

Tobias Bentz

Stoßwellenuntersuchungen zur Reaktionskinetik unge- sättigter und teiloxidierter Kohlenwasserstoffe



Tobias Bentz

**Stoßwellenuntersuchungen zur Reaktionskinetik ungesättigter
und teiloxidierter Kohlenwasserstoffe**

Stoßwellenuntersuchungen zur Reaktionskinetik ungesättigter und teiloxydierter Kohlenwasserstoffe

von
Tobias Bentz



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2007

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2008
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-220-7

Stoßwellenuntersuchungen zur Reaktionskinetik ungesättigter und teiloxydierter Kohlenwasserstoffe

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Tobias Bentz
aus Neustadt / Weinstraße

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. M. Olzmann

Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.07

Ich möchte mich herzlich bei Herrn Professor Dr. M. Olzmann für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, für die Diskussionsbereitschaft und die fachliche Unterstützung bedanken sowie bei Herrn Professor Dr. H. Hippler dafür, dass ich diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anfertigen durfte und für seine Diskussionsbereitschaft trotz seiner knapp bemessenen Zeit.

Mein besonderer Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere meinen Kollegen im Stoßrohrlabor G. Akgül, A. Busch, M. Delbè, S.H. Dürrstein, B. Giri und J. Sommerer.

Auch möchte ich mich herzlich bei H. Brands, P. Hibomvschi, M. Klinger, Dr. Ch. Nese, J. Sommerer und Dr. F. Striebel bedanken, ohne die ich mir diese Arbeit kaum vorstellen kann. An dieser Stelle auch vielen Dank an K. und T. Kraft für die Hilfe bei der Organisation der Doktorfeier und A.N. Unterreiner für seine Hilfestellung zur Doktorarbeit.

Wichtig für das Gelingen solch einer Arbeit ist die Mitarbeit der feinmechanischen und der elektrotechnischen Werkstatt - stellvertretend seien hier D. Waltz und K. Stree genannt - und insbesondere auch die an unserem Lehrstuhl tätigen technischen Mitarbeiter P. Hibomvschi und D. Kelly. Vielen Dank für die technische Hilfestellung und Fertigung der technischen Geräte.

Außerdem möchte ich allen Kollegen und Freunden an dieser Stelle danken, die mich während der Doktorarbeit begleitet haben.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern für die Unterstützung während des Studiums bedanken.

*Es ist sinnlos zu sagen: Wir tun unser Bestes. Es muss dir
gelingen, das zu tun, was erforderlich ist.*

W. Churchill

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	3
3. Experimenteller Aufbau	7
3.1 Stoßwellenapparatur	7
3.1.1 Stoßrohr mit optischer Detektion	8
3.1.2 Stoßrohr mit massenspektrometrischer Detektion	11
3.2 Lichtquelle für Lyman- α -Strahlung	14
3.3 Massenspektrometer	15
3.4 Substanzen	17
3.5 Software	18
4. Theoretische Grundlagen / Methodik	19
4.1 Der Verdichtungsstoß	19
4.2 Berechnung der Zustandsdaten	21
4.3 Reaktionsmechanismen	27
4.3.1 Numerische Integration	28
4.3.2 Analyse von Reaktionsmechanismen	29
4.4 Theorie des Übergangszustandes	31
4.5 Atomresonanz-Absorptionsspektroskopie	33
4.6 Massenspektrometrie	39
4.6.1 Elektronenstoßionisation	39
4.6.2 Flugzeit-Massenspektrometrie	41
4.6.3 Flugzeit-Massenspektrometrie am Stoßrohr	43
5. Untersuchte Reaktionen	50
5.1 Der thermische Zerfall von CH_3CH_2I	50
5.1.1 Einleitung	50
5.1.2 Durchführung	53
5.1.3 Ergebnisse und Diskussion	54

5.2	Die Reaktion $CH_3CHO + H$	74
5.2.1	Einleitung	74
5.2.2	Durchführung	76
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion	78
5.3	Der thermische Zerfall von CH_3CHO	81
5.3.1	Einleitung	81
5.3.2	Durchführung	83
5.3.3	Ergebnisse und Diskussion	83
5.4	Die Reaktion $CH_3CCH + H$	91
5.4.1	Einleitung	91
5.4.2	Durchführung	94
5.4.3	Ergebnisse und Diskussion	95
5.5	Die Reaktion $CH_2CCH_2 + H$	103
5.5.1	Einleitung	103
5.5.2	Durchführung	106
5.5.3	Ergebnisse und Diskussion	106
5.6	Die Pyrolyse von CH_3CCH	113
5.6.1	Einleitung	113
5.6.2	Durchführung	114
5.6.3	Ergebnisse und Diskussion	115
6.	Ausblick	125
7.	Anhang	127
7.1	Zusammenstellung der experimentellen Daten	127
7.1.1	Der thermische Zerfall von CH_3CH_2I	127
7.1.2	Die Reaktion $CH_3CHO + H$	129
7.1.3	Der thermische Zerfall von CH_3CHO	130
7.1.4	Die Reaktion $CH_3CCH + H$	131
7.1.5	Die Reaktion $CH_2CCH_2 + H$	133
7.1.6	Die Pyrolyse von CH_3CCH	135
7.2	Überblick über die Reaktionen	136
7.3	Überblick über die thermodynamischen Daten	139
8.	Literaturverzeichnis	150

1. Zusammenfassung

Es wurden Untersuchungen zu verbrennungsrelevanten Reaktionen durchgeführt, die einen möglichen Beitrag zur Ruß- bzw. Schadstoffbildung leisten. Hierbei wurden verbrennungsnahe Bedingungen bezüglich Temperatur und Druck durch die Stoßrohrtechnik realisiert und der Konzentrations-Zeit-Verlauf einer oder mehrerer Spezies mittels geeigneter Detektionstechnik verfolgt. Durch Modellierungen und - sofern möglich - einem Vergleich mit Geschwindigkeitskonstanten, die aus quantenmechanischen Rechnungen und statistischen Methoden erhalten wurden, konnte ein detailliertes kinetisches Bild der untersuchten Reaktionen entwickelt werden.

Für die Reaktionen der Isomeren Propin (CH_3CCH) und Allen (CH_2CCH_2) mit Wasserstoffatomen wurden die Temperaturabhängigkeiten der Bruttogeschwindigkeitskonstanten

$$k_{CH_3CCH} = 1,2 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{2270 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (1,3 - 4,4 \text{ bar}, 1200 - 1400 \text{ K})$$
$$k_{CH_2CCH_2} = 5,2 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{4590 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (1,3 - 4,4 \text{ bar}, 1200 - 1400 \text{ K})$$

mittels H-Atom-Resonanz-Absorptionsspektroskopie (H-ARAS) bestimmt und mit Hilfe eines Reaktionsmechanismus analysiert.

Die erhaltenen Arrheniusparameter gingen in die Modellierung massenspektrometrischer Befunde der Propin-Pyrolyse ein. Das verwendete Modell ist in der Lage, sowohl den Propinzerfall als auch die Produktbildung (C_6H_6 , C_2H_2 , C_4H_2 , CH_2CCH_2) innerhalb der Fehlergrenzen richtig wiederzugeben. Auf diese Weise konnte die Kopplung bereits bekannter Teilmechanismen aus früheren Untersuchungen in einem komplexeren System validiert und der Messaufbau Stoßrohr-Massenspektrometer getestet werden.

1. Zusammenfassung

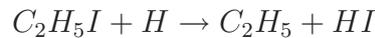
Des Weiteren wurden der thermische Zerfall von Acetaldehyd (CH_3CHO) und dessen Reaktion mit Wasserstoffatomen mittels H-ARAS untersucht und entsprechende Arrheniusparameter bestimmt:

$$k_{CH_3CHO} = 2,9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{38120 \text{ K}}{T}\right) s^{-1} \quad (1,3 \text{ bar}, 1250 - 1600 \text{ K})$$
$$k_{CH_3CHO+H} = 2,5 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{3470 \text{ K}}{T}\right) cm^3 s^{-1} \quad (1,3 \text{ bar}, 1000 - 1200 \text{ K})$$

Sowohl bei der Reaktion von Propin mit Wasserstoffatomen als auch bei der Reaktion von Acetaldehyd mit Wasserstoffatomen wurde Iodethan (C_2H_5I) als Wasserstoffatomvorläufer verwendet. Daher war der thermische Zerfall von Iodethan Gegenstand dieser Arbeit und wurde mittels H-ARAS, I-ARAS und Massenspektrometrie charakterisiert. Aus den erhaltenen Daten wurden temperaturabhängige Ausbeuten sowie ein Arrheniusausdruck für den thermischen Zerfall bestimmt:

$$k_{C_2H_5I} = 9,9 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{23200 \text{ K}}{T}\right) s^{-1} \quad (1,3 - 4,4 \text{ bar}, 950 - 1100 \text{ K})$$

Durch Modellierungen und Vergleich mit aus quantenmechanischen Rechnungen und statistischen Methoden erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten konnte ein Modell entwickelt werden, das quantitativ die Wasserstoffatomausbeuten und den Konzentrations-Zeit-Verlauf beschreibt. Es wurde gezeigt, dass die Reaktion



in das Modell für den thermischen Zerfall von Iodethan mit einbezogen werden muss.

Damit wurden in dieser Arbeit fünf für die Verbrennungs- und Pyrolysechemie wichtige Reaktionen mechanistisch analysiert und kinetisch parametrisiert. Darüber hinaus wurde ein umfassender Mechanismus für die Pyrolyse von Propin weiterentwickelt und validiert.

2. Einleitung

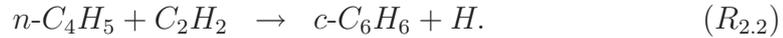
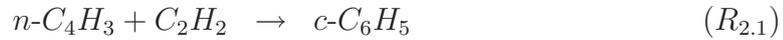
Verbrennungsprozesse sind heute wie auch in der nahen Zukunft ein Hauptenergielieferant. Der Anteil fossiler Brennstoffe am Bruttoinlandsverbrauch zur Energieerzeugung betrug 2005 in der EU-25 mehr als 80 %¹ bei einem Gesamtbetrag von 1637,2 Millionen Tonnen Rohöleinheiten (tRÖE); damit ergab sich ein Energieverbrauch pro Kopf von mehr als 3,5 Tonnen Rohöl.²

Anhand solcher Statistiken ist die enorme Bedeutung von Verbrennungsprozessen auf die Wirtschaft und das tägliche Leben zu ersehen. Zum Beispiel gewinnt der Schutz unserer Umwelt sowie gesundheitliche Aspekte immer mehr an Interesse. Als so genannte Schadstoffe werden neben Stickoxiden, die in der Troposphäre die Ozonbildung und den photochemischen Smog begünstigen, insbesondere Ruß als ein Verursacher des Treibhauseffektes³ diskutiert. Auch im Zusammenhang mit der möglichen gesundheitlichen Gefährdung durch Feinstaubpartikel sind Rußpartikel Gegenstand aktueller Forschung.⁴ Jedoch kommt ihnen auch eine wichtige technologische Bedeutung zu, so zum Beispiel in Kraftwerken (Wärmetransport), Autoreifen (Verbesserung der Materialeigenschaft) und Tonern („Carbon Black“, CAS-Nr.: 1333-86-4).⁵ Daher ist es von großer Bedeutung, die zugrunde liegenden chemischen Auf- und Abbauprozesse während einer Verbrennung zu kennen.

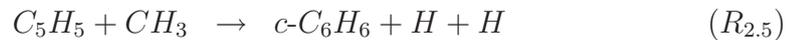
Diese Prozesse sind u.a. eng verknüpft mit der Bildung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), die als Rußvorläufer gelten. PAHs werden vorwiegend aus dem thermischen Zerfall von gesättigten Kohlenwasserstoffen (Anteil an Kerosin: ca. 80%)⁶ in der Flamme gebildet. Zum einen können PAHs durch einen „geradzahligen“-Kohlenstoff-Mechanismus gebildet werden, der wie folgt

2. Einleitung

verläuft:⁷



Zum anderen ausgehend von „ungeradzahligem“-Kohlenstoff werden u.a. folgende Reaktionen in der Literatur diskutiert:⁷



Das weitere Wachstum der aromatischen Ringe erfolgt über den so genannten HACA-Mechanismus (**H-Abstraction-C₂H₂-Addition**), der sich in zwei Teilschritte gliedert und erstmals von Frenklach und Wang⁸ veröffentlicht wurde:

1. Wasserstoffabstraktion (A = (Poly-)Aromat)



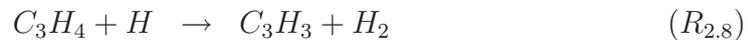
2. Addition von Acetylen



Durch wiederholtes Aufeinanderfolgen von Reaktion $R_{2.6}$ und $R_{2.7}$ führt diese Reaktionssequenz zu großen Polyaromaten, bis hin zu Rußpartikel. Für weiterführende Informationen sei jedoch auf die Literatur verwiesen.⁷

Aufgrund der dargestellten Aufbaumechanismen für PAHs kommt kleinen (radikalischen) Kohlenwasserstoffen, insbesondere dem Propargylradikal (C_3H_3) und Ethin (C_2H_2), eine wichtige Bedeutung zu. Diese können zum Beispiel durch die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen der C_3H_4 -Isomere Propin und Allen mit Wasserstoffatomen oder durch ihren thermischen Zerfall /

Pyrolyse entstehen:



Ein weiterer Schadstoff als auch wichtiger Reaktionsträger bei Verbrennungsprozessen ist Acetaldehyd (CH_3CHO). Er wird zum Beispiel beim oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffketten gebildet. So beträgt zum Beispiel der Anteil von Acetaldehyd an nachweisbaren Carbonylverbindungen im Abgas eines Nutzfahrzeug-Dieselmotors 15,2 %.⁹

Aufgrund der Umweltproblematik fossiler Brennstoffe gewinnen regenerative Kraftstoffe und unter diesen insbesondere so genannte Biokraftstoffe (z.B. Ethanol) immer mehr an Bedeutung. Auch bei der Verbrennung solcher Kraftstoffe ist Acetaldehyd ein wichtiges Intermediat. Daher waren der thermische Zerfall sowie die Reaktion mit Wasserstoffradikalen Gegenstand dieser Arbeit. Für weitere Details sei auf die Einleitungen zu den entsprechenden Reaktionen verwiesen.

Die Untersuchung chemischer Reaktionen in der Gasphase bei hohen Temperaturen ($T > 1000$ K) erfordert eine schnelle Aufheizung. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit mittels der Stoßrohrtechnik erreicht, die auf den Forschungsarbeiten von Paul Vieille¹⁰ Ende des 19. Jahrhunderts beruht.

Mit der Stoßrohrtechnik ist es möglich eine schnelle ($t < 10^{-6}$ s) Änderung der thermodynamischen Zustandsgrößen zu bewirken und es können zudem - je nach Konzeption des Stoßrohres - Temperaturen weit über 1000 K und Drücke von mehreren hundert bar erreicht werden. Der große Vorteil dieser Technik

2. Einleitung

gegenüber anderen Methoden, die eine Druck- bzw. Temperaturänderung bewirken, ist die kurze Zeitdauer, in der die neuen Bedingungen erhalten werden, sowie ihre Stabilität ($t > 10^{-3}$ s).

Ein weiterer Aspekt ist die detaillierte Kenntnis über diese Methode, die eine genaue Berechnung der Zustandsgrößen im Stoßrohr und Eigenschaften der Stoßwelle (Dämpfung an der Wand, etc.) zulässt. Dies sind wichtige experimentelle Voraussetzungen für die Anwendbarkeit bei kinetischen Untersuchungen unter verbrennungsnahen Bedingungen. Darüber hinaus gibt es eine große Vielfalt weiterer Anwendungsmöglichkeiten. Eine ausführliche Übersicht über die Stoßrohrtechnik findet sich in [11] und bezüglich des Anwendungsgebietes Kinetik in [12].

3. Experimenteller Aufbau

3.1 Stoßwellenapparatur

Ein Stoßrohr ist eine lange, zylindrische Röhre, die durch eine Membran in zwei Teile, den Hochdruck- und den Niederdruckteil, getrennt ist (vgl. Abbildung 3.1). Vor dem Experiment werden beide Teile auf einen ausreichenden Unterdruck evakuiert. Anschließend wird in den Niederdruckteil durch ein Gasmischsystem das Probegas eingelassen und die jeweilige Detektionstechnik bereit gemacht. Nach Schließen aller Ventile wird in den Hochdruckteil das Treibgas eingelassen bis die Membran birst, so dass sich eine Stoßwelle ausbilden und in den Niederdruckteil hinein bewegen kann. Diese erhitzt und komprimiert dort das Probegas und löst die Detektion aus. Nach einem solchen Experiment wird das Gasgemisch abgepumpt, das Stoßrohr mit Stickstoff bis 1 bar befüllt und die Endplatte geöffnet. Durch einen Stickstoffstrom werden Membransplitter entfernt. Anschließend wird eine neue Membran eingesetzt und das Stoßrohr evakuiert.

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Stoßrohre verwendet. Das eine ist aus Aluminium gefertigt und wird in Zukunft vollständig beheizbar sein, so dass zum Beispiel Messungen von Substanzen mit einem geringen Dampfdruck möglich werden. Als Detektionsmethode wird hier ein Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) verwendet, das direkt an die Endplatte des Stoßrohres angeflanscht ist. Das andere Stoßrohr steht für Absorptionsmessungen (Laser, ARAS) zur Verfügung und wurde aus Edelstahl hergestellt. Als Membran wurden Aluminiumfolien (Al 99,2) mit Dicken zwischen 20 μm und

100 μm eingesetzt.

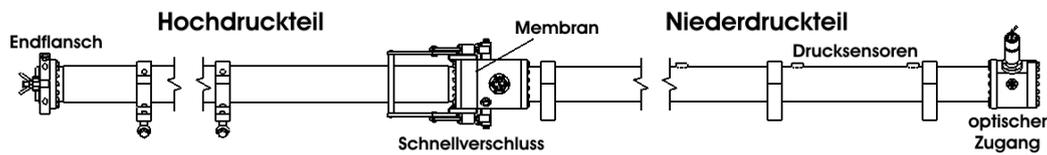


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Stoßwellenapparatur mit optischem Zugang

3.1.1 Stoßrohr mit optischer Detektion

Sowohl der 3,05 m lange Hochdruckteil als auch der 4,25 m lange Niederdruckteil des Edelstahlrohres besitzen polierte Innenwände. Durch einen Schnellverschluss, der durch zwei Viton-Dichtungsringe abgedichtet wird, lässt sich der auf Rollen gelagerte Hochdruck- vom Niederdruckteil trennen, so dass ein einfaches Wechseln der Aluminiumfolie möglich wird. Der Innendurchmesser des Niederdruckteils beträgt 10,0 cm bei einer Wandstärke von 1,0 cm, wohingegen der Hochdruckteil einen Innendurchmesser von 9,85 cm und eine Wandstärke von 1,3 cm aufweist. Am Ende des Hochdruckteils ist ein mit zwei Hebelschrauben befestigter Flanschverschluss angebracht, um ein einfaches Entfernen der Membransplitter zu gewährleisten.

Die Niederdruckteile beider Stoßrohre sind jeweils auf einem Doppel-T-Träger befestigt, der auf zwei Betonsockeln montiert ist, so dass ein Schwingen des Stoßrohres nach Möglichkeit vermieden wird. Aus demselben Grund sind die Pumpzuleitungen zum Stoßrohr mit Betonklötzen versehen, damit die Vibrationen der Pumpen nicht über das Zuleitungssystem übertragen werden können.

Am Ende des Niederdruckteils befindet sich der Stoßrohrkopf, in dessen Endplatte ein 2 cm dickes Quarzfenster (Fa. Vogelsberger, Suprasil 3) mit 9,4 cm Durchmesser eingesetzt ist, um gegebenenfalls eine Vorläufersubstanz photolytisch zu zerstören. Anstelle dieser Endplatte kann jedoch auch eine Stoßrohrverlängerung angebracht werden. In horizontaler Richtung sind zwei Magnesiumfluoridfenster (Fa. Korth Kristalle GmbH, Durchmesser: 12 mm, Dicke 2 mm) eingesetzt, die eine ausreichend hohe Transmission im verwendeten UV-Bereich besitzen. Vor den Fenstern sind 1 mm breite Spalte eingelassen, um die Zeitauflösung des Experiments zu erhöhen. In vertikaler Richtung befinden sich ebenfalls zwei Fenstereintritte, in die je nach Bedarf Magnesiumfluorid-, Suprasil1-Fenster (Fa. Heraeus, Durchmesser 12 mm, Dicke 2 mm) oder ein Kapillareintritt für Restgasanalyse mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Fa. Pfeiffer, Typ Omnistar GSD 301 03) eingebaut werden können. Auf der Oberseite des Endkopfes befindet sich ein Einlassventil, durch das die Probegasmischungen eingelassen werden. Über ein Sicherheitsventil kann bei geöffneter Endplatte Stickstoff mit Überdruck eingeströmt werden, um Folienüberreste im Stoßrohr zu entfernen.

Die Stoßwellengeschwindigkeit wird durch vier schnelle piezoresistive-Drucksensoren der Firma Kistler (Typ 4045A1) bestimmt, die in einem Abstand von 40 cm in das Ende des Niederdruckteils eingesetzt sind. Der Druck wird hierbei über eine dünne Stahlmembran auf eine Silizium-Messzelle übertragen und verstimmt so eine Wheatstone-Messbrücke, die aus eindiffundierten piezoresistiven Widerständen besteht. Thermische Effekte werden durch hinzugeschaltete Widerstände im Sensor weitgehend kompensiert. Als Ausgangssignal liefert dieser Drucksensor eine Spannung von 0 - 500 mV. Bei Überschreitung eines einstellbaren Schwellenwertes wird anstelle des eigentlichen Signals durch eine weitere elektronische Einheit ein TTL-Impuls erzeugt, der in einem Zeitzähler

3. Experimenteller Aufbau

detektiert wird. Dieser zeigt die Zeitdauer an, die die Stoßwelle für die Strecke zwischen den Drucksensoren benötigt. Der Abstand des letzten Drucksensors zur Endplatte beträgt 15,8 cm, bis zum Analysen-Fenster 10,5 cm.

Das Stoßrohr kann über eine zweistufige Drehschieberpumpe (Fa. Pfeiffer, Duo 005M) auf $5 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert werden. Für ARAS-Messungen sind jedoch aufgrund der Empfindlichkeit dieser Methode Drücke im Bereich $5 \cdot 10^{-5}$ mbar oder weniger erforderlich. Dies wird durch ein zweites Pumpsystem erreicht, das aus einer Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer Balzers, Typ TPU170) und einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Fa. Pfeiffer Balzers, Typ Duo 004B) besteht. Damit ist es möglich, einen Enddruck von bis zu 10^{-7} mbar im Stoßrohr zu erreichen. Nach jeder Drehschieberpumpe ist eine Katalysatorfalle (Fa. Pfeiffer Balzers, Typ URB 025) eingebaut, um ein mögliches Diffundieren von Öldämpfen der Pumpen in das Stoßrohr zu verhindern.

Das Treibgas (H_2) befindet sich außerhalb des Labors und gelangt durch ein Leitungssystem an die Stoßwellenapparatur. Zum Befüllen des Stoßrohres befindet sich am Ende des Hochdruckteils ein elektropneumatisches Ventil (Fa. BEST), das durch Betätigen eines Fußpedals mittels Druckluftzufuhr geöffnet werden kann.

Der Druck im Hochdruckteil des Stoßrohres kann über ein Baratron-Absolutdruckmessgerät (Fa. MKS, Typ 122AAX, Druckbereich 1-30 bar) verfolgt werden. Die Einfüllmenge im Niederdruckteil wird durch einen MKS Baratron 626A Druckabnehmer erfasst. Zur Messung von Drücken kleiner als $5 \cdot 10^{-3}$ mbar steht eine Kaltkathodenmessröhre (Fa. Balzers, Typ IKR 120) zur Verfügung und für den Bereich 100 mbar bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar eine Pirani-Messröhre (Fa. Balzers, Typ TPR010).

Das Gasmischsystem besteht aus zwei Edelstahlkessel mit einem Volumen von jeweils 100 l, die durch ein Turbomolekularsystem (Fa. Pfeiffer Balzers, Typ TPU170, Fa. Edwards, Typ ExT255H bzw. Fa. Edwards Typ RV8) auf Drücke kleiner 10^{-6} mbar evakuiert werden können. Ein Kessel wird ausschließlich zur Herstellung von Kalibriermischungen benutzt, der andere für die Probenmischungen. Die Kessel sind mit einem Mischsystem verbunden, das mit mehreren DN 16 ISO KF Anschlüssen versehen ist. An diese können je nach Bedarf Druckgasflaschen, Glassteckfallen mit Young-Hahn oder Drucksensoren (Fa. MKS, Typ 626 (bis 2 mbar bzw. 1 bar), Fa. Kistler, Typ 4043A1) angeschlossen werden. Das Mischsystem kann durch eine Drehschieberpumpe (Fa. Saskia, Typ PK4D) evakuiert werden.

3.1.2 Stoßrohr mit massenspektrometrischer Detektion

Das Aluminiumstoßrohr besteht aus einem 3,5 m langen Hochdruck- und einem 4,2 m langen Niederdruckteil und ist - soweit möglich - vollständig aus Aluminium gefertigt, um eine gute thermische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Dies ist notwendig für ein homogenes Temperaturprofil beim Beheizen des Stoßrohres bzw. des Mischsystems. Hierzu stehen von der Fa. Isopad speziell gefertigte Heizmanschetten zur Verfügung. Ein Beheizen des Stoßrohres ist für Vorläufer mit geringem Dampfdruck (z.B. Aromaten) notwendig, damit mögliche Absorptionseffekte dieser Substanzen vermieden und eine ausreichende Gaskonzentration erreicht werden können. Dies war jedoch bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substanzen nicht nötig.

Als Membran diente Aluminiumfolie unterschiedlicher Dicke (20 μm bis 100 μm). Jedoch wurden fast ausschließlich dünne Folien (20 - 40 μm) verwendet, um einen zu hohen Druckanstieg im Massenspektrometer zu vermeiden. Der

3. Experimenteller Aufbau

Innendurchmesser der beiden Rohre beträgt 10 cm und die Wandstärke 1 cm.

Die Endplatte des Niederdruckteils ist aus Aluminium gefertigt (Fa. Frey, Berlin), wobei sich in ihrer Mitte ein Kegel mit einem Außenwinkel von 135° und einer Höhe von 1 mm befindet (vgl. Abbildung 3.2). In diesem ist eine konische Bohrung eingebracht, so dass der innere Öffnungswinkel 70° beträgt. Die Öffnung auf der Stoßrohrseite variiert je nach Endplatte zwischen 30, 60, 100 und $140\ \mu\text{m}$. In dem Endstück des Niederdruckteils befinden sich zudem 4 Fenster-einlässe, um lichtspektroskopische Untersuchungen am Stoßrohr durchführen zu können.

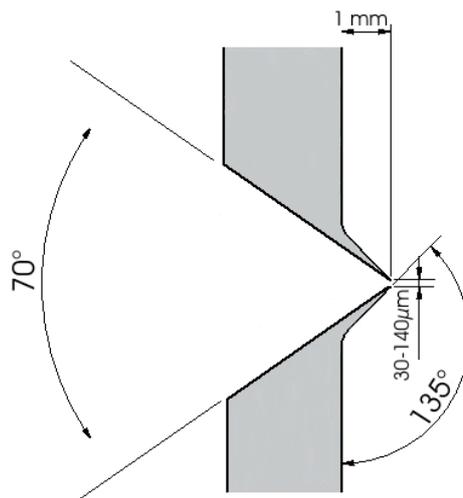


Abbildung 3.2: Querschnitt durch die Endplatte des Stoßrohres mit massenspektrometrischer Detektion.

Der Massenspektrometeraufbau umschließt das Stoßrohrende, so dass der Abstand zwischen Ionenquelle und Endplatte etwa 8 mm beträgt und eine hohe Intensität gewährleistet wird. Eine Massenkalisierung für die Flugzeit zwischen Stoßrohr und Massenspektrometer ist daher nicht notwendig.

Sowohl das Einlassen des Treibgases als auch die Ermittlung der Stoßwellen-

geschwindigkeit mit piezoresistiven Druckabnehmern (Fa. Kistler, Typ 603B) wird analog zum Edelstahlstoßrohraufbau gehandhabt. Der letzte Druckaufnehmer befindet sich 33 cm von der Endplatte entfernt.

Das Stoßrohr kann mit einer Drehschieberpumpe (Fa. Alcatel, Typ 2012A) sowie mit einer Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, Typ TMU 521) mit vorgeschalteter Membranpumpe (Fa. Pfeiffer, Typ IMP 055-3) evakuiert werden. Dieses Pumpsystem wurde jedoch erst während dieser Arbeit installiert, um die stets detektierbaren Stickstoff- und Sauerstoff-Peaks in den Massenspektren zu minimieren.

Das Massenspektrometer wird durch zwei Turbomolekularpumpensysteme (Fa. Pfeifer, Typ TMU 521 und TMU 071; Typ IMP 055-3) evakuiert. Damit lassen sich im Stoßrohr ein Enddruck von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und im Massenspektrometer von bis zu $5 \cdot 10^{-8}$ mbar erreichen.

Der Druck im Stoßrohr wird durch ein Baratrondruckaufnehmer (Fa. MKS, Typ 626), durch eine Kaltkathodenmessröhre (Fa. Pfeiffer, Typ IKR 050) sowie einem Überdrucksensor (1-25 bar, Fa. IMT Typ 3376) gemessen. Das Gas-mischsystem besteht aus zwei beheizbaren elektropolierten Edelstahlkesseln (Fa. Lesker) mit einem Volumen von jeweils 100 l, die durch ein Turbomolekularsystem (Fa. Leybold, Typ Turbovac 50, Fa. Pfeiffer, Typ Duo5 bzw. Fa. VRC, Typ 100-3.5) auf Drücke kleiner 10^{-6} mbar evakuiert werden können. Diese sind an ein Mischsystem angebracht, das mit mehreren DN 16 ISO KF Anschlüssen versehen ist. An diese können je nach Bedarf Druckgasflaschen, Glassteckfallen mit Young-Hahn oder Drucksensoren (Fa. MKS, Typ 626 bis 2 mbar bzw 1 bar) angeschlossen werden. Das Mischsystem wird durch eine Drehschieberpumpe (Fa. Saskia, Typ PK4D) evakuiert.

3.2 Lichtquelle für Lyman- α -Strahlung

Der Aufbau für die Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (ARAS) besteht aus einem Mikrowellengenerator (Fa. Muegge, Typ GPR, 2,45 GHz) mit einer Evanson-Cavity, der durch eine kontinuierliche Mikrowellenentladung (80 - 150 W) in einem etwa 12 cm langen Quarzzyylinder (Fa. Vogelsberger, Innendurchmesser 10 mm, Außendurchmesser 13 mm) ein durchströmendes Gas anregt. Das eine Ende des Quarzzyinders ist über ein Teflonschlauch bzw. Wellschlauch direkt mit einer Drehschieberpumpe (Fa. Pfeiffer, Typ Duo 005M) verbunden. Das andere Ende ist in eine Edelstahlplatte eingelassen, die an die Fensterseite des Stoßrohrkopfes angeschraubt ist und durch eine Blende verschlossen werden kann. Die Edelstahlplatte ist über einen Teflonschlauch mit einem Stahlzylinder verbunden, in dem sich die Gasmischung befindet. Der Gasfluss von dem Stahl- zu dem Quarzzyylinder lässt sich mit Hilfe eines Nadelventils und einer Druckanzeige (Fa. Pfeiffer, Typ TPG 621) regeln, so dass ein konstanter Druck von 7 - 15 mbar resultiert. Während einer Messreihe sollte dieser möglichst konstant gehalten werden, um Schwankungen in der Intensität zu vermeiden.

Zur Detektion des Analysenlichtes wird ein Vakuum-UV-Monochromator (Fa. Acton Research, Typ Spectra Pro VM-504, Czerny-Turner, Blende: 0,25 - 1 mm) mit angebautem Photomultiplier (Fa. Hamamatsu, Typ R1259 bzw. Typ R6394) verwendet. Der Monochromator wird durch eine Turbopumpe (Fa. Balzers, Typ PM P02) evakuiert. Als Hochspannungsversorgung für den Photomultiplier dient ein Hochspannungsnetzteil (Fa. Stanford Research Systems, Typ PS325 / 2500 V, Spannung: 600 - 1000 V bei einem Strom von 4 - 5 mA). Ein Impedanzwandler bzw. Verstärker leitet das erzeugte Signal an ein Oszilloskop (Fa. Tektronix, Typ TDS540A bzw Typ TDS5104B) weiter und

kann dort für die weitere Verarbeitung im Computer gespeichert werden. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

3.3 Massenspektrometer

Das Flugzeitmassenspektrometer wurde von der Fa. Kaesdorf, München entwickelt und gebaut. Es besitzt eine Repititionsrate von maximal 150 kHz (siehe Abbildung 3.3). Dies ermöglicht es, alle $7\mu\text{s}$ ein Massenspektrum aufzunehmen, wobei die Repititionsrate jedoch durch den Massenbereich des Spektrums limitiert wird. Um eine Detektion thermischer Ionen zu vermeiden, liegt die Ionenquelle auf einem Potential von etwa -10 V. Durch einen Massenfilter in der Driftstrecke ist es zudem möglich, gezielt einen Massenbereich auszublenken.

