



Das Innenleben einer Flamme bringt kleine und große Teilchen hervor.

# Fulleren- und Rußbildung – Wege zu großen Teilchen in Flammen\*\*

**Klaus-Heinrich Homann\***

*In memoriam Wilhelm Jost*

In der Fullerenliteratur wird nur selten darauf hingewiesen, daß es eine natürliche Quelle für Fullerene gibt: die Verbrennung bestimmter Kohlenwasserstoffe in sehr fettem Gemisch mit Sauerstoff. Dabei wird jedoch unter den meisten Brennbedingungen fast ausschließlich Ruß gebildet. Dies ist wahrscheinlich einer der Gründe dafür, daß man nicht schon früher auf die Fullerene gestoßen ist, obwohl Ruß schon oft extrahiert worden ist. Da die ersten Versuchsbedingungen, unter denen Fullerene nachgewiesen wurden – die Laser-Verdampfung von Graphit –, so sehr anders waren als die Bedingungen in einer Flamme, haben die Verbrennungsforscher Fullerene als Produkt einer Verbrennung auch gar

nicht erwartet. Es war ein Zufall, daß man Fullerene gefunden hat, obwohl die betreffenden Flammen auf etwas ganz anderes hin untersucht worden waren: Man war den vermuteten Vorstufen der ersten Rußteilchen, den sehr großen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs), auf der Spur. Da diese nach einer Abscheidung nicht wieder aufgearbeitet werden konnten, mußten sie über einen Molekularstrahl einer bei niedrigem Druck brennenden Flamme entnommen werden. Sie haben ein niedriges Ionisierungspotential, und deshalb bot es sich an, wegen der besseren Nachweisbarkeit die natürlichen Flammenionen der PAHs zu untersuchen. Weil schließlich bekannt war, daß die Flam-

me eines aromatischen Brennstoffs besonders viel PAHs erzeugt, hat man Benzol verbrannt. Diese drei Umstände (niedriger Druck, Flammenionen und Benzol) waren, wie sich später herausstellte, günstige Bedingungen für den Nachweis einer großen Vielfalt von Fullerenen in Flammen. Zwar ist es noch nicht gelungen, Fullerene in größerem Maßstab aus der Verbrennung zu erhalten, doch ist man der Antwort auf die Frage näher gekommen, wie sich diese einzigartig gebauten Kohlenstoffmoleküle neben den viel ungeordneter strukturierten Rußteilchen bilden können.

**Stichwörter:** Flammen • Fullerene • Polycyclen • Ruß • Verbrennungen

## 1. Einleitung

Ruß ist das bekannteste hochmolekulare Verbrennungsprodukt – das Vorkommen von Fullerenen in Flammen wurde erstmals 1987 beschrieben,<sup>[1]</sup> zwei Jahre nach ihrer Entdeckung.<sup>[2a]</sup> Bei normaler oder auch technischer Verbrennung ist die Bildung von Fullerenen neben der von Ruß so gering, daß man sie nur mit den empfindlichsten Analysemethoden nachweisen kann. Mit speziellen Brennstoffen und unter besonderen Brennbedingungen kann man im Labor jedoch Flammen realisieren, in denen Fullerene und Ruß in etwa gleichem Ausmaß entstehen. Im folgenden wird also immer nur von solchen Laborflammen die Rede sein. So gesehen

sind Fullerene sicher das spektakulärste hochmolekulare Produkt einer unvollständigen Verbrennung. Immerhin standen sie schon auf der ersten Seite der New York Times, und ihre Entdeckung bei der Kondensation von Kohlenstoffdampf nach Laserbeschuß von Graphit wurde im Jahr 1996 mit dem Nobelpreis gewürdigt.<sup>[2b]</sup> So viel wissenschaftlichen Ruhm kann Ruß nicht für sich in Anspruch nehmen, die wirtschaftliche Bedeutung der beiden Stoffe ist aber gerade umgekehrt.

Die thermodynamischen Triebkräfte in einem C/H/O-System, das nicht genügend Sauerstoff enthält, um allen Kohlenstoff zu CO zu oxidieren, drängen bei hoher Temperatur zu kohlenstoffreichen Gebilden. Aber durch welche Mechanismen ist es zu erklären, daß große Fullerenmoleküle mit einer definierten Formel und mit sehr hoher Symmetrie wie das Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ ) unter denselben Bedingungen und auf etwa der gleichen Zeitskala entstehen wie im Vergleich dazu riesige Rußteilchen, die weder eine Molekülformel noch eine definierte Struktur haben? Können die Fullerene ein Folgeprodukt des Rußes sein? Oder ist es umgekehrt so, daß am Anfang des Wachstums eines Rußteil-

[\*] Prof. Dr. K.-H. Homann  
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität  
Petersenstraße 20, D-64287 Darmstadt  
Fax: (+49) 6151-16-4717  
E-mail: homann@pc2.chemie.tu-darmstadt.de

[\*\*] Dieser Aufsatz ist aus der Wilhelm-Jost-Gedächtnisvorlesung 1995 entstanden, die in Halle/Saale, Marburg, Göttingen und Hannover gehalten wurde.

chens ein Fullerenmolekül oder etwas ähnliches steht, oder gibt es Reaktionsschritte, die parallel zu Rußteilchen und Fullerenen führen?

Da die Flammenchemie mit dem Brennstoff beginnt, einem reinen, niedermolekularen Kohlenwasserstoff wie Methan, Ethylen, Acetylen oder einem aromatischen wie Benzol, kommt man nicht darum herum, die Zwischenstufen auf dem Weg zu den großen kohlenstoffreichen Gebilden von Anfang an zu suchen. Nicht betrachtet werden soll hier die Bildung von Fullerenen bei der Laserverdampfung von Graphit<sup>[2b]</sup> oder im Fulleren-Generator nach Krätschmer,<sup>[3]</sup> beides reine Kohlenstoff/Helium-Systeme.

## 2. Klassen von großen Teilchen in Flammen

Man kann, einschließlich der Fullerene und Rußteilchen, fünf Klassen von großen Teilchen in fetten Kohlenwasserstoff-Flammen unterscheiden. Vier davon sind schon längere Zeit bekannt. Diese vier Klassen lassen sich nicht nur nach ihren Massenbereichen, sondern auch nach der Dimensionalität der Anordnung ihrer C-Atome unterscheiden. Sie sind exemplarisch in Abbildung 1 dargestellt. Auf die fünfte, die erst durch den Einsatz neuerer Analysemethoden gefunden wurde und der für die Frage nach der Ruß- und Fullerenbildung große Bedeutung zugemessen wird, soll erst später eingegangen werden.

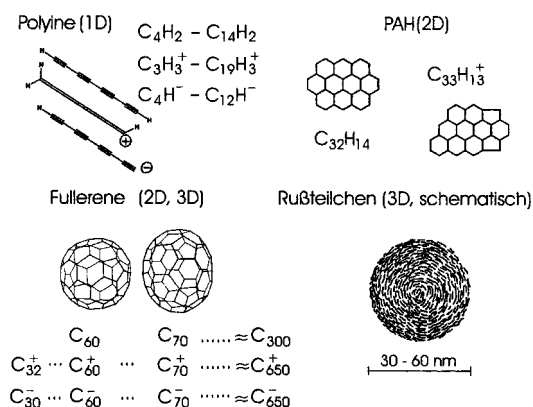


Abb. 1. In fetten Kohlenwasserstoff-Flammen gibt es kohlenstoffreiche Teilchen mit ein-, zwei- und drei-dimensionaler Struktur des C-Gerüsts, die auch als natürliche Flammenionen auftreten. Hier wie auch in den übrigen Abbildungen sind die Doppelbindungen der polycyclischen Verbindungen nicht dargestellt.

## 2.1. Polyine

Die erste Klasse sind die langgestreckten Polyine, auch Polyacetylene genannt. Sie haben eine eindimensionale, lineare Anordnung ihrer Kohlenstoffatome und tragen entsprechend ihrer Summenformel  $C_{2n}H_2$  in ihrer elektrisch ungeladenen (normalen) Form je ein H-Atom an den Enden. Bis  $C_{14}H_2$  konnte man sie nachweisen. Sie kommen auch als Radikale in Flammen vor, hauptsächlich mit einem zusätzlichen H-Atom an einem Ende;<sup>[4]</sup> sie wurden bis  $C_8H_3$  nachgewiesen. Da alle Polyine eine hohe Protonenaffinität und die langen unter ihnen auch ein relativ niedriges Ionisierungspotential haben,<sup>[5]</sup> kommen sie protoniert und mit zunehmender Kettenlänge auch als einfache positive Ionen in Flammen vor, allerdings in nur sehr geringer Konzentration (z. B.  $x_{\max}(C_6H_3^+) \approx 4 \times 10^{-11}$  oder  $[C_6H_3^+]/[C_6H_2] \approx 10^{-8}$ ). Es gibt sie auch als negative Ionen, z. B.  $C_{2n}H^-$ .<sup>[6]</sup>

Die bemerkenswerte Eigenschaft von Polyinen in Flammen ist, daß sie in der Zone maximaler Flammentemperatur alle miteinander sowie mit Acetylen und Wasserstoff in partiellen chemischen Gleichgewichten stehen. Das gilt auch für ihre Radikale und Ionen und deren Gleichgewichte mit den normalen Polyinen.<sup>[4, 7]</sup> Es sind gerade diese Gleichgewichte, die das Wachstum der Polyine beschränken – die langen Ketten zerfallen eben auch wieder. Das hält ihren Massenbereich weit von dem der Fullerene und Rußteilchen entfernt, so daß sie als Vorstufen ausscheiden. Es gibt auch noch eine Reihe von anderen Argumenten, z. B. ist in fetten Acetylenflammen, in denen die Polyinkonzentrationen besonders hoch sind, die Fullerenbildung vergleichsweise gering.<sup>[8]</sup>

## 2.2. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Zweidimensionale kohlenstoffreiche Moleküle sind die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (hydrocarbons), kurz PAHs. Als kleinsten PAH kann man das Naphthalin ansehen, die größten PAHs haben etwa die Bruttoformel  $C_{320}H_{50}$ .<sup>[9]</sup> Anhand von authentischen Substanzen sind bis zur Molekülmasse des Coronens (300 u) ca. 30 unsubstituierte PAHs identifiziert,<sup>[10]</sup> darüber hinaus sind nur sehr wenige ihrer Struktur nach bekannt. Durch die Möglichkeiten der zweidimensionalen Anordnung der C-Atome ist



Klaus-Heinrich Homann, 1935 in Göttingen geboren, studierte von 1955 bis 1961 Chemie an den Universitäten in Freiburg im Breisgau und Göttingen. In seiner Heimatstadt Göttingen wurde er 1964 promoviert, 1969 folgte dort die Habilitation für das Fach Physikalische Chemie. Er war als Fellow of the National Science Foundation, Washington, DC (USA), am Boston College tätig und als Universitätsdozent von 1970 bis 1971 an der Universität Göttingen. Seit 1991 ist er Professor an der Technischen Hochschule Darmstadt. Er wurde 1994 mit der Bernard Lewis Gold Medal und der Silver Medal des International Combustion Institute geehrt. 1995 hielt er die Hottle Lecture am MIT in Cambridge, MA (USA), und die Wilhelm-Jost-Gedächtnisvorlesung. Seine Forschungsthemen sind die chemische Kinetik und die Chemie der Verbrennung.



die Vielfalt der Strukturen viel größer als bei der eindimensionalen. Das hauptsächliche Bauelement der PAHs ist das Sechseck des Benzols, erweitert wird die Strukturvielfalt noch durch die Möglichkeit des Einbaus von Fünfecken. Die Frage der Fünfecke in den PAHs ist im Hinblick auf die Fullerenbildung von besonderem Interesse. Wenn Fünfecke nur an zwei aneinandergrenzenden Seiten von Sechsecken umgeben sind, dann ist das Molekül fast noch eben wie beim Dicyclopentapyren [*cd,fg*]pyren. Das ist anders bei dem schalenförmigen Corannulen, bei dem ein Fünfeck an allen Seiten von Sechsecken umgeben ist (Abb. 2).

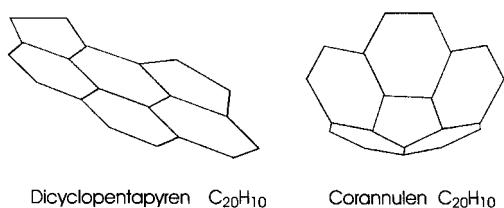


Abb. 2. Fünfringe bewirken erst eine starke Krümmung im Gerüst, wenn sie auf mehr als zwei zusammenhängenden Seiten von kondensierten Sechsringen umgeben sind.

Es gibt bei den PAHs in Flammen sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Radikale.<sup>[11]</sup> Bei ersteren befindet sich das ungepaarte Elektron in einem  $\sigma$ -, bei letzteren in einem  $\pi$ -Orbital. PAHs treten ebenfalls ionisiert und protoniert auf.<sup>[7, 12]</sup> Mit  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  sind die Ionisierungs- und Protonierungsgrade beträchtlich größer als beim Polyin  $C_6H_2$ .<sup>[9]</sup> Als negative Ionen scheinen die PAHs nur aufzutreten, wenn sie ein oder mehrere Fünfecke und/oder ein Sauerstoffatom enthalten.<sup>[13]</sup>

Obwohl die Anzahldichte der großen Ionen in Flammen sehr gering ist, lassen sie sich gut massenspektrometrisch nachweisen. Und da alle großen Moleküle ionisiert – ob positiv oder negativ oder in beiden Formen – auftreten, stammen viele Informationen über ihr Vorkommen und Wachstum aus der Untersuchung der auf natürliche Weise in Flammen ionisierten Formen. Das soll nicht heißen, daß Reaktionen, die später anhand von Messungen an Ionen diskutiert werden, nur auf Ion-Molekül-Reaktionen zutreffen. Sie lassen sich bei diesen großen Teilchen auch auf die entsprechenden neutralen Reaktionspartner übertragen.

### 2.3. Fullerene

Fullerene haben eine dreidimensionale, geschlossene Käfigstruktur. Als neutrale Teilchen wurden sie on-line von  $C_{60}$  bis ca.  $C_{300}$  in Flammen nachgewiesen, wobei ab  $C_{70}$  alle geradzahigen Spezies vorkommen.<sup>[11]</sup> Herausragend sind immer  $C_{60}$  und  $C_{70}$ . Dabei kommt es auf den Brennstoff und die Brennbedingungen an, welches von beiden überwiegt; meistens ist es  $C_{60}$ . Unabhängig von ihrer Größe und Form müssen Fullerene stets zwölf Fünfecke enthalten, damit der Käfig geschlossen werden kann. Fullerenionen sind in einer Flamme sehr viel empfindlicher nachzuweisen als die Neutalmoleküle. Das macht sich schon daran bemerkbar, daß man sie in einem nach beiden Seiten etwa um den Faktor zwei erweiterten Massenbereich findet ( $C_{32}^+$  bis ca.  $C_{650}^+$ ,  $C_{30}^-$  bis ca.

$C_{600}^-$ ), einschließlich der ionisierten  $C_{62}$  bis  $C_{68}$ .<sup>[14]</sup> Es ist nicht eindeutig erwiesen, ob eine Obergrenze von ca.  $C_{650}$  meßtechnisch oder durch die Gegebenheiten in der Flamme bedingt ist, worauf ein später zu diskutierender Bildungsmechanismus hindeutet.

