn Prof. Dr. J.W. Bozzelli vom *Institut of technology* der Universität New Jersey (NJ, USA) danke ich für seine Unterstützung bei den thermodynamischen Berechnungen und die Übermittlung des Programms 'THERM'

Herrn Dr. E. Kleist bin ich für die Aufnahme von Massenspektren und die Durchsicht der Arbeit zu Dank verpflichtet

Herrn H. Engel möchte ich für die Aufnahme von Massenspektren sowie für die Hilfe bei der Lösung von technischen Problemen danken

Desweiteren danke ich allen Mitarbeitern für die angenehme Arbeitsatmosphäre während der Zeit am Institut