Um den Druckanstieg in der Ionenquelle, der durch die Stoßwelle hervorgerufen wird, gering zu halten, kann das Massenspektrometer zu einem bestimmten Zeitpunkt automatisch ausgeschaltet werden. Dies wird in dem verwendeten Aufbau durch eine elektronische Einheit ermöglicht, die bei Eingang des TTL-Signals des letzten Druckaufnehmers einen einstellbaren Countdown startet. Solange dieser läuft, werden die eingehenden Triggersignale am Ausgangskanal ausgegeben, vor und nach dem Countdown ist diese Leitung unterbrochen. Die ausgehenden TTL-Impulse dienen als Triggerung für das Oszilloskop. Für das automatische Abschalten des Massenspektrometers muss vor Beginn der Messung ein Drucktaster betätigt werden, damit eine Spannung von ca. 5 V am Inhibit-Eingang des Massenspektrometers anliegt. Diese wird nach Beendigung des Countdowns auf 0 V gesenkt und damit das Massenspektrometer abgeschaltet. Die Triggerung des Experiments wird durch eine in einem Computer integrierte Delaygeneratorkarte (Fa. MBE, Typ G02p PCI) vorgenom-

3. Experimenteller Aufbau

men. Die Daten werden durch eine Oszilloskopkarte (Fa. Acqiris, Typ DP 110) erfasst, die sich im gleichen Computer wie die Delaygeneratorkarte befindet.

Das Massenspektrometer verwendet eine Elektronenstoßionisation mit zweistufiger Ionenextraktion sowie einem zweistufigen Ionenreflektor und erlaubt so die Flugzeitunterschiede aufgrund unterschiedlicher Startenergien und Startpositionen weitgehend zu kompensieren. Die kinetische Energie der Elektronen der Elektronenstoß-Ionenquelle können im Bereich von 5 - 90 eV variiert werden. In dieser Arbeit wurden Energien zwischen 25 - 40 eV verwendet, um eine zu starke Fragmentierung zu vermeiden. Die Pulsation des Elektronenstrahls (Pulsdauer von 100 ns bis 2 μ s möglich) und der Ionenextraktion (Pulsdauer von 150 ns bis einige μ s möglich, Anstiegszeit ca. 10 ns) werden unabhängig voneinander vorgenommen, so dass die Ionisation im feldfreien Raum stattfindet. Die Elektronen werden mittels einer Haarnadelkathode erzeugt und durch ein Magnetfeld von ca. 100 Gauß, das durch zwei Permanentmagnete erzeugt wird, geführt. Die Detektion erfolgt durch einen Vielkanaldetektor (MCP).

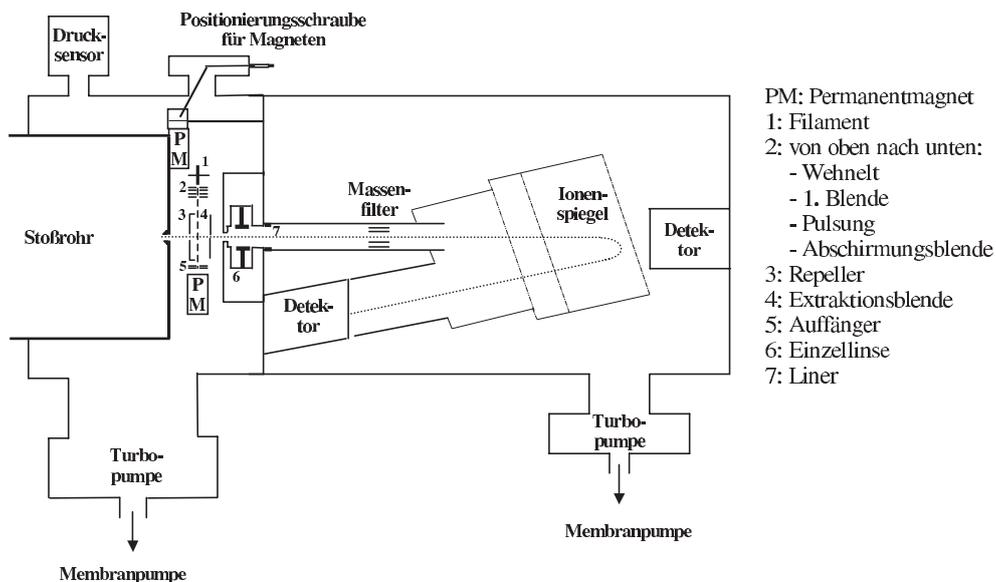


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des TOF-MS

3.4 Substanzen

Bevor die benötigte Menge an Substanz über das Gasmischsystem in die Mischkessel eingelassen wurde, ist die Substanz sorgfältig entgast worden. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. Die Reinheiten aller verwendeten Substanzen sowie der Inertgase sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.1: Reinheit der verwendeten Substanzen

Substanz	Reinheit in %	Hersteller	CAS-Nr.
Acetaldehyd	99,5	Roth	75-07-0
Allen	97	Lancaster	556-56-9
Argon (Aluminiumstoßrohr)	99,998	Air Liquide	7440-37-1
Argon (Edelstahlstoßrohr)	99,9999	Air Liquide	7440-37-1
Distickstoffmonoxid	99,0	Air Liquide	10024-97-2
Helium	99,999	Air Liquide	7440-59-7
Iodethan	99,5	Fluka	75-03-6
Iodmethan	99	Merck	74-88-4
Krypton	99,99	Air Liquide	7439-90-9
Neon	99,99	Air Liquide	7440-01-9
Propin	98	Fluka	74-99-7
Sauerstoff	99,995	Air Liquide	7782-44-7
Stickstoff	99,996	Air Liquide	7727-37-9
Wasserstoff (Kalibrierung)	99,999	Air Liquide	1333-74-0
Wasserstoff (Treibgas)	99,8	Air Liquide	1333-74-0

3.5 Software

Für die allgemeine Datenanalyse wurde Origin 6.0 der Firma Microcal verwendet. Zum Auswerten und Erstellen der Kalibrierkurven der ARAS-Experimente wurde das selbsterstellte Programm ARAS-Kalib und dort fast ausschließlich die Option quasi-kontinuierlich benutzt. Es ermöglicht eine schnelle Zuordnung der Absorbanzpunkte der Messung zu den Konzentrationspunkten der Kalibrierung und liefert ein Polynom vorgegebenen Grades zurück.

Zur Berechnung der Stoßwellendaten wurde sowohl das Programmpaket Mathcad der Firma Mathsoft benutzt, als auch die selbst programmierte Software Shockdata, die zudem das Erstellen von Messtabellen automatisiert und kompatibel zu dem Programm VisHom ist. Letzteres ist ein selbst erstelltes, grafisches Steuerungs- und Verwaltungsprogramm für die reaktionskinetische Modelliersoftware HomRea (bzw. HomReact). Dieses wurde von J. Warnatz et al.¹³ in Fortran 77 entwickelt und dient zum numerischen Lösen der gekoppelten Differentialgleichungen, die zur kinetischen Analyse eines Reaktionsgleichungssystems vonnöten sind. Des Weiteren können adiabatische Effekte mitberücksichtigt sowie verschiedene Analysen durchgeführt werden.

Als vereinfachte Alternative wurde das zu VisHom kompatible, ebenfalls selbst programmierte SimKin verwendet, das zum Lösen ein explizites Runge-Kutta (4. Ordnung)- und explizites Eulerverfahren beinhaltet, sowie eine einstellbare Schrittweitensteuerung. Als Steuer- und Aufnahmesoftware für den TOF-MS-Aufbau wurde ein von H. Brands und dem Autor entwickeltes Programm verwendet. Zum Integrieren der Massenpeaks nach der Trapez-Regel wurde das selbst programmierte IntegrationWizard verwendet. Alle angefertigten Programme wurden mit Labview 6.1 (Fa. National Instruments) erstellt.

4. Theoretische Grundlagen / Methodik

4.1 Der Verdichtungsstoß

Zerreißt die Membran, die den Hochdruck- von dem Niederdruckteil eines Stoßrohres trennt, wandern Verdünnungswellen in das ruhende Treibgas des Hochdruckteils hinein. Gleichzeitig entstehen Verdichtungswellen, die sich mit Schallgeschwindigkeit in das Gas im Niederdruckteil ausbreiten.

Die Schallgeschwindigkeit c in einem Gas ergibt sich zu:

$$c = \sqrt{\kappa \frac{RT}{M}} = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}}. \quad (4.1)$$

R kennzeichnet die Gaskonstante, κ den Adiabatenkoeffizienten, T die Temperatur, M die mittlere Molmasse, p den Druck und ρ die Dichte.

Aus Gleichung 4.1 kann man erkennen, dass der Druckanstieg, der durch die Verdichtungswellen entsteht, zu einem Anstieg der Schallgeschwindigkeit beziehungsweise der Temperatur führt. Nachfolgende Verdichtungswellen werden aufgrund der erhöhten Temperatur immer schneller, bis sie in einer Ebene zusammentreffen und dort eine Stoßfront (Diskontinuität) bilden. Diese ist nahezu planar, nur wenige mittlere freie Weglängen breit und bewegt sich mit Überschallgeschwindigkeit bezüglich des kalten Messgases fort.

Am Ort der Stoßfront kommt es zu einem plötzlichen Anstieg der Temperatur, des Druckes und der Dichte des Messgases. Dies kann bei optischen Nachweismethoden zu einer Schliere führen, da der Analysenlichtstrahl durch die Dichteänderung abgelenkt wird und daher nicht mehr auf den Detektor auf-

treffen kann. Erreicht die Stoßfront die Endplatte des Stoßrohres, wird sie dort (nahezu) ideal reflektiert und heizt das Messgas nochmals auf. Das Entstehen einer Stoßfront ist in Abbildung 4.1 veranschaulicht.

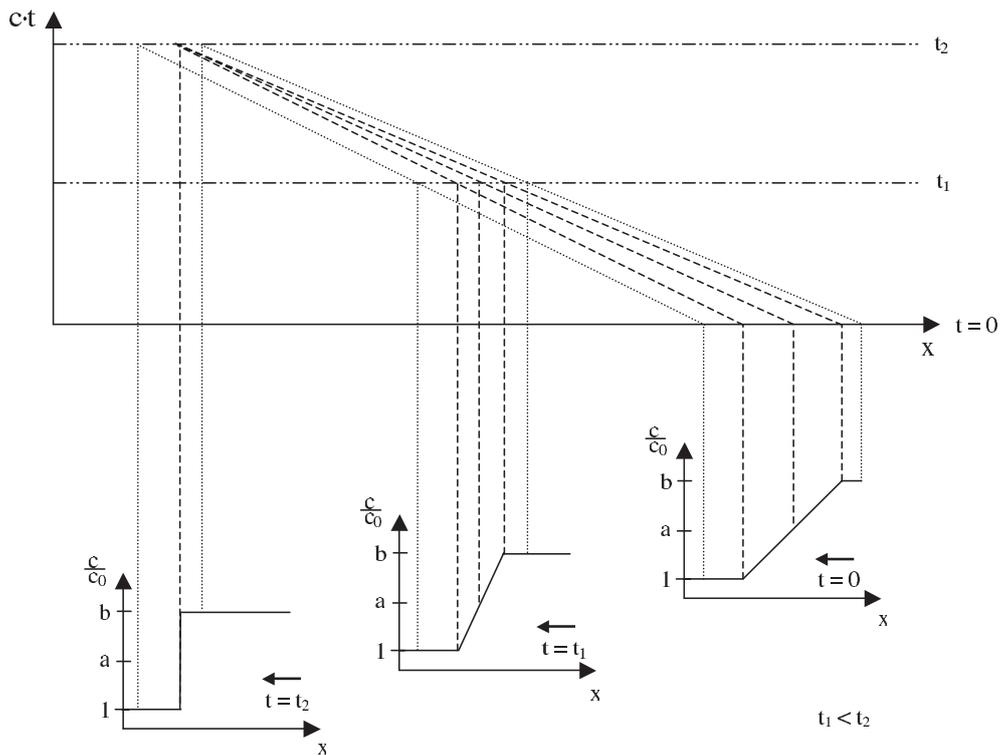


Abbildung 4.1: Schematische, räumlich eindimensionale Darstellung zur Entstehung einer Stoßwelle. x ist die Ortskoordinate, c die Schallgeschwindigkeit, c_0 die Schallgeschwindigkeit vor der Stoßwelle und t die Zeit. Nach [14]

Im unteren Bildteil befinden sich drei kleine Diagramme, die das Schallgeschwindigkeitsverhältnis $\frac{c}{c_0}$ zu unterschiedlichen Zeiten und Orten schematisch darstellen, wobei c_0 die Schallgeschwindigkeit vor der Stoßwelle bezeichnet. Vor der Stoßwelle ist daher das Verhältnis $\frac{c}{c_0}$ gleich Eins, hinter der Stoßwelle beträgt es einen Wert b ($b > 1$). Zwischen den Orten vor und hinter der Stoßwelle (mit $1 \leq \frac{c}{c_0} \leq b$) wird zur Vereinfachung ein lineares Profil angenommen. Im oberen Teil des Schaubildes ist die zurückgelegte Wegstrecke ($c \cdot t$) gegen

den Ort aufgetragen. Die senkrechten Linien verbinden die charakteristischen Punkte (z.B. vor und hinter der Stoßfront) zwischen den Diagrammen. Man kann deutlich das Zusammentreffen der Stoßwellen in einem Punkt erkennen. Ab diesem läuft eine planare Stoßfront in das kalte Messgas hinein.

4.2 Berechnung der Zustandsdaten

Da eine direkte Messung der Zustandsdaten nach der einfallenden bzw. der reflektierten Stoßwelle nur schwer realisierbar ist, versucht man diese durch rechnerische Methoden aus den Anfangsbedingungen zu erhalten. Hierin liegt ein großer Vorteil der Stoßwellenmethode, da diese sehr gut untersucht ist und ein relativ einfach zu lösendes hydrodynamisches Problem darstellt. Jedoch müssen zunächst mehrere Vereinfachungen gemacht werden:

- Das Zerreißen der Membran ist sowohl mit der Wand als auch mit dem umgebenden Gas wechselwirkungsfrei.
- Es findet keine Impuls- und Energieübertragung zwischen der Stoßwelle und der Rohrwand statt.
- Die thermische Grenzschicht an der Stoßrohrwand kann vernachlässigt werden.
- Alle Gase werden als ideal angenommen.
- Man wählt ein mit der Stoßwellengeschwindigkeit mitbewegtes Koordinatensystem, dessen Ursprung die Stoßfront ist.

Die Energie- (4.2), Impuls- (4.3) und Massenerhaltung (4.4) können daher wie folgt eindimensional formuliert werden:¹⁵

$$\frac{1}{2}u_1^2 + E_1 + \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{1}{2}u_2^2 + E_2 + \frac{p_2}{\rho_2} \quad (4.2)$$

$$\rho_1 u_1^2 + p_1 = \rho_2 u_2^2 + p_2 \quad (4.3)$$

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2. \quad (4.4)$$

Hierbei ist ρ die Massendichte und E die Energie pro Masseneinheit. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit u abgekürzt. Die Indizes haben im weiteren Verlauf der Arbeit folgende Bedeutung:

- 1: Zustände vor der Stoßfront
- 2: Zustände hinter der einfallenden Stoßwelle
- 5: Zustände hinter der reflektierten Stoßwelle

Zur Lösung des Gleichungssystems sind jedoch noch die thermische und kalorische Zustandsgleichung (Gleichung 4.5, 4.6) nötig.

$$pV = nRT \quad (4.5)$$

$$E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T) dT. \quad (4.6)$$

Setzt man diese in Gleichung 4.2 ein, erhält man ein System mit drei Gleichungen und vier Unbekannten (u_1 , u_2 , p_2 und ρ_2). Da die Stoßwellengeschwindigkeit u_1 experimentell leicht zu bestimmen ist, drückt man das Gleichungssystem in Abhängigkeit von u_1 bzw. mit der damit verknüpften, dimensionslosen Größe M aus:

$$M = \frac{u}{c}. \quad (4.7)$$

M ist die so genannte Machzahl und c die Schallgeschwindigkeit. Aus obigen Überlegungen ergeben sich die drei Bestimmungsgleichungen für die Zustände

hinter der einfallenden Stoßwelle zu:¹⁵

$$p_2 = p_1 \frac{2\kappa M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \quad (4.8)$$

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{(\kappa + 1)M_1^2}{(\kappa - 1)M_1^2 + 2} \quad (4.9)$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{2\kappa M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \right) \left(\frac{(\kappa - 1)M_1^2 + 2}{(\kappa + 1)M_1^2} \right). \quad (4.10)$$

Da das Messgas nach der einfallenden Stoßwelle eine endliche Strömungsgeschwindigkeit besitzt, muss eine Zeitkompression bei Messungen in der einfallenden Stoßwelle berücksichtigt werden. Die reale Reaktionszeit t_{real} ergibt sich dann aus der Zeit im Messsignal zu:¹⁵

$$t_{real} = t_{Signal} \frac{\rho_2}{\rho_1}. \quad (4.11)$$

Nutzt man die Randbedingung aus, dass sich das Gas hinter der reflektierten Stoßwelle in Ruhe befindet, kann man die Zustandsdaten für die reflektierte Stoßwelle wie folgt berechnen:¹⁵

$$p_5 = p_1 \frac{\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa-1}} \frac{\frac{2\kappa}{\kappa-1} M_1^2 - 1}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \quad (4.12)$$

$$\rho_5 = \rho_1 \frac{M_1^2 \frac{\kappa+1}{\kappa-1}}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa-1}} \frac{\frac{2\kappa}{\kappa-1} M_1^2 - 1}{2M_1^2 + \frac{3-\kappa}{\kappa-1}} \quad (4.13)$$

$$T_5 = T_1 \frac{\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} M_1^2 - 2 \right) \left(2M_1^2 + \frac{3-\kappa}{\kappa-1} \right)}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)^2 M_1^2}. \quad (4.14)$$

Für die Auswertung der Messsignale ist es sinnvoll, den Zeitpunkt zu berechnen, an dem die Stoßfront den Beobachtungsort passiert. Dieser ergibt sich aus der Zeit, die die Stoßwelle benötigt, um vom letzten Druckabnehmer, der die Messung startet, zum Beobachtungsort zu gelangen:

$$t_{inf} = \frac{\ell_1}{u_1} \quad (4.15)$$

Die Wegstrecke zwischen dem letzten Druckabnehmer und dem Beobachtungsort ist mit ℓ_1 bezeichnet, u_1 ist die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle. Wird diese reflektiert, so muss man die Wegstrecke zwischen Beobachtungsort und Endplatte ℓ_2 mit den jeweiligen Stoßwellengeschwindigkeiten berücksichtigen:

$$t_{refl} = t_{einf} + \frac{\ell_2}{u_1} + \frac{\ell_2}{u_5} \quad (4.16)$$

$$u_5 = a_1 \frac{2M_1^2 + \frac{3-\kappa}{\kappa-1}}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} M_1^2}. \quad (4.17)$$

Die berechneten Zeitpunkte der Schliere stimmen sehr gut mit den beobachtbaren Schlieren überein, so dass eine Dämpfung der Stoßwelle vernachlässigt werden kann.

Bei sehr verdünnten Mischungen (ARAS-Messungen) kann der Adiabatenkoeffizient unter der Annahme berechnet werden, dass nur das Badgas (Ne bzw. Ar) zu den spezifischen Wärmen beiträgt. Diese lassen sich als ideale, einatomige Gase beschreiben, so dass

$$C_v = \frac{3}{2}R, \quad (4.18)$$

$$\kappa = \frac{5}{3} \quad (4.19)$$

gilt und der Adiabatenkoeffizient temperaturunabhängig ist.

Dies gilt jedoch nicht bei höher konzentrierten Mischungen (TOF-MS-Messungen, siehe auch Kapitel 3.1.2). Um dies zu korrigieren, werden die spezifischen Wärmen der einzelnen Komponenten als temperaturabhängig behandelt, jedoch immer noch ideales Gasverhalten beim Lösen des hydrodynamischen Problems vorausgesetzt. Im Folgenden werden daher zwei Methoden vorgestellt,

die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten zu beschreiben.

Die erste Methode bedient sich der statistischen Thermodynamik. Man separiert die molekulare Zustandssumme Q in ihren Translations-, Rotations-, Vibrations- sowie den elektronischen Anteil:

$$Q = Q_{trans} \cdot Q_{rot} \cdot Q_{vib} \cdot Q_{el}. \quad (4.20)$$

Diese sind durch

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = C_{V,trans} + C_{V,rot} + C_{V,vib} + C_{V,el} \quad (4.21)$$

mit der Wärmekapazität verknüpft. Aufgrund der hohen Temperaturen während einer Messung geht man von einer vollständigen Anregung der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade aus, so dass diese Anteile durch

$$C_{V,trans} = \frac{3}{2} R \quad (4.22)$$

$$C_{V,rot} = R \quad (\text{lineares Molekül}) \quad (4.23)$$

$$C_{V,rot} = \frac{3}{2} R \quad (\text{nichtlineares Molekül}) \quad (4.24)$$

gegeben sind. Der Beitrag von $C_{V,el}$ kann vernachlässigt werden, da die elektronischen Anregungsenergien im Vergleich zur Temperatur zu groß sind, so dass die elektronische Zustandssumme nahezu eine Konstante ist und daher keinen Beitrag zur Wärmekapazität leistet. Deshalb muss als einziger temperaturabhängiger Anteil der Beitrag der Schwingungsfreiheitsgrade zur spezifischen Wärme betrachtet werden. Dieser berechnet sich zu

$$C_{V,vib} = \sum_{i=1}^{F_{vib}} R \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1 \right)^2}. \quad (4.25)$$

F_{vib} gibt die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade an. Diese betragen bei einem N-atomigen, linearen Molekül $3N-5$ und für ein nichtlineares $3N-6$. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmannkonstante und ν_i die Schwingungsfrequenz der Normalmode i .

Damit ergibt sich die temperaturabhängige Wärmekapazität nach Gleichung 4.21 für ein nichtlineares Molekül zu

$$C_V(T) = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + \sum_{i=1}^{F_{vib}} R \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1 \right)^2}. \quad (4.26)$$

Besteht das Messgas aus k Komponenten, werden die einzelnen Beiträge der spezifischen Wärmen mit dem Molenbruch x_j gewichtet und summiert. Damit erhält man für den Adiabatenkoeffizient den folgenden Ausdruck:

$$\kappa = \frac{\sum_j^k x_j C_{V,j}(T) + R}{\sum_j^k x_j C_{V,j}(T)}. \quad (4.27)$$

Eine andere Methode den Adiabatenkoeffizienten temperaturabhängig zu beschreiben, besteht darin, Werte für C_V bzw. C_p aus (Online-)Datenbanken¹⁶⁻²¹ zu verwenden. Der Temperaturverlauf der Wärmekapazitäten wurde je nach Datenbank aus Experimenten oder Rechnungen bestimmt. Zur einfacheren Datenverarbeitung wird die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität durch Polynome, häufig im ChemKin- (7 Koeffizienten) oder NASA-Format (9 Koeffizienten), angenähert. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit bevorzugt, sofern entsprechende Daten vorhanden waren, da damit einerseits experimentelle Werte für C_V bzw. C_p in die Berechnungen mit wenig Aufwand eingebunden werden können und andererseits ein konsistenter Datensatz verwendet werden kann, d.h. bei der Berechnung der Zustandsdaten als auch bei der Modellierung kann die gleiche Parametrisierung der Wärmekapazität angewendet werden.

Unabhängig davon, auf welche Art und Weise $C_V(T)$ beschrieben wird, muss zum Berechnen der Zustandsdaten sowohl nach der einfallenden als auch der reflektierten Stoßwelle ein Iterationsverfahren eingesetzt werden, da die Temperaturen zu Beginn nicht bekannt sind. Als Startwert für κ wird $\frac{5}{3}$ gewählt. Das Abbruchkriterium ist erreicht, wenn die Temperaturdifferenz zwischen vorheriger und aktueller Iteration weniger als 1 K beträgt.

4.3 Reaktionsmechanismen

Das differentielle Zeitgesetz einer Elementarreaktion



ergibt sich für eine Spezies i zu

$$\frac{dc_i}{\nu_i dt} = k \prod_m^{S_E} c_m^{|\nu_m|}. \quad (4.29)$$

Hierbei indiziert m die Edukt-Spezies und n die Produkt-Spezies. Die entsprechenden Stöchiometrie-Faktoren sind mit ν_m bzw. ν_n abgekürzt. S_E ist die Anzahl der Edukte und S_P die Anzahl der Produkte. k ist die Geschwindigkeitskonstante und c die Konzentration. Für einen Reaktionsmechanismus, der aus mehreren Elementarreaktionen besteht, ergibt sich das differentielle Zeitgesetz einer Spezies i durch Summation über die Zeitgesetze der einzelnen Elementarreaktionen:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{r=1}^R \nu_{r,i} k_r \prod_{m=1}^{S_E} c_m^{|\nu_m|} = f_i(c_1, c_2, \dots, c_S; k_1, k_2, \dots, k_R; t) \quad (4.30)$$

R ist die Anzahl der Reaktionen im Mechanismus und S die Anzahl der Spezies ($S = S_E + S_P$). Für weiterführende formalkinetische Fragestellungen sei auf entsprechende Lehrbücher verwiesen.^{22, 23}

4.3.1 Numerische Integration

Um Konzentrations-Zeit-Verläufe aus den Zeitgesetzen für jede Spezies zu berechnen, ist es notwendig, die Zeitgesetze über t zu integrieren. In einfachen Fällen gelingt dies analytisch, jedoch muss häufig aufgrund der Kopplung der Zeitgesetze der einzelnen Spezies auf numerische Methoden zurückgegriffen werden. Eine Übersicht über numerische Methoden zur Simulation verfahrenstechnischer Prozesse ist in [24] wiederzufinden. Die wichtigsten Aspekte für diese Arbeit aus [24] sind im Folgendem zusammengefasst.

Die numerische Integration einer gewöhnlichen Differentialgleichung erster Ordnung

$$\frac{dc}{dt} = f(c, t) \quad (4.31)$$

besteht in der Approximation des Differentialquotienten durch einen Differenzenquotienten im Intervall $[t_k, t_{k+1}]$:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_{k+1} - c_k}{t_{k+1} - t_k} = f(c, t). \quad (4.32)$$

Eine geeignete Annäherung der Funktion $f(c, t)$ im Intervall $[t_k, t_{k+1}]$ liefert das allgemeine Euler-Verfahren:

$$\frac{c_{k+1} - c_k}{t_{k+1} - t_k} = (1 - a)f(c_k, t_k) + af(c_{k+1}, t_{k+1}). \quad (4.33)$$

Für $a = 0$ erhält man das so genannte explizite Euler-Verfahren, mit dem c_{k+1} wie folgt berechnet werden kann:

$$c_{k+1} = f(c_k, t_k) \cdot (t_{k+1} - t_k) + c_k. \quad (4.34)$$

Wählt man $a = 1$, führt dies zu dem so genannten impliziten Euler-Verfahren:

$$c_{k+1} = f(c_{k+1}, t_{k+1}) \cdot (t_{k+1} - t_k) + c_k \quad (4.35)$$

Diese nichtlineare Beziehung kann iterativ mit dem Newton-(Raphson)-Verfahren gelöst werden.

Bei zu klein gewählter Schrittweite kann es im Falle des expliziten Euler-Verfahrens zu unerwünschten Oszillationen kommen, so dass implizite Verfahren bei der Modellierung von Reaktionsmechanismen vorzuziehen sind, sofern es der Rechenaufwand erlaubt. Zusätzlich sind implizite Verfahren deutlich besser geeignet so genannte steife Differentialgleichungssystem zu lösen, die bei der Modellierung von Reaktionsmechanismen auftreten können. Eine weitere häufig angewendete Variante des Euler-Verfahrens ist das so genannte semi-implizite Euler-Verfahren:

$$c_{k+1} = c_k + \frac{f(c_k, t_k) \cdot (t_{k+1} - t_k)}{1 - (t_{k+1} - t_k) \cdot \frac{\partial f(c_k, t_k)}{\partial c_k}} \quad (4.36)$$

Dieses Verfahren ist sehr stabil, benötigt jedoch nur geringen Rechenaufwand und wird häufig für die numerische Lösung von Differentialgleichungssystemen in der Kinetik angewandt.

4.3.2 Analyse von Reaktionsmechanismen

Bei komplexeren Mechanismen ist die Frage, welchen Beitrag die unterschiedlichen Reaktionen für die Bildung und den Verbrauch einer bestimmten Spezies beitragen, in der Regel nicht mehr einfach zu beantworten. Daher bedient man sich häufig zweier unterschiedlicher Mittel, einen Reaktionsmechanismus zu analysieren: der Sensitivitätsanalyse oder der Reaktionsflussanalyse.²⁵

Die (absolute) Sensitivität oder Empfindlichkeit einer Größe x bezüglich einer zweiten Größe y ist über die partielle Ableitung von x nach y definiert. Daher ist die Sensitivität abhängig von allen Parametern (z.B. Druck und Temperatur), die die Größen x und y bestimmen. Bei der Analyse eines Re-

aktionsmechanismus geht man daher von folgender Definition der absoluten Sensitivität E aus:

$$E_{i,r}(T, p, t) = \frac{\partial c_i(t)}{\partial k_r(T, p)} \quad (4.37)$$

Der Index i bezeichnet die Spezies ($i = 1, 2, \dots, S$) und r die Reaktion ($r = 1, 2, \dots, R$). Die relative Sensitivität E^{rel} ergibt sich aus der entsprechenden Gewichtung mit den Größen $c_i(t)$ und $k_r(T, p)$:

$$E_{i,r}^{rel}(T, p, t) = \frac{k_r(T, p)}{c_i(t)} \frac{\partial c_i(t)}{\partial k_r(T, p)} = \frac{\partial \ln(c_i(t))}{\partial \ln(k_r(T, p))} \quad (4.38)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Sensitivitäten wurden zusätzlich normiert, so dass die Reaktion mit der höchsten relativen Sensitivität den Wert 1 erhält. Mit Hilfe der Sensitivität ist es daher möglich, die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte in einem Mechanismus zu bestimmen. In der Praxis berechnet man die Sensitivität ausgehend von Gleichung 4.30 wie folgt:²⁵

$$\frac{\partial}{\partial k_r} \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial k_r} f_i \quad (4.39)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_i}{\partial k_r} \right) = \left(\frac{\partial f_i}{\partial k_r} \right) + \sum_{s=1}^S \left[\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_s} \right) \left(\frac{\partial c_s}{\partial k_r} \right) \right] \quad (4.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} E_{i,r} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial k_r} \right) + \sum_{s=1}^S \left[\left(\frac{\partial f_i}{\partial c_s} \right) E_{s,r} \right] \quad (4.41)$$

Eine weitere Möglichkeit einen Reaktionsmechanismus zu analysieren, besteht darin, eine Reaktionsflussanalyse durchzuführen.²⁵ Dabei untersucht man, welcher Prozentsatz eines Stoffes s in der Reaktion r gebildet bzw. verbraucht wird. Wird die Reaktionsflussanalyse über den gesamten betrachteten Zeitraum durchgeführt, nennt man diese integrale Reaktionsflussanalyse im Ge-

gensatz zu einer zeitlich aufgelösten, einer so genannten lokalen Reaktionsflussanalyse.

4.4 Theorie des Übergangszustandes

Die Theorie des Übergangszustandes wurde 1935 von Eyring²⁶ und Evans et al.²⁷ eingeführt. Mit Hilfe dieser Theorie war es möglich, Geschwindigkeitskonstanten unter der Annahme eines Übergangszustandes zwischen Edukten und Produkten zu berechnen. Dieser Übergangszustand befindet sich am Sattelpunkt einer Potentialfläche entlang der Reaktionskoordinate (Minimumpfad auf der Potentialfläche) zwischen Edukten und Produkten. Die Rate, mit der die Moleküle den Übergangszustand in Richtung Produkte durchschreiten, wird mit der Reaktionsgeschwindigkeit identifiziert. Eine ausführliche Beschreibung mit Herleitung ist z.B. in [23] beschrieben.