Man könnte Fullerene auch als zweidimensional gebaute Teilchen betrachten, da die C-Atome nur eine Fläche bilden. Auch die für dreidimensional strukturierte Teilchen relativ niedrige obere Massengrenze, die nur um einen Faktor von etwa 2 größer ist als bei den flachen PAHs, paßt besser zum Aspekt der Zweidimensionalität der Fullerene.  $C_{32}^+$  und  $C_{30}^-$  scheinen die absolute untere Grenze für das zu sein, was beim photolytischen Abbau von Fullerenen nachweisbar ist.<sup>[15]</sup> Mit den Fullerenen verwandt sind die Nanotubes, längliche, fullerenartige, an den gerundeten Enden abgeschlossene zylindrische Röhren aus mehreren Schichten von Kohlenstoff mit sehr viel größeren Teilchenmassen, die man auch in Flammen gefunden hat.<sup>[16]</sup>

### 2.4. Rußteilchen

Rußteilchen sind in jeder Beziehung dreidimensional. Die kleinsten haben eine Masse von etwa  $2 \times 10^3$  u, die größten von etwa  $10^8$  u.<sup>[17]</sup> Dieses gemessen an den ein- und zweidimensionalen Teilchen eigentlich schon unbegrenzte Wachstum ist charakteristisch für die Dreidimensionalität. Für ganz junge Rußteilchen wurde schon vor längerer Zeit ein molares C/H-Verhältnis von ca. 3 bestimmt,<sup>[18]</sup> ein hoher Wasserstoffgehalt im Vergleich zu dem der größten PAHs (etwa  $C_{320}H_{50}$ ). Selbst wenn man in der Lage wäre, für ein einzelnes Rußteilchen eine bestimmte Bruttoformel  $C_xH_y$  zu bestimmen, wäre das wenig sinnvoll, denn es ist anzunehmen, daß kein Rußteilchen dem anderen gleicht. Rußteilchen, auch die kleinsten, kommen in Flammen ebenfalls positiv und negativ geladen vor.<sup>[19, 20]</sup>

Die Fullerenmoleküle sind bekanntlich innen hohl, die Rußpartikel sind gefüllt. Eine gewisse grobe Ähnlichkeit findet man in der Form, wobei man aber sowohl bei den Fullerenen als auch bei den Rußteilchen Sonderfälle betrachten muß. Es gibt Rußteilchen, die eine fast perfekte Kugelform haben.<sup>[21]</sup> Während aber beim  $C_{60}$  die geschlossene hochsymmetrische Form intrinsisch ist und durch die spezielle Anordnung der zwölf Fünfecke und zwanzig Sechsecke zustande kommt, ist eine Kugelform bei Rußteilchen auf ihre Entstehungsgeschichte zurückzuführen. Die sehr runden Teilchen konnten durch oberflächliche Zersetzung kleinerer Kohlenwasserstoffmoleküle anwachsen, wobei es (zufällig) zwischenzeitlich nicht zu einer Koagulation mit anderen Rußteilchen kam. Man nimmt an, daß die turbostratisch angeordneten Schichtstücke, die einen Zwischenraum etwas größer als beim Graphit haben,<sup>[22]</sup> sich beim Anwachsen bei Flammentemperatur an der Oberfläche durch thermische Bewegung gegeneinander verschieben können und zeitweilig sozusagen eine zweidimensionale Flüssigkeit bilden. Das Erreichen der Kugelform ist also ein dynamischer Prozeß, der zu anderen Formen führt, wenn die Teilchen zwischenzeitlich koagulieren.

Die Darstellung des Rußteilchens in Abbildung 1 ist nur symbolisch zu sehen. Sie soll die (meist nur genäherte) Kugelform der Einzelteilchen andeuten sowie die im Elektronenmikroskop sichtbaren Schichtstücke, die sich mehr oder weniger gut parallel zur Oberfläche anordnen und in Ausnahmefällen um einen „Mittelpunkt“ gruppieren. Die späteren Überlegungen, woraus Ruß anfangs entsteht und wie die ersten Teilchen aussehen könnten, haben kaum etwas mit der Struktur der fertigen Teilchen zu tun. Diese kommt vielmehr zustande durch das Massenwachstum der Teilchen infolge Anlagerung und heterogener Zersetzung von kleinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen (z.B. Acetylen) an der Oberfläche, Temperprozessen im Inneren unter Verlust von Wasserstoff und Koagulation mit anderen Rußteilchen. Aus diesem Grunde gehen die z.T. detaillierten Kenntnisse der Morphologie von „fertigen“ Rußteilchen nicht in die nachfolgenden Überlegungen ein. Eine ausführliche Darstellung der Rußbildung und ihrer Aspekte findet sich im Übersichtsartikel von Haynes und Wagner.<sup>[23]</sup>

### 3. Die Flamme als chemischer Reaktor

Für die detaillierte Untersuchung der Flammenchemie haben sich Vormisch-Flammen bewährt, die man bei vermindertem Druck (etwa 30 mbar) auf einer kreisförmigen, gekühlten, porösen Metallplatte ( $\varnothing 75$  mm) brennen läßt. Abbildung 3 zeigt schematisch einen solchen Brenner. Die

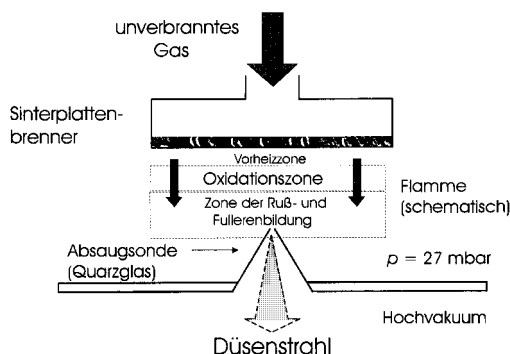


Abb. 3. Brenner mit flacher Niederdruckflamme und einer Düsenstrahlsonde (schematisch).

Flamme brennt stationär, d.h., die räumlichen Verteilungen von Temperatur und Konzentrationen sind stationär. Im Inneren der Flamme ändern sich diese Größen praktisch nur mit dem Abstand vom Brenner, weshalb man solche Flammen auch als quasi-eindimensional bezeichnet. Weiter zum Flammenrand hin ist die Temperatur niedriger als in der Mitte. Diese unterschiedlichen Temperaturverläufe (am Rand und in der Achse) bei Verbrennung desselben Kohlenwasserstoff/Sauerstoff-Gemisches hat für die Beobachtung von Fulleren- und Rußbildung eine besondere Bedeutung, worauf in Abschnitt 8 näher eingegangen werden soll.

Als Brennstoffe wurden Acetylen, 1,3-Butadien, Benzol und Naphthalin verwendet. Aus solchen Flammen wird durch eine kegelförmige Sonde mit einer Öffnung von ca. 0.7 mm Durchmesser, hinter der stark abgepumpt wird, kontinuier-

lich eine Probe zunächst in Form eines expandierenden Düsenstrahls entnommen. Aus diesem Strahl (Kontinuumsströmung) wird durch einen Skimmer (siehe Abb. 4) und eine dahinter befindliche zweite Pumpstufe ein Molekularstrahl ausgeblendet, der mit diversen Geräten bezüglich der unterschiedlichen Komponenten analysiert wird. Die Sonde, die in die Flamme ragt, ist in Abbildung 3 schematisch angedeutet. Obwohl sie ungekühlt und aus dünnem Quarzglas ist, wird die Flamme gestört. Das Ausmaß dieser Störung ist verschiedentlich untersucht worden und besteht im wesentlichen, je nach Position in der Flamme, aus einem Temperaturabfall um ca. 150–250 K (gegenüber der ungestörten Flamme) an der Sondenspitze.<sup>[24, 25]</sup>

Es würde den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen, auf die Reaktionen einzugehen, die den Hauptumsatz bei der Verbrennung bewirken. Daher sollen nur die wichtigsten Bedingungen, denen eine Vorstufe für Ruß oder Fullerene auf ihrem Weg bis ins verbrannte Gas unterliegt, bezüglich der Temperatur und der Konzentrationen einiger wichtiger Reaktionspartner qualitativ beschrieben werden. Ein größerer Abstand vom Brenner entspricht einer größeren Gesamtreaktionszeit.

#### 3.1. Temperatur

Die Temperatur steigt kontinuierlich von etwas über Raumtemperatur bis zum Ende der Oxidationszone bei ca. 11–13 mm Abstand von der Brenneroberfläche an, wo der zugeführte molekulare Sauerstoff verbraucht ist (ein typisches Temperaturprofil ist in Abbildung 13 zu sehen). Die Maximaltemperatur am Ende der Oxidationszone in der Flammenachse hängt vom Brennstoff, dem Brenngemisch und seiner Anströmgeschwindigkeit (Durchsatz) ab. Bei den hier hauptsächlich beschriebenen Versuchen mit Acetylen und Benzol im Gemisch mit reinem Sauerstoff lag sie bei 2050–2200 K. In der Flammenzone, in der die Oxidationen stattfinden und die höheren Kohlenwasserstoffe aufgebaut werden, nimmt die Temperatur also ständig zu.

Die Geschwindigkeitskonstanten elementarer Reaktionen steigen um so stärker mit der Temperatur an, je größer ihre Aktivierungsenergie ist. Für die Konkurrenz zwischen bimolekularen Anlagerungsreaktionen (Wachstumsreaktionen), die im Mittel eine niedrigere Aktivierungsenergie haben, und Umlagerungs- sowie Zerfallsreaktionen mit größerer Aktivierungsenergie bedeutet das: Bei noch relativ geringer Temperatur zu Beginn der Oxidationszone wachsen die Moleküle an, und Umlagerungs- sowie Zerfallsreaktionen spielen noch kaum eine Rolle. Mit zunehmender Temperatur werden zwar die Wachstumsreaktionen schneller, aber die Geschwindigkeiten der Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen nehmen im Verhältnis dazu noch schneller zu. Da die Konzentration der oxidierenden Radikale (hauptsächlich OH) ebenfalls mit der Temperatur ansteigt, nimmt die Wirkung der Abbaureaktionen in jedem Fall mit steigender Temperatur zu. Dadurch kann, je nach den Brennbedingungen, das Wachstum der Moleküle oder Teilchen begrenzt werden, so daß es nicht zur Rußbildung kommt. Wie sich die Bildung von Fullerenen in dieser Beziehung verhält, wird

weiter unten beschrieben. Nach dem Maximum nimmt die Temperatur in diesen Flammen mit etwa 70 K pro 10 mm ab. Hier können die Wachstumsreaktionen wieder aufholen, falls im verbrannten Gas noch genügend Reaktanten dafür vorhanden sind.

### 3.2. Kleinere Moleküle und Radikale

Die Addition von Acetylen an Kohlenwasserstoffradikale ist ein bekannter Typ von Wachstumsreaktionen.<sup>[26]</sup> Unter Bedingungen, bei denen in  $C_2H_2/O_2$ -Flammen Ruß- und Fullerenbildung einsetzt, fällt die absolute  $C_2H_2$ -Konzentration vom Brenner bis zum Ende der Oxidationszone etwa um den Faktor 50 ab.<sup>[24]</sup> Dieser Verlust an Wachstumskomponente wird aber weit überkompensiert durch die um mehrere Zehnerpotenzen größer werdenden Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktionen, die dadurch in der gesamten Flamme von Bedeutung sind.

Bei der Verbrennung von Benzol ist das Benzolmolekül selbst ebenfalls ein wichtiger Reaktant zur Bildung von höheren PAHs. Es wird aber anders als Acetylen noch vor dem Ende der Oxidationszone vollständig verbraucht, so daß es in der Nähe des Temperaturmaximums der Flamme nicht mehr als Baustein für größere Moleküle oder Teilchen zur Verfügung steht. Dagegen wird in der Benzolflamme mit steigender Temperatur Acetylen gebildet, das am Ende der Oxidationszone eine Konzentration ähnlich wie in Acetylenflammen erreicht.<sup>[27]</sup>

H,  $CH_3$  und OH sind die wichtigsten kleinen Radikale in brennstoffreichen Kohlenwasserstoff-Flammen,<sup>[28]</sup> dabei ist OH das wichtigste oxidierende Agens in Flammen.<sup>[28]</sup> Diese drei Radikale erreichen ihre Maximalkonzentrationen kurz vor dem Ende der Oxidationszone. Da die OH-Konzentration hinter der Oxidationszone brennstoffreicher Flammen stark abfällt, kommt es auf die Bildungsgeschwindigkeit der großen Teilchen in der Oxidationszone an, wie stark sie noch dem oxidativen Abbau unterliegen: Bilden sie sich schnell, dann bewirken sie letztlich nur eine Umwandlung des Brennstoffs und werden zum großen Teil wieder verbrannt. Bei einer langsameren Bildung, die auch noch anhält, wenn die OH-Konzentration wieder abfällt, erreichen sie das verbrannte Gas und können mit ihm aus der Flamme emittiert werden. Da in jedem Fall das Wachstum der großen Moleküle schon in der Oxidationszone beginnt, sind alle möglichen Vorstufen von Ruß und Fullerenen mehr oder weniger dem oxidativen Abbau ausgesetzt.

Die Hauptrolle der freien H-Atome ist es, über die Kettenverzweigungsreaktion  $H + O_2 \rightarrow OH + O$  den Motor der gesamten Flammenchemie in Gang zu halten. Dadurch nehmen sie indirekt Einfluß auf die Bildung und Verbrennung großer Moleküle. Einen möglichen direkten Einfluß der freien H-Atome auf die Bildungsreaktionen der großen Moleküle zu erkennen, ist sehr viel schwieriger, weil man bisher kaum Experimente zu Elementarreaktionen von H, z. B. mit großen PAHs oder gar Rußteilchen, bei den in Flammen herrschenden Temperaturen durchgeführt hat. Versuche, durch Zufuhr freier H-Atome in eine Flamme das Wachstum von PAHs und Rußteilchen zu beschleunigen,

haben eher das Gegenteil bewirkt.<sup>[29]</sup> Methylradikale tragen nicht zum Aufbau großer Moleküle bei: Das kann man an Methanflammen sehen, in denen sie relativ hohe intermediäre Konzentrationen erreichen, was aber nicht nennenswert zur Bildung größerer Teilchen führt.

### 4. Apparate und Untersuchungsmethoden

Unsere Untersuchungsmethoden sind speziell auf die Online-Analyse der beschriebenen mittelgroßen bis großen Teilchen ausgelegt. Dabei handelt es sich um Spurenanalysen. Ein weiterer Aspekt war, möglichst mehrere analytische Methoden an denselben Flammen anzuwenden, wobei das Hauptproblem die Trennung und soweit möglich die Identifizierung der in die Tausende gehenden Einzelkomponenten war. Realisieren ließ sich dies, indem man den Düsen- oder Molekularstrahl aus der Flamme mit verschiedenen Methoden untersuchte. Das soll kurz anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 4 erläutert werden, in der auch

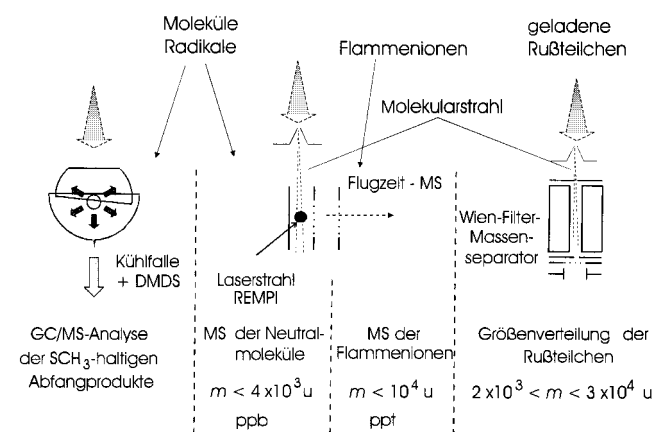


Abb. 4. Methoden zur Analyse eines Molekular- oder Düsenstrahls aus Flammen. Von links: Kühlfalle zum Abfangen von Radikalen in gefrorenem Dimethyldisulfid (DMDS); Flugzeit-Massenspektrometrie nach resonanzverstärkter Laser-Photoionisation (REMPI); Flugzeit-Massenspektrometrie von Flammenionen; Trennung sehr kleiner elektrisch geladener Rußteilchen mit einem Wien-Filter-Massenseparator.