Folgende Annahmen werden in der Theorie des Übergangszustands gemacht:

- Die Bewegung der Elektronen kann von der Bewegung der Kerne abgetrennt werden.
- Die Besetzung der Zustände der Edukte lässt sich mit Hilfe einer Boltzmann-Verteilung beschreiben.
- Moleküle, die den Übergangszustand in Richtung Produkte überschritten haben, können nicht mehr zu Edukten reagieren.
- Im Übergangszustand kann die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate von den anderen Bewegungen separiert und als klassische Bewegung behandelt werden.

Man betrachtet zunächst eine infinitesimal kleine Länge dq_1^\ddagger entlang der Reaktionskoordinate, mit dem Übergangszustand in ihrer Mitte sowie eine Querschnittsfläche A , die senkrecht zur Reaktionskoordinate steht (siehe Abbildung 4.2). Die Geschwindigkeit, mit der ein Volumenelement des Phasenraums dN^* der Fläche A durchschritten wird, ergibt sich für eine bimolekulare Reaktion $A + B$ zu:²³

$$\frac{dN^*}{dt} = [A][B] \frac{dq_1^\ddagger}{dt} \frac{e^{-H/k_B T} dq_2^\ddagger \cdots dq_{3n}^\ddagger dp_1^\ddagger \cdots dp_{3n}^\ddagger}{h^{3n} Q_A Q_B} \quad (4.42)$$

Q_k ist die auf das Volumen bezogene Zustandssumme der Spezies k , q_i die Ortskoordinaten, p_i der Impuls und n die Anzahl der Atome der Edukte. Die Reaktionskoordinate ist q_1^\ddagger und p_1^\ddagger der dazugehörige Impuls. H bezeichnet die Hamilton-Funktion und k_B die Boltzmannkonstante. Nach Integration über die gesamte Fläche A und der Integration entlang der Reaktionskoordinate in Richtung Produkte p_1^\ddagger ($p_1^\ddagger > 0$), erhält man nach Umformung die Gleichung:

$$k = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \frac{1}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp(-E_0/k_B T) \quad (4.43)$$

k ist die Geschwindigkeitskonstante, h das Plancksche Wirkungsquantum, Q^\ddagger die auf das Volumen bezogene Zustandssumme des Übergangszustands und E_0 die Aktivierungsschwelle. Mit dieser Formel ist es möglich, sofern alle Daten zur Berechnung der Zustandssummen und E_0 vorhanden sind, die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion (im Fall einer unimolekularen oder bimolekularen Rekombinationsreaktion den Hochdruck-Grenzwert) zu berechnen.

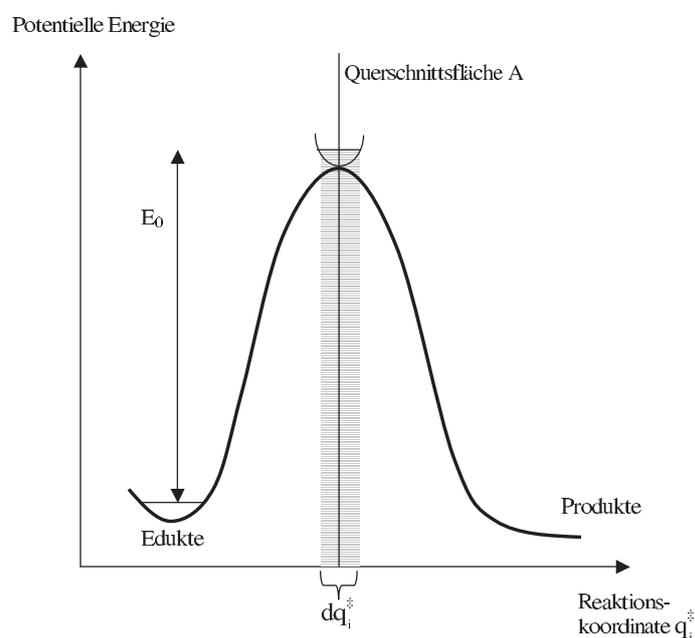


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Theorie des Übergangszustandes. Nach [23]

4.5 Atomresonanz-Absorptionsspektroskopie

Da atomare Spezies wie z.B. H, O, C und N eine große Bedeutung als Kettenträger in der Verbrennungschemie von Kohlenwasserstoffen besitzen, ist die quantitative und sehr empfindliche **Atom-Resonanz-Absorptionsspektroskopie (ARAS)** ein geeignetes Mittel, Gasphasenreaktionen im Stoßrohr zu untersuchen. Diese Technik wurde erstmals von Myerson und Watt^{28,29} an Stoßrohren angewandt und ist seitdem weiterentwickelt worden.^{30,31}

Ein typischer ARAS-Aufbau ist in drei Teile aufgeteilt (vgl. Abbildung 4.3): der Emissionsbereich (ARAS-Lampe), die „Probe“ (zu untersuchendes Gasmisch im Stoßrohr) und dem Detektionsbereich (Monochromator / Photomultiplier (PMT)).

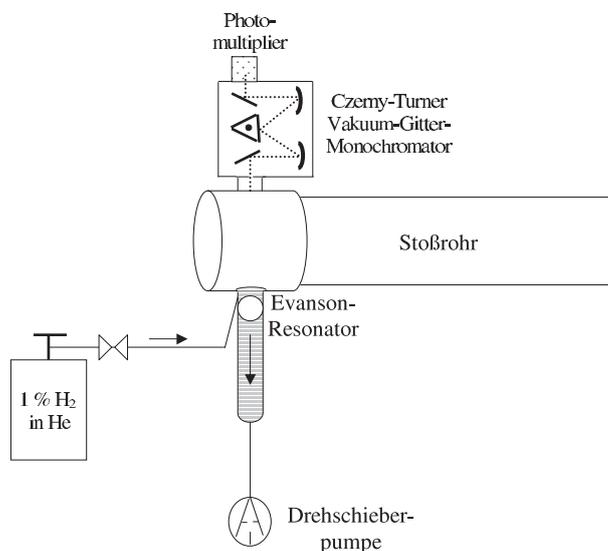


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines H-ARAS-Aufbaus

Verwendet man Wasserstoffatome als lichterzeugendes Medium (H-ARAS), so regt man diese mit einer kontinuierlichen Mikrowellenentladung in einem strömendem, etwa einprozentigem Wasserstoff-Helium-Gemisch unter anderem in den ²P Zustand an. Beim Übergang in den ²S Grundzustand wird Licht der Wellenlänge $\lambda = 121,6$ nm emittiert. Dieses wird dazu benutzt durch Absorption die Wasserstoffatome nachzuweisen, die während der Reaktion im Stoßrohr gebildet oder verbraucht werden. Da H-Atome bei 121,6 nm einen weitaus höheren Absorptionsquerschnitt besitzen als alle anderen Spezies in einem typischen Experiment, ist diese Technik sehr sensitiv und selektiv. Es ist daher möglich, mit hochverdünnten Mischungen (~ 1 ppm) zu arbeiten, so dass der Einfluss bimolekularer Nebenreaktionen sehr gering und die gewünschte Reaktion (nahezu) isoliert betrachtet werden kann. Ähnliches gilt auch für die Detektion von Iodatomen mit ARAS.

Verwendet man I-ARAS als Nachweismethode, ist die Detektionswellenlänge 183,0 nm und man verwendet ein etwa einprozentiges Iodmethan-Helium-

Gemisch. Jedoch ist diese Technik aufgrund des kleineren Absorptionsquerschnittes der Iodatome im Allgemeinen weniger sensitiv als H-ARAS.³¹

Aufgrund von Linienverbreiterungs- sowie Selbstabsorptionseffekten kann in der Regel das Emissionsprofil der Lampe nicht theoretisch beschrieben werden. Um die Selbstabsorption zu minimieren, ist es notwendig, den Mikrowellenresonator möglichst nahe am Stoßrohrfenster anzubringen. Arbeitet man z.B. zusätzlich mit sehr kleinen Wasserstoffkonzentrationen - hier genügen schon die Verunreinigungen im Helium-Gas - konnte gezeigt werden, dass das Lampenprofil für H-ARAS auch theoretisch zu beschreiben ist.³¹ Jedoch bedient man sich im Allgemeinen einer Kalibrierung. Für H-ARAS Messungen verwendet man hierzu Mischungen aus $N_2O/H_2/Ar$.^{15,32}

Bei Temperaturen oberhalb 1400 K dissoziiert N_2O sehr schnell in Stickstoff und Sauerstoffatome. Dies startet eine Radikalkette, bei der Wasserstoffatome erzeugt werden. Bei tiefen Temperaturen arbeitet man mit einem Überschuss an Lachgas, damit eine hinreichend große Menge an O-Atomen gebildet wird. Bei höheren Temperaturen jedoch verwendet man Wasserstoff im Überschuss, um aus allen Sauerstoff-Atomen quantitativ zwei Wasserstoffatome zu erhalten. Der gesamte Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Mechanismus der Reaktion $N_2O + H_2$ zum Kalibrieren der ARAS-Lampe für H-ARAS.

Nr.	Reaktion	A	n	$\frac{E_a}{R}$	Lit.
$R_{4.1}$	$N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	0,00	28480	[33]
$R_{4.2}$	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$8,5 \cdot 10^{-20}$	2,67	3160	[34]
$R_{4.3}$	$H_2 + M \rightarrow H + H + M$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-1,10	52290	[35]

Nr.	Reaktion	A	n	$\frac{E_a}{R}$	Lit.
R _{4.3}	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,9 \cdot 10^{-30}$	-1,00	0	[35]
R _{4.4}	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$2,3 \cdot 10^{-26}$	-2,00	0	[34]
R _{4.5}	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$1,7 \cdot 10^{-16}$	1,60	1660	[34]
R _{4.6}	$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	0,00	8430	[36]
R _{4.7}	$N_2O + O \rightarrow N_2 + O_2$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	0,00	14070	[37]
R _{4.8}	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$2,8 \cdot 10^{-31}$	-1,00	0	[38]
R _{4.9}	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	1,14	51	[34]
R _{4.10}	$OH + O \rightarrow H + O_2$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	0,00	352	[34]

Parametrisierung: $k = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K

Anhand dieses Mechanismus, dessen Teilreaktionen sehr gut untersucht sind, kann man durch numerische Integration der Zeitgesetze der einzelnen Spezies ein Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profil berechnen. Vergleicht man nun die im Experiment erhaltene Absorbanz ($\log \frac{I_0}{I}$) mit der unter gleichen Bedingungen berechneten Konzentration zu ausgewählten Zeitpunkten, erhält man verschiedene Punkte in einem Konzentrations-Absorbanz-Diagramm. Diese kann man dann mit einem Polynom n -ter ($3 \leq n \leq 10$) Ordnung anpassen und erzeugt sich somit eine Umrechnungsfunktion zwischen Absorbanz und Konzentration.

Da die ARAS-Lampe über einen längeren Zeitraum gegebenenfalls Schwankungen unterworfen ist, muss mindestens täglich eine Kalibrierung durchgeführt werden. Ein Beispiel für eine Kalibrierkurve ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Man kann dort die Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz, insbesondere bei hohen Absorbanzen, erkennen.

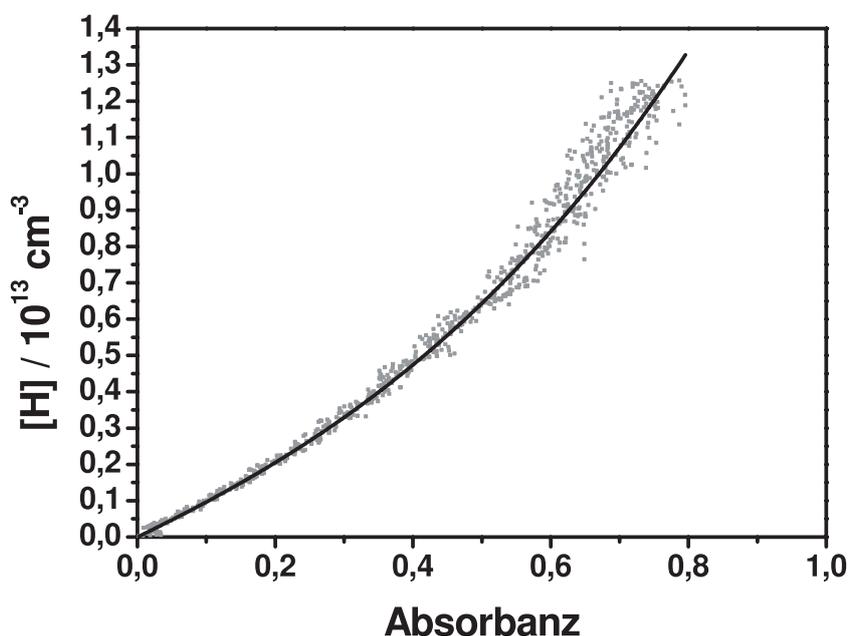


Abbildung 4.4: Beispiel für eine H-Kalibrierkurve; Die Absorbanz ergibt sich aus $\log \frac{I_0}{I}$. I ist die Intensität und I_0 die Intensität ohne absorbierende Substanz.

Die Kalibrierung der I-ARAS-Experimente erfolgt nach dem gleichen Prinzip, jedoch verwendet man hier den Zerfall von Iodmethan (CH_3I) als Standardreaktionssystem für die Kalibrierung. Der verwendete Mechanismus ist in Tabelle 4.3 angegeben. Da die Reaktionsenthalpie für eine direkte HI-Abspaltung mit 436 kJ mol^{-1} etwa 200 kJ mol^{-1} höher ist als für einen C-I-Bindungsbruch, wird dieser Reaktionskanal vernachlässigt.³⁹

Tabelle 4.3: Mechanismus des thermischen Zerfalls von Iodmethan zum Kalibrieren der ARAS-Lampe für I-ARAS.

Nr.	Reaktion	A	n	$\frac{E_a}{R}$	Lit.
$R_{4.11}$	$CH_3I + M \rightarrow CH_3 + I + M$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	0,00	19850	[39]
$R_{4.12}$	$CH_3 \rightarrow CH_2 + H$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	0,00	45590	[34]

Nr.	Reaktion	A	n	$\frac{E_a}{R}$	Lit.
$R_{4.13}$	$H + I + M \rightarrow HI + M$	$5,7 \cdot 10^{-38}$	0,50	22010	[40]
$R_{4.14}$	$HI + M \rightarrow H + I + M$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	0,00	41000	[41]
$R_{4.15}$	$I + HI \rightarrow I_2 + H$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	0,00	18640	[42]
$R_{4.16}$	$H + HI \rightarrow H_2 + I$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	0,00	330	[43]
$R_{4.17}$	$I + I + M \rightarrow I_2 + M$	$6,5 \cdot 10^{-34}$	0,00	754	[43]

Parametrisierung: $k = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K

Die in Abbildung gezeigte 4.5 Kalibrierkurve weist eine deutliche Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz schon bei kleinen Absorbanzen auf. Aufgrund der Kurvenform wurden zur Anpassung der Punkte meist Polynome höherer Ordnung ($n > 6$) gegenüber H-ARAS-Experimenten ($3 < n < 6$) verwendet.

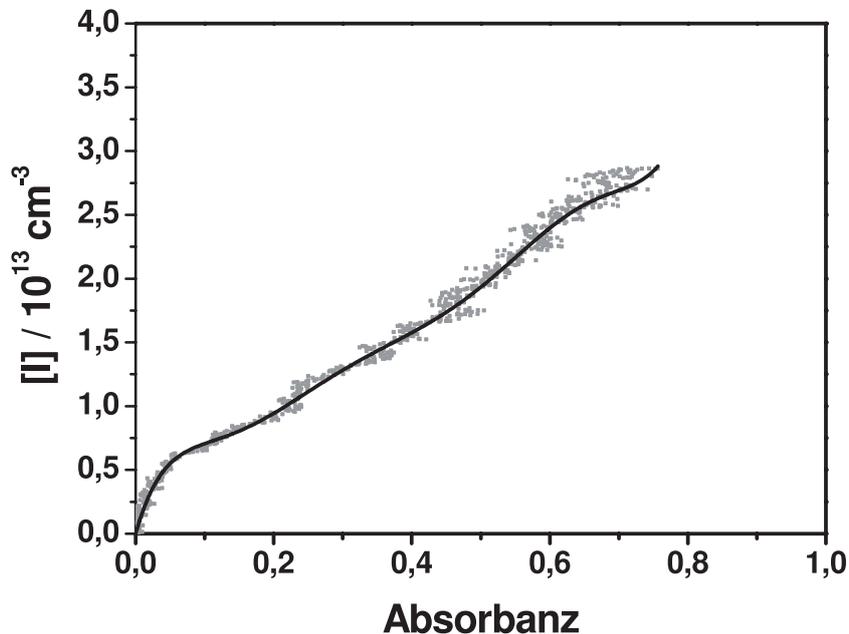


Abbildung 4.5: Beispiel für eine I-Kalibrierkurve. Die Absorbanz ergibt sich aus $\log \frac{I_0}{I}$. I ist die Intensität und I_0 die Intensität ohne absorbierende Substanz.

4.6 Massenspektrometrie

In der vorliegenden Arbeit wurde bei einigen Untersuchungen ein Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) mit Elektronenstoßionisation verwendet. Im Folgendem soll daher diese Art der Massenspektrometrie näher erläutert werden.

Das Konzept eines Flugzeit-Massenspektrometers wurde erstmals 1946 von Stephensen⁴⁴ beschrieben und 1955 veröffentlichten Wiley und McLaren⁴⁵ den ersten experimentellen Aufbau. 1973 wurde von Mamyrin der Reflektron-Aufbau (Reflektron-TOF) vorgeschlagen, um die Massenauflösung zu erhöhen.⁴⁶

Im Allgemeinen besteht jedes Massenspektrometer aus folgenden Baugruppen: Probeneinlass, Ionisationskammer zum Erzeugen von Ionen, Beschleunigung dieser Ionen, „Massenselektor“ und die Detektionseinheit. Eine allgemeine Übersicht über die Methoden der Massenspektrometrie findet sich zum Beispiel in [47, 48].

4.6.1 Elektronenstoßionisation

Elektronenstoßionisation (engl. electron impact ionization, EI) wurde 1918 am Massenspektrometer von Dempster⁴⁹ angewendet und von Bleakney⁵⁰ und Nier⁵¹ weiterentwickelt. Diese Technik eignet sich nur für Moleküle in der Gasphase und führt zu zahlreicher Fragmentierung gegenüber „sanften“ Ionisierungsmethoden, wie zum Beispiel matrixunterstützte Laserdesorption/ -ionisierung (MALDI)⁵² oder Elektrospray-Ionisation.⁵³ Jedoch ist mit diesen Techniken in der Regel keine hohe Replikationsrate (> 100 kHz) und kein sehr kompakter Aufbau möglich, wie er für die hier durchgeführten Experimente

benötigt wird. Ein schematischer Aufbau einer Elektronenstoßionisationsquelle ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

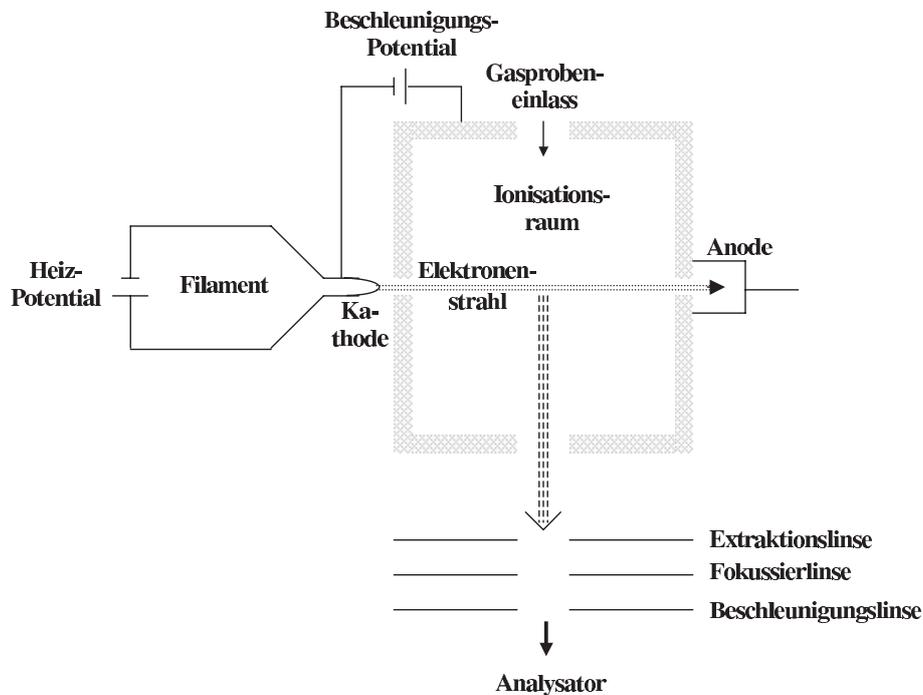


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau einer Elektronenstoßionisationsquelle

Elektronen werden nach Anlegen einer Heizspannung aus einem Filament emittiert und durch ein weiteres Potential in Richtung Anode beschleunigt und treffen dabei auf Moleküle des Probengases. Jedem Elektron kann dabei eine Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} \quad (4.44)$$

zugeordnet werden, wobei m_e die Elektronenmasse, v die Geschwindigkeit, E_{kin} die kinetische Energie und h das Plancksche Wirkungsquantum symbolisiert. Ist die Wellenlänge ähnlich der Bindungslänge des zu ionisierenden Moleküls, wird die Welle gestört, so dass ggf. ein Energietransfer stattfinden kann. Bei ausreichender energetischer Anregung, kann dann das Molekül ein Elektron

emittieren:



Ist dagegen die kinetische Energie der Elektronen zu niedrig gewählt, kann man die Ionisierungsenergie des Moleküls nicht überwinden und es werden keine Ionen erzeugt. Bei sehr hohen Beschleunigungsspannungen hingegen wird die Wellenlänge der Elektronen zu klein, so dass geringe bzw. keine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Molekül stattfindet. Daher werden häufig kinetische Energien von 20 - 70 eV ($\lambda = 2,7 - 1,4 \text{ \AA}$) verwendet.

4.6.2 Flugzeit-Massenspektrometrie

In einem Flugzeitmassenspektrometer nutzt man aus, dass zuvor beschleunigte Ionen unterschiedlicher Masse-zu-Ladungsverhältnisse in einem feldfreien Raum eine unterschiedliche Zeitdauer brauchen, eine Strecke der Länge d zu durchqueren. Die benötigte Zeit ergibt sich aus

$$t = \frac{d}{v} = \frac{d}{\sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}}} = \frac{d}{\sqrt{\frac{2zeV_B}{m}}}. \quad (4.45)$$

V_B ist die Beschleunigungsspannung, z die Ladung des Ions, m seine Masse und e die Elementarladung. Für eine gegebene Geometrie und Beschleunigungsspannung ist somit die Flugzeit nur abhängig von dem Masse-zu-Ladungsverhältnis, so dass bei gleicher Ladungszahl kleinere Massen eine kürzere Flugzeit besitzen als schwerere.

Baut man ein TOF-MS aus einer linearen Anordnung von Ionisierungsquelle, Beschleunigungs-, Driftstrecke und Detektor auf, so erhält man im Allgemeinen eine schlechte Massenauflösung. Diese kann unter anderem durch eine sogenannte Reflektronanordnung verbessert werden (siehe Abb. 3.3 und 4.7).

Diese Technik wurde 1973 erstmals von Mamyrin⁴⁶ vorgestellt. Man verwendet ein Bremsfeld als Ionenspiegel und verlängert so die Flugstrecke der Ionen. Zudem korrigiert das Reflektren die Energiedispersion der Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, da Ionen mit mehr kinetischer Energie weiter in das Bremsfeld des Reflektrens eindringen und daher mehr Zeit benötigen das Bremsfeld zu verlassen (siehe Abbildung 4.7).

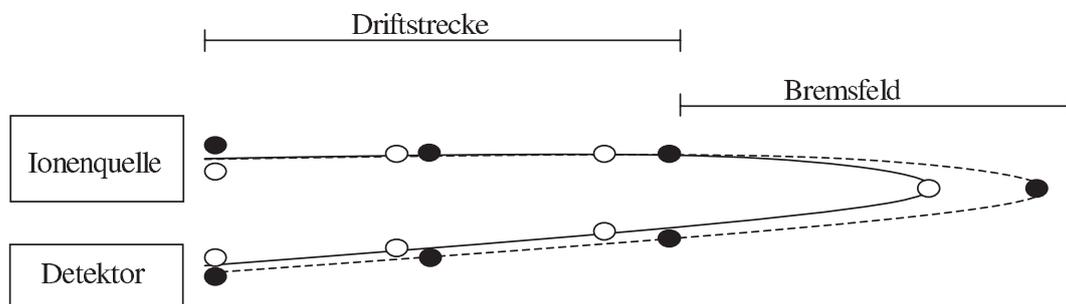


Abbildung 4.7: Funktionsweise eines Reflektrens

Eine weitere Möglichkeit die Massenaufösung zu erhöhen, ist, dem Ansatz von Wiley und McLaren⁴⁵ folgend, eine gepulste und verzögerte Ionenextraktion zu verwenden. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Extraktion, bei der Ionen mit demselben Masse-zu-Ladungsverhältnis, jedoch leicht unterschiedlicher kinetischer Energie, den Detektor zu etwas unterschiedlichen Zeiten erreichen, erhält man bei gepulster Extraktion ein nahezu zeitgleiches Auftreffen dieser Ionen.

Dies wird erreicht durch eine feldfreie Region, in der die Ionen sich nach ihrer kinetischen Energie separieren können, so dass sich Ionen mit mehr kinetischer Energie näher zum Detektor bewegen. Nach einer festgelegten Zeitverzögerung wird ein Extraktionspuls gegeben, der den Ionen abhängig von ihrer Zeitdauer in der Ionisierungsquelle kinetische Energie aufzwingt. Dadurch erfahren die

Ionen kleinerer kinetischer Energie eine höhere Beschleunigung als die Ionen mit mehr kinetischer Energie zu Beginn der Ionisierung. Durch Abstimmung der Zeitverzögerung und des Extraktionspulses wird ein optimaler Fokus für einen Masse-zu-Ladungsbereich erhalten.

4.6.3 Flugzeit-Massenspektrometrie am Stoßrohr

Bradley und Kistiakowsky gelang es 1961 den thermischen Zerfall von Lachgas (N_2O) mit einem Stoßrohr-TOF-MS-Aufbau zu verfolgen.⁵⁴ Diese Technik wurde in den darauf folgenden Jahrzehnten nahezu ausschließlich von der Arbeitsgruppe Kern^{31,55} weitergeführt und verbessert. Es wurden auch Arbeiten von wenigen anderen Gruppen durchgeführt, die zum Beispiel zeigten, dass auch ein Messen in der einfallenden Stoßwelle möglich ist⁵⁶ oder die den Einfluss einer thermischen Grenzschicht auf den experimentellen Aufbau untersuchten.^{57,58}

Für die Kopplung eines Flugzeit-Massenspektrometers an ein Stoßrohr benötigt man eine sehr hohe Repititionsrate, so dass man in der Lage ist, innerhalb weniger Mikrosekunden ein vollständiges Massenspektrum über den interessierenden Massenbereich aufzunehmen. Der Probeneinlass besteht bei diesem Aufbau aus einem 30 - 140 μm großen Loch in der Endplatte, das sich zu einer Expansionsdüse erweitert, so dass ein Gasstrahl in Richtung Massenspektrometer ausgebildet wird. Jedoch ist dieser Prozess in seiner Wechselwirkung mit der einfallenden Stoßwelle weitgehend unverstanden und vermutlich sehr stark abhängig von der Geometrie des Loches und der Düse. Auch werden die Signale durch Veränderungen im Aufbau des TOF-MS (Ballastvolumen, Abstand Loch-Ionenquelle, Winkel Gasstrahl-MS) und nicht zuletzt auch durch die thermische Grenzschicht beeinflusst.

Zu letzterem Aspekt wurden Untersuchungen von Modica⁵⁷ und Voldner, Trass⁵⁸ durchgeführt. Der erste Autor untersuchte anhand des thermischen Zerfalls von Stickstoffmonoxid experimentell den Einfluss der thermischen Grenzschicht, indem er Experimente mit Endplatten mit und ohne einen Kegel durchführte. Der Kegel, der 0,475 cm lang und an der Spitze 76,4 μm breit war, diente dazu, kein Gas aus der Grenzschicht zu detektieren. Aus dem Vergleich der bestimmten Arrheniusvorfaktoren zwischen Messungen mit und ohne Kegel sowie Experimenten anderer Arbeitsgruppen schloss Modica, dass die thermische Grenzschicht erst bei Temperaturen über 3000 K einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten nimmt.

Voldner und Trass untersuchten winkelabhängig den Einfluss der thermischen Grenzschicht einer Endplatte ohne Kegel mit Hilfe eines nicht-adiabatischen Modells. Auch sie ziehen die Schlussfolgerung, dass die thermische Grenzschicht nur einen geringen Einfluss besitzt. Jedoch werden aufgrund der Näherungen, die für die Rechnung gemacht werden mussten und insbesondere für komplexere Reaktionssysteme, weitere Rechnungen benötigt, so zum Beispiel die Lösung der vollständigen Navier-Stokes-Gleichungen.

Auch eigene Experimente mit einer Endplatte mit und ohne Kegel legten den Schluss nahe, dass die thermische Grenzschicht einen geringen Einfluss ausübt, wie in Abbildung 4.8 gezeigt. Durch Integration über das Signal eines Fragmentes im Massenspektrum erhält man eine zur Konzentration proportionale Größe. Diese wird im Folgenden zur Vereinfachung auch als Intensität I bezeichnet.

Man erkennt in Abbildung 4.8 einen Unterschied insbesondere zu späten Zeiten im Abklingverhalten der gemessenen Profile. Bei der Messung mit der Endplatte ohne Kegel sinkt die „Argon-Intensität“ deutlich schneller ab, wohingegen

sie bei der Endplatte mit Kegel nahezu konstant ist. Dies wird auf den Einfluss der thermischen Grenzschicht zurückgeführt. Das Anstiegsverhalten dagegen ist nahezu identisch.

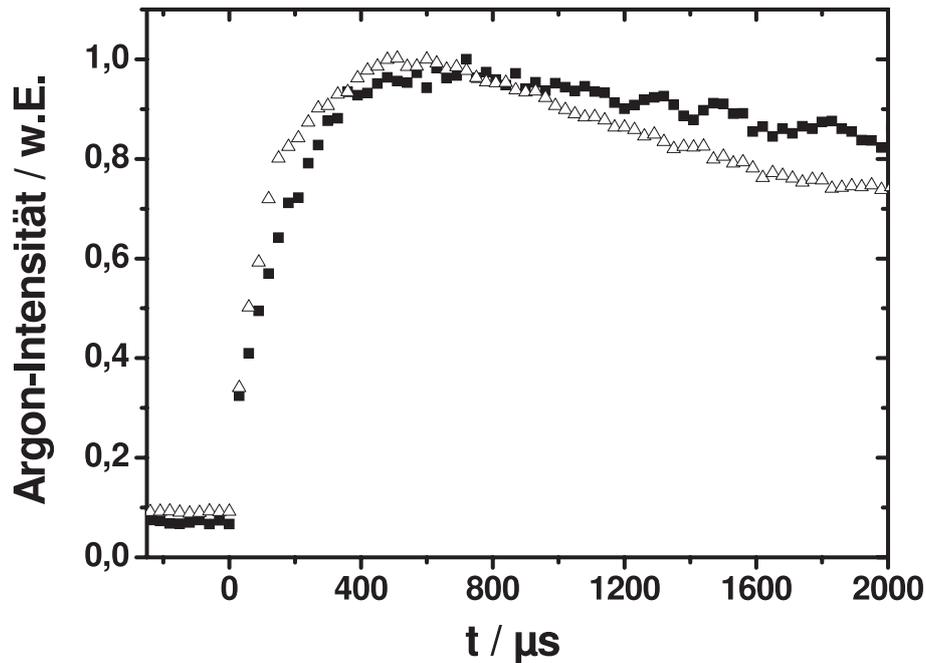


Abbildung 4.8: Vergleich von Messungen mit einer Endplatte mit und ohne Kegel, jeweils normiert auf die maximale Intensität. Messungen von reinem Argon bei etwa 2000 K und 1,3 bar mit einem Lochdurchmesser von $100 \mu\text{m}$. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der Fläche des Massenpeaks 40 (Argon). Quadrate: mit Kegel; offene Dreiecke: ohne Kegel

Da das stärkere Abfallen des Intensitätssignals erst zu späteren Zeiten an Bedeutung gewinnt, wird der Einfluss der thermischen Grenzschicht für den hier verwendeten Aufbau für kinetische Messungen als gering erachtet. Dennoch wurden alle Experimente mit einer Endplatte mit Kegel durchgeführt, um diese Fehlerquelle zu minimieren.

Da das Intensitäts-Zeit-Signal nach Einstellen des neuen stationären Zustands

nicht weiter ansteigt, ist davon auszugehen, dass sich das Gas in dem Raum vor dem Massenspektrometer nicht „ansammelt“, sondern die Pumpleistung ausreicht, das Messvolumen ständig zu erneuern. Ein weiterer wichtiger experimenteller Hinweis darauf ist das Abklingen der Intensität des Edukts auf (nahezu) Null bei Reaktionen, bei denen ein vollständiger Umsatz erwartet wird. Dies konnte in entsprechenden Experimenten beobachtet werden.

Für die Experimente, wie sie in Abbildung 4.8 gezeigt sind, würde man eine ausgeprägte Stufenfunktion für das Argon-Intensitätsprofil erwarten, wenn der plötzliche Konzentrationsanstieg im Stoßrohr durch die reflektierte Stoßwelle „ideal“ durch das Massenspektrometer abgebildet wird. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Ursachen hierfür sind bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt und eine geplante Simulation des komplexen Vorgangs Einfallen der Stoßwelle/ Probenahme soll tiefere Einsichten in dieses Phänomen geben.

Zur Zeit besteht die Annahme, dass der Gasstrahl, der aus der Expansionsdüse der Endplatte ausströmt, durch die plötzliche Zustandsänderung gestört wird. Dadurch wird der Düsenstrahl instationär, bis er nach wenigen hundert Mikrosekunden einen neuen stationären Zustand erreicht. Bei den in Abbildung 4.8 gezeigten Signalen beträgt diese Zeitdauer etwa $500 \mu\text{s}$. Durch weitere Versuche konnte gezeigt werden, dass diese Anstiegszeit abhängig ist vom Durchmesser des Loches und sich mit kleineren Lochdurchmessern verlängert.

Um kinetische Messungen durchführen zu können, ist es daher notwendig, die Überlagerung der Anstiegszeit mit dem eigentlichen kinetischen Verlauf des Intensitäts-Zeitprofils zu entfalten. Durch Experimente konnte gezeigt werden, dass dies gelingt, indem man durch eine Inertgas-Konzentration (im Folgenden als interner Standard bezeichnet) zu jedem Zeitpunkt dividiert. Dies ist in Abbildung 4.9 für verschiedene Substanzen gezeigt. Da dort nur Inertgase,

d.h. nichtreaktive Spezies, verwendet wurden, sind jeweils zur Zeit-Achse parallele Verläufe zu erwarten. Dies wurde im Rahmen der Messgenauigkeit auch beobachtet.

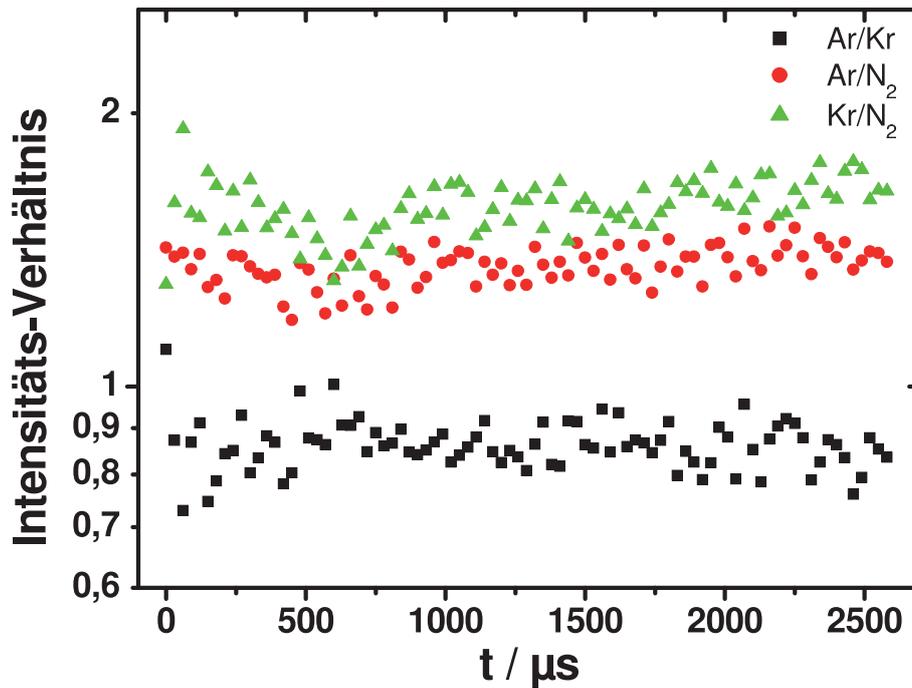


Abbildung 4.9: Verhältnisse verschiedener Inertgase zueinander innerhalb eines Experimentes bei 1742 K und 1,3 bar. Lochdurchmesser: 100 μm . Die Mischung enthielt 2,4 % Ar, 2,9 % N₂ und 5,7 % Kr. Das Badgas war Neon.

Um Konzentrations-Zeitverläufe zu erhalten, ist es zudem notwendig, eine Kalibrierung durchzuführen. Hierbei verwendet man verschiedene Mischungen bekannter Konzentration, wobei die Inertgaskonzentration festgehalten und die der zu kalibrierenden Substanz variiert wird. Trägt man dann die Konzentration der Substanz gegen den Quotienten aus den Flächen der Substanz und des Inertgases auf, so erhält man Kalibrier-Punkte, die in der Regel linear angepasst werden können und damit eine Umrechnung zwischen Intensität und Konzentration ermöglichen. Dies ist in Abbildung 4.10 für Propin (Inertgas:

1,8 % Krypton) gezeigt. Es wurde eine Ursprungsgerade als lineare Anpassung gewählt, da sofern keine Propinkonzentration vorliegt, die detektierbare Intensität gleich Null sein muss. Dies führt jedoch gegenüber einer Anpassung der Form $y = mx + b$ zu einer leicht erhöhten Konzentration des Propins bei kleinen Intensitätsverhältnissen (für $b > 0$), ermöglicht jedoch das Abfallen des Messsignals auf Null und kann nicht zu negativen Konzentrationen führen.

Eine weitere Kalibrierung ist notwendig, um die Flugzeit in ein Masse-zu-Ladungsverhältnis umzurechnen. Hierzu wurden die Messpunkte von Sauerstoff, Stickstoff, Argon und Wasser verwendet und bei schweren Molekülen zusätzlich Krypton. Da ihre Masse und Position im Massenspektrum bekannt ist, kann durch Bestimmen ihrer Flugzeiten eine (polynomische) Umrechnungsfunktion erstellt werden. Diese Funktion ist in der Messsoftware integriert.

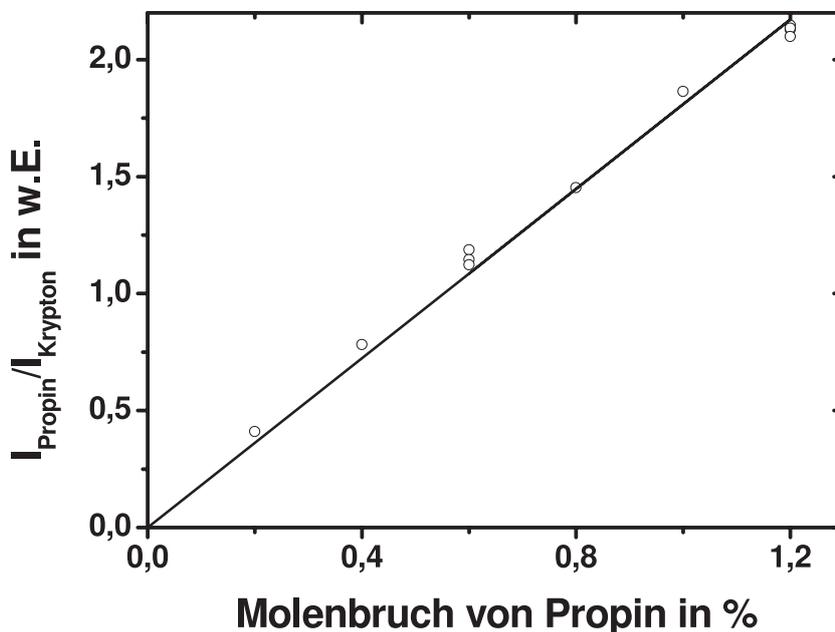


Abbildung 4.10: Beispiel einer typischen Kalibrierkurve, hier für Propin gezeigt. Aufgetragen ist das Intensitätsverhältnis von Propin zu Krypton gegen den Molenbruch der Propinkonzentration in Prozent.

Bei Modellierungen von Konzentrations-Zeit-Profilen, die mit dem MS-Stoßrohr Aufbau erhalten wurden, muss man aufgrund der höheren Konzentration im Vergleich zu ARAS-Experimenten die Zustandsdaten adiabatisch berechnen. Dies führt häufig zu einem Temperaturabfall/ -anstieg von 10-100 K, je nach verwendetem Ausgangsstoff und Konzentration. Daher ist ein weiterer wichtiger Aspekt solcher Modellierungen, das Bereitstellen von thermochemischen Daten und ihre Überprüfung auf Konsistenz.

5. **Untersuchte Reaktionen**

5.1 **Der thermische Zerfall von CH_3CH_2I**

5.1.1 **Einleitung**

Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit bereits erläutert, kommt kleinen Radikalspezies bei Verbrennungsprozessen eine zentrale Rolle zu, da diese als hochreaktive Spezies den Reaktionsverlauf vorantreiben. Eines der wichtigsten Radikale, nicht nur bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, ist das Wasserstoffatom. Um Reaktionen mit diesem untersuchen zu können, ist es daher notwendig, über einen geeigneten Vorläufer für H-Atome zu verfügen.

Dieser sollte über einen weiten Temperaturbereich anwendbar sein - d.h. die Wasserstoffatome müssen hinreichend schnell mit hoher Ausbeute erhalten werden - und die zugrundeliegenden kinetischen Mechanismen vollständig bekannt und einfach sein, um möglichst fehlerfrei mit ihm arbeiten zu können. Zudem darf der Vorläufer selbst sowie gebildete (Zwischen-)Produkte die zu untersuchende Reaktion nicht beeinflussen. Aus der praktischen Anwendung ergibt sich zusätzlich die Forderung nach einfacher Handhabung und Verfügbarkeit.

Eine mögliche H-Quelle ist der thermische Zerfall von Iodethan (C_2H_5I):



Im Gegensatz z.B. zu Azoethan, welches eine sehr gute Wasserstoffatomquelle ist, ist Iodethan kommerziell in hoher Reinheit erhältlich und ermöglicht einen

einfachen Umgang im Labor. Da die C-I-Bindung etwa 200 kJ mol^{-1} schwächer ist als eine C-H-Bindung, erfolgt der thermische Zerfall des Iodethans fast ausschließlich über einen C-I-Bindungsbruch:



Dieser Reaktion folgt eine H-Abspaltung aus dem gebildeten Ethylradikal:



Die Schwellenenergie für Reaktion $R_{5.3}$ ist um etwa 60 kJ mol^{-1} kleiner als für Reaktion $R_{5.2}$.^{59,60} Daher ist Reaktion $R_{5.2}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und beide Reaktionen können zur Vereinfachung zu folgender Bruttogleichung zusammengefasst werden:



Diese Reaktionsfolge ist für die Bildung von Wasserstoffatomen verantwortlich und sollte daher im Idealfall ohne Konkurrenzprozesse und Rückreaktion ablaufen. Jedoch kann Iodethan über einen 4-Zentren Übergangszustand HI abspalten:



Reaktion $R_{5.5}$ stellt somit eine Konkurrenzreaktion zur Wasserstoffatombildung dar. Häufig wurde bei der Anwendung von Iodethan aufgrund von Experimenten davon ausgegangen, dass Reaktion $R_{5.5}$ für Temperaturen über $\sim 1150 \text{ K}$ vernachlässigt werden kann und daher Iodethan ein geeigneter Wasserstoffatom-Vorläufer unter diesen Bedingungen ist.^{41,61-64}

In dieser Arbeit wurden jedoch auch Reaktionen bei Temperaturen über 1000 K untersucht. Daher war es erforderlich, den Iodethan-Zerfall in dem Temperaturbereich $1000 - 1150 \text{ K}$ genauer zu untersuchen und die Anwendbarkeit als

5. Untersuchte Reaktionen

Wasserstoffatom-Quelle unter diesen Bedingungen zu prüfen.

Frühe Untersuchungen der Reaktion von Iodalkanen mit Iodwasserstoff durch Ogg⁶⁵ lieferten durch Analyse eines komplexen Mechanismus erstmals einen Arrheniusausdruck für die C-I-Dissoziation: $k_{5,1} \approx k_{5,2} = 1,8 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{21650 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$ in dem Temperaturbereich 523-573 K bei 0,20-0,25 bar. Einen Einfluss der Reaktion $R_{5,5}$ schloss Ogg aus. Diese Daten wurden 1961 von Sullivan reinterpretiert,⁶⁶ da nach neueren Daten⁶⁷ Ogg eine um $\sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu kleine Bindungsenergie für die C-I-Bindung angenommen hatte. Dies berücksichtigt, und unter leichter Veränderung des Mechanismus, erhielt Sullivan folgenden Ausdruck für die Dissoziationsgeschwindigkeit (aus den angegebenen Werten unter konstantem $E_a = 217,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ linear angepasst): $k_{5,2} = 1,45 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left(-\frac{26150 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$. Mit diesem Arrheniusausdruck erhält man eine etwa um einen Faktor 5 kleinere Geschwindigkeitskonstante $k_{5,2}$ bei 540 K als [65].

1968 untersuchten Choudhary und Holmes⁶⁸ den Einfluss einer polaren und einer freien Radikale enthaltenden Oberfläche auf die Pyrolysegeschwindigkeit von Alkyljodiden, darunter auch Iodethan. Sie stellten fest, dass der Zerfall von Iodethan nicht durch Wandreaktionen beeinflusst wird und geben für die Pyrolyse von Iodethan zu Produkten ($2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{I} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{I}_2$) einen Arrheniusausdruck für den Temperaturbereich 613 - 653 K an ($k_{5,1} = 2,75 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{25940 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1}$), der um einen Faktor 33 kleiner ist, als der von Sullivan publizierte. Die Ergebnisse von Choudhary und Holmes jedoch liefern eine gute Übereinstimmung mit anderen Literaturstellen (Abweichungen kleiner als Faktor 2), die in einem ähnlichen Temperaturbereich ihre Messungen durchgeführt haben.⁶⁹⁻⁷⁴ Die große Abweichung zu Sullivan mag unter anderem durch die fehlende Reaktion $R_{5,5}$ in dem zugrunde gelegten

Mechanismus hervorgerufen werden. Die Bedeutung der Reaktion $R_{5,5}$ wurde etwa ein Jahrzehnt nach Oggs Veröffentlichung von Butler und Polanyi⁷⁵ erkannt. Sie postulierten, dass Reaktion $R_{5,5}$ und $R_{5,2}$ bei der Dissoziation von C_2H_5I wichtig sein könnten, so dass sich aus der Summe beider Reaktionen die Gesamtzerfallsgeschwindigkeit ergibt.

Die in diesem Zusammenhang wichtigste Arbeit wurde 1996 von Kumaran et al. veröffentlicht und deckt einen großen Temperaturbereich ab (946 - 2046 K).⁶³ Es wurde sowohl H-ARAS als auch I-ARAS als Detektionsmethode verwendet, so dass nur sehr geringe Edukt-Konzentrationen (~ 1 ppm) benötigt wurden. Es wurde der Arrheniusausdruck $k_{5,2} = 6,34 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{15890}{T} K\right) s^{-1}$ erhalten und aus den Ausbeuten der Anteil von Reaktion $R_{5,5}$ auf 13 % bestimmt. Eine detaillierte Diskussion dieser Arbeit folgt im Zusammenhang mit den vorliegenden Ergebnissen.

5.1.2 Durchführung

Es wurden insgesamt mehr als 40 Experimente durchgeführt, wobei 26 zur Bestimmung eines Arrheniusausdrucks in einem Temperaturbereich von 950 - 1100 K und einem Druckbereich von 1 - 4 bar eingingen. Die Konzentrationen an Iodethan variierten dabei von 2 ppm - 5 ppm (ARAS-Messungen) und 0,7 - 1,6 % bei den massenspektrometrischen Untersuchungen. Der Temperaturbereich der Messung erstreckte sich von 950 K - 1400 K (ARAS) bzw. 800 - 900 K (TOF-MS). Als Badgas wurde Argon (ARAS) bzw. Neon (TOF-MS) verwendet. Als interner Standard für die massenspektrometrischen Untersuchungen diente Argon.

Im Temperaturbereich von 950 - 1100 K ist eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit aus dem Anfangsanstieg des H-Konzentration-Zeit-Profiles

möglich. Bei tieferen Temperaturen ist die Bildungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome zu langsam, so dass keine sinnvolle Auswertung möglich ist. Bei Temperaturen größer als 1100 K, wird die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch, dass man eine Überlagerung des Zeitverhaltens des Photomultipliers mit dem eigentlichen Messsignal zu Beginn der Messung erhält. Daher ist eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich, jedoch lässt sich der Konzentrations-Zeit-Verlauf zu späteren Zeiten ($t > 100 \mu\text{s}$) mit einem modellierten Signal vergleichen.

5.1.3 **Ergebnisse und Diskussion**

In Abbildung 5.1 sind typische, relative Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profile für verschiedene Temperaturen sowie die dazugehörigen Modellierungen eingezeichnet. Man erkennt zu Beginn des Signals eine starke Zunahme der Wasserstoffatom-Konzentration, bis sich eine nahezu konstante Konzentration über einen längeren Zeitraum einstellt. Sowohl der Anstieg als auch das Konzentrationsverhältnis zwischen Wasserstoffatomkonzentration und Anfangskonzentration an Iodethan sind stark temperaturabhängig. Je niedriger die Temperatur ist, desto geringer wird die Wasserstoffatomausbeute aus Iodethan und desto langsamer erzeugt dessen Zerfall Wasserstoffatome. Ab Temperaturen über 1150 K ist der Anstieg jedoch so schnell, dass die Detektionstechnik diesen nicht mehr akkurat auflösen vermag.

Nach etwa einer Millisekunde erkennt man in allen Signalen einen leichten Abfall in der Wasserstoffatomkonzentration. Dies deutet auf Folgereaktionen hin, die zu späteren Zeiten an Bedeutung gewinnen. Diese werden in diesem Kapitel im Zusammenhang mit der Modellierung und der Diskussion des zugrundelie-

genden Mechanismus diskutiert, sind jedoch in der Regel bei der Verwendung von Iodethan als H-Atom-Quelle unter den experimentellen Bedingungen unbedeutend.

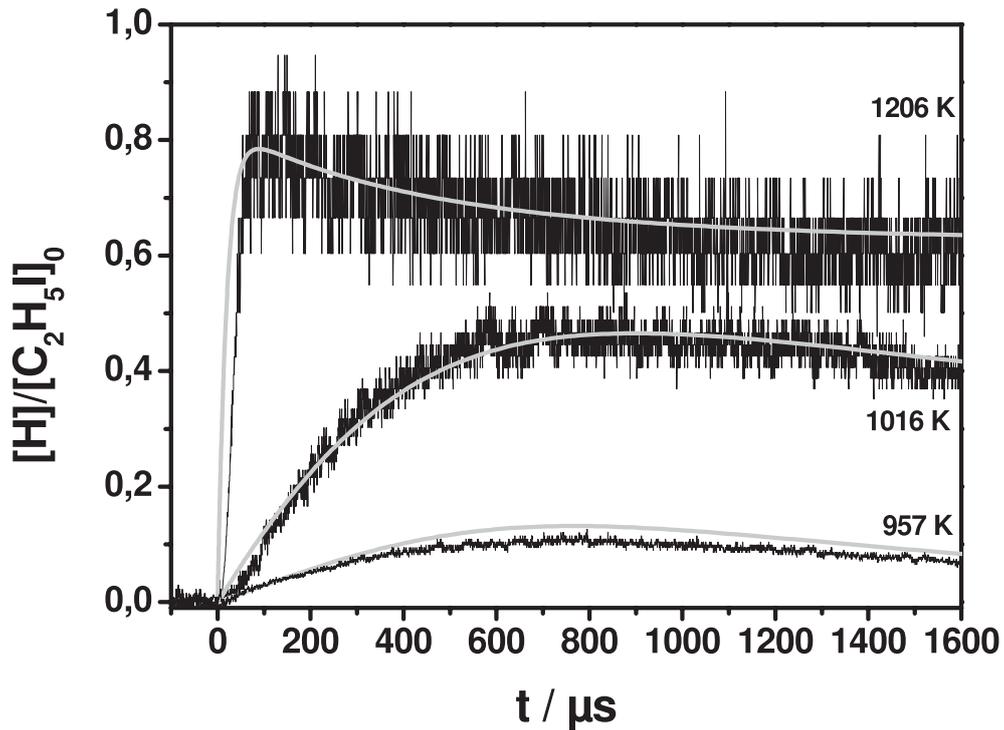


Abbildung 5.1: Konzentrations-Zeit-Profile bezogen auf die Ausgangskonzentration von Iodethan $[C_2H_5I]_0$ bei verschiedenen Temperaturen. Der Druck betrug 1,3 - 1,7 bar, die Anfangskonzentration von Iodethan betrug $[C_2H_5I]_0 \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Detektion: H-ARAS

Wie bereits in der Einleitung erläutert, kann Iodethan einerseits über einen C-I-Bindungsbruch gefolgt von einem sehr schnellen C-H-Bindungsbruch Ethylen, ein Wasserstoff- und ein Iodatombilden (Reaktion $R_{5.4}$) oder über einen vier-

5. Untersuchte Reaktionen

Zentren-Komplex Iodwasserstoff abspalten (Reaktion $R_{5.5}$). Alle nachfolgenden Reaktionen können aufgrund der geringen Konzentrationen der entstehenden Produkte zu Beginn der Reaktion vernachlässigt werden.

Daher ist es möglich, über den Anfangsanstieg des Konzentrations-Zeit-Profiles Informationen über die Geschwindigkeit der Reaktion



zu erhalten.

Verwendet man H-ARAS als Detektionsmethode, so muss im Allgemeinen eine beteiligte Spezies (Edukt oder Produkt) ein Wasserstoffatom sein, um ein aussagekräftiges Signal zu erhalten. Dies ist jedoch nur bei Reaktion $R_{5.4}$ gegeben. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist die C-I-Spaltung $R_{5.2}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ($\tau_{5.2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, $\tau_{5.3} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ bei 1100 K).^{63,76} Daher kann man aus dem Anfangsanstieg des Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profiles die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{5.2}$ bestimmen. Es ergibt sich folgende Beziehung:

$$k_{5.2} = \frac{1}{[C_2H_5I]_0} \frac{d[H]}{dt} \quad (t \rightarrow 0) \quad (5.1)$$

Ein Beispiel für eine solche Bestimmung ist in Abbildung 5.2 gegeben. Um den Reaktionsverlauf erster Ordnung besser sichtbar zu machen, ist eine entsprechend linearisierte Auftragung ebenfalls eingezeichnet (verkleinerte Darstellung). Dort weicht nach etwa 400 μs der Verlauf deutlich von einer Geraden ab und folgt ab diesem Zeitpunkt aufgrund von Folgereaktionen nicht mehr einer Kinetik erster Ordnung.

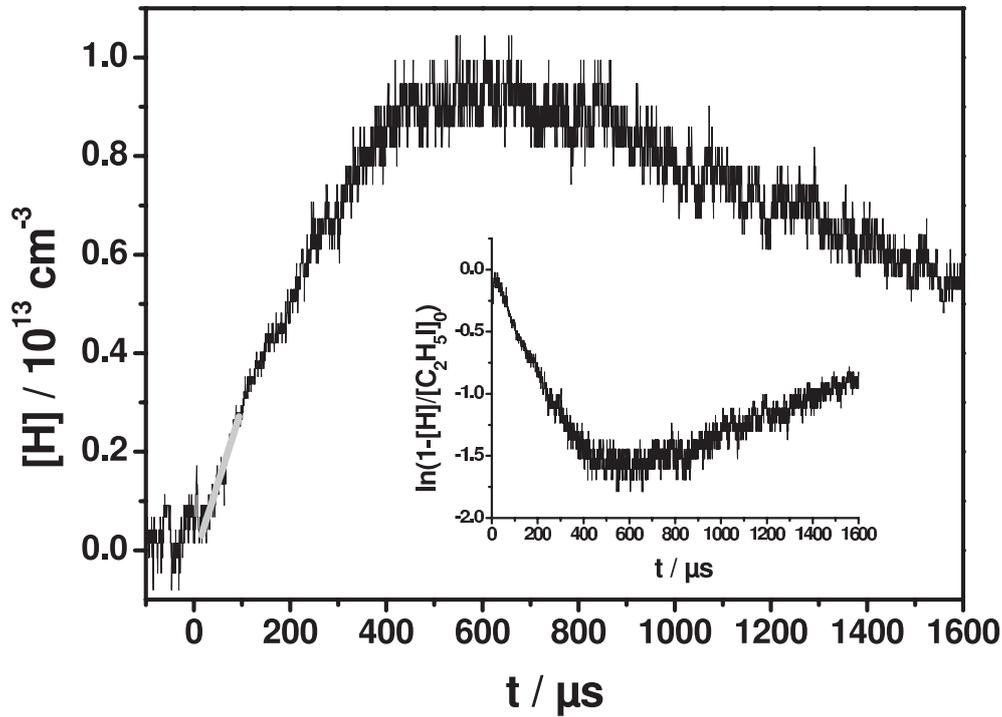


Abbildung 5.2: Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profil mit verkleinerter linearisierter Darstellung nach erster Ordnung. $T = 973 \text{ K}$, $p = 1,7 \text{ bar}$. Graue Linie: lineare Anpassung. Detektion: H-ARAS

Trägt man den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur auf, so erhält man ein Arrheniusdiagramm, aus dem man mit einer linearen Anpassung folgenden Arrhenius-Ausdruck für die Reaktion $R_{5.2}$ erhält (vgl. Abbildung 5.3):

$$k_{5.2} = 9,9 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{23200 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.2)$$

Der Fehler des Arrheniusausdrucks wurde auf 30 % abgeschätzt.

Wie man in Abbildung 5.3 erkennen kann, ist die Geschwindigkeitskonstante innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments druckunabhängig.

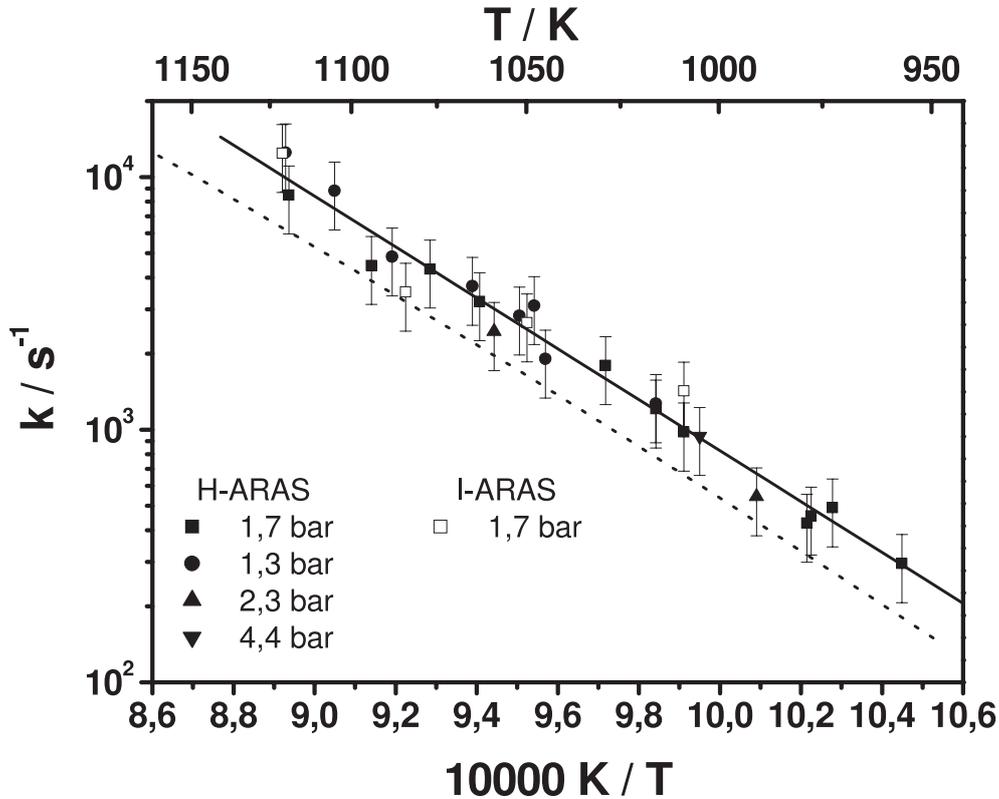


Abbildung 5.3: Arrheniusdiagramm der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $R_{5,2}$ bei verschiedenen Drücken. Durchgezogene Linie: lineare Anpassung. Gestrichelte Linie: berechnete Werte (siehe Text und Tabelle 5.1)

Bestimmt man quantitativ die Ausbeute an Wasserstoffatomen bezüglich der Anfangskonzentration von Iodethan für eine vorgegebene Reaktionszeit und trägt diese gegen die Temperatur auf, so erhält man Abbildung 5.4. Ist die Temperatur größer als $\sim 1200 \text{ K}$, so erreicht man eine Ausbeute von $(73 \pm 15)\%$ bei $t = 600 \mu\text{s}$. Da die Fehler des Experiments sich sehr stark auf die Ausbeute auswirken, kann diese nur mit einer großen Ungenauigkeit bestimmt werden. Der erhaltene Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit der Literatur überein.^{63,77-79}

Die detaillierteste Messung wurde von Kumaran et al. durchgeführt.⁶³ Die Au-

toren erhielten eine deutlich größere H-Atom-Ausbeute von $(87 \pm 11)\%$ in dem Temperaturbereich über 1200 K. Unter Berücksichtigung der Fehler, sind jedoch beide Werte ähnlich.

Kunz und Roth⁷⁷ geben für den Temperaturbereich 1000 - 1300 K die H-Atom-Ausbeute mit $(76 \pm 7)\%$ an. Dieser Wert liefert eine gute Übereinstimmung, aber bei Temperaturen unter 1200 K beginnt die Wasserstoffatom-Ausbeute in der vorliegenden Arbeit deutlich zu sinken, wohingegen [77] keine Aussagen über die Temperaturabhängigkeit macht.

Kumaran et al. hingegen zeigen nur Messpunkte über 1200 K, implizieren jedoch mit einer Linie im Diagramm, die aus der Kombination der Ausbeuten aus H- und I-ARAS Messungen erhalten wurde, dass die H-Atom-Ausbeute über den Temperaturbereich 948 - 2046 K temperaturunabhängig ist. Ihre Vorhersage mit dem Programm Unimol zeigte jedoch eine schwache Temperaturabhängigkeit.

Des Weiteren lässt sich eine Abhängigkeit von der Anfangskonzentration an Iodethan feststellen. Die Messungen mit geringerer Anfangskonzentration (2,2 und 2,6 ppm) weisen im Vergleich zu Messungen mit höherer Anfangskonzentration (4,9 und 5,0 ppm) im gleichen Temperaturbereich eine größere Wasserstoffatomausbeute auf. Die Mechanismen, die zu dieser Abhängigkeit von der Anfangskonzentration an Iodethan führen, werden am Ende dieses Kapitels vorgestellt.

Die Wasserstoffatom-Ausbeute ist neben dem Verwendungszweck als Wasserstoffatomvorläufer wichtig, da unter der Annahme, dass keine Folgereaktionen diese beeinflussen, eine Abnahme der Wasserstoffatom-Ausbeute sich direkt verknüpfen lässt mit einer Änderung des Verzweigungsverhältnisses der Reak-

5. Untersuchte Reaktionen

tionen $R_{5,2}$ und $R_{5,5}$. Weitere Informationen diesbezüglich sollen im Folgendem durch Bestimmung der Iodatom-Ausbeute und des Konzentrations-Zeit-Profiles gewonnen werden (vgl. Abbildung 5.5 und 5.6).