Massen- und Empfindlichkeitsbereiche angegeben sind. In dem durch einen expandierenden Pfeil (Düsenstrahl) oder durch gestrichelte Linien (Molekularstrahl) angedeuteten Teilchenstrahl werden analysiert.<sup>[30]</sup>

- *freie Kohlenwasserstoffradikale, PAHs sowie sauerstoffhaltige PAHs*, indem sie zusammen mit Dimethyldisulfid (DMDS) im Überschuß in einer speziellen Kühlfalle bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff kondensiert werden. Die Radikale werden entsprechend der Reaktion  $R^{\cdot} + CH_3SSCH_3 \rightarrow RSCH_3 + SCH_3$  abgefangen und nach dem Auftauen des Kühlfalleninhalts durch GC/MS-Analyse der stabilen Produkte  $RSCH_3$  identifiziert und quantifiziert. Das größte so bestimmbare Radikal war Pyrenyl. Die nichtradikalischen kondensierbaren Komponenten wurden ebenfalls quantitativ bestimmt. Hier lag die obere Massengrenze beim Coronen.

- *PAHs, PAH-Radikale und Fullere*ne durch resonante (REMPI) und nichtresonante Multiphotonen-Ionisation mit einem frequenzverdoppelten gepulsten Farbstofflaser und Trennung mit einem speziell für große Ionen konstruierten Flugzeit-Massenspektrometer mit Ionenreflektor. Bei PAHs ist die Photoionisation besonders effektiv, und die minimale Fragmentierung ermöglicht den Nachweis von PAH-Radikalen.
- *positive und negative Flammenionen* ebenfalls mit einem Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer. Da diese schon im Molekularstrahl aus der Flamme vorhanden waren, wurde anstelle des Lasers eine gepulste Ablenkspannung benutzt.
- *positiv und negativ geladene sehr kleine Rußteilchen* mit einem eigens dafür konstruierten Wien-Filter-Massenseparator (Wien-Filter + elektrisches Bremsfeld). Dieses Instrument liefert keine einzelnen Massenpeaks, sondern eine (kontinuierliche) Massenverteilung, was für kleine Rußteilchen gerade angemessen ist.

Das Vorgehen bei allen Versuchen ist, den Flammen Proben bei verschiedenen Abständen vom Brenner zu entnehmen und die Konzentrationsprofile und Massenverteilungen bezüglich der Flammenchemie der großen Teilchen zu interpretieren.

## 5. Eigenschaften und Verhalten großer PAHs in Flammen

Da der Massenbereich der großen PAHs sowohl mit dem der Fullere als auch mit dem der kleinen Rußteilchen überlappt, ist es naheliegend, die Art der PAHs, ihrer Radikale und Ionen sowie ihre Entwicklung zu untersuchen.

PAHs kommen mit jeder C-Atom-Zahl vor bis zu den größten in Flammen nachgewiesenen mit etwa 320 C-Atomen. Abbildung 5 zeigt denselben Ausschnitt jeweils von

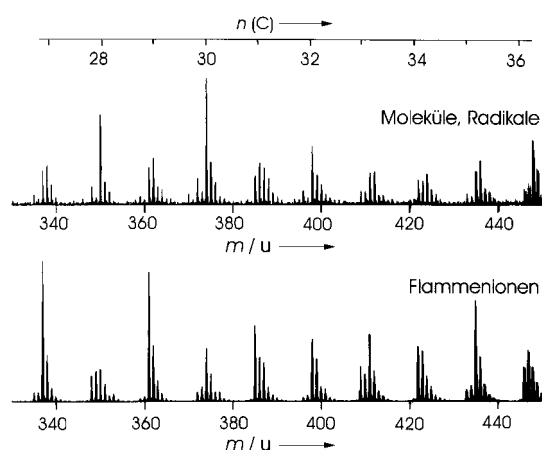


Abb. 5. Die Massenspektren der Gruppen ungeladener PAHs und ihrer Radikale sind denen der entsprechenden positiven Flammenionen sehr ähnlich. Die obere Abszisse ist die Zahl  $n$  der C-Atome pro PAH-Gruppe.

einem Massenspektrum neutraler PAHs (oben) und von PAH-Flammenionen in einer Darstellung, die gleiche Intensitäten vortäuscht. In Wirklichkeit ist die Konzentration der

neutralen PAHs viel größer. Das Massenspektrum der Flammenionen ist vollkommen fragmentfrei, das der neutralen PAHs weitestgehend. Beide Massenspektren enthalten jeweils Gruppen von PAHs mit derselben C-Atom-Zahl, von 27 bis 36. Man sieht, daß besonders im Bereich  $C_{27}H_x$  bis  $C_{33}H_x$  die Signale der ungeradzahigen Spezies bei den Ionen intensiver sind, während die geradzahigen bei den neutralen mehr hervorstehen. Dieser Intensitätsunterschied wird mit zunehmender Masse der PAHs geringer, bis er bei mehr als 50 C-Atomen marginal wird. Auch aus anderen, noch zu erörternden Gründen ist es zweckmäßig, darauf zu achten, ob PAHs eine gerade oder ungerade C-Atom-Zahl haben.

Die verschiedenen Signale einer Gruppe stammen im wesentlichen von Molekülen bzw. Ionen mit unterschiedlicher H-Atom-Zahl, es gibt also in einer solchen Gruppe relativ H-reiche und H-arme PAHs. Das wahre Verhältnis der H-reichen zu den H-armen PAHs erhält man erst, nachdem man die  $^{13}C$ -Isotopenverteilung in den Gruppen berücksichtigt hat. Dann sieht man, daß es gewöhnlich solche gibt, die in einer Gruppe besonders hervorstechen neben PAHs mit geringerer Intensität. Die PAHs mit der jeweils stärksten Intensität in einer Gruppe nennen wir Haupt-PAHs.

### 5.1. Die Bruttoformeln

Die Massenspektren liefern zunächst nur die Bruttoformeln der PAHs. Aus anderen Analysen von Flammen-PAHs weiß man, daß zu einer Bruttoformel gewöhnlich mehrere Isomere gehören.<sup>[31]</sup> Die zu den isotopenkorrigierten Signalen im Massenspektrum gehörenden Bruttoformeln der PAHs kann man in einem C/H-Diagramm aufzeichnen, in dem jeder Punkt einer bestimmten Formel  $C_xH_y$  entspricht. Das ist in Abbildung 6 für die PAHs aus Flammen dreier Brennstoffe

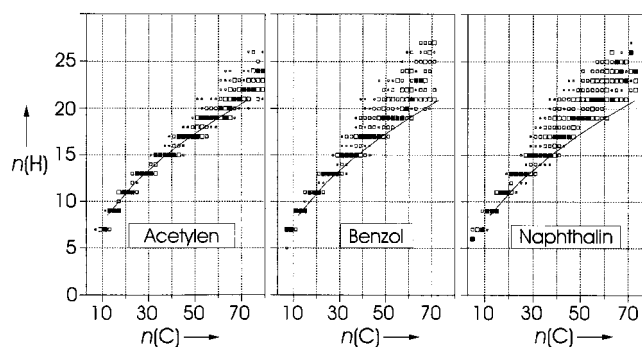


Abb. 6. C/H-Diagramm der Summenformeln von positiven PAH-Ionen in den Flammen dreier Brennstoffe. Schwarze Quadrate: PAH-Monokationen mit relativ hohen Maximalkonzentrationen; übrige Quadrate je nach Größe: PAH-Monokationen mit geringeren Konzentrationen. Auf der durchgezogenen Linie liegen PAHs mit maximal kondensierter Sechsringstruktur.

geschehen. Die PAHs einer Gruppe im Massenspektrum stehen in einer Spalte im C/H-Diagramm. Die PAH-Bruttoformeln bilden in diesem Diagramm ein Band, das zu größeren PAHs hin breiter wird. Das heißt, mit zunehmender C-Atom-Zahl wird die Variationsbreite im H-Gehalt der PAHs größer. Dies wird von Acetylen über Benzol zu

Naphthalin immer ausgeprägter. Zur besseren Orientierung in diesem Diagramm verbindet die durchgezogene Linie jeweils Bruttoformeln der PAHs oder ihrer Ionen, die ein hochgradig kondensiertes System nur aus Sechsecken haben. Diese sind bis zu 59 C-Atomen in Abbildung 7 dargestellt.

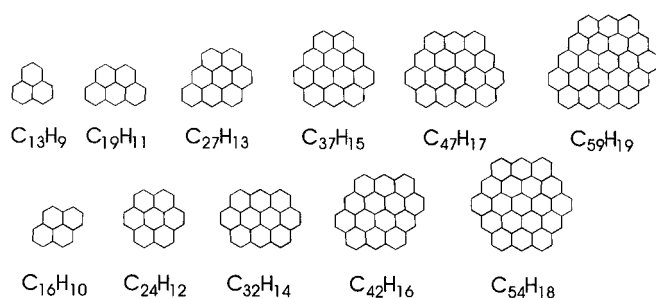


Abb. 7. Ungeradzahlige und geradzahlige PAHs mit maximal kondensierter Sechsringsstruktur. Im elektrisch neutralen Zustand sind die ungeradzahligen PAHs  $\pi$ -Radikale.

Die ungeradzahligen haben auch eine ungerade H-Atom-Zahl; im ungeladenen Zustand handelt es sich bei diesen Teilchen um  $\pi$ -Radikale. Bei den Ionen mit dieser Struktur ist die Ladung delokalisiert, was zu ihrer Stabilität beiträgt. Diese Strukturen sind die kohlenstoffreichsten oder wasserstoffärmsten PAHs, die nur aus Sechsecken aufgebaut sind.

Auffällig ist, daß sich die intensivsten PAHs in Acetylenflammen bis zu ca.  $C_{70}H_x$  dicht um diese Linie gruppieren. Alle PAHs oberhalb dieser Linie sind also wasserstoffreicher als die hochkondensierten Strukturen in Abbildung 7, für die es übrigens keine weiteren Strukturisomere nur aus Sechsecken gibt. Unter den großen PAHs gibt es also sehr wasserstoffreiche, besonders in Flammen aromatischer Brennstoffe.

Die Diagramme in Abbildung 6 sind nur aus den Formeln der ungeradzahligen PAHs konstruiert, außerdem beziehen sie sich auf die Ionen, was an der ungeraden Zahl der H-Atome zu sehen ist. Es sei angemerkt, daß eine Darstellung der geradzahligen PAHs, egal ob als positives Ion oder ungeladen, in diesem Maßstab kaum von der abgebildeten zu unterscheiden ist.

## 5.2. Die mutmaßlichen Strukturen der großen PAHs

Aus der Massenzahl der entsprechenden Peaks erhält man die Bruttoformeln, aber nur die Kenntnis der Strukturen hilft weiter in der Frage nach den Vorstufen für Ruß und Fullerene. Dazu muß man möglichst auf alles zurückgreifen, was man über die Hochtemperaturreaktionen bekannter PAHs und dabei identifizierter PAH-Produkte – nicht nur aus Flammen – weiß, und auf Berechnungen der thermodynamischen Stabilität der PAHs in Abhängigkeit von Struktur und Temperatur. Ebenso nützlich sind hierbei die Kenntnis der Protonenaffinitäten und Ionisierungspotentiale. Dann lassen sich auch aus den massenspektrometrischen Intensitäten und ihren Wiederholungsmustern in Abhängigkeit von den Bruttoformeln, die man mit entsprechenden Wiederholungen bei bestimmten Strukturtypen korrelieren kann, vernünftige Schlüsse über die Strukturtypen der Flammen-

PAHs ziehen. Zu diesem Zweck sollen ein Ausschnitt aus dem unteren Teil des C/H-Diagramms der Acetylenflamme (es ist das einfachste) und die Intensitäten der betreffenden Haupt-PAH-Monokationen näher betrachtet werden (Abb. 8). Dort bilden die *ungefüllten* Quadrate, die für die Haupt-PAH-Monokationen stehen, Treppenstufen (in Abbildung 6 sind sie

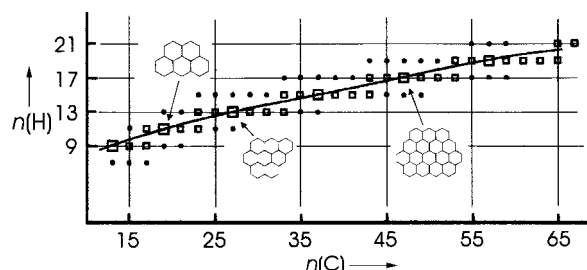


Abb. 8. Ausschnitt aus dem C/H-Diagramm der PAH-Summenformeln einer Acetylenflamme. Die Haupt-PAHs (Quadrate) bilden „Treppenstufen“, in deren Mitte die PAHs mit maximal kondensierter Sechsringsstruktur liegen.

des besseren Kontrastes wegen als volle Quadrate gezeichnet). Wo eine Stufe beginnt, sind die Intensitäten zweier Signale in einer Gruppe vergleichbar groß, so daß zwei Haupt-PAH-Monokationen registriert werden können. Die PAH-Monokationen der Abbildung 7 mit den hochkondensierten Strukturen entsprechenden Formeln befinden sich etwa in der Mitte der Stufen. Mit zunehmender C-Atom-Zahl werden die Stufenlängen größer.

Aufschlußreiche Korrelationen erhält man, wenn man die maximalen Anzahldichten dieser Haupt-PAH-Monokationen in einer Flamme gegen die C-Atom-Zahl aufträgt, und zwar getrennt für die ungeradzahligen und geradzahligen Haupt-PAH-Monokationen (Abb. 9). Die Punkte, die zu PAH-Monokationen mit derselben H-Atom-Zahl gehören, sind der besseren Kenntlichkeit halber durch einen Kurvenzug

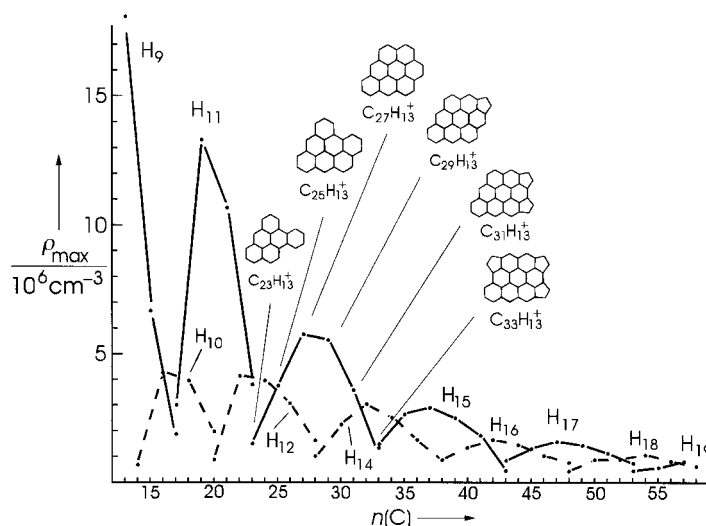


Abb. 9. Maximale Anzahldichten  $\rho$  der ungeradzahligen (durchgezogene Linien) und geradzahligen PAH-Monokationen (gestrichelte Linien) in einer  $C_2H_2/O_2$ -Flamme als Funktion der C-Atom-Zahl pro Molekül. Für PAH-Monokationen mit derselben H-Atom-Zahl ergeben sich jeweils Maxima bei den maximal kondensierten Sechsringsstrukturen.



verbunden. Diese „Kurven“ laufen durch Maxima, und zwar immer bei den PAH-Monokationen, deren Bruttoformeln den Strukturen in Abbildung 7 entsprechen, sowohl bei den ungeradzahligen als auch bei den geradzahligen. Das sind  $C_{13}H_9^+$ ,  $C_{19}H_{11}^+$ ,  $C_{27}H_{13}^+$  etc. und  $C_{16}H_{10}^+$ ,  $C_{24}H_{12}^+$ ,  $C_{32}H_{14}^+$  etc. Relativ hohe Konzentrationen von Teilchen bei hohen Temperaturen sprechen für thermische Stabilität. Aus diesem Grunde ist es sehr wahrscheinlich, daß die so ausgezeichneten PAH-Ionen unter den Haupt-PAH-Monokationen gerade diese Strukturen haben. Es ist daher zweckmäßiger, im weiteren die Bezeichnung H-reiche und H-arme PAHs und PAH-Monokationen auf diese Struktur-Standards, d.h. die durchgezogene Linie im C/H-Diagramm, zu beziehen, und nicht ausschließlich an den jeweiligen Haupt-PAHs in den Gruppen zu orientieren. Die Punkte in den Kurvenzügen jeweils links der Maxima gehören demnach zu H-reicheren, die rechts davon zu H-ärmeren PAHs.