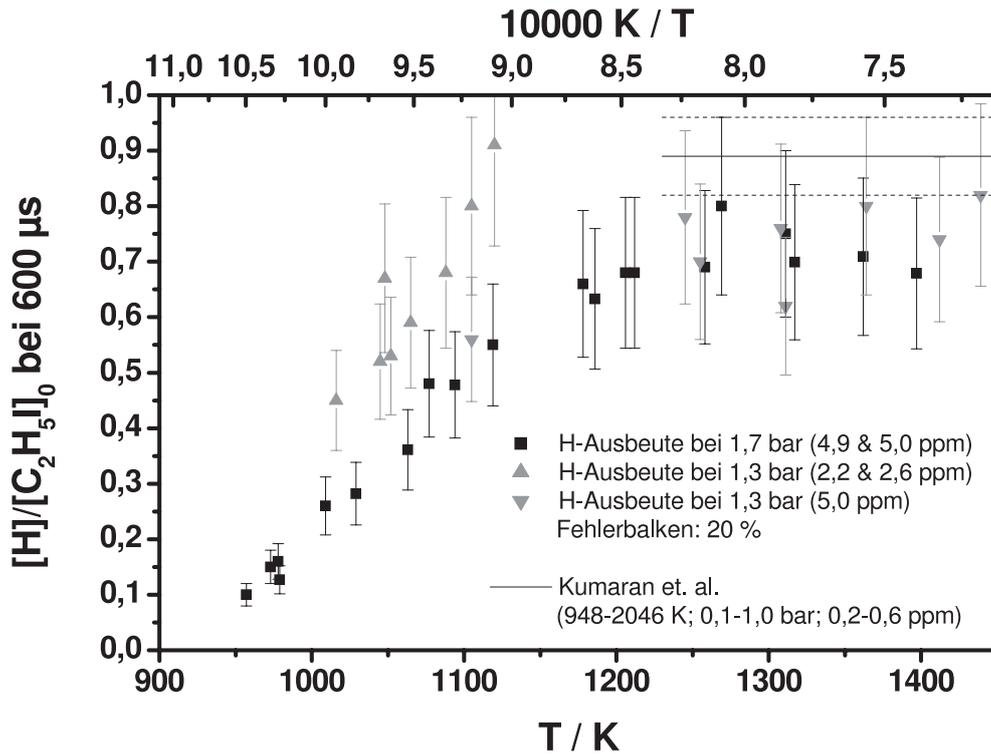


Abbildung 5.4: H-Ausbeute bezüglich der Anfangskonzentration an Iodethan $[C_2H_5I]_0$ bei 600 μs in Abhängigkeit des Drucks und der Konzentration. Die durchgezogene Linie gibt den in [63] angegebenen Wert im entsprechenden Temperaturbereich wieder. Die gestrichelten Linien stellen hierbei die obere und untere Fehlerschranke dar. Detektion: H-ARAS

Die in dieser Arbeit gefundene und in Abbildung 5.5 gezeigte Ausbeute stimmt sehr gut mit der von Kumaran et al. veröffentlichten von $(89 \pm 7)\%$ überein. Aber auch hier ist im Gegensatz zu den Werten aus [63] ein leichtes Sinken der Ausbeute bei Temperaturen kleiner 1200 K zu erkennen. Jedoch ist die in der vorliegenden Arbeit gefundene H-Ausbeute deutlich geringer als die I-Aus-

beute. Dies ist nur möglich, wenn mindestens eine Konkurrenzreaktion oder Folgereaktion zu Reaktion $R_{5,4}$ und $R_{5,5}$ existiert, die das Wasserstoffatom- oder Iodatomb-Konzentrations-Zeit-Profil beeinflussen. Eine Abhängigkeit von der Anfangskonzentration an Iodethan konnte im Rahmen der Fehlergrenzen nicht gefunden werden.

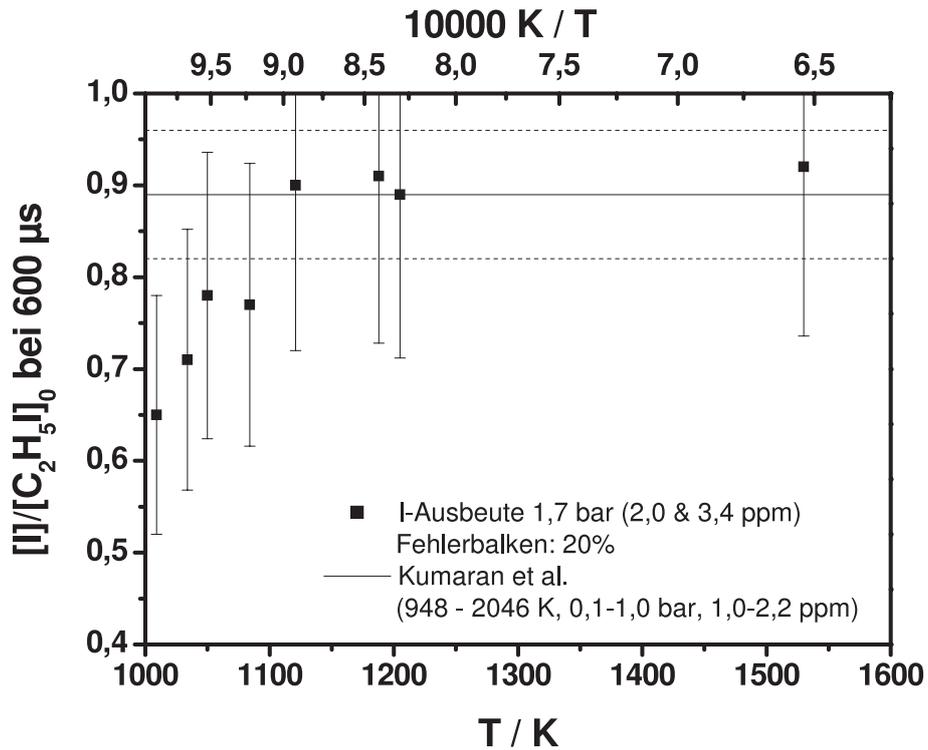


Abbildung 5.5: I-Ausbeute bezüglich der Anfangskonzentration an Iodethan $[C_2H_5I]_0$ bei $600 \mu s$. Die durchgezogene Linie gibt den in [63] angegebenen Wert im entsprechenden Temperaturbereich wieder. Die gestrichelten Linien stellen hierbei die obere und untere Fehlergrenze dar. Detektion: I-ARAS

Das Konzentrations-Zeit-Profil des Iodatoms (siehe Abbildung 5.6) zeigt eine stetige Zunahme der Iodatombkonzentration bis eine nahezu konstante Konzentration erreicht wird. Diese sinkt im Gegensatz zu den H-Konzentrations-Zeit-Profilen zu späten Zeiten nicht ab.

5. Untersuchte Reaktionen

Durch die Kombination von quantenmechanischen Rechnungen, statistischen Methoden und Modellierungen soll im Folgenden ein detailliertes Modell für den thermischen Zerfall von C_2H_5I gegeben sowie die Diskrepanz zwischen I- und H-Ausbeute aufgeklärt werden.

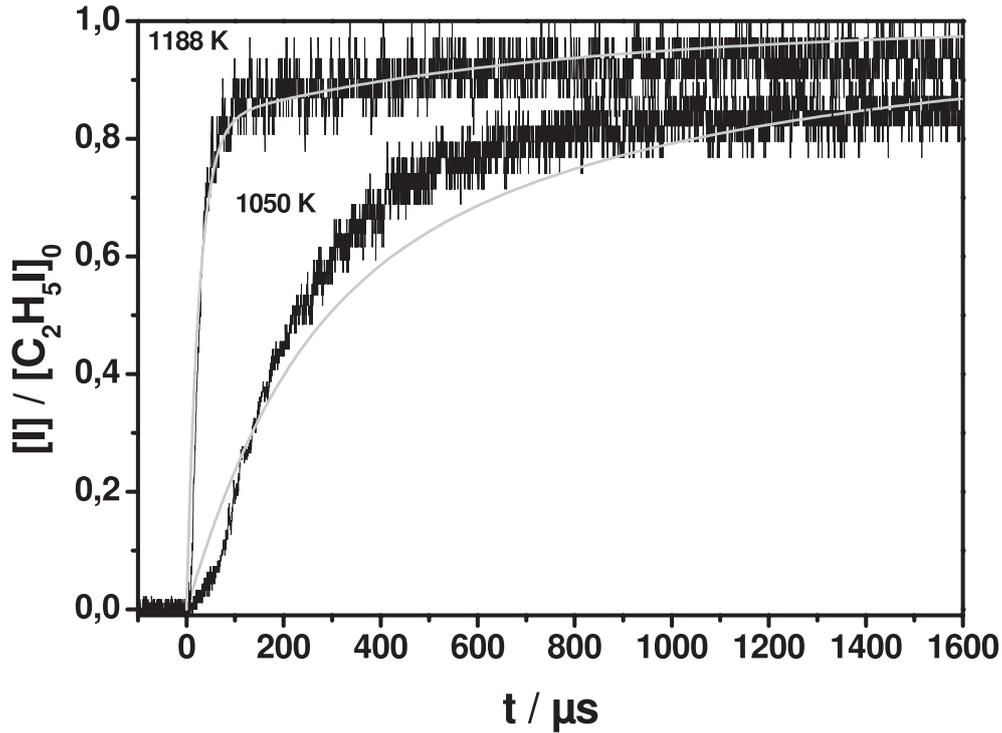


Abbildung 5.6: Konzentrations-Zeit-Profile bezogen auf die Ausgangskonzentration von Iodethan $[C_2H_5I]_0$ bei verschiedenen Temperaturen. Der Druck betrug 1,7 bar, die Anfangskonzentration von Iodethan betrug $[C_2H_5I]_0 \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Durchgezogene Kurven: Modellierung nach Tabelle 5.1; Detektion: I-ARAS

In der Literatur (z.B. [41, 61, 63, 77, 80]) wird als eine mögliche Folgereaktion die Rekombination eines Wasserstoffatoms mit Iodwasserstoff diskutiert



da diese sehr schnell abläuft ($k_{4.16} \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 1100 \text{ K}$).⁴³ Dies

würde zu einem Abfallen des H-Profiles und zu einem Ansteigen des I-Profiles führen. Jedoch zeigt sich, dass Reaktion $R_{4.16}$ alleine nicht die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile sowie Ausbeuten bei Temperaturen unter 1100 K wiedergeben kann. Abhilfe schafft hier die Berücksichtigung der Reaktion



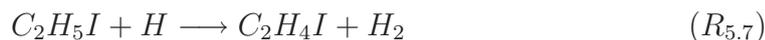
die etwa dreifach so schnell als Reaktion $R_{4.16}$ abläuft ($k_{5.6} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 1100 \text{ K}$).⁶⁰ Soweit uns bekannt, wurde diese Reaktion im Zusammenhang des thermischen Zerfalls von Iodethan in der Literatur zuvor nicht berücksichtigt.

Die erste Untersuchung dieser Reaktion wurde von Rebbert et al.⁸¹ bei 300 K und 0,1 mbar mittels Photolyse von Iodethan bei 147,0 nm durchgeführt und sie erhielten eine Geschwindigkeitskonstante $k_{5.6} = 7,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Jedoch ist dieser Wert etwa um einen Faktor 150 kleiner als der von Yuan et al.⁸² bestimmte. Ursache hierfür ist die Verwendung einer zu kleinen Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{4.16}$ seitens Rebbert et al.. Der dort zitierte Literaturwert von Sullivan⁸³ ist etwa ein Faktor 150 geringer als vergleichbare Literaturstellen^{43,82,84,85} und führt aufgrund von relativen Messungen zu dieser großen Diskrepanz der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $R_{5.6}$.

Die Messungen von Yuan et al. wurden in einem Temperaturbereich von 295 - 624 K und einem Druckbereich von 0,05 - 0,15 bar durchgeführt. Da jedoch keine Werte in dem in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich zur Verfügung standen, wurden von uns⁶⁰ quantenmechanische und TST-Rechnungen durchgeführt, um eine (Hochdruck-)Geschwindigkeitskonstante unter diesen Bedingungen zu erhalten. Vergleicht man diese mit der nach Yuan et al. extrapolierten, dann zeigt sich, dass die berechnete Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor 5 größer ist im gemessenen Temperaturbereich als der von Yuan

5. Untersuchte Reaktionen

et al. extrapolierte Wert. Dies ist angesichts der schweratomhaltigen Moleküle in Übereinstimmung mit den aus quantenmechanischen Daten berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Neben Reaktion $R_{5,6}$ sind weitere Konkurrenzprozesse denkbar, so z.B.

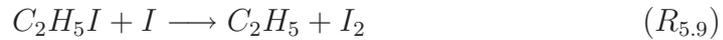
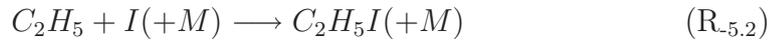


Sowohl die H-Abstraktion als auch die I-Substitution weisen gegenüber Reaktionskanal $R_{5,6}$ eine deutlich höhere Aktivierungsschwelle auf (28,3 kJ mol⁻¹ bzw. 51,3 kJ mol⁻¹; vgl. Abbildung 5.11), so dass diese vernachlässigt werden können. Vergleicht man die Aktivierungsschwelle von 233,4 kJ mol⁻¹ für Reaktion $R_{5,2}$ in Abbildung 5.10 mit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie (194,3 kJ mol⁻¹), so stimmen sie in ihrer Größenordnung überein. Sowohl die 1,2-Eliminierung als auch die I-Abspaltung besitzen vergleichbare Aktivierungsschwellen, wobei letztere Barriere um 2,2 kJ mol⁻¹ niedriger ist. Dies spiegelt die experimentellen Ergebnisse wieder, da dort dieser Kanal dominiert, jedoch die H-Ausbeute durch die Konkurrenzreaktion $R_{5,5}$ verringert wird.

Fasst man alle obigen Aussagen zu einem Modell zusammen, so erhält man den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Reaktionsmechanismus. Dabei gehen neben Literaturwerten die aus quantenmechanischen und mit statistischen Methoden berechneten Geschwindigkeitskonstanten aus [60] ein. Die entsprechenden Arrheniusparameter wurden durch eine lineare Anpassung im Temperaturbereich der Experimente erhalten. Um die experimentell bestimmten Konzentrations-Zeitverläufe besser wiedergeben zu können, wurde die Geschwindigkeit der Reaktion $R_{5,2}$ um einen Faktor 1,7 erhöht (siehe Abbildung 5.3). Da dies nicht das Verzweigungsverhältnis zwischen Reaktion $R_{5,2}$ und $R_{5,5}$ beeinflussen soll-

te, wurde letztere Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls um einen Faktor 1,7 erhöht.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen müssen folgende Reaktionen aufgrund der höheren Konzentrationen in das Modell mit einbezogen werden (im folgenden als erweiterter Mechanismus bezeichnet)



und können aufgrund der geringen Konzentrationen bei ARAS-Messungen vernachlässigt werden. Mit dem erweiterten Modell lassen sich sowohl H-ARAS- und I-ARAS-Konzentrations-Zeit-Profile als auch massenspektrometrisch erhaltene Intensitäts-Zeit-Verläufe wiedergeben, wie in Abbildungen 5.1, 5.6 und 5.8 gezeigt.

Tabelle 5.1: Mechanismus für den thermischen Zerfall von Iodethan

Nr	Reaktion	A	$\frac{E_a}{R}$	Lit.
$R_{5.2}$	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_5 + I$	$7,0 \cdot 10^{12} \text{ }^a$	22810	[60] ^b
$R_{5.3}$	$C_2H_5 + M \rightarrow C_2H_4 + H + M$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	16800	[86]
$R_{5.5}$	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	$1,7 \cdot 10^{13} \text{ }^a$	26680	[60] ^b
$R_{4.16}$	$H + HI \rightarrow H_2 + I$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	330	[43]
$R_{5.6}$	$C_2H_5I + H \rightarrow C_2H_4 + HI$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	3940	[60] ^b
$R_{5.2}$	$C_2H_5 + I \rightarrow C_2H_5I$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	275	[60] ^b
$R_{5.9}$	$C_2H_5I + I \rightarrow C_2H_5 + I_2$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	8600	[87]
$R_{5.10}$	$C_2H_5 + HI \rightarrow C_2H_6 + I$	$4,5 \cdot 10^{-12}$	384	[88]

5. Untersuchte Reaktionen

Nr	Reaktion	A	$\frac{E_a}{R}$	Lit.
R _{4.15}	$I_2 + H \rightarrow HI + I$	$7,2 \cdot 10^{-10}$	217	[43]

Parametrisierung: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K

^a: um Faktor 1,7 erhöht gegenüber Literatur-Wert (siehe Text)

^b: berechnete Geschwindigkeitskonstante

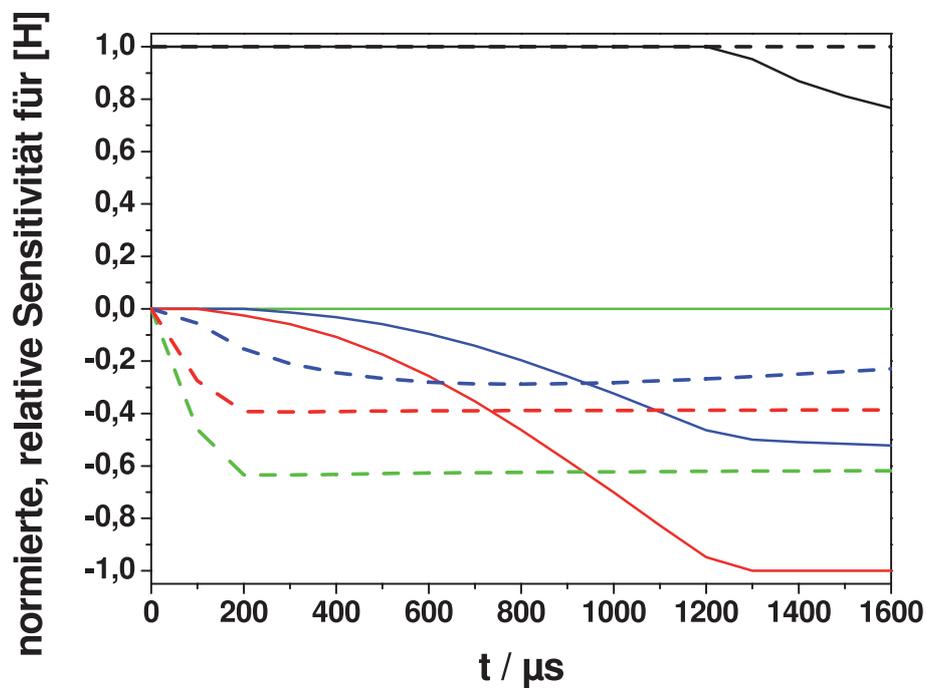


Abbildung 5.7: Zeitaufgelöste Sensitivitätsanalyse bezüglich der Wasserstoffatomkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen und bei 1,7 bar. $[C_2H_5I]_0 = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[Ar]_0 = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; durchgezogene Linien: 1000 K; gestrichelte Linien: 1200 K; schwarz: $R_{5,2}$; rot: $R_{5,6}$; blau: $R_{4,16}$; grün: $R_{5,5}$

Anhand einer Sensitivitätsanalyse kann man einen Mechanismus auf die wichtigsten Reaktionen bezüglich einer Spezies untersuchen. In der in Abbildung

5.7 gezeigten zeitaufgelösten Sensitivitätsanalyse für H-Atome werden die oben ausgeführten Betrachtungen wiedergespiegelt. Zu jedem Zeitpunkt und unabhängig von der Temperatur hat Reaktion $R_{5,2}$ den größten Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit der H-Atome. Bei Temperaturen unter 1200 K gewinnt dann zu späteren Zeiten Reaktion $R_{5,6}$ immer mehr an Bedeutung für den Verbrauch von Wasserstoffatomen, wohingegen bei Temperaturen über 1200 K Reaktion $R_{5,5}$ die dominierende Abbaureaktion ist.

Ein weiterer „Prüfstein“ für das Modell ist die Simulierung von Signalen, die mit dem Massenspektrometer-Aufbau erhalten wurden, da hier zeitgleich mehrere Spezies detektiert werden können. Erste Messungen werden im Folgendem diskutiert.

Aufgrund der höheren Konzentration gegenüber ARAS muss man zusätzliche bimolekulare Nebenreaktionen berücksichtigen (vgl. Tabelle 5.1). Jedoch wird der grundlegende Reaktionsmechanismus dadurch in der Regel wenig beeinflusst. Ein Beispiel einer solchen Messung ist in Abbildung 5.8 gezeigt.

Es sind dort die normierten (Maximum im Konzentrationsverlauf auf 1 skaliert) Intensitätsverläufe von Iodethan, Iod, Iodatomen und Iodwasserstoff aufgetragen, wobei es bei letzteren beiden Spezies zu einer Überlagerung der Signale von Fragmentpeaks des Iodethans und des Iods kommt. Dies wurde entsprechend einem konstanten Intensitätsverhältnis zwischen Mutter- und Fragmentpeak korrigiert, stellt somit eine zusätzliche Fehlerquelle dar, die jedoch aufgrund der Normierung jedoch einen Teil ihrer Bedeutung verliert.

Die erhaltene Übereinstimmung zwischen dem erweiterten Modell und den massenspektroskopischen Messungen ist sehr gut. Es lassen sich sowohl der Zerfall des Edukts als auch die Produktbildung im Rahmen der Messgenau-

5. Untersuchte Reaktionen

igkeit berechnen. Die Reaktionen des ARAS-Mechanismus sind auch hier die wichtigsten Zerfallsreaktionen.

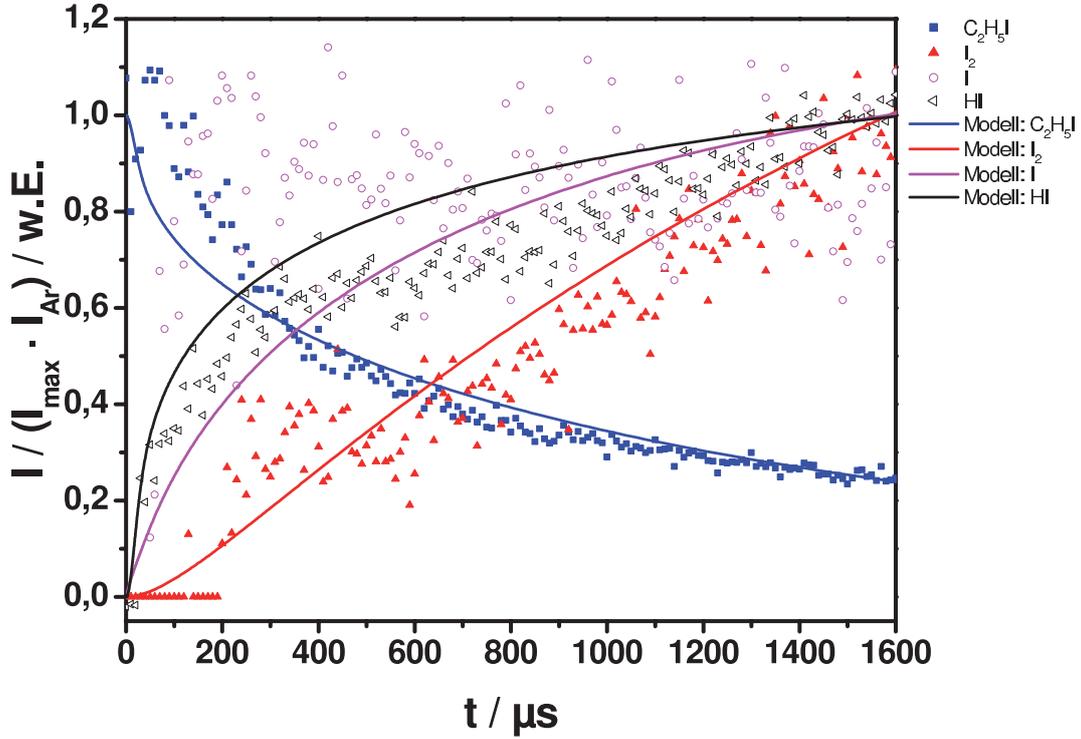


Abbildung 5.8: Auf die maximale Intensität (I_{max}) normierte Intensitäts-Zeit-Profile für C_2H_5I , I_2 , I und HI mit jeweiliger Modellierung. Als interner Standard wurde die Intensität von Argon (I_{Ar}) verwendet. $T = 986$ K, $p = 1,4$ bar. $[C_2H_5I]_0 = [Ar] = 7,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $[Ne] = 9,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Detektion: TOF-MS

Vergleicht man nun die in der Modellierung verwendete Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion $R_{5,2}$ mit der Literatur, so findet man eine gute Übereinstimmung insbesondere zu [74, 77] (vgl. Abbildung 5.9). Die einzigen direkt vergleichbaren Messungen bezüglich Temperatur- und Druckbereich von Kumaran et al.⁶³ weisen jedoch einerseits eine Abweichung von etwa einem Faktor 2 auf und andererseits eine stark abweichende Temperaturabhängig-

keit. Die Differenz der Aktivierungsenergien beträgt $41,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Typische Bindungsenergien einer C-I-Bindung sind etwa 210 kJ mol^{-1} . Dieser Wert ist sehr nahe an der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Aktivierungsenergie von $189,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (bzw. $194,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ aus dem Experiment), so dass dieser Wert sinnvoller erscheint als derjenige von Kumaran et al. (132 kJ mol^{-1}). Auch andere Messungen von [68, 70, 71, 74] legen eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung 200 kJ mol^{-1} nahe.

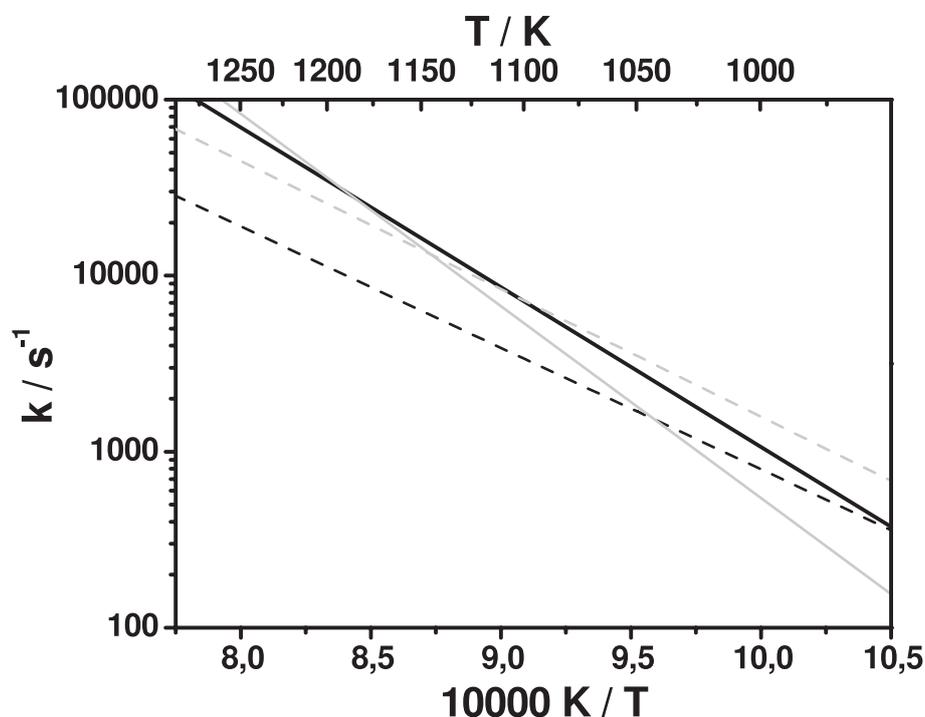


Abbildung 5.9: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion $R_{5.2}$. Durchgezogene, schwarze Linie: $R_{5.2}$ des Modells (siehe Tab. 5.1); gestrichelte, schwarze Linie: [63]; gestrichelte, graue Linie: [77]; durchgezogene, graue Linie: [74], extrapoliert

Kunz und Roth⁷⁷ haben ebenfalls H-ARAS-Experimente zum Iodethanzerfall unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Sie bestimmten keinen Arrheniusausdruck, da sie Iodethan nur als H-Atom-Vorläufer verwendeten. Jedoch

5. Untersuchte Reaktionen

erhöhten sie aufgrund ihrer Ergebnisse den Arrhenius-Vorfaktor von Kumaran et al. um einen Faktor 3,5. Exemplarisch ist in Abbildung 5.9 eine Extrapolation der Werte von [74] gezeigt, da in diesem Temperaturbereich Iodethan Gegenstand mehrerer Messungen war.^{68–70} Eine Extrapolation der dort angegebenen Bruttogeschwindigkeitskonstante für den Zerfall von Iodethan führt zu einem vergleichbaren Wert wie [74]. Es wurde daher aus Gründen der Übersichtlichkeit darauf verzichtet, die Werte aus [68–70] einzuzeichnen.

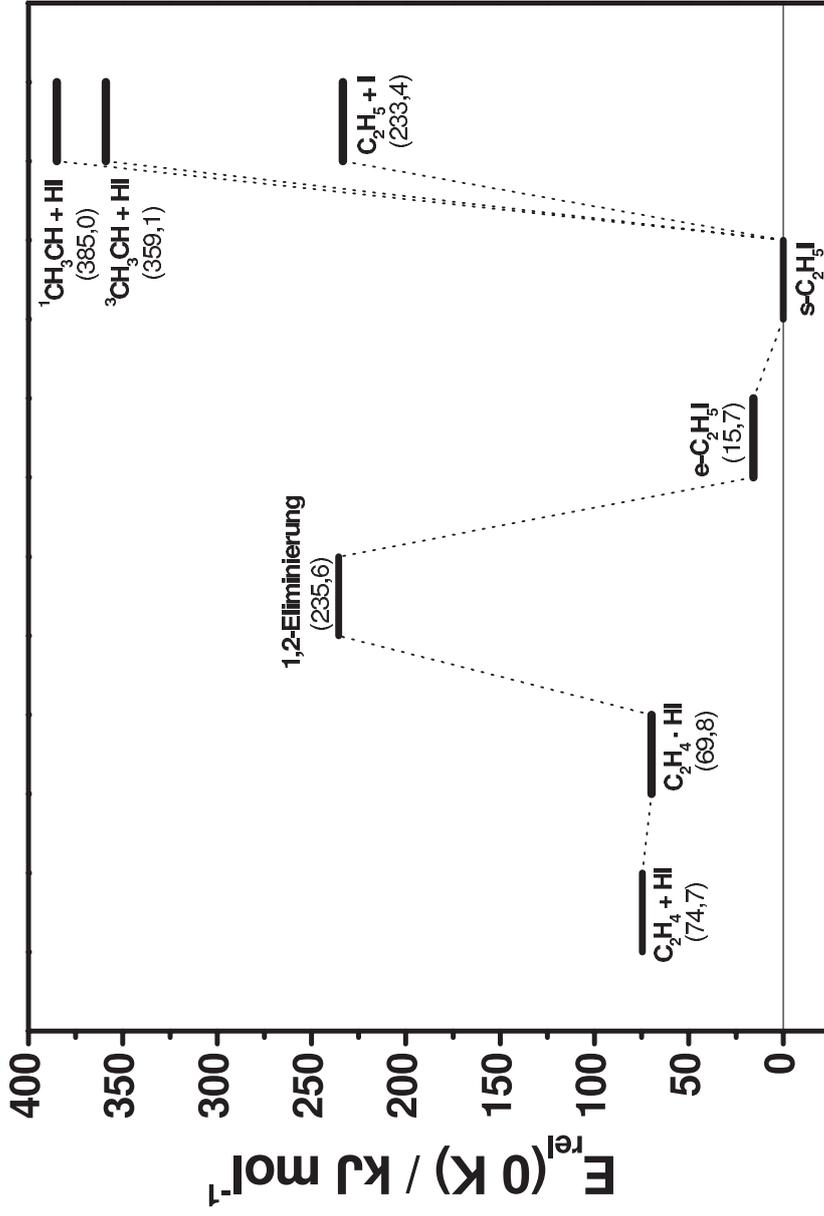
Wie bereits im Vorangegangenen erwähnt, stellt die Reaktion



unter den experimentellen Bedingungen eine Neuerung in dem Zerfallsmechanismus von Iodethan dar. Reanalysiert man die Ergebnisse von Kumaran et al.⁶³ mit diesem Mechanismus, so stellt man fest, dass unter den sehr verdünnten Bedingungen der H-ARAS-Messungen (0,2 - 0,6 ppm) dieser Reaktion keine Bedeutung zukommt und damit die H-Ausbeute sehr nahe auf den von Kumaran et al.⁶³ publizierten Wert von 87 % ansteigt. Ist die Konzentration jedoch größer als etwa 1 ppm, beginnt diese Reaktion insbesondere bei Temperaturen unter 1200 K die Wasserstoffatomausbeute herabzusenken, so dass je nach Reaktionsbedingungen geringere Werte für diese entstehen. Zusätzlich wird dieser Effekt durch das entstehende HI verstärkt, da dieses über die Reaktion $R_{4,16}$ weitere H-Atome verbraucht. Für I-ARAS ergibt sich ein ähnliches Resultat. Hier ist jedoch der Einfluß von Reaktion $R_{5,6}$ geringer. Kumaran et al. verwendeten aufgrund geringerer Sensitivität bei den I-ARAS-Messungen Konzentration von 1,0 - 2,2 ppm, so dass deren I-ARAS-Ergebnisse mit den hier vorgestellten direkt vergleichbar sind. Daher zeigten diese innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichung.

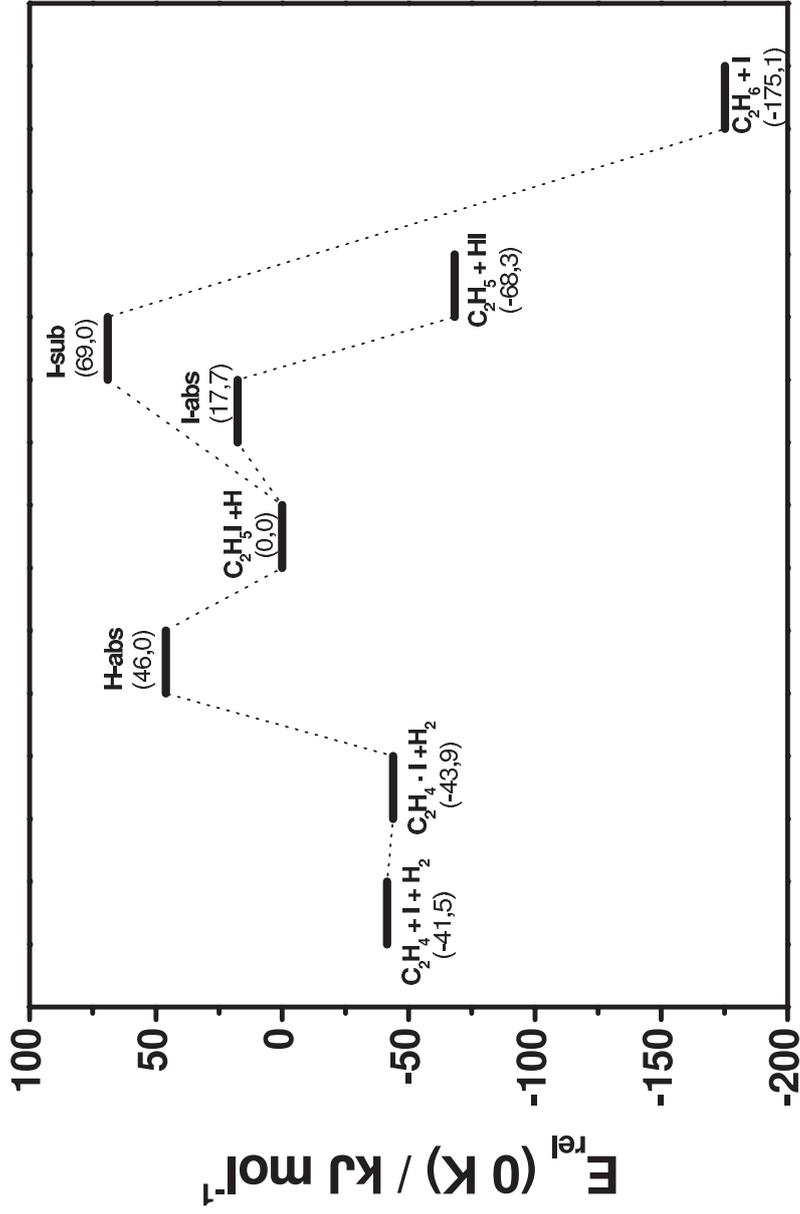
Reaktion $R_{5,6}$ führt außerdem u.a. zu dem leichten Absinken der Wasserstoff-

atom-Konzentration zu späten Zeiten ($t > 1$ ms, siehe Abb. 5.1). Einerseits erniedrigt diese Reaktion die Wasserstoffatom-Konzentration direkt durch den Verbrauch von Wasserstoffatomen. Andererseits bildet Reaktion $R_{5.6}$ Iodwasserstoff als Produkt. Dies erhöht den Verbrauch von Wasserstoffatomen durch Reaktion $R_{4.16}$, so dass die Reaktionen $R_{5.6}$ und $R_{4.16}$ gemeinsam für das Absinken der Wasserstoffatom-Konzentration zu späten Zeiten verantwortlich sind.



Reaktionskoordinate

Abbildung 5.10: Potentialdiagramm für C_2H_5I . Die Werte wurden mittels CCSD(T,full)/6-311G(d,p)//CCSD(full)/6-311G(d,p) unter Berücksichtigung der Nullpunktenergie erhalten (Skalierungsfaktor: 0,954). Quelle: [60]



Reaktionskoordinate

Abbildung 5.11: Potentialdiagramm für $C_2H_5I + H$. Die Werte wurden mittels CCSD(T,full)/6-311G(d,p)//CCSD(full)/6-311G(d,p) unter Berücksichtigung der Nullpunktenergie erhalten (Skalierungsfaktor: 0,954). Quelle: [60]

5.2 Die Reaktion $CH_3CHO + H$

5.2.1 Einleitung

1934 stellten Rice und Herzfeld einen Mechanismus für den thermischen Zerfall von organischen Verbindungen auf.⁸⁹ Dieser geht auch heute noch in kinetische Modellierungen von Verbrennungsprozessen ein. Dort entsteht Acetaldehyd (CH_3CHO) bei dem oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffketten und ist daher ein wichtiges Intermediat bei der Verbrennung sowohl von fossilen als auch von Bio-Kraftstoffen. Der thermische Zerfall von Acetaldehyd sowie dessen Reaktion mit Wasserstoffatomen sind daher wichtige Reaktionsschritte im Rice-Herzfeld-Mechanismus und Gegenstand dieser Arbeit, in der erstmals die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Acetaldehyd mit Wasserstoffatomen unter verbrennungsnahen Bedingungen (~ 1000 K) direkt verfolgt wurde. Die Reaktion kann auf drei verschiedenen Reaktionspfaden erfolgen. Zum einen kann durch einen Additions-Eliminierungs-Kanal ein Methylradikal und Formaldehyd (CH_2O) gebildet werden



Zum anderen kann durch eine H-Abstraktion an der Methyl-Gruppe Wasserstoff und ein Vinyloxy-Radikal (CH_2CHO) entstehen

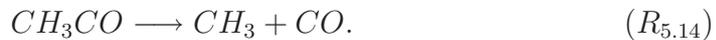


Der thermodynamisch günstigste Reaktionspfad verläuft jedoch über eine H-Abstraktion an der Carbonyl-Funktion

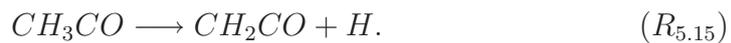


Die Reaktionsenthalpie für diese Reaktion beträgt etwa -214 kJ mol⁻¹, wohingegen Reaktion $R_{5.12}$ mit -64 kJ mol⁻¹ und Reaktion $R_{5.11}$ mit -17 kJ mol⁻¹

eine deutlich größere Reaktionsenthalpie aufweisen bzw. die zu letzt genannten Reaktionen weniger exotherm sind. Die Produkte CH_2O und CH_3 der Reaktion $R_{5.11}$ sowie die Produkte CH_2CHO und H_2 der Reaktion $R_{5.12}$ sind stabil unter den experimentellen Bedingungen⁸⁶ bzw. tragen im Falle des Formaldehyds und des Vinyloxy-Radikals nicht zur Wasserstoffatombilanz bei, da diese vorwiegend in CH_3 und CO zerfallen.^{90,91} Das in Reaktion $R_{5.12}$ gebildete Acetylradikal (CH_3CO) kann ebenfalls zu einem Methylradikal (CH_3) und Kohlenstoffmonoxid (CO) zerfallen^{86,92}



Ein weiterer möglicher Zerfall des Acetylradikals kann über



erfolgen. Die Aktivierungsbarriere ist jedoch um etwa 120 kJ mol^{-1} höher als in Reaktion $R_{5.14}$,⁹³ so dass der Zerfall ausschließlich zu den Produkten CH_3 und CO erfolgt. Da unter Vernachlässigung von $R_{5.11}$ somit keine Konkurrenzreaktion auftritt, die die Bildung oder den Verbrauch von Wasserstoffatomen beeinflusst (ausgenommen die Reaktionen des Ethyliodidzerfalls, siehe Kapitel 5.1.1), kann die Reaktion



direkt mit H-ARAS verfolgt werden.

Eine der ersten detaillierten kinetischen Untersuchungen zu dieser Reaktion wurde 1973 von Aders und Wagner⁹⁴ in einem isothermen Strömungssystem durchgeführt. Mittels einer Kombination von Elektronenspinresonanz- und Massenspektroskopie erhielten sie in einem Temperaturbereich von 295 bis 389 K Informationen bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit und des Reaktionsverlaufs. In dem dort vorgestellten Mechanismus reagiert Acetaldehyd

mit Wasserstoffatomen ausschließlich nach Reaktion $R_{5.13}$.

Mit steigender Temperatur gewinnen die Reaktionskanäle $R_{5.11}$ und $R_{5.12}$ jedoch an Bedeutung. Nach den Empfehlungen aus [86] nimmt der Anteil von Reaktion $R_{5.12}$ an der Bruttogeschwindigkeitskonstanten $k_{5.16}$ von 0,04 bei 700 K auf 0,5 bei 1700 K zu. Reaktion $R_{5.11}$ hingegen wird bei Temperaturen unter 1000 K als vernachlässigbar angegeben. Dies trifft auch auf die hier und im nächsten Kapitel durchgeführten Messungen zu, da einerseits die eingesetzten Konzentrationen in der Größenordnung 10^{13} cm^{-3} lagen und daher bimolekulare Folgereaktion nahezu auszuschließen sind. Andererseits liefert eine Abschätzung für $k_{5.11}$ mittels der Gleichgewichtskonstanten aus [86] und der Geschwindigkeit der Reaktion $R_{5.11}$ aus [92] eine sehr kleine Geschwindigkeitskonstante, die in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 1400 K liegt.

Untersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeit des Acetaldehyds mit Wasserstoffatomen über 1000 K sind kaum publiziert. Lediglich abgeschätzte beziehungsweise evaluierte^{38,86} (vorwiegend beruhend auf Messungen bei 298 K) oder aus komplexen Modellierungen stammende Geschwindigkeitskonstanten^{95,96} können in der Literatur gefunden werden, wobei keine Messung im hier untersuchten Temperaturbereich durchgeführt wurde.

5.2.2 Durchführung

Die Experimente wurden im bereits vorgestellten Edelstahlstoßrohr durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.1). Die Wasserstoffatom-Konzentration wurde mittels H-ARAS in einem Temperaturbereich von 1000 - 1200 K hinter der reflektierten Stoßwelle bei 1,3 bar verfolgt. Als Wasserstoffvorläufer wurde Iodethan gewählt, das im vorangegangenen Kapitel charakterisiert wurde. Die eingesetzten Konzentrationen variierten zwischen 3 - 6 ppm (Iodethan) und 25 - 100

ppm (Acetaldehyd), um einen Reaktionsverlauf nach pseudo-erster Ordnung zu ermöglichen. Dieser wurde durch Variation des Konzentrations-Verhältnisses zwischen Iodethan und Acetaldehyd (1: 10 und 1: 20) bestätigt sowie die Abwesenheit von bimolekularen Konkurrenzreaktionen überprüft. Als Badgas wurde Argon eingesetzt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch lineare Anpassung der gemäß pseudo-erster Ordnung aufgetragenen Messwerte erhalten. Da ein Einfluss des thermischen Zerfalls des Acetaldehyds, der ebenfalls zu Wasserstoffatomen führt, zunächst nicht ausgeschlossen werden konnte, wurden zusätzliche Experimente mit entsprechenden Mischungen ohne Iodethan durchgeführt. Bei diesen Experimenten war unterhalb 1200 K keine stetige Zunahme in der Absorbanz zu erkennen, wie man sie für den thermischen Zerfall von CH_3CHO durch die entstehenden Wasserstoffatome erwarten würde, jedoch eine Erhöhung der Grundline (vgl. Abbildung 5.12). Diese zusätzliche Absorbanz ist auf die Eigenabsorbanz des Acetaldehyds zurückzuführen, da weder eine chemische Reaktion noch andere Substanzen als Acetaldehyd vorhanden sind, die eine zusätzliche Absorbanz bewirken können. Deshalb wurde sie vor der Auswertung abgezogen.

Da der thermische Zerfall von Iodethan bei Temperaturen unter 1200 K nicht mehr schnell und quantitativ Wasserstoffatome bildet (siehe Kapitel 5.1.1), wurden die Geschwindigkeitskonstanten zusätzlich aus Modellierungen gewonnen. Hierbei wurde der im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Mechanismus für den thermischen Zerfall von Iodethan verwendet und um die Reaktion $R_{5.16}$ erweitert. Die Reaktionsgeschwindigkeit $k_{5.16}$ wurde in diesem Mechanismus für jedes Messsignal solange angepasst, bis eine gute Übereinstimmung zwischen Messsignal und Modellierung bestand. Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten stimmten mit den aus der linearen Anpassung erhaltenen innerhalb der Fehlergrenzen überein, so dass im Folgendem nur die Geschwindigkeitskon-

stanten aus der linearen Anpassung diskutiert werden.

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Ein typisches Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeitprofil für Reaktion $R_{5,16}$ ist in Abbildung 5.12 wiedergegeben. Der steile Anstieg des Signals wird durch den sehr schnellen Zerfall von Iodethan verursacht, der die Wasserstoffatome zu Beginn bereitstellt. Das anschließende Abklingen des Signals wird durch die Reaktion $k_{5,16}$ verursacht, jedoch erreicht das Messsignal zu langen Zeiten hin nicht die Grundlinie. Dies ist wie bereits erwähnt auf die Grundabsorbanz des in Überschuss verwendeten Acetaldehyds zurückzuführen. Dies wurde durch separate Experimente ohne Iodethan bestätigt (graue Linie in Abb. 5.12).

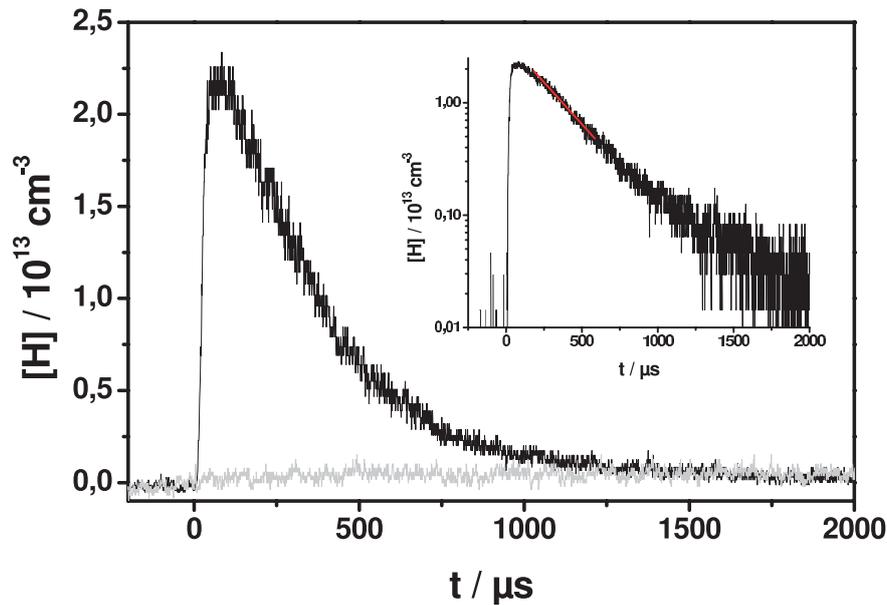


Abbildung 5.12: Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profil mit verkleinerter, linearisierter Darstellung nach erster Ordnung und linearer Anpassung (rote Linie). $T = 1194$ K, $p = 1,3$ bar. Graue Linie: Messsignal unter ähnlichen Bedingungen ohne Iodethan als Edukt. Die Absorbanz wurde in Wasserstoffatom-Konzentrations-Äquivalenten ausgedrückt. Detektion: H-ARAS

Trägt man die Geschwindigkeitskonstanten in einem Arrheniusdiagramm auf (Abb. 5.13), so ist eine schwach positive Temperaturabhängigkeit ersichtlich, die durch folgenden Arrheniusausdruck beschrieben werden kann:

$$k_{5.16} = 2,5 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(-\frac{3470 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.3)$$

Der maximale Fehler dieses Ausdrucks wurde auf $\pm 30\%$ abgeschätzt.

Die experimentellen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von Baulch et al.⁸⁶ und Warnatz³⁸ sowie den extrapolierten Werten von Gupte et al.⁹⁵ Die Abweichung zwischen dieser Arbeit und den Literaturwerten ist kleiner als ein Faktor 2, jedoch ist die Aktivierungsenergie bei diesen bis zu einem Faktor 2 geringer. Dieser Unterschied ist innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen. Eine mögliche Ursache für die große Abweichung in der Aktivierungsenergie mag in der schwachen Temperaturabhängigkeit begründet sein, die durch den eingeschränkten Temperaturbereich (1000 - 1250 K) nur ungenau bestimmt ist. Messungen^{94,97} bei Temperaturen zwischen 298 K und 500 K lieferten ebenfalls kleinere Aktivierungsenergien und legen daher einen geringeren Wert für diese nahe.

Beeley et al.⁹⁶ erhielten im Temperaturbereich 1550 - 1850 K eine zu dieser Arbeit nahezu identische Aktivierungsenergie (Abweichung $< 1\%$), eine Extrapolation ihrer Daten liefert jedoch eine um eine Größenordnung zu kleine Geschwindigkeitskonstante. Die auf den gemessenen Temperaturbereich extrapolierten Daten von Gupte et al.⁹⁵ (1550 - 2400 K) wurden aus einer Modellierung des thermischen Zerfalls von Acetaldehyd an experimentelle Ergebnisse erhalten. Es wurde jedoch nur Reaktion $R_{5.13}$ berücksichtigt. Bemerkenswert ist die sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit den abgeschätzten Werten von [98]. Die Abweichung beträgt hier maximal 21%.

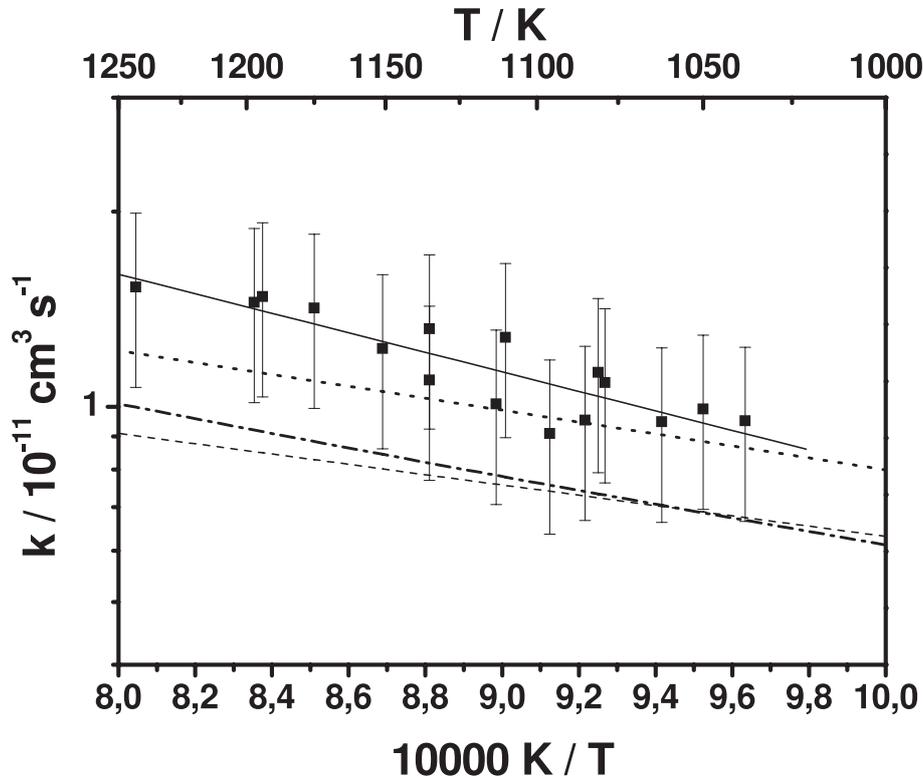


Abbildung 5.13: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion $R_{5.16}$ ($\approx R_{5.13}$). Druck: 1,3 bar. Linien (von oben nach unten): diese Arbeit (durchgezogen), $k_{5.13}$ aus [38] (gepunktet), $k_{5.16}$ aus [86] (Punkt-Strich) und $k_{5.13}$ aus [95], extrapoliert (gestrichelt)

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, können Folgereaktionen unter den experimentellen Bedingungen ausgeschlossen werden, so dass die Geschwindigkeit der Reaktion $R_{5.16}$ direkt bestimmt werden konnte. Ein weiteres Indiz hierfür ist, dass die Geschwindigkeitskonstanten, die aus der Modellierung erhalten wurden, mit denen aus der linearen Anpassung bestimmten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Da sich demnach der gesamte Mechanismus aus dem im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Mechanismus für den Iodethan-Zerfall und Reaktion $R_{5.16}$ ergibt, wird an dieser Stelle auf eine weitere Analyse des Mechanismus verzichtet.

5.3 Der thermische Zerfall von CH_3CHO

5.3.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Reaktion von Acetaldehyd mit Wasserstoffatomen untersucht, die eine mögliche Konkurrenzreaktion zum thermischen Zerfall von Acetaldehyd ist. Beide Reaktionen sind Teil des Rice-Herzfeld-Mechanismus, der für die Modellierung von Verbrennungsprozessen wichtig ist. Der thermische Zerfall von Acetaldehyd kann über drei verschiedene Reaktionspfade erfolgen. Eine Möglichkeit ist ein C-C-Bindungsbruch, der mit einer Reaktionsenthalpie von 360 kJ mol^{-1} die thermodynamisch günstigste Reaktion ist (siehe auch [95])



Auf diesen Reaktionsschritt folgt der schnelle und gut untersuchte Zerfall des Formylradikals (HCO)



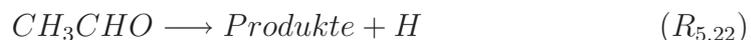
so dass sich folgende Bruttoreaktion ergibt, in der Wasserstoffatome erzeugt werden:



Demgegenüber weisen die Konkurrenzreaktionen



eine deutlich höhere Reaktionsenthalpie auf (387 kJ mol^{-1} und 417 kJ mol^{-1}). Da bei jeder dieser Reaktionen Wasserstoffatome entstehen, kann in den durchgeführten Experimenten nur die Brutto-Reaktion



5. Untersuchte Reaktionen

detektiert werden. Jedoch wurde in [95] das Verzweigungsverhältnis $\frac{k_{5,17}}{k_{5,22}}$ bei 2500 K auf etwa 93% abgeätzt, so dass in den hier durchgeführten Experimenten (1250 - 1600 K) aufgrund der höheren Reaktionsenthalpie Reaktion $R_{5,22}$ mit $R_{5,17}$ identifiziert werden kann.

Diese Reaktion war bereits Gegenstand früherer Untersuchungen,^{96,99-104} insbesondere bei Temperaturen unter 1000 K. Jedoch sind wenig Daten bei höheren Temperaturen vorhanden.^{38,86,95,105,106}

1975 untersuchten Colket et al.¹⁰⁵ in einem turbulenten Strömungsreaktor die Pyrolyse von Acetaldehyd bei 880 - 1220 K und 1 bar. Aus ihren Experimenten leiteten sie einen überarbeiteten Rice-Herzfeld-Mechanismus ab. Ein Jahr später nutzten Ernst et al.¹⁰⁶ die Stoßrohrtechnik, um den thermischen Zerfall von Acetaldehyd durch UV-Absorptionsspektroskopie über einen weiten Temperatur- und Druckbereich zu untersuchen (1350 - 1650 K, 0,2 - 74 bar). Beide Arbeitsgruppen interpretierten ihre Ergebnisse im Rahmen der RRK-Theorie.

Die neueste Arbeit stammt von Gupte et al.⁹⁵ Sie verwendeten die Laser-Schlieren-Methode bei 1550 - 2400 K und 53 - 666 mbar und analysierten die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der RRKM-Theorie und der Mastergleichung. Allen diesen Experimenten bei Temperaturen über 1000 K ist eine hohe Anfangskonzentration ($\sim 1\%$) gemein, so dass dort Nebenreaktionen nicht vernachlässigt werden können und die Ergebnisse durch einen komplexen Mechanismus analysiert werden müssen. Daher war es das Ziel dieser Arbeit, den thermischen Zerfall möglichst isoliert über einen weiten Temperatur- und Druckbereich zu untersuchen.

5.3.2 Durchführung

Alle Experimente wurden in einem Edelstahlstoßrohr in der reflektierten Stoßwelle durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.1), wobei die Temperatur von 1250 K bis 1600 K und der Druck von 1 bis 4 bar variiert wurde. Die Wasserstoffatom-Konzentration wurde mittels H-ARAS zeitaufgelöst verfolgt. Die Anfangskonzentrationen betragen 0,5 - 2,0 ppm Acetaldehyd in Argon. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch lineare Anpassung des Anfangsanstiegs erhalten:

$$k_{5.17} = -\frac{1}{[CH_3CHO]_0} \cdot \frac{d[H]}{dt} \quad (t \rightarrow 0) \quad (5.4)$$

Eine Abhängigkeit der ermittelten Geschwindigkeitkonstanten von der Anfangskonzentration konnte ausgeschlossen werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass Folgereaktionen in dem Bereich der Anpassung keinen Einfluss besitzen.

5.3.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.14 sind typische Signale für die H-Atombildung beim thermischen Zerfall von Acetaldehyd bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

Es ist eine positive, stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Das Verhältnis zwischen gebildeten Wasserstoffatomen und eingesetztem Acetaldehyd beträgt bei Temperaturen über 1500 K schon nach wenigen hundert Mikrosekunden etwa eins. Dieser Wert ist über die verbleibende Messzeit konstant.

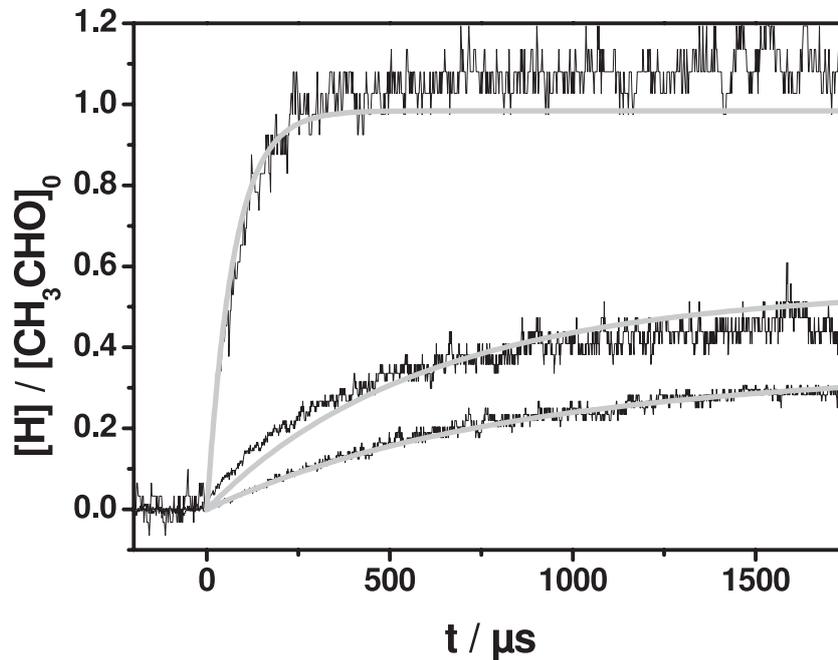


Abbildung 5.14: Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeitprofil bezogen auf die Anfangskonzentration an Acetaldehyd für verschiedene Temperaturen bei 1,4 bar. Graue Linien: Modellierungen. Signale von oben nach unten: 1596 K, 1439 K, 1399 K. Detektion: H-ARAS

Trägt man die aus dem Anfangsanstieg bestimmten Geschwindigkeitskonstanten in einem Arrhenius-Diagramm auf, erhält man Schaubild 5.15.

Folgende Arrheniusausdrücke wurden für die verschiedenen Drücke bestimmt:

$$\begin{aligned}
 k_{5.22} &= 2,9 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{38120 \text{ K}}{T}\right) s^{-1} \quad (1,3 \text{ bar}) \\
 k_{5.22} &= 2,8 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{37170 \text{ K}}{T}\right) s^{-1} \quad (2,8 \text{ bar}) \\
 k_{5.22} &= 1,1 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{35150 \text{ K}}{T}\right) s^{-1} \quad (4,0 \text{ bar})
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Der Fehler des Gesamtausdrucks wurde zu $\pm 30\%$ abgeschätzt.

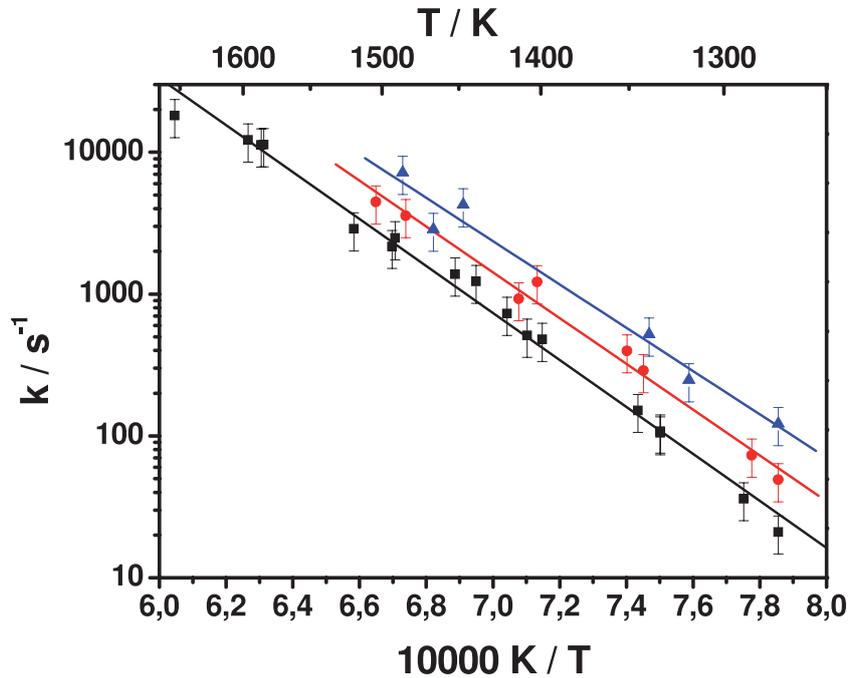


Abbildung 5.15: Arrheniusdiagramm für den thermischen Zerfall von Acetaldehyd bei unterschiedlichen Drücken. Von oben nach unten: 4,4 bar (Dreieck), 2,8 bar (Kreis), 1,3 bar (Quadrat). Linien: Regressionsgeraden; Fehlerbalken: 30%

Die Geschwindigkeitskonstanten ändern sich nahezu proportional mit dem Druck. Dies bedeutet, dass die Reaktion im Niederdruck-Bereich beziehungsweise im beginnendem Fall-Off-Regime ist. Colket et al.,¹⁰⁵ deren Ergebnisse ausgehend von [100] bestimmt wurden, legen ein Erreichen des Hochdruckgrenzwerts bei etwa einem bar nahe ($T = 1200$ K). In neueren Untersuchungen von Ernst et al.¹⁰⁶ und Gupte et al.⁹⁵ wird der Hochdruckgrenzwert erst bei Drücken über 100 bar erreicht ($T = 1400 - 2400$ K). Da in [106] keine und in [95] eine fehlerhafte Parametrisierung des Fall-Off-Bereichs durchgeführt wurde, kann zunächst nur ein qualitativer Vergleich anhand der veröffentlichten Schaubilder (Abbildung 3a¹⁰⁶ bzw. Abbildung 6⁹⁵) mit diesen Literaturstellen gegeben werden. Übereinstimmend mit den hier erhaltenen Werten weisen auch

5. Untersuchte Reaktionen

dort die Fall-Off-Kurven bei einem bar ($\sim 10^{-5}$ mol cm $^{-3}$) nahezu eine lineare Abhängigkeit vom Druck im gemessenen Temperaturbereich und erst ab ~ 10 bar ein davon abweichendes Verhalten auf. Ein Vergleich der verschiedenen Hochdruckgrenzwert-Arrhenius-Ausdrücke ist in Abbildung 5.16 gegeben.