Die Gründe für eine Änderung im relativen H-Gehalt können verschiedener Art sein. Insgesamt H-reicher wird ein PAH z.B. durch Substitution von H durch eine Methylgruppe, durch Hydrierung unter Beibehaltung der C-Anordnung, durch ein offeneres Kohlenstoffgerüst, das Buchten aufweist, oder eine länglichere Anordnung der Sechsecke ohne Buchtenbildung oder auch durch Biarylbildung. H-Armut kann erreicht werden durch Substitution von H gegen eine Ethinylgruppe und durch Einbau von einem oder mehreren Fünfecken in die Struktur. Alle diese Strukturmerkmale sind bei PAHs aus Flammen festgestellt worden, aber einige, wie substituierte und hydrierte PAHs, eben nur in sehr geringem Maß. In Flammenzonen, in denen die beschriebenen Haupt-PAHs ihr Maximum erreichen, ist die Temperatur so hoch, daß Änderungen des relativen H-Gehaltes (entlang eines Kurvenzuges in Abb. 9) nicht allzusehr auf Kosten der Stabilität der Strukturen gehen dürfen. Dann bleibt von den erörterten Möglichkeiten nur noch die offenere, Buchten enthaltende oder die länglichere Anordnung der Sechsecke ( $\rightarrow$ H-reich) und der Einbau von Fünfecken an der Peripherie ( $\rightarrow$ H-arm). Das wird auch durch theoretische Untersuchungen bestätigt.<sup>[32]</sup> In diesem Sinne sind z.B. zu dem Kurvenzug mit 13 H-Atomen in Abbildung 9 mögliche Strukturen angegeben. Während  $C_{27}H_{13}^+$  nur ein Isomer hat, gibt es für  $C_{25}H_{13}^+$  drei und für  $C_{23}H_{13}^+$  vier. Auch bei den H-ärmeren  $C_{29}H_{13}^+$ ,  $C_{31}H_{13}^+$  und  $C_{33}H_{13}^+$  gibt es mehrere Möglichkeiten, Fünfecke peripher anzuordnen.

Nach dieser Argumentation wird klar, daß PAHs in derselben massenspektrometrischen Gruppe, also mit gleicher C-Atom-Zahl, aber unterschiedlicher H-Atom-Zahl, strukturell und deshalb auch bezüglich ihrer Bildungsmechanismen kaum miteinander in Beziehung stehen, obwohl sie gelegentlich in sehr ähnlicher Maximalkonzentration vorkommen. Während z.B.  $C_{33}H_{13}^+$  wahrscheinlich drei Fünfecke in einer hochkondensierten Struktur enthält, hat  $C_{33}H_{15}^+$  eine Struktur nur aus Sechsecken mit wahrscheinlich zwei 4-C-Buchten. Faustregel ist: *Flammen-PAHs mit derselben C-Atom-Zahl, aber unterschiedlicher H-Atom-Zahl haben verschiedene C-Gerüste.*

Die bisherigen Überlegungen wurden anhand der Haupt-PAHs aus der Acetylenflamme entlang der „Treppenstufen“ angestellt. Sie lassen sich aber zwanglos auf H-reiche große

PAHs in den Flammen aromatischer Brennstoffe übertragen. Allerdings sind viele davon so H-reich, daß man sie nur als Biaryle oder Oligoaryle (hauptsächlich mit Phenyl- oder Naphthylgruppen) ansehen kann. Kleinere Biaryle sind in reichem Maß in Naphthalinflanmen nachgewiesen und identifiziert worden.<sup>[31]</sup> Sie sind thermisch nicht sehr stabil, was damit übereinstimmt, daß diese Komponenten ihr Maximum zu Beginn der Oxidationszone erreichen, wo die Temperatur noch nicht so hoch ist.

### 5.3. Das Auftreten extrem großer PAHs

Die größten PAHs und ihre Ionen gibt es erstaunlicherweise in Acetylenflammen und nicht in Flammen aromatischer Brennstoffe. Für die Darstellung ihres H-Gehaltes mit zunehmender C-Atom-Zahl im Molekül oder Ion ist in Abbildung 10 eine etwas andere Präsentation gewählt wor-

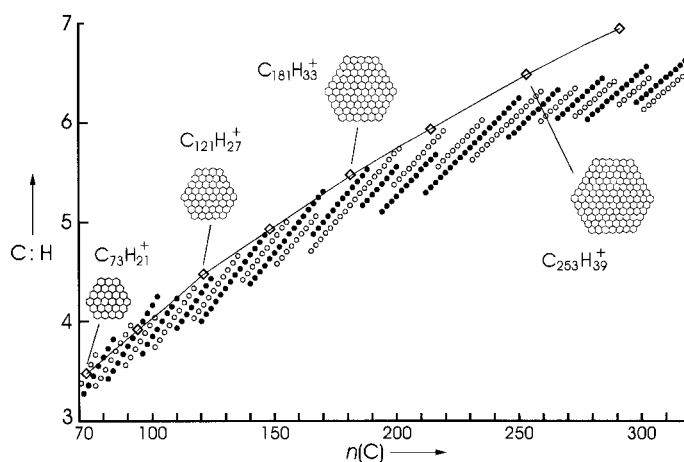


Abb. 10. Das atomare C/H-Verhältnis sehr großer Haupt-PAH-Monokationen als Funktion der C-Atom-Zahl in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme. Gefüllte Punkte: geradzahlige PAH-Monokationen; ungefüllte Punkte: ungeradzahlige PAH-Monokationen. Zum Vergleich: Die C/H-Verhältnisse und Strukturen einiger ungeradzahliger maximal kondensierter Sechseck-PAH-Monokationen.

den: Anstelle der H-Atom-Zahl ist das atomare C/H-Verhältnis aufgetragen. Der Grund liegt in dem besseren Vergleich mit ganz jungen Rußteilchen, bei denen man ebenfalls dieses Verhältnis bestimmt hat. Es sind hier der Übersichtlichkeit halber nur die Haupt-PAHs, allerdings sowohl geradzahlige (gefüllte Punkte) als auch ungeradzahlige (offene Punkte) zusammen verzeichnet. Die durchgezogene Kurve verbindet wieder die maximal kondensierten PAHs wie bei Abbildung 7, wobei einige Strukturen von großen ungeradzahligen PAHs eingezeichnet sind. In diesem Diagramm liegen die diesbezüglich H-reichen PAHs *unterhalb* der Kurve, die H-armen *darüber*.

Man sieht, daß es auch bei sehr großen PAHs keinen prinzipiellen Unterschied zwischen geradzahligen und ungeradzahligen PAHs hinsichtlich des H-Gehaltes gibt. In Acetylenflammen folgt das „Band“ des Wachstums bis ca.  $C_{100}$ -PAHs ziemlich eng der Linie der optimal kondensierten Sechsecke. Mit größerer C-Atom-Zahl werden die PAHs

etwas H-reicher. Das Karo am oberen Ende der durchgezogenen Linie in Abbildung 10 steht für  $C_{294}H_{42}$ . Der Haupt-PAH mit dieser C-Atom-Zahl ist  $C_{294}H_{46}$  – ein nur geringer Unterschied im H-Gehalt. Während  $C_{294}H_{42}$  eine eindeutige Struktur hat (Abb. 11), gibt es sehr viele Strukturisomere für  $C_{294}H_{46}$ , von denen ein mögliches in Abbildung 11 dargestellt

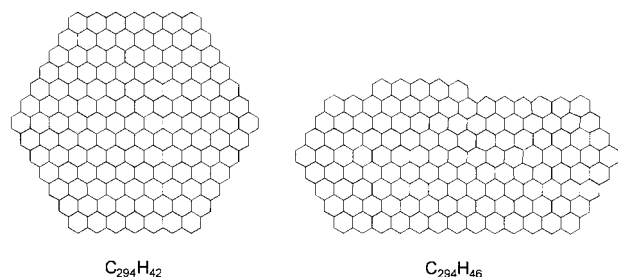


Abb. 11. Während ein PAH  $C_{294}H_{42}$ , dessen Struktur nur aus Sechsecken besteht, eine einzigartige, hochsymmetrische Circumstruktur hat, gibt es für den etwas H-reicheren Haupt-PAH  $C_{294}H_{46}$  in einer Flamme zahlreiche isomere Strukturen, die wahrscheinlich länglich sind und/oder 4-C-Buchten aufweisen. Ein Isomer davon ist hier gezeigt.

ist. Damit soll demonstriert werden, was ein geringfügig größerer H-Gehalt bei sehr großen PAHs für Änderungen in der Struktur bewirken kann. Der Verlauf des „Bandes“ zeigt, daß sehr große H-arme PAHs und somit Fünfecke in ihrer Struktur selten sein müssen. Sonst würde das „Band“ über die Linie laufen, wie es bei PAHs  $\leq C_{100}H_x$  der Fall ist. Das heißt, die großen PAHs sind weitgehend ebene Moleküle. Die Existenz dieser sehr großen PAHs zeigt, daß PAH-Wachstum noch nicht mit dem Einsetzen der Rußbildung beendet ist, da es noch deutlich über die Masse der kleinsten Rußteilchen ( $\approx 2 \times 10^3$  u) hinausgeht.

Eine detaillierte Erörterung des Zusammenhangs zwischen den Mechanismen des PAH-Wachstums und ihrer Struktur würde zu weit führen, es wird daher auf eine entsprechende Arbeit verwiesen.<sup>[9]</sup> Es sollen aber noch einmal die wichtigen Merkmale der anwachsenden PAHs in den verschiedenen Flammen im Hinblick auf Ruß- und Fullerenbildung zusammengefaßt werden: H-arme PAHs werden hauptsächlich in Acetylenflammen bis zu ca.  $C_{100}H_x$  gebildet, in nennenswerter Konzentration treten aber nur solche auf, die höchstens drei Fünfecke in ihrer Struktur haben können. Während sich das Wachstum durch fortlaufende Reaktionen mit  $C_2H_2$  in einem „Band“ aus einer Fülle von wahrscheinlich tausenden individuellen PAHs darstellen läßt, gibt es kein solches „Band“, das im C/H-Diagramm zu den Fullerenen (auf der  $n(C)$ -Achse) läuft.

In Flammen aromatischer Brennstoffe ist die Situation anders. Es werden weniger H-arme PAHs gebildet, also solche mit Fünfecken in der Struktur. Dagegen gibt es in beträchtlichem Maße H-reiche PAHs, besonders bei solchen mit 30 C-Atomen und mehr. Diese haben Strukturen, die fast ausschließlich aus Sechsecken bestehen müssen und 4-C-Buchten aufweisen. Noch dazu findet man große Biaryle. In Benzol- und Naphthalinflammen gibt es eine relativ starke Fullerenbildung, aber auch kein „Band“ im C/H-Diagramm, das zu Fullerenen führt.<sup>[33]</sup>

## 5.4. Profile von PAHs und PAH-Radikalen

In den Diskussionen der Wachstumsreaktionen der PAHs und in deren Folge der Ruß- und Fullerenbildung spielen PAH-Radikale seit längerem eine herausragende Rolle, aber erst kürzlich ist es gelungen, den Konzentrationsverlauf solcher Radikale in Flammen zu bestimmen, für einige von ihnen sogar quantitativ. Dabei haben sich überraschende Ergebnisse herausgestellt. Abbildung 12 zeigt Konzentrationsprofile von Ethinylbenzol und PAHs sowie von entspre-

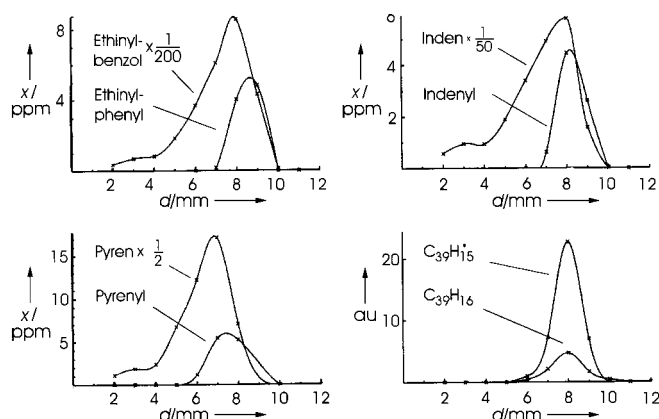


Abb. 12. Profile der Molenbrüche  $x$  von PAHs und entsprechenden Radikalen ( $-1H$ ), aufgetragen gegen den Abstand  $d$  vom Brenner in einer Naphthalin- $O_2$ -Ar-Flamme. Die relative Konzentration der Radikale steigt stark mit der C-Atom-Zahl, bei den großen ungeradzahigen PAHs überwiegt sogar die Radikalform. au = willkürliche Einheiten.

chenden Radikalen mit einem H-Atom weniger.<sup>[11, 31]</sup> Alle PAHs und ihre Radikale sind Intermediate in der Oxidationszone. Beim Ethinylphenylradikal erreicht die Maximalkonzentration nur 0.3 % der Ethinylbenzolkonzentration, und das Maximum liegt bei größerem Abstand vom Brenner als das des Benzols, also bei höherer Temperatur. Beim größeren Indenyl beträgt die Maximalkonzentration schon 1.6 % und beim noch größeren Pyrenyl ca. 20 % der des entsprechenden Closed-shell-PAH. Dazu kommt, daß die Maxima in ihrer Lage zusammenrücken. Bei sehr großen ungeradzahigen PAHs sind überraschenderweise die Radikalkonzentrationen größer als die der betreffenden nichtradikalischen Spezies. Die Maxima werden bei demselben Abstand vom Brenner erreicht. Es handelt sich aller Wahrscheinlichkeit nach hier um  $\pi$ -Radikale. Bei den großen geradzahigen  $\sigma$ -Radikalen erreichen die Radikalkonzentrationen ebenfalls einen hohen Prozentsatz, aber sie werden nicht größer als die der Closed-shell-PAHs.<sup>[11, 31]</sup>

Da die Reaktivität der Radikale bekanntlich größer ist als die entsprecher (durch H) valenzabgesättigter Moleküle, bleibt ihre Konzentration im allgemeinen gering. Infolge ihrer höheren Bildungsenthalpie erwartet man ihre Maximalkonzentrationen bei höherer Temperatur. Das gilt sicherlich auch soweit für Radikale kleinerer PAHs. Bei sehr großen PAHs und vermutlich auch bei anderen großen Molekülen mit vielen inneren Freiheitsgraden ändert sich aber anscheinend das vertraute Bild. Der Unterschied zwischen der Reaktivität von Radikalen und entsprechenden Molekülen verschwindet mit zunehmender Größe bzw. mit zunehmender Zahl der

inneren Freiheitsgrade. Vielmehr könnte es so sein, daß noch vorhandene Reaktivitätsunterschiede zwischen Teilchen derselben oder einer sehr ähnlichen Summenformel – egal ob Molekül oder Radikal – auf andere Kriterien zurückzuführen sind, z.B. auf die Struktur oder auf sterisch bedingt geschwächte Bindungen. Über Elementarreaktionen großer Moleküle oder Cluster bei sehr hohen Temperaturen ist fast gar nichts bekannt. Man kann nicht erwarten, daß z.B. die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Acetylen mit Naphthyl der Reaktion von Acetylen mit einem jungen Rußteilchen ähnelt, das ebenfalls ein oder mehrere ungepaarte Elektronen aufweist. Hier steht die Forschung erst am Anfang.