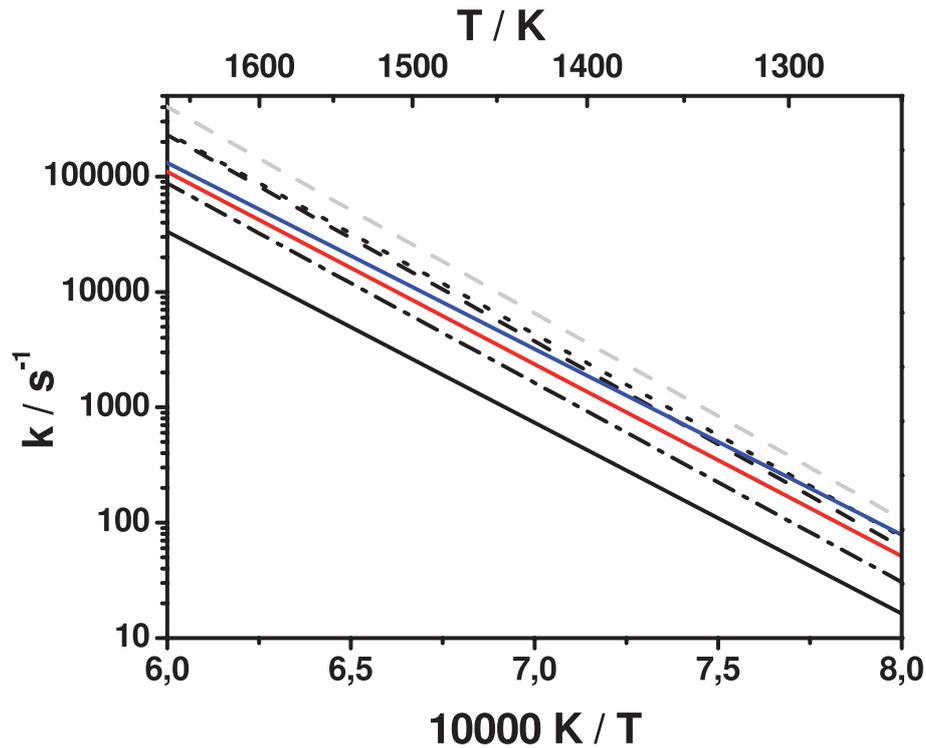


Abbildung 5.16: Arrheniusdiagramm für den thermischen Zerfall von Acetaldehyd bei unterschiedlichen Drücken. Durchgezogene Linien von oben nach unten: 4,4 bar, 2,8 bar und 1,3 bar lineare Anpassung der Messungen. Hochdruckgrenzwerte: grau gestrichelte Linie: [86]; schwarz gepunktete Linie: [95]; schwarz gestrichelte Linie: [106]; schwarz Punkt-Strich-Linie: [38]

Der empfohlene Ausdruck für den Hochdruckgrenzwert von Baulch et al.⁸⁶ (grau gestrichelte Linie) ist etwa um einen Faktor Zwei schneller als die von [95] und [106] bestimmten. Dieser Unterschied liegt wahrscheinlich darin begründet, dass ein Druckfehler in [86] entstanden ist. Dort wird laut Text der Arr-

heniusausdruck von [106] mit einem präexponentiellen Faktor von $2,1 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ und einer Aktivierungsenergie von 342 kJ mol^{-1} empfohlen, in der angegebenen Literatur jedoch beträgt der präexponentiellen Faktor $1,2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Ein weiterer Fehler ist [86] beim Zitieren des Niederdruckgrenzwertes von [106] unterlaufen. Dort wurde an Stelle der Aktivierungsenergie von 245 kJ mol^{-1} diejenige des Hochdruckgrenzwertes angegeben, jedoch erscheint die Aktivierungsenergie von 245 kJ mol^{-1} im Vergleich mit dem Hochdruckgrenzwert und [104] zu niedrig.

Ernst et al.¹⁰⁶ interpretierten ihre Ergebnisse im Zusammenhang mit den Werten anderer Arbeitsgruppen^{101,105} und erhielten den in Abbildung 5.16 eingetragenen Hochdruckgrenzwert-Arrheniusausdruck sowie einen Niederdruckgrenzwert in Abhängigkeit der Acetaldehyd-Konzentration mit einer Aktivierungsenergie von 302 kJ mol^{-1} . Dies ist in guter Übereinstimmung mit [104].

Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Gupte et al. liefern ein nahezu identischen Hochdruckgrenzwert zu [106], da die Ergebnisse von Ernst et al.¹⁰⁶ zur Anpassung der RRKM-Rechnungen mit einfließen. Jedoch ist der dort angegebene Niederdruckgrenzwert größer als der Hochdruckgrenzwert und damit die Fall-Off-Parametrisierung sowie der Niederdruckgrenzwert fehlerhaft. Jedoch konnte dies durch [107] korrigiert werden. Folgende korrigierte Parametrisierung für die Reaktion $R_{5,17}$ wurde angegeben [107]:

$$k_0 = 2,4 \cdot 10^{57} \cdot T^{-10,81} \cdot \exp\left(-\frac{47782 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.6)$$

$$k_\infty = 4,3 \cdot 10^{22} \cdot T^{-1,88} \cdot \exp\left(-\frac{42976 \text{ K}}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (5.7)$$

$$F_{cent} = 0,601 \cdot T^{-0,162} \cdot \exp\left(\frac{538 \text{ K}}{T}\right). \quad (5.8)$$

5. Untersuchte Reaktionen

Mit diesen ist es möglich, für die experimentellen Bedingungen die Geschwindigkeitskonstanten nach [95] über folgende Formel mit dem Troe-Formalismus¹⁰⁸ für hohe Temperaturen zu berechnen:

$$k = k_{\infty} \cdot \left(\frac{\frac{k_0}{k_{\infty}}}{1 + \frac{k_0}{k_{\infty}}} \right) \cdot F, \quad (5.9)$$

wobei sich der Verbreiterungsfaktor F aus F_{cent} berechnen lässt:

$$\lg F \cong \frac{\lg F_{cent}}{1 + \left(\frac{\lg\left(\frac{k_0}{k_{\infty}}\right) + c}{N - d \cdot [\lg\left(\frac{k_0}{k_{\infty}}\right) + c]} \right)^2}. \quad (5.10)$$

Die (temperaturabhängigen) Konstanten c , N und d ergeben sich aus

$$\begin{aligned} c &= -0,4 - 0,67 \lg F_{cent} \\ N &= 0,75 - 1,27 \lg F_{cent} \\ d &= 0,14. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Die auf diese Weise berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 5.17 zusammen mit den hier vorgestellten experimentellen Ergebnissen eingezeichnet. Die Übereinstimmung der 1,3 bar Werte sind hervorragend. Auch die Messungen bei 2,8 bar werden innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut durch die Parametrisierung von [95, 107] beschrieben. Die Messwerte bei 4,0 bar sind jedoch etwa einen Faktor Zwei schneller, als die Werte von [95, 107], die sich bei tiefen Temperaturen nahe dem Hochdruckgrenzwert befinden. Die experimentellen Werte implizieren daher einen leicht größeren Hochdruck-Grenzwert.

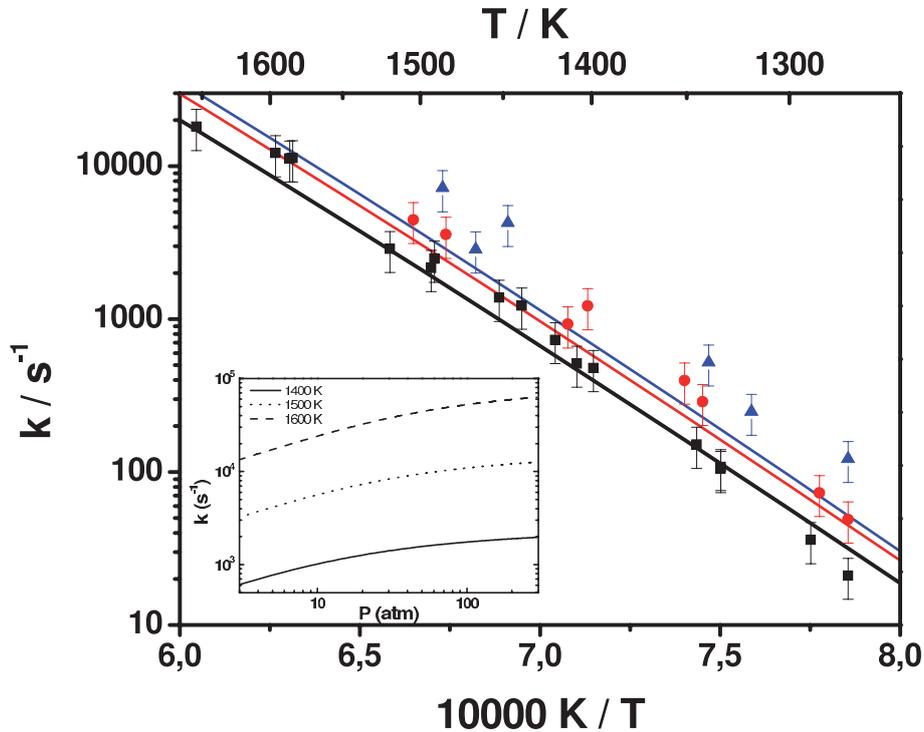


Abbildung 5.17: Arrheniusdiagramm für den thermischen Zerfall von Acetaldehyd bei unterschiedlichen Drücken. Blau: 4,0 bar; rot: 2,8 bar; schwarz: 1,3 bar. Die Linien wurden aus [95] und [107] erhalten (siehe Text). Kleines Schaubild: Nach [107] verbesserte Abbildung 6 aus [95].

Die Modellierung der experimentellen Signale gelingt mit einem einfachen Mechanismus (siehe Abbildung 5.14), der lediglich Reaktion $R_{5,22}$ und der im vorangegangenen Kapitel diskutierten Reaktion $R_{5,16}$, der Reaktion von Acetaldehyd mit Wasserstoffatomen, enthält. Mit diesem einfachen Mechanismus lassen sich sowohl die Ergebnisse des thermischen Zerfalls des Acetaldehyds als auch dessen Reaktion mit Wasserstoffatomen beschreiben. Er liefert bei den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen korrekte Wasserstoffatomausbeuten, welche durch Reaktion $R_{5,22}$ im Vergleich zu einem rein unimolekularen Mechanismus herabgesetzt werden (siehe Abbildung 5.18). Die Ergebnisse des vorangegangenen und dieses Kapitels sind nochmals in Tabelle 5.2 zusammengefasst:

5. Untersuchte Reaktionen

Tabelle 5.2: Mechanismus des thermischen Zerfalls von Acetaldehyd und dessen Reaktion mit Wasserstoffatomen bei 1,3 bar.

Nr	Reaktion	A	$\frac{E_a}{R}$
$R_{5.22}$	$CH_3CHO \rightarrow \text{Produkte} + H$	$2,9 \cdot 10^{14}$	38120
$R_{5.16}$	$CH_3CHO + H \rightarrow \text{Produkte}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	3470

Parametrisierung: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K

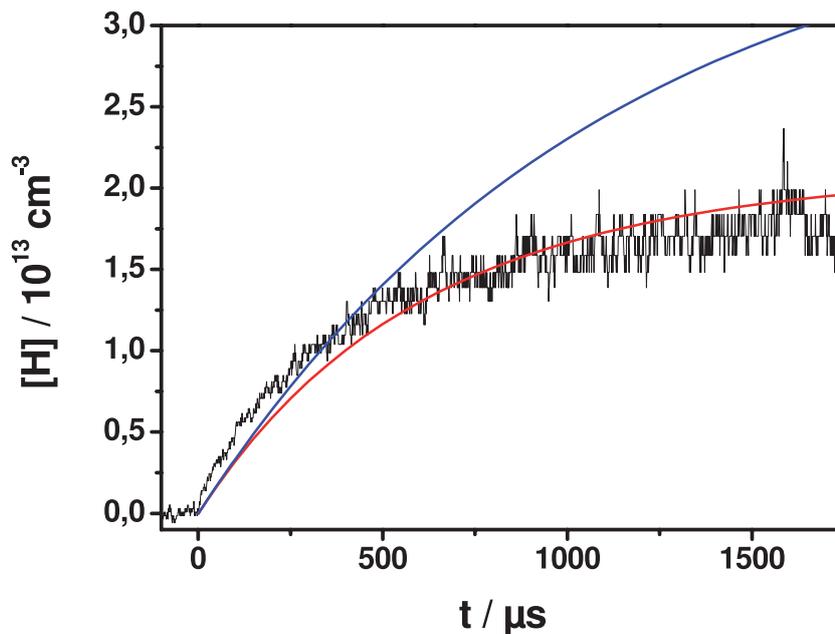


Abbildung 5.18: Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profil bei $T = 1439$ K und 1,2 bar. Die Anfangsbedingungen betragen: $[CH_3CHO]_0 = 3,9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$; $[Ar]_0 = 6,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; schwarze Linie: Experiment; rote Linie: Modellierung nach Tabelle 5.2; blaue Linie: Modellierung nach Tabelle 5.2 ohne Reaktion $R_{5.16}$

5.4 Die Reaktion $CH_3CCH + H$

5.4.1 Einleitung

Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus aliphatischen Vorläufern kann auf zwei verschiedene Wege erfolgen (siehe auch Kapitel Einleitung). Zum einen durch einen „geradzahligen“-Kohlenstoff-Mechanismus, der zum Beispiel C_2 -Spezies wie Ethin (C_2H_2) beinhaltet und zum anderen einen „ungeradzahligen“-Kohlenstoff-Mechanismus. Ein möglicher Vorläufer und Verbindungsglied zwischen diesen beiden Mechanismen stellt die Reaktion von Propin (CH_3CCH) mit Wasserstoffatomen dar:



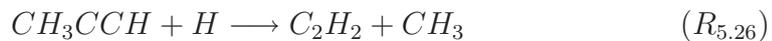
Durch die Addition des Wasserstoffatoms an das mittelständige C-Atom



und anschließendem C-C-Bindungsbruch entstehen als Produkte ein Methylradikal und Ethin



Beide Reaktionen können zu



zusammengefasst werden. Eine Konkurrenzreaktion ist die direkte Wasserstoffatom-Abstraktion an der Methyl-Gruppe des Propins. Diese führt zu Propargyl (C_3H_3) und Wasserstoff als Produkte



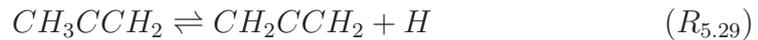
Reaktion $R_{5.26}$ stellt folglich eine Bildungsreaktion für ein wichtiges C_2 -Intermediat dar und Reaktion $R_{5.27}$ ein Ausgangsstoff für den C_3 -Mechanismus

5. Untersuchte Reaktionen

bereit. Über eine Addition des Wasserstoffatoms an die CH-Gruppe des Propins



und anschließender H-Abspaltung an der Methylgruppe



erhält man das C_3H_4 -Isomer Allen (CH_2CCH_2) und ein Wasserstoffatom. Reaktion $R_{5.28}$ und $R_{5.29}$ ergeben kombiniert folgende Brutto-Reaktion



Die erste kinetische Untersuchung der Reaktion $R_{5.23}$ wurde 1967 von Brown und Thrush¹⁰⁹ veröffentlicht. Sie detektierten Wasserstoffatome durch Elektronen-Spin-Resonanz in einem Entladungs-Strömungsreaktor bei Zimmertemperatur und 1 - 3 mbar und erhielten eine Geschwindigkeitskonstante $k_{5.23} = (4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. 1972 verwendeten Wagner und Zellner¹¹⁰ einen ähnlichen Aufbau, erweiterten das Experiment jedoch um die Detektion der stabilen Produkte mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie und konnten so einen weiten Temperaturbereich (195 - 503 K) und bei einem Druck von 1,3 - 24 mbar messen. Als Ergebnis erhielten sie unter anderem Arrheniusparameter für die einleitenden Additionsreaktionen. Daraus ergibt sich bei 350 K, dass Reaktion $R_{5.28}$ etwa fünfmal so schnell ist als Reaktion $R_{5.24}$.

Whytock et al.⁹⁷ verfolgten den Reaktionsverlauf durch zeitaufgelöste Resonanz-Fluoreszenz-Spektroskopie und konnten so einen Hochdruckgrenzwert ermitteln $k_{5.23} = (6,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{(1230 \pm 49) \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, der beispielsweise für 460 K bei 400 mbar erreicht wurde.

Untersuchungen zu dieser Reaktion bei Temperaturen über 1000 K, wie sie für

Verbrennungsprozesse typisch sind, sind selten. Hidaka et al.¹¹¹ führten in einem Stoßrohr Pyrolyse-Experimente von Allen und Propin durch und konnten durch Anpassen eines Mechanismus, bestehend aus 68 Reaktionen, Arrheniusparameter für die Reaktion $R_{5,26}$ in einem Temperaturbereich von 1200 - 1570 K und einem Druckbereich von 1,7 - 2,6 bar gewinnen. Dieser Arrheniusausdruck ist in Übereinstimmung mit [110] und einer Abschätzung von Warnatz,⁹⁸ die Wu und Kern¹¹² in ihrer Arbeit verwendeten.

Mit Hilfe von massenspektrometrischen Untersuchungen einer vorgemischten Ethan/Sauerstoff Flamme bei 1660 K und 20 - 100 mbar erhielten Ancia et al.¹¹³ eine Geschwindigkeitskonstante von $7,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion $C_3H_4 + H$. Die Isomere Propin und Allen konnten aufgrund der Detektionstechnik nicht unterschieden werden.

Dean et al.¹¹⁴ schätzten die Reaktionsraten ausgehend von Ethin und einem Methylradikal ab, wohingegen Diao et al.¹¹⁵ Teile der zugrundeliegenden C_3H_5 Potentialfläche analysierten. Sie untersuchten die Reaktionen von C_2H_2 und CH_3 mittels RRKM-Theorie und verwendeten die BAC-MP4-Methode für die benötigten Daten.

Die bisher detaillierteste Untersuchung wurde von Davis et al.¹¹⁶ durchgeführt, wobei sie sich sowohl Pyrolyseexperimenten in einem Strömungsreaktor als auch der RRKM-Theorie bedienten, um die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile zu simulieren. Die hierfür erforderlichen Daten für die Übergangszustände und Moleküle berechneten sie mittels Dichtefunktionaltheorie (B3-PW91/6-311G(d,p)) und die Energiebarrieren auf G2//B3LYP/6-31G(d) Niveau. Der Reaktionskanal $R_{5,27}$ wurde jedoch nicht berücksichtigt. Eine andere Arbeit von Wang et al. basierend auf Multikanal-RRKM-Theorie und quantenmechanischen Berechnungen auf G3//B3LYP/6-31G(d) Niveau lieferten ein

ähnliches Ergebnis. Hier wurde jedoch Reaktion $R_{5,30}$ nicht berücksichtigt.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die Reaktion von Propin mit Wasserstoffatomen bei Temperaturen über 1000 K im Gegensatz zu früheren Pyrolyse-Experimenten möglichst isoliert zu untersuchen und die erhaltenen Ergebnisse mit Hilfe an diesem Lehrstuhl durchgeführten Berechnungen¹¹⁷ zu interpretieren. Diese wurden mit B3LYP/6-31G(d) (Geometrie und harmonische Schwingungsfrequenzen) und QCISD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d) (Energien) erhalten.

5.4.2 Durchführung

Es wurden 50 Experimente in einem Edelstahlstoßrohr durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.1). Der Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Verlauf wurde mittels H-ARAS in einem Temperaturbereich von 1200 - 1400 K und einem Druckbereich von 1,3 - 4,0 bar in der reflektierten Stoßwelle detektiert. Als Wasserstoffatomvorläufer wurde Iodethan verwendet (siehe Kapitel 5.1.1). Die Anfangskonzentrationen variierten zwischen 0,5 - 2,0 ppm Iodethan und 5-20 ppm Propin und das Verhältnis beider Edukte zwischen 1:10 und 1:20. Durch den Überschuss an Propin konnte ein Reaktionsverhalten pseudo-erster Ordnung sichergestellt und mit der Variation des Verhältnisses ein solcher Reaktionsverlauf geprüft werden. Ein Einfluss bimolekularer Nebenreaktionen anhand dieser Methode konnte nicht gefunden werden. Als Badgas wurde Argon verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach Subtraktion einer Grundabsorbance (siehe Ergebnisse und Diskussion) in einer nach pseudo-erster Ordnung linearisierten Darstellung durch lineare Anpassung erhalten.

5.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Ein typisches Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profil ist in Abbildung 5.19 aufgetragen. Der steile Anstieg in der Wasserstoffatom-Konzentration wird durch den schnellen thermischen Zerfall von Iodethan hervorgerufen. Gefolgt wird dieser von einem Abklingen durch Reaktion $R_{5,23}$, fällt jedoch nicht auf Null zurück. Ursache hierfür ist die Eigenabsorbanz des Propins, das im Überschuss eingesetzt wurde. Um dies zu zeigen, wurden Experimente mit Propin/Argon-Mischungen unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt (rote Linie in Abb. 5.19).

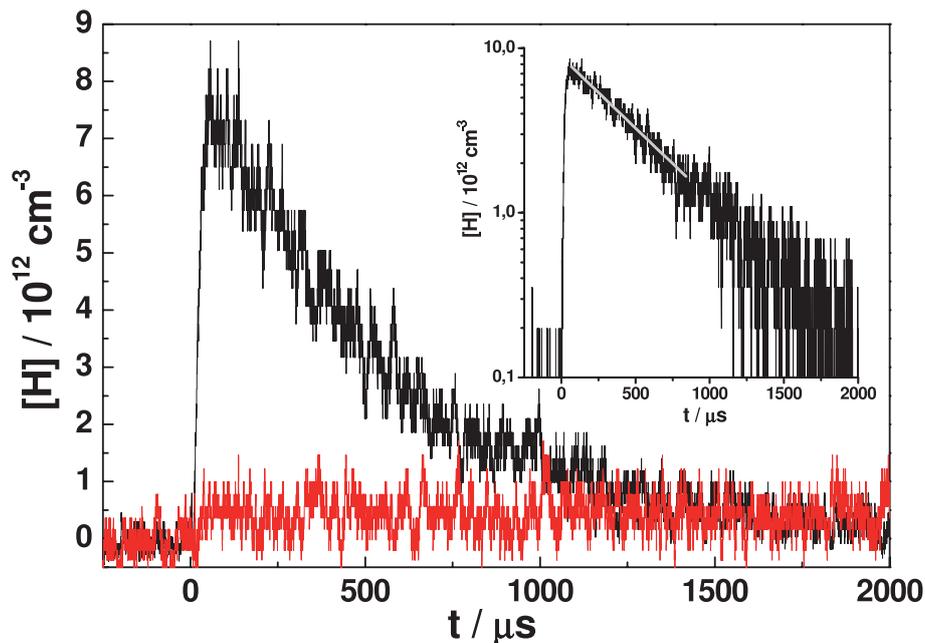


Abbildung 5.19: Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profil (schwarze Linie) bei $T = 1230$ K und $p = 1360$ mbar. Die Anfangskonzentrationen betragen $[CH_3CCH]_0 = 9,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und $[C_2H_5I]_0 = 8,7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Rote Linie: Hintergrundabsorption durch Propin ausgedrückt in H-Konzentration. Kleines Schaubild: pseudo-erster Ordnung-Auftragung mit linearer Anpassung (graue Linie). Detektion: H-ARAS

5. Untersuchte Reaktionen

Da der thermische Zerfall von Propin ($C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$) bei diesen Temperaturen zu langsam ist (kein Anstieg der roten Linie nach $t = 0 \mu s$), kann man die beobachtete Absorbanz dem Propin zuordnen. Diese entspricht der Restabsorbanz im Signal der Propin/ C_2H_5I /Ar-Messungen und wurde daher bei der Auswertung von diesen abgezogen.

Zusätzlich wurde durch Modellierungen der Einfluß des thermischen Zerfalls von Propin geprüft. Nur bei Temperaturen oberhalb 1400 K konnte zu späten Zeiten hin ($t > 1 \text{ ms}$) eine Wasserstoffatom-Konzentration nahe dem Detektionslimit festgestellt werden.

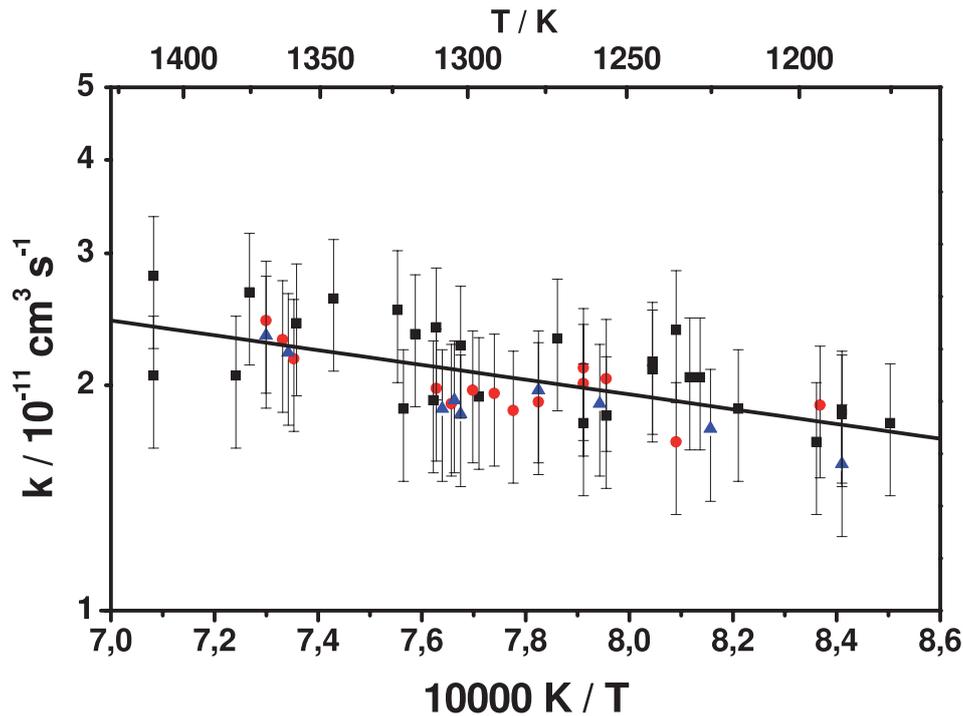


Abbildung 5.20: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $R_{5,23}$ und lineare Anpassung für Arrhenius-Parametrisierung der Geschwindigkeitskonstanten im gemessenen Temperatur- und Druckbereich. Rechtecke: 1,3 bar; Kreise: 2,8 bar; Dreiecke: 4,0 bar.

In Abbildung 5.19 befindet sich eine nach pseudo-erster Ordnung linearisierte Darstellung des Messsignals (kleines Schaubild). Aus dieser wurde nach Abzug der Eigenabsorbanz des Propins durch lineare Anpassung (graue Linie) die Reaktionsrate für Reaktion $R_{5,23}$ bestimmt. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in nachstehendem Arrhenius-Diagramm aufgetragen (Abbildung 5.20). Eine schwache Temperaturabhängigkeit ist erkennbar, die nach Arrhenius in der Form

$$k_{5,31} = 1,2 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{2270 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.12)$$

ausgedrückt werden kann. Der Fehler dieses Ausdrucks wird auf $\pm 20\%$ geschätzt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist im gemessenen Druckbereich keine Druckabhängigkeit zu beobachten.

Da als Detektionsmethode H-ARAS verwendet wurde, sind Informationen über die einzelnen Reaktionskanäle und ihr Verzweigungsverhältnis nicht zugänglich. Weiterhin muss darauf hingewiesen werden, dass die Geschwindigkeitskonstante $k_{5,23}$ bei dieser Detektitionstechnik mit folgender Reaktionsgleichung identifiziert werden muss:



Reaktion $R_{5,30}$ verbraucht und erzeugt gleichzeitig ein Wasserstoffatom und ist daher mit H-ARAS nicht detektierbar. Um dennoch tiefergehende Informationen zu gewinnen, werden die experimentellen Ergebnisse im Folgenden gemäß der in [117] vorgestellten theoretischen Untersuchungen interpretiert. Ausgangspunkt für die Betrachtung bildet die in Abb. 5.23 gezeigte C_3H_5 -Potentialfläche. Die Isomerisierungsreaktionen der C_3H_5 -Spezies über die Übergangszustände TSi1, TSi2 und TSi3 werden aufgrund ihrer hohen Aktivierungsbarriere im Vergleich zu den übrigen Reaktionskanälen im Folgenden vernachlässigt.

5. Untersuchte Reaktionen

Die Wasserstoffatom-Abstraktionsreaktion $R_{5.27}$ zu Propargyl und Wasserstoff weist im Vergleich zu den Additionsreaktionen $R_{5.24}$ und $R_{5.29}$ eine ~ 16 kJ mol⁻¹ bzw. ~ 26 kJ mol⁻¹ höhere Barriere auf. Das durch $R_{5.24}$ gebildete Intermediat CH_3CHCH kann entweder zurück zu den Edukten Propin und H reagieren oder über den Übergangszustand TS2b zu Ethin und einem Methylradikal zerfallen, der ~ 14 kJ mol⁻¹ tiefer als TS2a liegt. Die Lebenszeit dieses Radikals ($\tau \approx 5 \cdot 10^{-7}$ s bei 1300 K) liegt unter der experimentellen Zeitskala und die Vorwärtsreaktion zu CH_3 und C_2H_2 ist deutlich bevorzugt im untersuchten Temperaturbereich, so dass in der Modellierung der experimentellen Ergebnisse nur die Bruttoreaktion $R_{5.26}$ berücksichtigt werden muss.

Auch der Additions-/Abstraktionskanal über die Übergangszustände TS3a und TS3b kann aufgrund der kurzen Lebensdauer des C_3H_5 -Intermediats zu einem Reaktionsschritt zusammengefasst werden. Das Gleichgewicht liegt jedoch auf Seite der Edukte CH_3CCH und H . Durch den geringen Anteil an gebildetem Allen im Vergleich zu dem im Überschuss vorliegenden Propin können die Reaktionen von Allen mit Wasserstoffatomen außer Acht gelassen werden. Vernachlässigt man die Rückreaktionen von Reaktion $R_{5.27}$ und $R_{5.26}$, muss das H-Konzentrations-Zeit-Profil durch die Geschwindigkeitskonstanten $k_{5.27}$ und $k_{5.26}$ bestimmt sein. Dies konnte auch von anderen Arbeitsgruppen^{115,118,119} gezeigt werden.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen dieser und anderer Arbeitsgruppen ist in Abbildung 5.21 gegeben. Es ist eine gute Übereinstimmung sowohl der absoluten Werte als auch des Verhältnisses zwischen $k_{5.26}$ und $k_{5.27}$ (blaue und schwarze Linien) zu erkennen. Die Übereinstimmung mit [116] sowohl in der Potentialfläche als auch der berechneten Geschwindigkeitskonstanten ist sehr gut (siehe auch [117]). Die in Abbildung 5.21 dargestellte Abweichung ist vor

allein auf einen etwas unterschiedlichen Wert für $k_{5,27}$ zurückzuführen.

Die Ergebnisse von [111] und [112] geben einen langsameren Wert für die Reaktion von Propin mit Wasserstoffatomen an. Letztere gingen für $k_{5,26}$ von einer früheren Arbeit von Warnatz et al. [98] aus. Diese hatten für ihre Abschätzung jedoch nur Daten von Experimenten bei niedrigeren Temperaturen zur Verfügung, so dass der Anteil der Reaktion $k_{5,29}$, der die niedrigste Barriere besitzt, bei den hier verwendeten Temperaturen überschätzt wird.

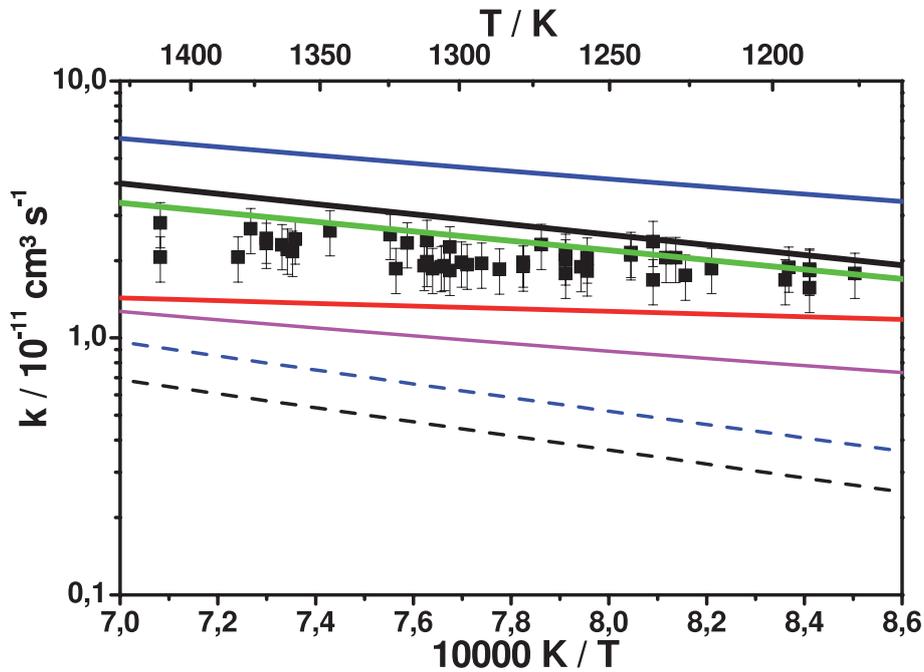


Abbildung 5.21: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten nach [117]. Rechtecke: experimentelle Ergebnisse. Durchgezogene Linien: $k_{5,26} + k_{5,27} \approx k_{5,31}$, blau: [118], schwarz: [117], grün: [116], rot: [112], magenta: [111]. Gestrichelte Linien: $k_{5,27}$, blau: [118], schwarz: [117]

Für die Modellierung der Signale sind neben des thermischen Zerfalls von Iodethan, der hier in Anlehnung an¹¹⁷ in einem Reaktionsschritt zusammengefasst ist, die Reaktion $R_{5,26}$ und $R_{5,27}$ notwendig. Es zeigt sich jedoch bei

5. Untersuchte Reaktionen

weiterer Analyse,¹¹⁷ dass auch die wasserstoffatomkatalysierte Isomerisierungsreaktion $R_{5.30}$ von Bedeutung ist. Diese weist eine vergleichbare Reaktionsrate wie $R_{5.26}$ auf. Sie beeinflusst die Wasserstoffatom-Konzentration nicht direkt, wohl aber die Propin-Konzentration und die damit verknüpften Reaktionsraten. Eine direkte Isomerisierung von Propin zu Allen kann bei den verwendeten Temperaturen ausgeschlossen werden. In Abbildung 5.22 ist eine Modellierung mit dem in Tabelle 5.3 zusammengefassten Mechanismus gezeigt.