### 5.5. Die Rolle der Oxidationsreaktionen beim PAH-Wachstum

Das Wachstum der PAHs findet größtenteils in der Oxidationszone der Flammen statt. Also unterliegen alle beteiligten Reaktanten, Intermediate und Produkte und ihre ionisierten Formen direkt oder indirekt, mehr oder weniger, dem Einfluß der Oxidationsreaktionen. Unter dem indirekten Einfluß ist zu verstehen, daß durch eine heftigere und schnellere (oder auch langsamere) Verbrennung aller oxidierbaren Komponenten das Temperaturprofil der Flamme geändert wird und sich die Konzentrationsprofile der an den kettenverzweigenden Reaktionen beteiligten kleinen Radikale (H, OH, O, CH<sub>3</sub> etc.) verändern. Demgegenüber besteht der direkte Einfluß z.B. in den Reaktionen der PAHs und ihrer Radikale oder der Fullerene und ihrer Vorstufen mit Oxidantien wie OH, O oder O<sub>2</sub>.

Die Oxidation von Arenen und alkylsubstituierten Arenen in Flammen und unter flammenähnlichen Bedingungen, z.B. in Strömungsreaktoren bei Temperaturen bis ca. 1200 K, sowie hinter Stoßwellen ist vielfach untersucht worden.<sup>[27, 34, 35, 36]</sup> Dabei handelte es sich um Kohlenwasserstoffe mit kleinen aromatischen Kernen, maximal Phenanthren.<sup>[37]</sup> Die Reaktionen von O und OH mit Benzol und substituierten Benzolen wurden ebenfalls studiert.<sup>[38]</sup> Auch aus dem Vorkommen von partiell oxidierten höheren Arenen in brennstoffreichen Flammen kennt man die ersten Zwischenprodukte des oxidativen Angriffs.<sup>[31]</sup> Daraus ergibt sich allgemein und im Hinblick auf die Beeinflussung der Wachstumsreaktionen: Sehr frühe und hauptsächliche, wenn nicht primäre Oxidationsprodukte sind Hydroxyarene (Phenole, Naphthole, Hydroxyphenanthren, Hydroxypyren), woraus man schließen kann, daß entsprechende Verbindungen auch von höheren Arenen gebildet werden.

Oft wird Sauerstoff als Heteroatom in den Ring eingebaut (z.B. in Benzofuran) oder verbleibt in einer Keto- oder Formylgruppe (z.B. in Inden-1-on bzw. Benzaldehyd). Meistens enthalten die partiell oxidierten Arene nur ein O-Atom, sehr selten zwei (Chinone). Andererseits wird bei der Oxidation von Arenen bei Temperaturen um 1200 K sehr früh Kohlenmonoxid erhalten. Es entsteht durch Abspaltung aus dem Hydroxyaren, direkt oder über das entsprechende Oxyradikal (z.B. Phenoxyl). Dabei entsteht ein PAH mit einem ankondensierten Fünfring. Nach dem oxidativen An-

griff an einem C-Atom erfolgt also der thermische Zerfall schnell, so daß für die weitere Anbindung eines O-Atoms keine Zeit bleibt. Ein solcher Zerfallsschritt stört jedoch die Wachstumsreaktionen nicht sehr, weil dadurch bei nicht zu hoher Temperatur ein PAH mit einem Fünfring entsteht, der nur ein C-Atom weniger hat. Nach einer anderen Vorstellung könnte im Zuge einer solchen Oxidations/CO-Abspaltungsfolge ein  $\sigma$ -Radikal eines PAH entstehen, das weiteres Wachstum sogar begünstigt. Partiiell oxidierte PAHs, d.h. deren Ionen, lassen sich nur bis zu einer Masse von ca. 400 u nachweisen.<sup>[13]</sup>

Bei höherer Temperatur, am meisten beim Temperaturmaximum in Flammen, kommt es nicht zur Anlagerung von OH oder O zum Hydroxyaren, sondern es wird ein H-Atom vom Aren abstrahiert unter Bildung von H<sub>2</sub>O oder OH und einem Arylradikal. Das heißt jedoch nicht, daß das C-Gerüst eines PAH dann nicht weiter in Mitleidenschaft gezogen würde. Unter diesen Bedingungen sind unimolekulare Zerfallsreaktionen schneller als bimolekulare Anlagerungsreaktionen von kleinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Hinzu kommt, daß C-C-Bindungen bei Radikalen thermisch viel leichter gespalten werden als bei intakten Molekülen.<sup>[39]</sup> Es werden also in einem Schritt nicht nur ein C-Atom (als CO), sondern nach Aufbrechen eines Sechsrings bis zu vier C-Atome gleichzeitig abgespalten, wie aus der Oxidation von Alkylarenen bekannt ist. Dabei wird ein weiteres Arylradikal gebildet, und der Prozeß setzt sich in gleicher Weise fort. Es kann also durch einen einzigen oxidativen Angriff (oder auch durch Reaktion mit einem H-Atom; indirekter Einfluß) eine schnelle Zerfallsfolge in Gang gesetzt werden. Die Endprodukte eines solchen Zerfalls sind Acetylen und Polyine.

In der Flammenzone, in der sich relativ viel PAHs bilden, wird also deren Wachstum durch Oxidation nur geringfügig behindert, und es sammeln sich keine O-haltigen PAHs an, weil sie schnell wieder zerfallen. Bei entsprechend heißen Flammen wirkt der oxidative Angriff zusätzlich initiiierend auf den raschen PAH-Zerfall, der bei hoher Temperatur ohnehin stattfindet. Zur Rußbildung kommt es unter diesen Umständen nicht. Das steile Abfallen der PAH-Profile in Abbildung 12 bei 8–10 mm ist also nicht nur auf Verbrauch durch Wachstum, sondern auch auf Zerfall zurückzuführen.

### 6. Die Kontroverse über Ruß und Fullerene in Flammen

Bereits 1986, also ein Jahr nach Entdeckung der Fullerene, haben Smalley, Kroto und ihre Mitarbeiter vorgeschlagen, daß fullerenartige Gebilde die „Keime“ von genähert kugelförmigen Rußteilchen sein könnten.<sup>[40]</sup> Es sollte sich dabei nicht um geschlossene Käfigmoleküle wie C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> oder größere handeln, sondern um solche, die es nicht geschafft hatten, bei ihrem Wachstum aus kleinen Kohlenstoffclustern den Käfig aus *einer* Kohlenstoffschicht komplett zu schließen. Durch Fortsetzung des Wachstums in einer zweiten Schicht, die sich über die erste legt, und noch mehr Schichten, die sich ebenfalls durch Bildung von Fünfringen krümmen, sollten unvollständig geschlossene Fullerschalen entstehen, die aber insgesamt genähert Kugelform haben. Kroto führte 1988

diese Überlegungen noch weiter aus und schlug einen „icospiral nucleation process“ vor.<sup>[41]</sup> Danach sollten die ersten Stadien von Rußteilchen der Schale eines Nautilus ähneln. Freie Valenzen, die durch das Nichtschließen von Käfigen in reinen Kohlenstoffsystemen unvermeidlich wären, sollten durch Wasserstoffatome (also im wesentlichen rund um die Öffnung der Nautiluschale) bei der Rußbildung in Verbrennungsprozessen abgesättigt werden. Nur an der Kante (um die Öffnung der Nautiluschale) sollte das Wachstum spiralförmig weitergehen und so das Volumen des Teilchens und seine ansonsten fullerenartige Oberfläche immer mehr vergrößern.

Inzwischen waren 1987 Fullerene in rußenden Kohlenwasserstoff-Flammen zuerst in Form ihrer positiven und negativen Ionen entdeckt worden.<sup>[1]</sup> Aus der Tatsache, daß diese Ionen auch noch im rußhaltigen Abgas vorhanden waren, konnte man schließen, daß es sich bei den Fullerenen in Flammen um stabile Endprodukte – wenn auch in geringer Konzentration – und nicht nur um kurzlebige Zwischenprodukte handelt. Dementsprechend wurden 1991 erstmals  $C_{60}$  und  $C_{70}$  aus Ruß von vorgemischten Niederdruckflammen extrahiert und durch HPLC getrennt.<sup>[42]</sup>

Es waren zuvor schon viele Hypothesen aufgestellt worden, wie man sich die Struktur der allerersten Rußteilchen vorstellen könnte. Die Strukturvorschläge reichten von winzigen aufeinandergestapelten Graphitschichten bis zu Tröpfchen aus schwerflüchtigem Öl.<sup>[43, 44]</sup> Schon 1941 schlugen Rummel und Veh vor, daß der Bildung von Ruß die von PAHs vorausgehe.<sup>[45]</sup> Alle diese Vorschläge waren mehr oder weniger gut durch experimentelle Befunde gestützt, aber keine dieser Hypothesen rief eine derartige Kontroverse bei einigen Flammen- und Rußforschern hervor wie Krotos Icospiral-Mechanismus, der die anfänglichen Rußteilchen in die Nähe der Fullerene rückte.<sup>[46, 47]</sup> Die Argumente dagegen waren hauptsächlich: Das vielfach experimentell nachgewiesene Wachsen von PAH-Molekülen in Flammen, das auch Gegenstand von Modellrechnungen ist, wurde völlig außer Acht gelassen, ebenso wie die Tatsache, daß Ruß in seinen chemischen Reaktionen viel mehr den Arenen ähnelt als dem Graphit. Ferner war gezeigt worden, daß im Anfangsstadium der Rußbildung, wo die Teilchen klein und ihre Anzahldichte relativ groß ist, Koagulation der Teilchen eine große Rolle spielt. Nach Krotos Vorstellung wachsen aber auch die schon größeren Teilchen auf ganz spezielle Weise nur durch Anlagerung von kleineren Kohlenstoffclustern, so daß direkt immer mehr Schichten mit Fullerenstruktur entstehen. Nach seinem Mechanismus müßten also die ersten Rußteilchen sehr H-arm sein. Tatsächlich hat man aber ein atomares C/H-Verhältnis von etwa drei in sehr jungem Ruß festgestellt.<sup>[18]</sup> Baum hat diese Kontroverse unparteiisch dargestellt.<sup>[48]</sup>

Krotos Hypothese erhielt einen gewissen Zuspruch: Fullerene (oder fullerenartige Gebilde) waren ja in Flammen vorausgesagt worden, auch erschien die Idee vernünftig, daß beim Entstehen der Fullerene Baufehler auftreten können, die ein Schließen des Käfigs, aber nicht ein weiteres Wachstum verhindern – und schließlich ging von den Fullerenen inzwischen eine große Faszination aus. Eine wesentliche Ursache für die Kontroverse ist jedoch, daß die chemische Umgebung in heißem, Cluster enthaltendem Kohlenstoff-

dampf und in einer rußenden Flamme sehr verschieden ist, eine Tatsache, die vielleicht nicht hinreichend beachtet wurde. Später kam hinzu, daß der beim Krätschmer-Verfahren zur Fullerenherstellung anfallende amorphe Kohlenstoff gelegentlich unglücklicherweise als „Fullerenruß“ bezeichnet wurde, obwohl dieser mit dem Flammenruß nichts zu tun hat.

So standen zu Ende der 80er Jahre zur Beziehung zwischen Fullerenen und Ruß grob gesagt vier Vorstellungen nebeneinander: Rußteilchen entstehen durch fehlerhaftes Fullerenwachstum; Fullerene entstehen aus Rußteilchen; Rußteilchen und Fullerene entstehen gleichzeitig; beide entstehen zwar in Flammen, haben aber nichts miteinander zu tun. In dieser Situation konnten nur gezielte Experimente weiterhelfen.

## 7. Fullerene in Flammen

### 7.1. Eigenschaften und Verhalten von Fullerenen in Flammen

Während die Maxima der PAHs alle innerhalb der Oxidationszone liegen – sie verschieben sich mit steigender Molekülmasse zu größeren Abständen vom Brenner, weil die großen PAHs aus den kleinen entstehen – werden die Fullerene später gebildet. Sie erreichen ihre Maximalkonzentrationen am Ende der Oxidationszone oder kurz dahinter. Das hängt vom Brennstoff und den Brennbedingungen ab. Abbildung 13 zeigt exemplarisch an je einem PAH- und

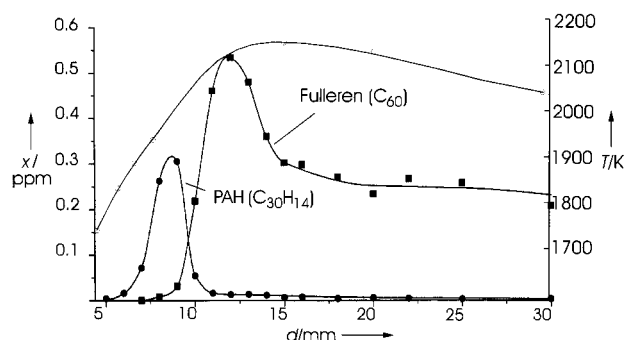


Abb. 13. Temperaturprofil (○) und Molenbruchprofile (●, ■) eines PAH ( $C_{30}H_{14}$ ) bzw. eines Fulleren ( $C_{60}$ ) in einer Benzol/ $O_2$ -Flamme.

einem Fullerenprofil von vielen den charakteristischen Konzentrationsverlauf der beiden Klassen von großen Molekülen. Dazu ist ein typisches Temperaturprofil eingezeichnet. Während große PAHs im verbrannten Gas auf sehr geringe Konzentrationen abfallen, erreichen Fullerene nach einem anfänglichen kurzen Abfall hinter dem Maximum einen nahezu konstanten Wert. Der partielle Verbrauch von Fullerenen nach dem Maximum wird auf Oxidation zurückgeführt. Aus der folgenden konstanten Konzentration läßt sich ersehen, daß kein weiterer Zerfall der thermisch stabilen Fullerene im Bereich 2100–1800 K mehr stattfindet.

Roth und Mitarbeiter haben den thermischen Zerfall von  $C_{60}$  und seine Reaktion mit  $O_2$  hinter Stoßwellen untersucht.<sup>[49]</sup> Aus ihren Ergebnissen kann man schließen, daß eine Oxidation von  $C_{60}$  mit Restsauerstoff in der Flamme bei

Temperaturen  $>2000\text{ K}$  auf einer Zeitskala ähnlich der der Flammenprozesse einsetzt und der thermische Zerfall erst oberhalb ca.  $2400\text{ K}$  merklich wird.

Die Vielfalt der gebildeten Fullerene ist aus einem Massenspektrum der positiven Fulleren-Flammenionen aus einer Acetylenflamme ersichtlich (Abb. 14). Ab etwa  $C_{100}^+$  ist das Massenspektrum quasikontinuierlich, und es lassen sich bei sinkender Intensität Signale bis über  $C_{650}^+$  erkennen. Aus der

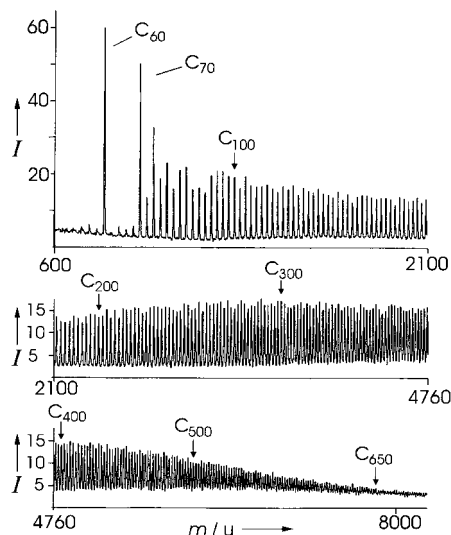


Abb. 14. Übersichts-Massenspektren von positiven Fulleren-Flammenionen in einer rußenden Acetylen/ $\text{O}_2$ -Flamme.

Gleichmäßigkeit des Intensitätsverlaufs bei den sehr großen

Fullerenen schließt man, daß es sich hier auch um leere Käfige und nicht um ineinander geschachtelte Moleküle (Zwiebelstrukturen) handelt; denn dann hätte man Abstufungen im Intensitätsverlauf erwartet, z.B. bei Beginn einer neuen Schicht.

Kürzlich sind auch größere Fullerene bis  $C_{96}$  aus Ruß von Niederdruck-Benzolflammen extrahiert und nach HPLC-Trennung in Substanz isoliert worden.<sup>[50]</sup> Dabei verhielten sich die Mengen von  $C_{60}$ : $C_{70}$ : $C_{76}$ : $C_{78}$ : $C_{84}$  wie 100:100:4:3:6 und die von  $C_{84}$ : $C_{86}$ : $C_{90}$ : $C_{92}$ : $C_{94}$ : $C_{96}$  wie 100:0.5:5:0.5:1.25:1.

Eine Besonderheit sind Fullerene kleiner als  $C_{60}$ , die vor allem in Flammen von aromatischen Brennstoffen, aber auch beim Verbrennen von Butadien auftreten. Abbildung 15 zeigt ein

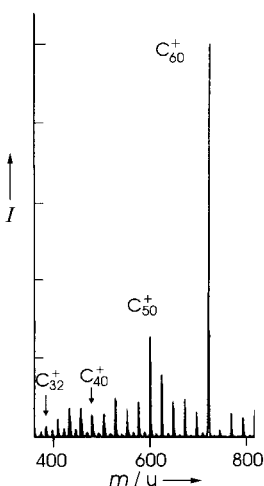


Abb. 15. Massenspektrum von Fulleren-Flammenionen ( $C_{32}^+$  bis  $C_{66}^+$ ) in einer Benzol/ $\text{O}_2$ -Flamme. Die sehr kleinen Signale zwischen denen der Fullerene stammen von Resten großer PAH-Monokationen.

dieser Teilchen in einer Benzolflamme. Es ist bisher nicht gelungen, Fullerene  $<C_{60}$  aus Flammen zu isolieren oder als neutrale Spezies mit der Multiphotonen-Ionisations-Massen-

spektrometrie on-line nachzuweisen. Diese Methode ist allerdings bei Fullerenen auch nicht sehr empfindlich. Die kleinen Fullerene sind aber deutlich als positive und negative Flammenionen nachweisbar.

Aus allem, was man bisher über das Verhältnis von geladenen zu den entsprechenden neutralen Teilchen in Flammen weiß, muß man schließen, daß Fullerene  $<C_{60}$  auch als neutrale Spezies wirklich in Flammen vorkommen. Anscheinend reichen Empfindlichkeit und Trennvermögen bei den bisher angewendeten On-line-Methoden noch nicht aus, sie nachzuweisen. Das Auftreten dieser Fullerene in ionisierter Form weist darauf hin, daß sie besonders große Elektronenaffinitäten und niedrige Ionisierungspotentiale haben und deshalb nachzuweisen sind, im Gegensatz zu ihren ungeladenen Pendanten, die im Vergleich zu  $C_{60}$  und  $C_{70}$  wohl nur in sehr geringer Konzentration auftreten. Alle diese kleinen Fullerenionen müssen benachbarte Fünfecke aufweisen, die kleineren als  $C_{50}$  sogar Tripel von Fünfecken. Daß man sie beim Extrahieren von Ruß nicht isoliert hat, könnte auf ihre sehr geringe Konzentration zurückzuführen sein oder auf ihre Instabilität in kondensierter Phase. Es ist aber durchaus möglich, daß die ionisierten und die neutralen kleinen Fullerene eine unterschiedliche Struktur haben. Auch bei den sehr großen PAHs hat man erst kürzlich festgestellt, daß die ungeradzahigen in Flammen den Radikalzustand vorziehen.

Kleine Fullerene lagern in Flammen selbst bei hoher Temperatur leicht ein oder mehrere H-Atome an, was die Käfigspannung vermindert.<sup>[8]</sup> Keinesfalls sind sie die Vorstufen von  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  und größeren Fullerenen. Allgemein hat man festgestellt, daß Fullerene – im Gegensatz zu PAHs – nicht durch Anlagerung niederer Kohlenwasserstoffe wachsen. Die gegenüber der von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  zeitlich verzögerte Bildung der sehr großen Fullerene hat andere Ursachen, auf die bei der Diskussion ihres Bildungsmechanismus eingegangen wird.

Eine weitere Besonderheit ist die Bildung von „ungeradzahigen“ Fullerenen, die in geringer Konzentration und gleichzeitig mit den normalen Fullerenen auftreten.<sup>[30c]</sup> Sie enthalten jedoch immer ein, gelegentlich auch zwei H-Atome. Ihre Struktur ist nicht bekannt, da man sie bisher ebenfalls nicht isolieren, sondern nur in der ionisierten Form on-line nachweisen konnte. Wahrscheinlich ist das zusätzliche C-Atom nicht in der Käfigstruktur integriert, sondern befindet sich als  $\text{CH}$ - oder  $\text{CH}_2$ -Brücke außen am Käfig, wo es gegenüber oxidativem Angriff besonders empfindlich ist. Die ungeradzahigen Fullerene sind sehr instabil und werden rasch wieder verbraucht in der Zone, in der die Konzentration der geradzahigen nur teilweise wieder zurückgeht.

## 7.2. Die Vorstufen der Fullerene

Die Entdeckung der Fullerenenvorstufen verdankt man dem günstigen Umstand, daß sie sich sehr empfindlich als negativ geladene Ionen nachweisen lassen, während die große Menge der PAHs in dem betreffenden Massenbereich keine negativen Ionen bildet. Deshalb kommt es hier nicht zu Überlagerungen im Massenspektrum durch die in sehr viel höherer Konzentration in der betreffenden Flammenzone vorhande-



nen PAHs, wie es im Massenspektrum der positiven Flammenionen und der ungeladenen Moleküle der Fall ist.

Abbildung 16 zeigt ein Massenspektrum negativer Flammenionen aus einer Flammenzone, in der Fullerene entstehen, über einen Massenbereich von etwa  $C_{44}$  bis  $C_{60}$ .<sup>[51]</sup> Die Gruppen von Massensignalen sind ihrer Intensität nach

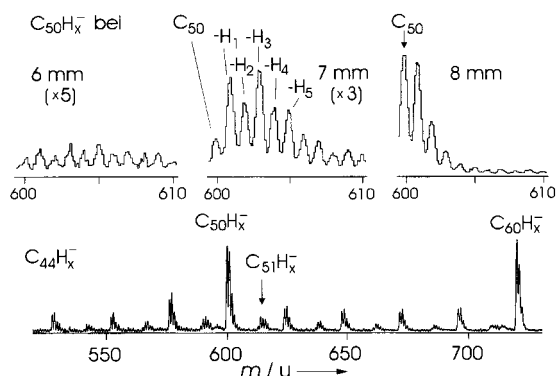


Abb. 16. Ausschnitt aus einem Massenspektrum negativer Ionen von geradzahigen ( $C_{2n}H_x^-$ ) und ungeradzahigen ( $C_{2n+1}H_x^-$ ) Fullerenvorstufen. Unten:  $C_{44}H_x^-$  bis  $C_{60}H_x^-$  beim Brennerabstand 7 mm; oben: Massenspektren von  $C_{50}H_x^-$  bei steigendem Brennerabstand.

$C_{60}H_x^- \approx C_{50}H_x^- > C_{2n}H_x^- > C_{2n+1}H_x^-$ , wobei  $x$  bei den geradzahigen von 0 bis ca. 7, bei den ungeradzahigen von 1 bis ca. 7 läuft. Im oberen Teil der Abbildung 16 ist die Entwicklung der Gruppe  $C_{50}H_x^-$  über 2 mm in der Flamme zu sehen. Bei 6 mm besteht das Massenspektrum aus schwachen Signalen für jede Masse, die sich in ihrer Intensität nicht wesentlich unterscheiden. Aus diesen wachsen die Signalgruppen heraus, wobei die Signale, die zu den wasserstoffhaltigen Ionen gehören, wieder abnehmen und schließlich ganz verschwinden (mit Ausnahme der der ungeradzahigen  $C_{2n+1}H_x^-$ ). Die Bildung und der Verbrauch der H-haltigen Spezies findet zeitlich gestaffelt statt, wobei diejenigen mit dem größten Wasserstoffgehalt zuerst nachweisbar sind. Entsprechende Profile der Signalintensitäten der  $C_{50}H_x^-$ -Gruppe sind nach vorausgegangener  $^{13}C$ -Entfaltung exemplarisch in Abbildung 17 dargestellt. Schließlich bleiben nur die wasserstofflosen geradzahigen Fullerene übrig. Die anderen Fullerene verhalten sich genauso. Die Signalgruppen, die als erste aus dem Massenspektrum gleichmäßig schwacher Peaks hervortreten, sind die für  $C_{60}H_x^-$  und  $C_{70}H_x^-$ .

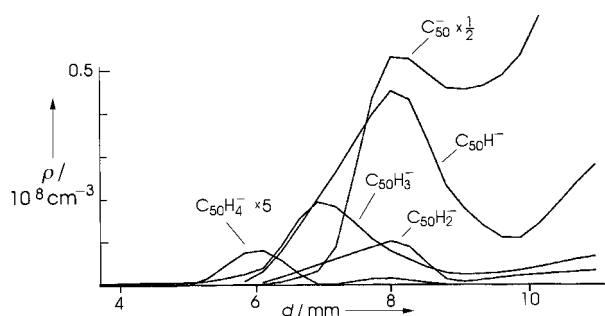


Abb. 17. Profile der Anzahldichte  $\rho$  von negativen Ionen wasserstoffhaltiger Fullerenvorstufen in einer Benzol/ $O_2$ -Flamme, aufgetragen gegen den Abstand  $d$  vom Brenner.

Eine andere wichtige Feststellung im Zusammenhang mit den Fullerenvorstufen ist das Vorhandensein eines kontinuierlichen massenspektrometrischen Untergrundes der negativen Ionen im Massenbereich von  $< 500$  bis weit über  $2 \times 10^3$  u, der besser an einem Übersichts-Massenspektrum der Fullerene in Abbildung 18 zu sehen ist.<sup>[51]</sup> Dies ist ein Novum bei der On-line-Analyse von Flammen mit der Molekularstrahl-Massenspektrometrie. Das kontinuierliche Massenspektrum tritt immer intermediär auf, wenn Fullerene und/oder Ruß gebildet werden.

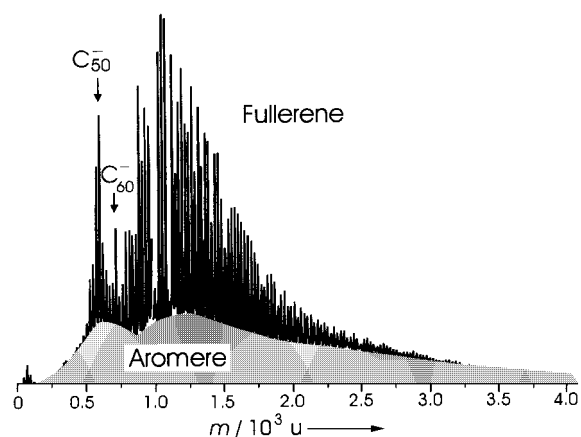


Abb. 18. Übersichts-Massenspektrum negativer Fulleren-Flammenionen mit kontinuierlichem Untergrund der negativ geladenen Aromere (=aromatische Oligomere) in einer Benzol/ $O_2$ -Flamme.

Trägt man z.B. das Integral der Signalintensität über den Massenbereich 720–750 u (Abb. 19) in Form eines Intensitätsprofils zusammen mit dem eines PAH-Ions und  $C_{60}^+$  auf, so wird deutlich, daß es sich bei den Komponenten, die den

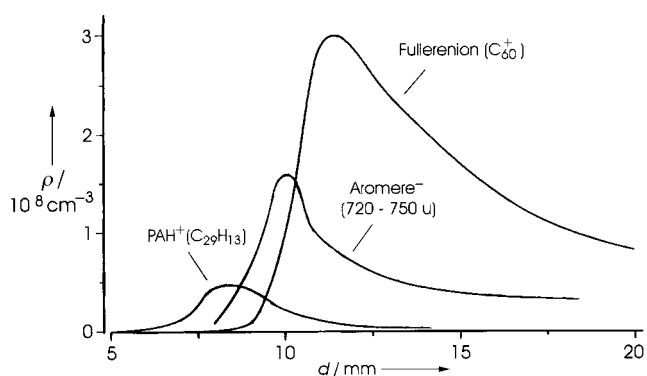


Abb. 19. Das Intensitätsprofil der Aromere im Bereich 720–750 u (Intensität willkürlich skaliert) fügt sich zwischen die Profile der Anzahldichte  $\rho$  der großen PAHs und von  $C_{60}$  ein.

Untergrund verursachen, sehr wahrscheinlich auch um die Vorstufen der Fullerene handelt. Wir haben dieser vorher nicht bekannten Klasse von großen Teilchen in brennstoffreichen Flammen den Namen „Aromere“ (=aromatische Oligomere) gegeben. Es ist somit die fünfte der in Abschnitt 2 charakterisierten Klassen.

### 7.3. Mutmaßliche Eigenschaften von Aromeren

Aromere sind durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- Sie bilden besonders gut negative Ionen in der Flamme, lassen sich aber auch extern positiv photoionisieren.
- Sie liefern ein kontinuierliches Massenspektrum.
- Ihre Massenverteilung ändert sich innerhalb einer Flamme sowie bei verschiedenen Brennstoffen und Brennbedingungen.
- Man kann auf ihre Eigenschaften auch aus der Art der Moleküle und Ionen schließen, die im selben Massenbereich ein diskretes Massenspektrum ergeben.

Die Aromere, oder ein beträchtlicher Teil von ihnen, sind sehr reaktive Teilchen, die sich im Massenspektrometer wie „metastabile Ionen“ verhalten, die man schon lange aus der Elektronenstoß-Ionisation kennt.<sup>[52]</sup> Im Unterschied zu den metastabilen Ionen, die ihre interne Energie im Zuge der Ionisation erhalten, bringen diese großen Flammenionen ihre Energie einfach als innere thermische Anregung aus der Flamme mit.

Sobald sie in den Zustand geraten, in dem sie keine Stöße mehr erfahren (Molekularstrahl, Ionenstrahl im MS) laufen nur noch intramolekulare Vorgänge ab, bei denen es sich zumindest teilweise um Zerfallsreaktionen handelt, durch die die Masse der Teilchen geändert wird. Das entspricht genau dem unimolekularen Zerfall nach thermischer Aktivierung entsprechend dem Lindemann-Mechanismus, nur daß man hier die Folgen des *isoliert* ablaufenden Zerfallsschritts sieht, nämlich ein kontinuierliches Massenspektrum. Daraus, daß dieses Massenspektrum gegenüber dem der Fullerene kaum im Massenbereich verschoben ist, kann man schließen, daß beim unimolekularen Zerfall nur kleine neutrale Teilchen abgespalten werden (z.B. H<sub>2</sub>) und das Aromer nicht in zwei etwa gleich große Hälften zerfällt. Die Tatsache, daß man sie am besten als negative Ionen nachweisen kann, spricht dafür, daß sie viele Fünfecke und wahrscheinlich auch benachbarte Fünfecke in ihrer Struktur aufweisen, was ihre Elektronenaffinität sehr erhöht – man denke an das lange bekannte, sehr stabile Cyclopentadienyl-Anion.

Die Aromere treten zuerst zusammen mit stabilen Teilchen auf. Diese liefern ein negatives Flammenionen-Massenspektrum, bei dem jede Masse ziemlich gleichmäßig besetzt ist. Das läßt auf C/H-Verbindungen schließen, die im Vergleich zu den bisher besprochenen PAHs sehr wasserstoffreich sind. Es liegt nahe, dasselbe auch für die Aromere anzunehmen. Die in Abschnitt 5.1 behandelten H-reichen PAH-Ionen liefern dagegen diskrete Massenpeaks, d.h., sie spalten im Massenspektrometer keinen Wasserstoff ab, obwohl es unter ihnen auch sehr große Exemplare mit vielen inneren Freiheitsgraden gibt. Das bedeutet, daß die Aromere nicht flach sein können wie PAHs, sondern eine Struktur aufweisen müssen, die die Abspaltung von H<sub>2</sub> sehr erleichtert. Damit kommen wir zu ihrer Rolle als Vorstufen für Fullerene.

### 7.4. Die Reaktionen der Aromere

Zu diesen Befunden passen am besten Teilchen, die anfänglich durch Zusammenlagerung zweier großer Arene entstehen. Diese Zusammenlagerung muß jedoch derart sein, daß die beiden Arenhälften nicht in einer Ebene liegen, sondern sich auf einem großen Bereich ihrer Peripherien nähern können. Denkbar wäre zunächst eine C-C-Einfachbindung wie bei Biarylen. Aber auch eine anziehende Wechselwirkung ohne eine lokalisierte Bindung zwischen einem großen aromatischen  $\pi$ -Radikal und einem großen PAH-Molekül, eine Art radikalischer  $\pi$ -Komplex, wäre möglich. Für eine Zusammenlagerung zweier großer PAH-Moleküle wurden auch schon van-der-Waals-Kräfte vorgeschlagen.<sup>[53]</sup> In jedem Fall wäre eine solche Zwischenstufe relativ H-reich, weil sie, anders als die ebenen PAHs, eine wenig kondensierte Struktur hat. Man stellt sich weiter eine genügende Flexibilität dieser Gebilde vor, um eine Annäherung der beiden aromatischen Teile zu ermöglichen, so daß sie ihren Wasserstoff in Form von H<sub>2</sub> abspalten – und zwar jeweils nicht zwei benachbarte, sondern zwei sich gegenüberstehende H-Atome. Dadurch können die beiden ursprünglichen Teile schnell reißverschußartig durch C-C-Einfachbindungen verknüpft werden. Der Begriff „Aromere“ umfaßt alle möglichen Strukturen vom anfänglichen Gebilde zweier zusammengelagerter PAHs (Biaryl- oder  $\pi$ -Komplex-ähnlich) bis zu den nahezu geschlossenen, aber noch H-haltigen Käfigen. Es können durchaus große Radikale darunter sein, was im Rückblick auf die in relativ großer Konzentration nachgewiesenen PAH-Radikale sehr wahrscheinlich ist.

Hier könnten sich nun Überlegungen topologischer Art anschließen zu zahlreichen Möglichkeiten bei der multiplen peripheren Verknüpfung zweier PAHs aus dem großen in Flammen vorkommenden Massenbereich. Statt dessen sollen nur einige leicht einsehbare Resultate und ein überraschender Befund geschildert werden. Für Fullerene muß das vollständige Schließen des Gebildes unter Bildung von ausschließlich Sechs- und Fünfecken das Ziel sein. Der einfachste, aber seltene Fall liegt bei zwei PAHs mit der gleichen Zahl H-Atom-tragender peripherer C-Atome ohne 4-C-Buchten vor. In Abbildung 20 ist das am Beispiel zweier Ovalenmoleküle (C<sub>32</sub>H<sub>14</sub>) demonstriert. Hier sind ausschließlich die Peripherien der beiden PAHs mit ihren äußeren C-Atomen (durchgezogene Linien, ohne H-Atome) geometrisch verzerrt, aber topologisch korrekt so dargestellt, so daß man beim Knüpfen der Bindungen (gestrichelte Linien) zwischen zwei sich gegenüberstehenden C-Atomen gut sehen kann, welche Arten von Vielecken entstehen.

Im ersten Fall (Abb. 20a) erhält man sechs Vierecke und acht Sechsecke. Dreht man eine Peripherie gegen die andere bis zur nächsten Verknüpfungssituation, so erhält man zwei Sechsecke und zwölf Fünfecke (b). Eine weitere derartige Drehung führt beim Verknüpfen zu vier Vierecken, vier Fünfecken und sechs Sechsecken (c), und es gibt auch die Kombination zwei Vierecke, acht Fünfecke und vier Sechsecke (d). Weitere Drehungen führen zu Wiederholungen dieser Kombinationen. Ein wenn auch verzerrtes Fulleren wäre im Fall (b) entstanden, dies kommt hier bei vier von vierzehn Situationen vor (29%). Da man in Flammen bisher nie

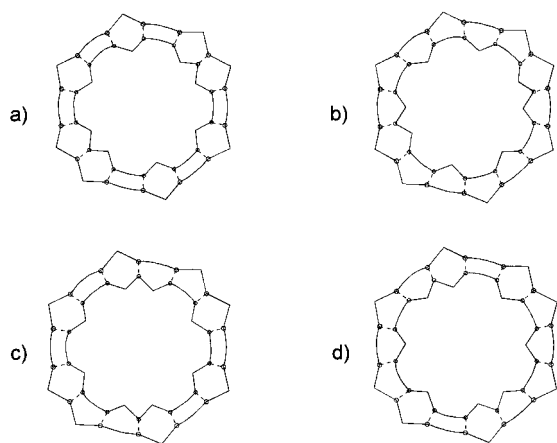


Abb. 20. Topologische Betrachtung: Durch Verknüpfen der peripheren H-tragenden C-Atome zweier PAHs, hier z.B. zweier Ovalen-Moleküle ( $C_{32}H_{14}$ ), entstehen verschiedene Vielecke. Im Fall (b) bilden sich die für das Schließen eines Fullerenkäfigs notwendigen zwölf Fünfecke. (Näheres siehe Text.)

Kohlenwasserstoffe mit Vierringstruktur nachgewiesen hat, kann man diese Fälle ausschließen, es sei denn, man berücksichtigt intramolekulare Umlagerungen von einem Viereck und einem benachbarten Sechseck zu zwei Fünfecken.

Man sieht an diesem einfachen Beispiel, daß nicht alle Verknüpfungen zu zwölf Fünfecken führen. Die Häufigkeit nimmt aber mit der Größe zweier so gearteter PAHs (PAHs auf den durchgezogenen Linien in Abb. 8 und 10) zu. Bei zwei  $C_{54}H_{18}$ -Molekülen beträgt sie 66%. Der überraschende Befund (vielleicht nicht so sehr für Mathematiker, die ihren Euler kennen) ist nun: Entstehen bei einer vollständigen Verknüpfung nur Fünf- und Sechsecke, so ist die Zahl der Fünfecke immer zwölf, unabhängig von der Größe der PAHs, d.h. von der Zahl ihrer peripheren C-Atome.

## 7.5. Fullerenbildung

Das anfängliche unimolekulare Abspalten des Wasserstoffs aus den Aromeren erfolgt so schnell, daß die Konzentrationen der dabei durchlaufenen Zwischenstufen für einen Nachweis zu gering bleiben. Aus diesem Grund ist im C/H-Diagramm auch kein „Band“ hin zu den Fullerenen zu sehen. Angesichts der großen Fülle verschiedener PAHs ist die Wahrscheinlichkeit gering, daß zwei solche Arene zusammenkommen, am Ende also der „Reißverschluß“ genau passen würde. Viel häufiger kombinieren zwei PAHs mit ungleicher Zahl H-tragender peripherer C-Atome. Und auch, wenn diese Zahl gleich ist, aber die PAHs (einer oder beide) Buchten haben, läßt sich der „Reißverschluß“ nicht problemlos schließen. Das heißt, man erwartet vor der endgültigen Fullerenbildung Teilchen mit noch wenigen H-Atomen, die langsamer abgespalten werden, so daß die Lebensdauer dieser Teilchen lang genug ist, daß man sie nachweisen kann. Das sind nun genau die direkten Vorstufen,  $C_{50}H_x$ ,  $C_{60}H_x$ ,  $C_{70}H_x$  und viele andere, die man als negative Ionen analysieren und an denen man verfolgen kann, wie der restliche Wasserstoff abgespalten wird. Nach dieser Vorstellung ist zum endgültigen Schließen des Käfigs meist auch die „Entfernung“ über-

schüssiger C-Atome nötig, entweder auf pyrolytischem oder oxidativem Weg. Ist die Zahl der peripheren C-Atome der beiden Ausgangs-PAHs zu verschieden, so ist ein Schließen des Käfigs auf diese Weise unwahrscheinlich.

Diese Hypothese der Fullerenbildung wirft gleichzeitig die Frage auf, wie Fünfecke innerhalb eines Systems von Sechsecken schnell intramolekular verschoben werden können, so daß Fünfecke, die anfangs benachbart waren, zum Schluß isoliert voneinander vorliegen („isolated pentagon rule“ der Fullere) – an der Reißverschlußstelle können sie wegen der sonst zu stark zunehmenden Spannung in der sich schließenden Struktur nicht bleiben. Hierzu gibt es aufschlußreiche Experimente von Scott und von Zimmermann und ihren Mitarbeitern.<sup>[54, 55]</sup>

Dieser Mechanismus unterliegt zunächst keinerlei Einschränkung hinsichtlich der C-Atom-Zahl im schließlich gebildeten Fullerenmolekül, auch nicht, ob sie gerade oder ungerade ist. Das stimmt mit dem anfänglichen Auftreten aller Fullerengruppen überein (siehe Abb. 16). Berechnungen an H-haltigen Fullerenen lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß zumindest die geradzahigen nachweisbaren Fullerenvorstufen schon die geschlossene Käfigstruktur haben und sich die H-Atome nicht an benachbarten C-Atomen befinden;<sup>[56]</sup> sonst würden sie zu schnell abgespalten, und man könnte die Teilchen nicht im Massenspektrum nachweisen. Ohne schon geschlossenen Käfig wäre auch nicht zu verstehen, warum gerade  $C_{60}H_x$  und  $C_{70}H_x$  als allererste Fullerenvorstufen auftreten.

Es gibt Aromere aus kleineren und aus größeren PAHs; aus größeren können Fullerene mit mehr C-Atomen entstehen. Dieser Mechanismus läßt verstehen, daß es große Fullerene gibt, die etwas später gebildet werden, weil die PAHs, aus denen Aromere entstehen, mit der Zeit wachsen, die fertigen Fullerene hingegen nicht mehr. Auffällig ist, daß die größten nachweisbaren Fullerene ( $\approx C_{650}$ ) etwa doppelt so viele C-Atome haben wie die größten noch unterscheidbaren PAHs ( $\approx C_{320}H_x$ ), was die Vorstellung ihrer Bildung aus Aromeren unterstützt.

Die Entstehung und der Nachweis kleiner Fullere,  $C_{30}$  bis  $C_{58}$ , geben noch Rätsel auf. Ein Reißverschlußmechanismus bei kleineren Aromeren ist wegen der auftretenden großen Ringspannungen kaum vorstellbar. Da besonders die Fullere  $\leq C_{50}$  später als z.B.  $C_{60}$  und  $C_{70}$  gebildet und durch Temperaturerhöhung in der Flamme begünstigt werden, ist eine Arbeitshypothese, daß sie möglicherweise durch oxidativen Abbau aus größeren Fullerenen gebildet werden. Die Wirkung von  $O_2$  auf festes oder gelöstes  $C_{60}$  und  $C_{70}$  im Bereich von 200 bis 500 °C ist zwar schon mehrfach untersucht worden,<sup>[57, 58, 59]</sup> doch lassen sich die Ergebnisse (Intercalation von Sauerstoff, mutmaßliche Verknüpfung der Fullerenmoleküle durch Sauerstoff, Bildung von kohlenstoffreichen C-O-Polymeren, Aufbrechen bis zur völligen Zerstörung der Fullerenstruktur) nicht auf Oxidationen in Flammen übertragen.

Auch Epoxide wie  $C_{60}O$  und  $C_{70}O$  lassen sich zwar in geringer Menge neben aus Ruß isolierten Fullerenen nachweisen,<sup>[60]</sup> aber in den In-situ-Analysen aus Flammen finden sie sich nicht. Es wurde zwar von Anderson und Mitarbeitern gezeigt, daß die Ion-Molekül-Reaktion  $O^+ + C_{60}$  zu kleineren

Fullerenfragmenten und auch zu Teilchen wie  $C_{39}O^+$  führt,<sup>[61]</sup> aber die dabei angewendeten Stoßenergien waren beträchtlich größer als die thermischen Energien in Flammen. So muß man also noch auf Ergebnisse thermischer Elementarreaktionen bei hohen Temperaturen von z.B.  $C_{60} + O_2$ ,  $O$ ,  $OH$  warten, ehe entschieden werden kann, ob neben (wahrscheinlich)  $CO$  auch kleinere Fullere als Produkte sind. Durch die sehr exothermen oxidativen Abbaureaktionen der größeren Fullere könnten die mit den Käfigspannungen einhergehenden Energieschwellen überwunden werden. Eine absolute Grenze für einen derartigen Abbau dürfte bei  $C_{32}$  bis  $C_{30}$  liegen.

Da sich der gesamte Vorgang in einer Flammenzone abspielt, in der jedes Teilchen mehr oder weniger noch einem oxidativen und/oder thermischen Abbau unterliegt, spielt gleichzeitig das Prinzip „survival of the fittest“ eine Rolle. Das sind zweifellos die geradzahlgigen Fullere und unter ihnen besonders  $C_{60}$  und  $C_{70}$ .

## 7.6. Der Acetylen-Mechanismus der Fullerenbildung

Die Bildung von Fullerenen in Flammen über Aromere ist nicht der einzige Mechanismus, der diskutiert wird. Howard und Mitarbeiter haben einen anderen Weg vorgeschlagen und in Modellrechnungen getestet.<sup>[62]</sup> Sie sehen ebenfalls PAHs als Vorstufen von Fullerenen vor, weisen jedoch denen, die sich vom Corannulen ( $C_{20}H_{10}$ ) ableiten, eine viel größere Bedeutung zu. Parallel zur Bildung von großen, ebenen PAHs sollen sich danach, ebenfalls durch Acetylenanlagerung, auch solche bilden, die nicht nur wenige Fünfecke an der Peripherie, sondern auch zwischen den Sechsecken im Inneren haben. Durch fortgesetzten Einbau von Fünfecken unter Bildung fortlaufend H-ärmerer Kohlenwasserstoffe krümmen sich die entstehenden PAHs immer mehr, bis nach Bildung des zwölften Fünfecks der Käfig geschlossen ist. Zwischenstufen bei diesem Mechanismus sind  $C_{20}H_{10}$ ,  $C_{30}H_{10}$ ,  $C_{40}H_{10}$  und  $C_{50}H_{10}$  auf dem Weg zu  $C_{60}$  sowie zusätzlich  $C_{60}H_{10}$  bei der Bildung von  $C_{70}$ . Ein weiterer entscheidender Unterschied zum Aromeren-Mechanismus besteht darin, daß hier ein sukzessives Wachstum zu  $C_{60}$  und  $C_{70}$  im wesentlichen durch *bimolekulare* Reaktionen, nämlich die Anlagerung von Acetylen bei nahezu gleichzeitiger Abspaltung von  $H_2$  angenommen wird. Obwohl die Modellrechnungen ergeben, daß auf diese Weise in den kurzen in Flammen zur Verfügung stehenden Zeiten die Fullerenbildung möglich ist, konnten die H-armen Zwischenstufen bisher nicht nachgewiesen werden. Dieser Mechanismus sagt eine besonders starke  $C_{60}$ - und  $C_{70}$ -Bildung in fetten Acetylenflammen voraus, was ebenfalls nicht bestätigt werden konnte.

## 8. Rußbildung versus Fullerenbildung

Dieselben kontinuierlichen Massenspektren, die während der Fullerenbildung in Benzolflammen erhalten wurden, wurden auch kurz vor der Rußbildung in Acetylenflammen erhalten. Die Annahme liegt deshalb nahe, daß aus Aromeren nicht nur Fullere, sondern auch Rußteilchen entstehen

können. Warum sollte auch jedes nur halb geschlossene Aromer unter allen Umständen eine geschlossene Käfigstruktur anstreben? Man weiß vom Wachstum der PAHs, daß alle Teilchen mit offenen Rändern durch Anlagerung von z.B. Acetylen wachsen können. Aufschlußreich ist hier ein Experiment, bei dem große Teilchen im Inneren und am Rand einer flachen Benzol/Sauerstoff-Flamme untersucht wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 21 dargestellt. Im relativ heißen Inneren gibt es Fullere, aber keinen Ruß – dieser bildet sich erst in der weniger heißen Randzone, wo hingegen kaum noch Fullere auftreten.<sup>[63]</sup>

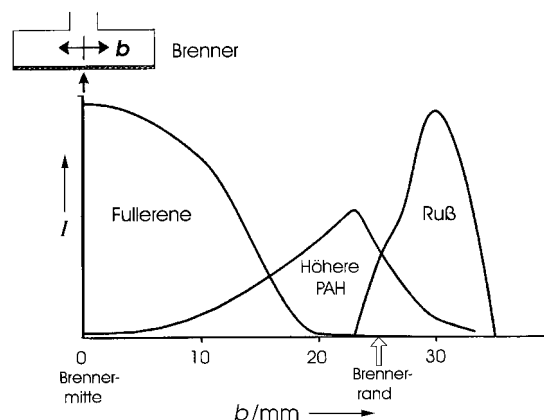


Abb. 21. Querprofile von großen Teilchen in einer rußenden Benzol/ $O_2$ -Flamme beim Brennerabstand  $d = 20$  mm gegen die Verschiebung  $b$  aus der Flammenmitte. In derselben Flamme bilden sich Fullere im heißen Inneren, Ruß dagegen am weniger heißen Rand. (Intensität  $I$  in willkürlichen Einheiten.)

Dieser Temperatureffekt und die Tatsache, daß es in acetylenreichen Flammen wenig Fullere, aber bei nicht zu hoher Temperatur viel Ruß gibt, ergeben nun zusammen mit der Vorstellung der Aromere als Vorstufen für beide große Teilchenarten folgendes Bild, das in Abbildung 22 die bis-

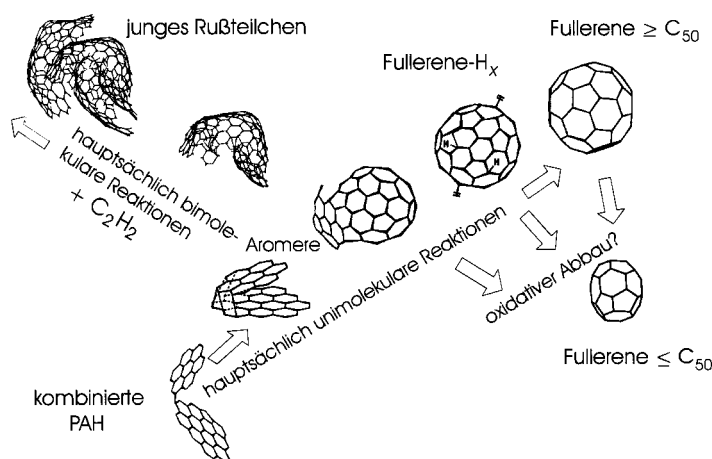


Abb. 22. Wege zu Fullerenen und Ruß über die Aromere. Während die Bildung von Fullerenen aus Aromeren hauptsächlich durch unimolekulare Reaktionen bei höherer Temperatur erfolgt, bilden sich Rußteilchen durch bimolekulare Anlagerungsreaktionen kleiner ungesättigter Kohlenwasserstoffe (z.B.  $C_2H_2$ ) bei niedrigeren Temperaturen. Kleine Fullere bilden sich möglicherweise in sehr geringem Maße durch oxidativen Abbau größerer Fullere.

herigen Überlegungen zusammenfaßt: In einer Umgebung hoher Temperatur und relativ niedriger Konzentration an ungesättigten kleinen Kohlenwasserstoffen sind *unimolekulare* Reaktionen der Aromere bevorzugt. Dazu gehört die „Reißverschlußreaktion“, die zu Fullerenen führt, aber auch allgemeine Zerfallsreaktionen, so daß eventuell gar keine sehr großen Teilchen gebildet werden. Ist die Temperatur niedriger und die Konzentration an kleinen Wachstumskomponenten (wie Acetylen) größer, dann überwiegen die *bimolekularen* Wachstumsreaktionen der Aromere, die keine Zeit lassen für das Schließen eines Käfigs, sondern schnell zu kleinen Rußteilchen führen. Wichtig ist, daß diese Reaktionen an Teilchen stattfinden, die zwar aromatische Teilstrukturen, aber insgesamt keine ebene Struktur mehr haben. Bei den normalen PAHs würden diese Alternativen entweder nur zu einem Zerfall oder zu einem Wachstum bis an die Stabilitätsgrenze für ebene Teilchen führen.

Kontinuierliche Massenspektren treten im Fall der Rußbildung bei Massen etwas unter  $2 \times 10^3$  u auf und entwickeln sich dann in die Massenverteilung größerer Teilchen.<sup>[30d]</sup> Nimmt man an, daß zur Bildung der betreffenden Aromere ebenfalls zwei große PAHs zusammenkommen müssen, dann entspricht das im Mittel PAHs der Masse von knapp  $1 \times 10^3$  u, also mit 70–90 C-Atomen. Entsprechend Abbildung 10 haben diese ein C/H-Verhältnis zwischen 3.2 und 3.8, was nicht weit vom ermittelten C/H-Verhältnis von ca. 3 bei ganz jungem Ruß entfernt ist. Die Bildung der ersten Rußteilchen ist also nicht einfach eine Fortführung des PAH-Wachstums, denn die Masse der größten PAHs geht mit ca.  $4.5 \times 10^3$  u deutlich über die der kleinsten Rußteilchen hinaus. Das C/H-Verhältnis der größten PAHs ist mit ca. 6.5 ebenfalls beträchtlich größer.

## 9. Resümee

Die Kontroverse, ob die ersten Rußteilchen in Flammen über einen Fulleren-Mechanismus gebildet werden oder umgekehrt, läßt sich also nach den bisherigen experimentellen Untersuchungen dahingehend klären, daß beide, Fullerene und Ruß, gemeinsame Vorstufen haben. Die Klasse dieser Teilchen, auf deren Eigenschaften man bisher nur indirekt schließen konnte, haben wir Aromere genannt. Sie haben aromatische Teilstrukturen und sind wasserstoffreich, können also nicht den Zwischenstufen beim Icospiral-Mechanismus nach Kroto ähneln. Sind Aromere erst einmal gebildet, kommt es auf die Bedingungen in der Flamme an, wohin der Weg geht. Bei einer brennstoffreichen Verbrennung unter Normaldruck (relativ hohe absolute Anzahldichte von kleinen ungesättigten Kohlenwasserstoffen) und mit Luft anstelle von reinem Sauerstoff (geringere Temperatur) ist der Weg zum Ruß der weitaus günstigere. Man kann aber in speziellen Flammen die Bedingungen so wählen (niedriger Druck, bestimmter Temperaturbereich, aromatischer Brennstoff), daß es an großen Teilchen keinen Ruß gibt, sondern ausschließlich Fullerene, die in kleinen Mengen aus im wesentlichen unimolekularen Reaktionen der Aromere gebildet werden.

Da es auch andere Vorstellungen von der Fullerenbildung in Flammen gibt, sind weitere gezielte Experimente nötig, ehe von einer endgültigen Aufklärung der Mechanismen der Bildung und des Abbaus der Fullerene in Flammen gesprochen werden kann. Es scheint aber sicher zu sein, daß die Reaktionen und Zwischenstufen in Flammen andere sind als im Fulleren-generator und bei der Laserverdampfung von Graphit.<sup>[64, 65]</sup> Die dabei nachgewiesenen mittelgroßen Ketten, Ringe und (mutmaßlich) Mehrfachringe aus reinem Kohlenstoff konnten in Flammen nicht nachgewiesen werden.<sup>[66]</sup>  $C_2$  ist zwar in brennstoffreichen Flammen vorhanden, aber seine Konzentration reicht nicht aus, um damit die Fullerenbildung modellieren zu können.<sup>[67]</sup> Ebenso ist die Konzentration von negativen Ionen  $C_{2n+1}^-$ ,  $n=1-5$ , mit einigen  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  viel zu gering, als daß von ihnen eine Fullerenbildung ausgehen könnte.<sup>[6, 14]</sup>

*Diese Erkenntnisse wären ohne die begeisterte Arbeit, die Phantasie und das experimentelle Geschick meiner Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter nicht möglich gewesen. Ihnen allen, deren Namen nur im Literaturverzeichnis aufgeführt werden konnten, gilt mein herzlicher Dank. Finanziell unterstützt wurden die Arbeiten von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie im Rahmen der Arbeitsgemeinschaft Technische Flammen (TECFLAM), von der Volkswagen-Stiftung, vom Land Hessen, von der Fritz-und-Margot-Faudi-Stiftung und last not least vom Fonds der Chemischen Industrie. Dafür bin ich zutiefst dankbar.*

Eingegangen am 25. November 1997 [A260]

- [1] P. Gerhardt, S. Löffler, K.-H. Homann, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 306.
- [2] a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162; b) R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1566; H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1578; R. E. Smalley, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1594.
- [3] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [4] M. Hausmann, K.-H. Homann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 651.
- [5] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. No. 1.
- [6] P. Gerhardt, K.-H. Homann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1086, 1521.
- [7] P. Gerhardt, K.-H. Homann, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5381.
- [8] J. Ahrens, M. Bachmann, T. Baum, R. Kovacs, P. Weilmünster, K.-H. Homann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 138, 133.
- [9] P. Weilmünster, A. Keller, K.-H. Homann, *Combust. Flame* **1998**, im Druck.
- [10] a) H. Bockhorn, F. Fetting, H. W. Wenz, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1067; b) T. G. Benish, A. L. Lafleur, K. Taghizadeh, J. B. Howard, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1996**, 26, 2319.
- [11] R. Kovacs, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [12] D. B. Olson, H. F. Calcote, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1981**, 18, 453.
- [13] S. Löffler, K.-H. Homann, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1990**, 23, 355.
- [14] T. Baum, S. Löffler, P. Löffler, P. Weilmünster, K.-H. Homann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 841.
- [15] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 220.
- [16] J. B. Howard, K. Das Chowdhury, *Nature* **1994**, 370, 603.



- [17] „Soot Formation in Combustion“: K.-H. Homann in *Nachr. Akad. Wissensch. Göttingen, II. Math.-Physik. Klasse, Nr. 3* (Hrsg.: H. Jander, H. G. Wagner), Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1989**, S. 101–107.
- [18] K.-H. Homann, H. Gg. Wagner, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1967**, *11*, 371.
- [19] K. G. Payne, F. J. Weinberg, *Proc. R. Soc. London A* **1959**, 250, 316.
- [20] K.-H. Homann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1979**, 83, 738.
- [21] a) J. Lahaye, G. Prado in *Particulate Carbon Formation During Combustion* (Hrsg.: D. C. Siegla, G. W. Smith), Plenum, New York, **1981**, S. 33–55; b) L. L. Ban, P. C. Vegvari, W. M. Hess, *Norelco Reporter* **1973**, 20, 1.
- [22] J. Lahaye, G. Prado, *Chemistry and Physics of Carbon, Vol. XIV* (Hrsg.: P. L. Walker, P. A. Thrower), Dekker, **1978**, S. 167–294.
- [23] B. S. Haynes, H. G. Wagner, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1982**, 7, 229.
- [24] K.-H. Homann, H. G. Wagner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1965**, 69, 20.
- [25] J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp, *Combust. Flame* **1974**, 23, 73.
- [26] K. Guthier, P. Hebggen, K.-H. Homann, J. Hofmann, G. Zimmermann, *Liebigs Ann.* **1995**, 637.
- [27] J. D. Bittner, J. B. Howard, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1981**, 18, 1105.
- [28] Z. B.: P. R. Westmoreland, J. B. Howard, J. P. Longwell, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1986**, 21, 773.
- [29] M. Bachmann, W. Wiese, K.-H. Homann, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1994**, 25, 635.
- [30] a) M. Hausmann, K.-H. Homann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, 99, 853; b) J. Ahrens, R. Kovacs, E. A. Shafranovsky, K.-H. Homann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 265; c) P. Gerhardt, S. Löffler, K.-H. Homann, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1988**, 22, 395; d) Lit. [6]; e) R. Wegert, W. Wiese, K.-H. Homann, *Combust. Flame* **1993**, 95, 61.
- [31] J. Griesheimer, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- [32] S. E. Stein, A. Fahr, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3714.
- [33] M. Bachmann, J. Griesheimer, K.-H. Homann, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223, 506.
- [34] K. Brezinsky, G. T. Linters, T. A. Litzinger, I. Glassman, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1986**, 21, 833.
- [35] C. R. Shaddix, K. Brezinsky, I. Glassman, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1992**, 24, 683.
- [36] P. Frank, J. Herzler, T. Just, C. Wahl, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1994**, 25, 833.
- [37] H. Frerichs, M. Tappe, H. G. Wagner, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1990**, 23, 21.
- [38] K. Lorenz, R. Zellner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 629.
- [39] W. Müller-Markgraf, J. Troe, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1986**, 21, 815.
- [40] Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Lin, C. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 525.
- [41] H. W. Kroto, *Science* **1988**, 242, 1139.
- [42] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature* **1991**, 352, 139.
- [43] U. Hofmann, D. Wilm, *Z. Elektrochem.* **1936**, 42, 504.
- [44] a) S. C. Graham, J. B. Homer, J. L. J. Rosenfeld, *Proc. R. Soc. London A* **1975**, 344, 259; b) H. Jinno, S. Fukutani, A. Takaya, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1976**, 16, 709.
- [45] K. Rummel, P. O. Veh, *Arch. Eisenhüttenwes.* **1941**, 14, 489.
- [46] L. B. Ebert, *Science* **1990**, 247, 1468.
- [47] M. Frenklach, L. B. Ebert, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 561.
- [48] R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1990**, February 5, 30.
- [49] S. von Gersum, P. Roth, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1994**, 25, 661.
- [50] H. Richter, K. Taghizadeh, W. J. Grieco, A. L. Lafleur, J. B. Howard, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1556.
- [51] M. Bachmann, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1997**.
- [52] J. A. Hipple, E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1945**, 68, 54.
- [53] J. H. Miller, K. C. Smyth, W. G. Mallard, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1984**, 20, 1139.
- [54] a) L. T. Scott, N. H. Roelofs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5461; b) L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 291; c) L. T. Scott, A. Necula, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1877.
- [55] a) S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1995**, 4, 209; b) S. Hagen, H. Christoph, G. Zimmermann, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6961.
- [56] C. J. Pope, J. B. Howard, Massachusetts Institute of Technology, persönliche Mitteilung.
- [57] R. Assink, J. E. Schirber, D. A. Loy, B. Morosin, G. A. Carlson, *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 2136.
- [58] J. A. Nisha, V. Sridharan, J. Janaki, Y. Hariharan, V. S. Sastry, C. S. Sundar, T. S. Radhakrishnan, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4503.
- [59] M. Wohlers, H. Werner, D. Herein, T. Schedel-Niedrig, A. Bauer, R. Schlögl, *Synth. Met.* **1996**, 77, 299.
- [60] J. B. Howard, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1992**, 24, 933.
- [61] J. F. Christian, Z. Wan, S. L. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 199, 373.
- [62] C. J. Pope, J. A. Marr, J. B. Howard, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11001.
- [63] M. Bachmann, W. Wiese, K.-H. Homann, *Combust. Flame* **1995**, 101, 548.
- [64] R. F. Curl, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, 343, 19.
- [65] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1412.
- [66] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8182.
- [67] M. Hausmann, P. Hebggen, K.-H. Homann, *Symp. Int. Combust. Proc.* **1992**, 24, 793.