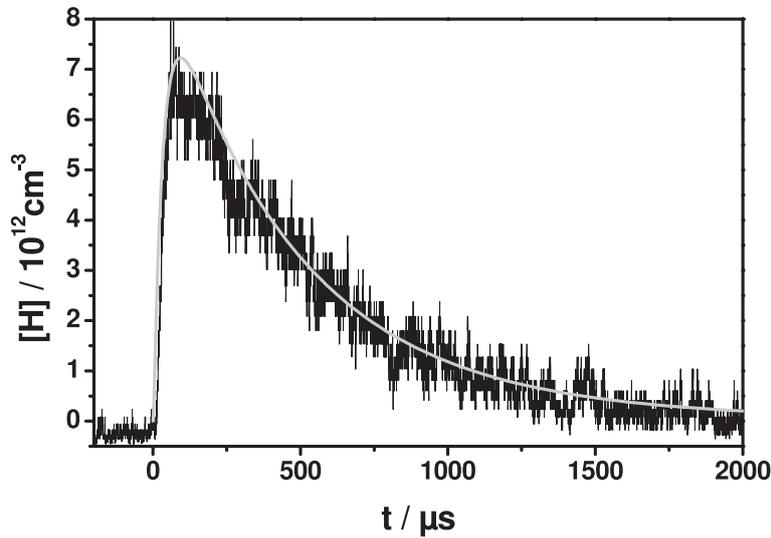


Abbildung 5.22: Gemessenes (schwarze Linie) und simuliertes (graue Linie) Konzentrations-Zeit-Profil ($T = 1190$ K, $p = 1330$ mbar, $[CH_3CCH]_0 = 9,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $[C_2H_5I]_0 = 8,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Negative Konzentrationen für $t < 0$ s werden durch die Korrektur der Eigenabsorbanz des Propins hervorgerufen.

Tabelle 5.3: Mechanismus der Reaktion von Propin mit Wasserstoffatomen.

Nr	Reaktion	A	$\frac{E_a}{R}$	Lit
$R_{5.32}$	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + I + H$	$2,0 \cdot 10^{10} \text{ }^a$	15900	[39]
$R_{5.26}$	$CH_3CCH + H \rightarrow C_2H_2 + CH_3$	$5,2 \cdot 10^{-10}$	4010	[117]

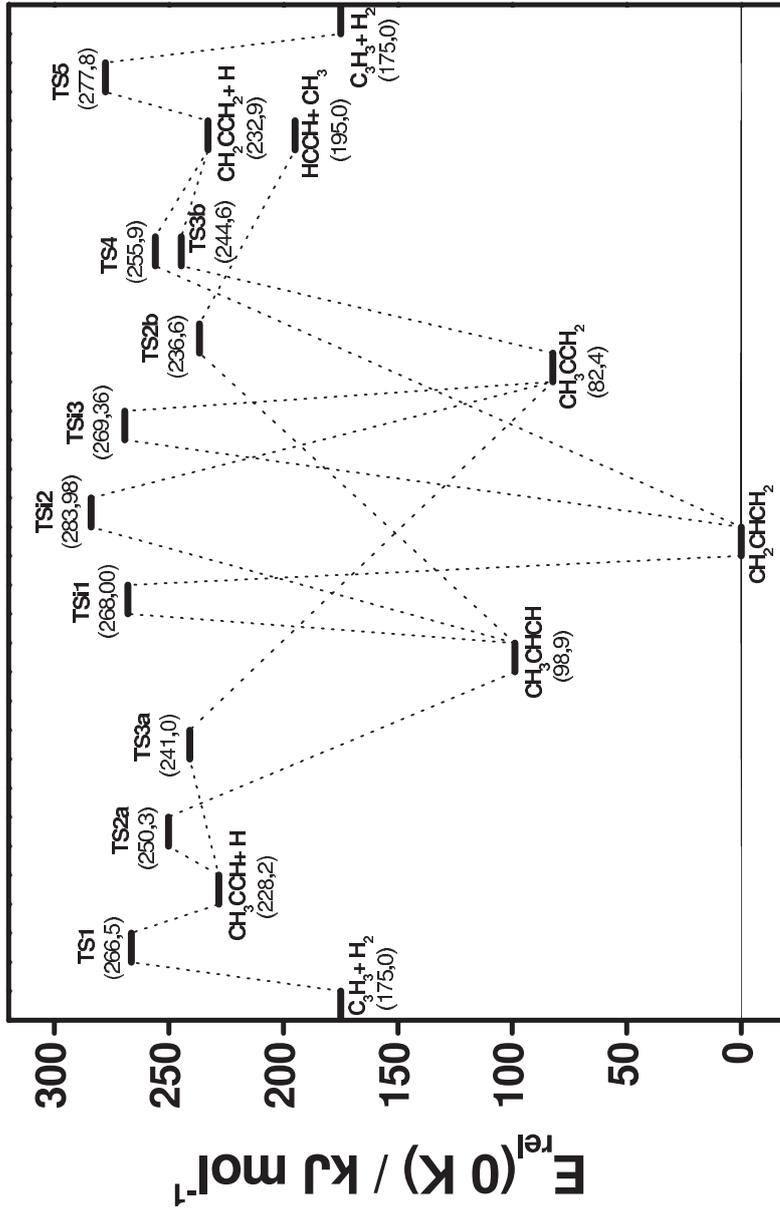
5. Untersuchte Reaktionen

Nr	Reaktion	A	$\frac{E_a}{R}$	Lit
$R_{5.27}$	$CH_3CCH + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	6290	[117]
$R_{5.29}$	$CH_3CCH + H \rightarrow CH_2CCH_2 + H$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	3090	[117]

Parametrisierung: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K;

^a: um Faktor 2 gegenüber [39] erhöht, siehe [117]



Reaktionskoordinate

Abbildung 5.23: Potentialenergiediagramm für $\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}$. Die Werte wurden mittels QCISD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-31G(d) unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie erhalten (Skalierungsfaktor: 0,97).

5.5 Die Reaktion $CH_2CCH_2 + H$

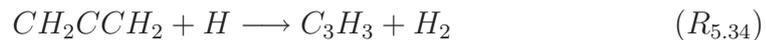
5.5.1 Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Reaktion von Propin mit Wasserstoffatomen untersucht und diskutiert. Für ein tieferes Verständnis der Reaktionen, die mit der C_3H_5 -Potentialfläche (Abb. 5.23) verknüpft sind, ist die Untersuchung der Reaktion des Isomers Allen (CH_2CCH_2) mit Wasserstoffatomen wichtig.



Die Reaktion knüpft damit an frühere Untersuchungen der Arbeitsgruppe^{120,121} zur Isomerisierung und zum thermischen Zerfall von Propin und Allen sowie zum thermische Zerfall des Allylradikals (CH_2CHCH_2) zu Allen und einem Wasserstoffatom an.

Analog zur Reaktion von Propin mit Wasserstoffatomen existiert auch für Allen sowohl ein Abstraktionskanal zu Propargyl und Wasserstoff



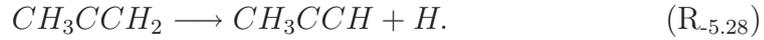
als auch zwei Additionskanäle



Jedoch ist im Gegensatz zu Reaktion $R_{5.26}$ keine direkte Bildung von Acetylen und Methyl aus diesen Addukten möglich (siehe Abbildung 5.23). Dies ist ein grundlegender Unterschied zu dem Abbaumechanismus von Propin durch Wasserstoffatome, bei dem Reaktion $R_{5.26}$ eine der wichtigsten Reaktionen ist. Eine Folgereaktion zur Adduktbildung $R_{5.29}$ ist die Bildung von Propin und

5. Untersuchte Reaktionen

einem Wasserstoffatom



Die Abfolge der Reaktionen $R_{-5.29}$ und $R_{-5.28}$ ist eine wasserstoffatomkatalysierte Isomerisierung von Allen zu Propin und stellt somit die Rückreaktion zu der im vorangegangem Kapitel eingeführten Reaktion $R_{5.30}$ dar



Da im Isomerisierungsgleichgewicht mehr Propin als Allen vorliegt und die Reaktionsgeschwindigkeit der Abstraktionsreaktion $R_{5.34}$ ähnlich der von $R_{5.27}$ sein sollte, ist zu erwarten, dass die wasserstoffatomkatalysierte Isomerisierung eine der wichtigsten Reaktionen ist. Neben dieser wasserstoffatomvermittelten Isomerisierung kann auch eine direkte Isomerisierung stattfinden



Das durch Reaktion $R_{5.35}$ gebildete Allylradikal (CH_2CHCH_2) kann durch eine Reaktion mit Wasserstoffatomen zu Produkten reagieren:



Die ersten Untersuchungen zur Reaktion $R_{5.33}$ wurden 1972 von Wagner und Zellner¹¹⁰ durchgeführt. Sie verwendeten einen isothermen Strömungsreaktor, um mit Hilfe der Elektron-Spin-Resonanz (ESR) Technik, die Wasserstoffatomkonzentration sowie die stabilen Produkte massenspektrometrisch und gaschromatographisch zu detektieren. Die auf diese Weise erhaltenen Arrheniusgleichungen im Temperaturbereich 273 - 470 K bei 1 - 27 mbar für die Reaktionen $R_{-5.29}$ und $R_{5.35}$ sind

$$k_{-5.29} = (6,6 \pm 3,3) \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{(1360 \pm 204) K}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.13)$$

$$k_{5.35} = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{(1010 \pm 101) \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (5.14)$$

Unter den gegebenen Bedingungen ist die Bildung des Allylradikals etwa einen Faktor 6 langsamer als Reaktion R_{5.29}. Warnatz³⁸ gibt einen 10fach schnelleren Geschwindigkeitsausdruck für R_{5.29} an als [110]. Tsang et al.¹²² untersuchten mit Hilfe des thermischen Zerfalls von 1,7-Octadien den Zerfall von Allyl-Radikalen in Stoßrohrexperimenten (T = 1040 - 1200 K, p = 2 - 7 bar). Sie analysierten ihre Daten mit Hilfe von RRKM Berechnungen, in der die Daten von [110] mitberücksichtigt wurden und bestimmten so über einen weiten Temperaturbereich (350 - 1200 K) die Geschwindigkeitskonstante $k_{-5.29}$.

Aleksandrov et al.¹²³ ermittelten mittels Resonanz-Fluoreszenz-Spektroskopie eine Bruttogeschwindigkeitskonstante (T = 295 - 853 K, p = 6 mbar)

$$k_{5.33} = 1,3 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{1160 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.15)$$

Durch Molekularstrahl-Massenspektrometrie an einer vorgemischten Ethan-Sauerstoff-Flamme erhielten Ancia et al.¹¹³ bei 1660 K und 20 - 100 mbar eine Geschwindigkeitskonstante $k_{5.33} = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und stimmen damit sehr gut mit den Ergebnissen von Aleksandrov et al. überein, wenn man diese auf 1660 K extrapoliert. In der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Arbeit von Davis et al.¹¹⁶ zur Propin-Pyrolyse werden auf RRKM-Rechnungen basierend Daten zur Reaktion von Allen mit Wasserstoffatomen vorgestellt und im Zusammenhang mit Propin-Pyrolyse-Experimenten diskutiert.

Trotz der Bedeutung dieser Reaktion bei Verbrennungsprozessen sind keine temperaturabhängigen Messungen oberhalb 1200 K in der Literatur zu finden. Ziel war es daher, Experimente unter solchen Bedingungen durchzuführen, anhand der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten C_3H_5 -Potentialfläche zu

interpretieren und ein mit den Messungen von Propin mit Wasserstoffatomen konsistentes Bild zu entwickeln.

5.5.2 Durchführung

Die Experimente wurden in einem Edelstahlstoßrohr unter vergleichbaren Bedingungen wie die Messungen für $CH_3CCH + H$ durchgeführt ($T = 1200 - 1400$ K, 1,3 - 4,0 bar). 0,5 - 2,0 ppm Iodethan wurde als Wasserstoffatom-Vorläufer verwendet. Die Allen-Konzentration betrug 5 - 20 ppm. Das Konzentrations-Verhältnis zwischen Iodethan und Allen wurde zwischen 1:10 und 1:20 variiert, um den Einfluss bimolekularer Nebenreaktionen zu prüfen sowie einen Reaktionsverlauf pseudo-erster Ordnung sicherzustellen. Als Badgas wurde Argon verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach Subtraktion einer Grundabsorbanz (siehe Ergebnisse und Diskussion) durch lineare Anpassung aus der Auftragung nach pseudo-erster Ordnung erhalten.

5.5.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.24 sind zwei typische Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profile bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Die Eigenabsorbanz des Allens wurde analog zu Propin jeweils korrigiert. Dieses Verfahren kann entsprechend zu den Messungen für $CH_3CCH + H$ anhand von CH_2CCH_2/Ar -Mischungen überprüft werden, ebenso der Einfluss des thermischen Zerfalls von Allen.

Beide in Abbildung 5.24 gezeigten Signale sind nahezu identisch. Dies deutet auf eine sehr schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit hin. Der steile Anfangsanstieg wird durch den thermischen Zerfall des Wasserstoffatom-Vorläufers Iodethan hervorgerufen. Dieser wird gefolgt von der langsameren

Reaktion der Wasserstoffatome mit Allen. Da letzteres im Überschuß zugegeben wurde, verläuft die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung (siehe kleines Schaubild in Abb. 5.24).

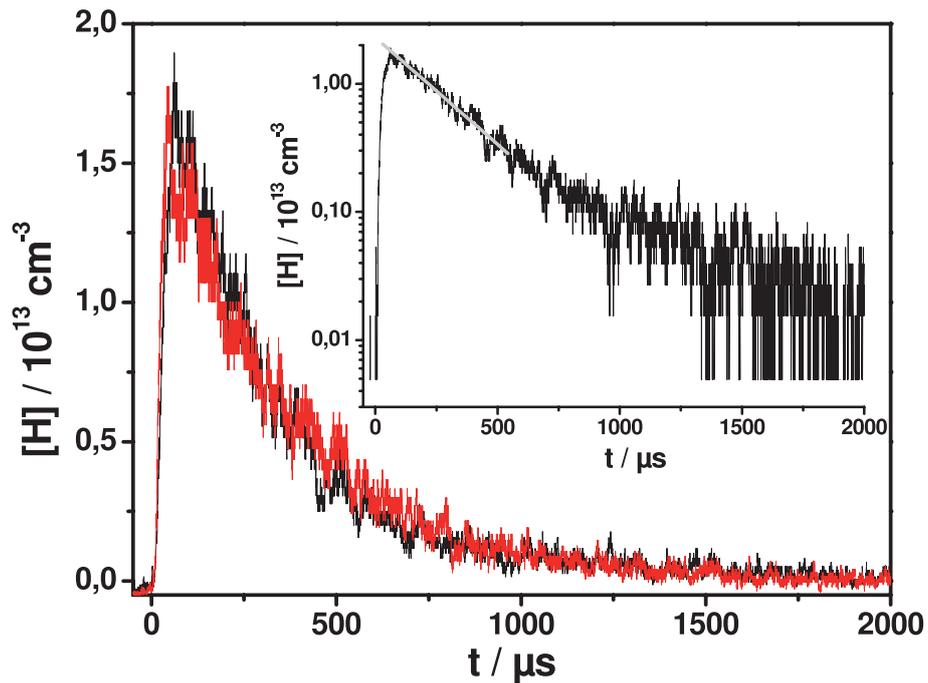


Abbildung 5.24: Untergrundkorrigiertes Wasserstoffatom-Konzentrations-Zeit-Profil bei $T = 1189$ K und $p = 1,3$ bar (schwarze Linien) bzw. $T = 1275$ K und $1,3$ bar (rote Linie) für die Reaktion von Allen mit Wasserstoffatomen. Die Anfangskonzentrationen betragen etwa $[CH_2CCH_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $[C_2H_5I]_0 = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Kleines Schaubild: pseudo-erster Ordnung-Auftragung mit linearer Anpassung (graue Linie). Detektion: H-ARAS

Es wurden Geschwindigkeitskonstanten aus einer linearen Anpassung der nach pseudo-erster Ordnung linearisierten Konzentrations-Zeit-Profile bestimmt. Trägt man diese in einem Arrheniusbild auf (Abb. 5.25), erhält man aus der

5. Untersuchte Reaktionen

linearen Anpassung folgenden Arrheniusausdruck:

$$k_{5,38} = 5,2 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{4590 \text{ K}}{T}\right) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (5.16)$$

Der Fehler der Parametrisierung wird auf $\pm 30\%$ abgeschätzt.

Bemerkenswert ist die leicht negative Temperaturabhängigkeit, die jedoch aufgrund der schwachen Temperaturabhängigkeit und des eingeschränkten Temperaturbereiches nur ungenau bestimmt ist.

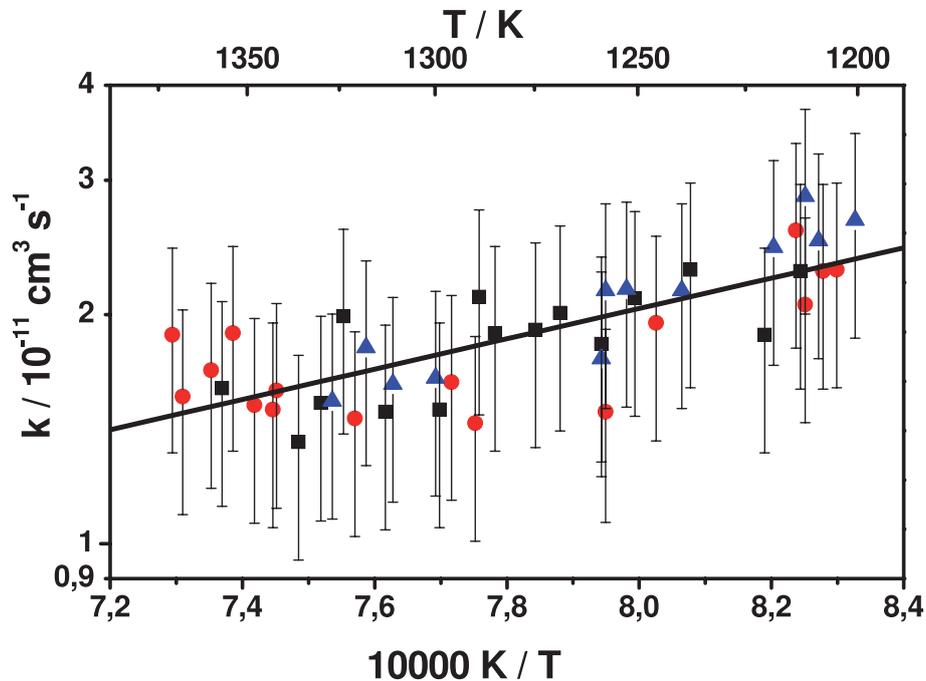


Abbildung 5.25: Temperaturabhängigkeit der aus den Experimenten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit linearer Anpassung. Quadrate: 1,3 bar; Kreise: 2,8 bar; Dreiecke: 4,0 bar.

Da als Detektionsmethode H-ARAS verwendet wurde und Nebenreaktionen zu Beginn der Messung ausgeschlossen werden können, werden die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten folgender Reaktion zugeordnet:



Dies bedeutet, dass die wasserstoffatomkatalysierte Isomerisierung nicht direkt in die gemessene Geschwindigkeitskonstante mit eingeht und keine Informationen über das Verzweigungsverhältnis $k_{5.34}/k_{5.35}$ zugänglich sind. Daher müssen die Daten anhand der C_3H_5 -Potentialfläche (Abb. 5.23) interpretiert werden.

Ausgehend von $CH_2CCH_2 + H$ weist der direkte Abstraktionskanal zu Propargyl und Wasserstoff unter den möglichen Reaktionen die höchste Barriere auf ($\sim 45 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Additionsreaktionen $R_{5.35}$ und $R_{-5.28}$ besitzen demgegenüber eine um $\sim 22 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\sim 33 \text{ kJ mol}^{-1}$ niedrigere Barriere.

Vernachlässigt man wie bei Propin die C_3H_5 -Isomerisierungsreaktionen aufgrund ihrer hohen Barrieren, so kann das gebildete Allyl-Radikal nur zu den Edukten zurückreagieren oder aber durch Reaktion mit H-Atomen ($R_{5.37}$) abgebaut werden. Die Produkte dieser Reaktion sind C_2H_3 , CH_3 , H_2 und CH_2CCH_2 . Die ersten drei Moleküle sind stabil unter den gegebenen Bedingungen. Das entstehende Allen beeinflusst die Gesamtkonzentration an Allen wenig, da dieses im Überschuss verwendet wird, so dass eine Formulierung als Brutto-Reaktion entsprechend $R_{5.37}$ im Modell ausreicht.

Energetisch am günstigsten ist die Isomerisierungsreaktion zu Propin. Das Gleichgewicht liegt hierbei auf der Seite des Propins in einem Verhältnis $\sim 1:2$. Da eine detaillierte Analyse mit Hilfe statistischer Methoden noch aussteht, werden die Ergebnisse mit Hilfe des in Tabelle 5.4 dargestellten Modells diskutiert. Mit diesem ist es möglich, die Konzentrations-Zeit-Verläufe hinreichend genau zu simulieren, ohne eine Anpassung von Geschwindigkeitskonstanten vornehmen zu müssen.

5. Untersuchte Reaktionen

Tabelle 5.4: Mechanismus der Reaktion von Allen mit Wasserstoffatomen.

	Reaktion	A	n	$\frac{E_a}{R}$	Lit
$R_{5.32}$	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + I + H$	$2,0 \cdot 10^{10}$ ^a	0,00	15900	[39]
$R_{5.26}$	$CH_3CCH + H \rightarrow C_2H_2 + CH_3$	$5,2 \cdot 10^{-10}$	0,00	4010	[117]
$R_{5.27}$	$CH_3CCH + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	0,00	6290	[117]
$R_{5.29}$	$CH_3CCH + H \rightarrow CH_2CCH_2 + H$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,00	3090	[117]
$R_{5.29}$	$CH_2CCH_2 + H \rightarrow CH_3CCH + H$	$6,6 \cdot 10^{-10}$	0,00	2560	[117] ^b
$R_{5.34}$	$CH_2CCH_2 + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	$6,7 \cdot 10^{-10}$	0,00	7500	[60]
$R_{5.35}$	$CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CCH_2 + H$	$1,0 \cdot 10^{65}$	-15,10	43040	[124]
$R_{5.35}$	$CH_2CCH_2 + H \rightarrow CH_2CHCH_2$	$1,2 \cdot 10^9$	-6,13	2770	[124] ^b
$R_{5.37}$	$CH_2CHCH_2 + H \rightarrow \text{Produkte}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$	0,24	26	[125]
$R_{5.36}$	$CH_2CCH_2 \rightarrow CH_3CCH$	$7,8 \cdot 10^{39}$	-7,80	39440	[126]
$R_{5.36}$	$CH_3CCH \rightarrow CH_2CCH_2$	$3,7 \cdot 10^{39}$	-7,78	39980	[126] ^b

Parametrisierung: $k = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K;

^a: um Faktor 2 gegenüber [39] erhöht, siehe [117];

^b: aus Gleichgewichtskonstante, der angegebenen Literatur und [60] berechnet

Neben den bereits erläuterten Reaktionen enthält der Mechanismus die im vorangegangenen Kapitel diskutierten Reaktionen von $CH_3CCH + H$. Die einzige Reaktion in diesem Mechanismus mit einer negativen Temperaturabhängigkeit im untersuchten Temperaturbereich ist $R_{5.35}$. Diese wurde aus der Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der Daten aus [60] und dem in dieser Arbeitsgruppe durchgeführten Messungen und Berechnungen zum Allyl-Zerfall erhalten.¹²⁴ Da die Abweichung von einer linearen Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius ($n = 0$) in dem untersuchten Temperaturbereich gering ist, kann auch näherungsweise folgende Parametrisierung für Reaktion $R_{5.35}$ ver-

wendet werden:

$$k_{5.35} = 2,5 \cdot 10^{-13} \exp\left(\frac{5010K}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (5.17)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit der in dieser Arbeit experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{5.38}$, so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung sowohl im Arrhenius-Vorfaktor (Abweichung etwa Faktor 2) als auch in der Aktivierungsenergie (Abweichung etwa 4 kJ mol^{-1}) fest. Jedoch steht eine genaue Analyse bezüglich der negativen Temperaturabhängigkeit mittels statistischer Methoden und der in Abbildung 5.23 gezeigten Potentialfläche noch aus.

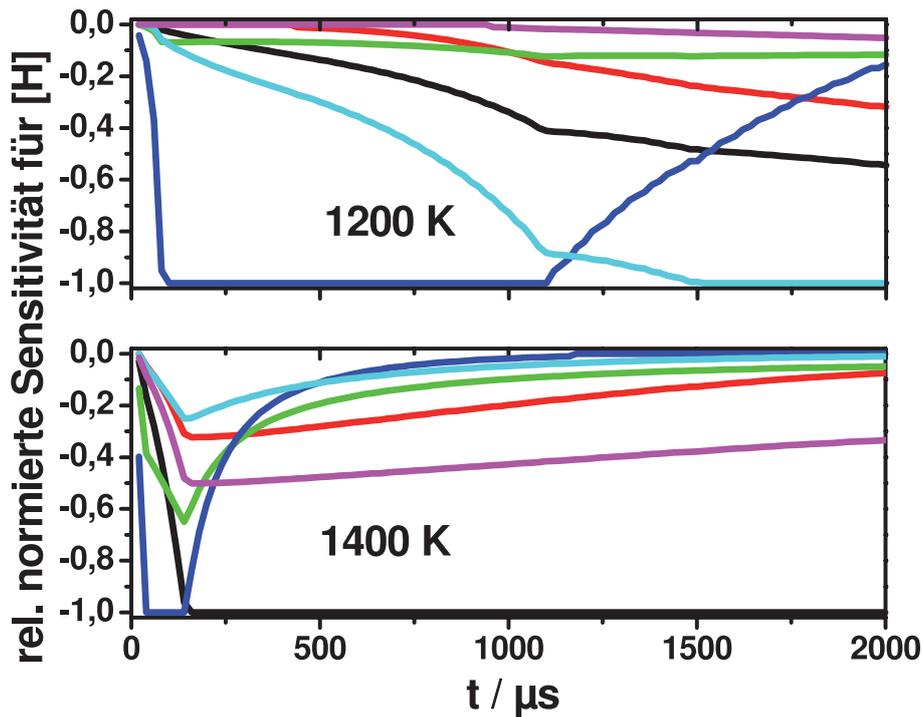


Abbildung 5.26: Ausschnitt aus der zeitabhängige Sensitivitätsanalyse für [H] bei 1200 K und 1400 K und 1,3 bar, die mit dem in Tabelle 5.4 dargestellten Mechanismus berechnet wurde. Schwarz: $R_{5.26}$; rot: $R_{5.30}$; grün: $R_{5.34}$; blau: $R_{5.35}$; türkis: $R_{5.37}$; magenta: $R_{5.36}$

5. Untersuchte Reaktionen

In Abbildung 5.26 sind zwei zeitabhängige Sensitivitätsanalysen gezeigt. Bei 1200 K dominiert die Bildung des Allylradikals den Reaktionsverlauf und zu späteren Zeiten gewinnt dadurch Reaktion $R_{5.37}$ an Bedeutung. Alle anderen Reaktionen spielen nur eine untergeordnete Rolle und werden erst zu späten Zeiten ($t > 1$ ms) wichtig. Dies ändert sich, wenn die Temperatur erhöht wird. Auch bei 1400 K ist in den ersten 200 μ s die Bildung des Allyl-Radikals am bedeutendsten, jedoch gewinnt sehr schnell die Reaktion von Propin mit Wasserstoffatomen zu C_2H_2 und CH_3 an Bedeutung. Aufgrund der höheren Temperatur nimmt der Anteil des Abstraktionkanals $R_{5.34}$ merklich zu. Da auch die Isomerisierungsreaktionen von Allen zu Propin in den Sensitivitäten für die Wasserstoffatomkonzentration zu erkennen sind, unterstreicht dies die Bedeutung der Reaktion $R_{5.26}$. Denn $R_{5.30}$ und $R_{5.36}$ weisen eine Wasserstoffatomneutrale Bilanz auf und sollten daher keine Sensitivität zeigen. Jedoch sind diese verknüpft mit Reaktion $R_{5.26}$ und können somit den Verbrauch an Wasserstoffatomen beeinflussen.

Extrapoliert man das Modell zu höheren Temperaturen und bestimmt in gleicher Weise wie bei den experimentellen Signalen (lineare Anpassung) Geschwindigkeitskonstanten, sagt das Modell eine positive Temperaturabhängigkeit für die mit H-ARAS beobachtbare Brutto-Reaktion $R_{5.33}$ vorher. Ursache ist die Isomerisierung zu Propin und die darauffolgende Reaktion von Propin mit Wasserstoffatomen $R_{5.26}$ zu Ethin und einem Methylradikal. Diese Reaktionen dominieren bei hohen Temperaturen das Reaktionsverhalten, so dass eine positive Temperaturabhängigkeit beobachtet wird. Der Wechsel im Reaktionsmechanismus vollzieht sich laut Modell bei Temperaturen um 1350 K. Da jedoch aufgrund des thermischen Zerfalls von Allen bei Temperaturen oberhalb 1400 K Wasserstoffatome entstehen, konnte diese Aussage des Modells nicht geprüft werden.

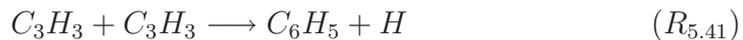
5.6 Die Pyrolyse von CH_3CCH

5.6.1 Einleitung

Eine weitere wichtige Reaktion für die Rußbildung ist der thermische Zerfall des Propins, da dort das für Verbrennungsprozesse bedeutende Intermediat Propargyl (C_3H_3) gebildet wird:



Dieses kann durch Rekombination zu C_6H_5 und C_6H_6 reagieren



oder es zerfällt thermisch über einen C-H-Bindungsbruch zu C_3H_2 und H



Diese Reaktionen waren Gegenstand früherer Untersuchungen dieses Arbeitskreises.^{120,121} Auch die in den beiden vorangegangenen Kapiteln untersuchten Reaktionen von Propin und Allen mit Wasserstoffatomen sind weitere denkbare Folgereaktionen.

Um zusätzliche Informationen über den Reaktionsmechanismus zu gewinnen, wurde daher die Pyrolyse von Propin mit Hilfe des TOF-MS-Stoßrohr-Aufbaus gemessen und damit einerseits die neu installierte Technik getestet und andererseits die zuvor bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen in einem komplexeren und damit an Verbrennungsbedingungen näheren System überprüft. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Arbeiten wird es im Folgendem das Ziel sein, keine Arrheniusparameter oder Verzweignungsverhältnisse für eine einzelne Reaktion zu erhalten, sondern einen komplexen

Mechanismus zu erarbeiten und zu diskutieren, der die messbaren Edukt- und Produktverläufe wiedergeben kann. Jedoch soll dieser deutlich weniger Reaktionen umfassen als Mechanismen, die generell für Verbrennungsprozesse entwickelt wurden, wie beispielsweise der GRI-Mechanismus.¹²⁷

Die ersten Untersuchungen zum Zerfall von einem C_3H_4 -Isomer wurden 1969 von Levush et al.¹²⁸ durchgeführt. Das eigentliche Ziel dieser Arbeit war es jedoch die Isomerisierungsgeschwindigkeit von Propin und Allen im Temperaturbereich 1170 - 1420 K bei 1 bar zu bestimmen. Mit der gleichen Zielsetzung analysierten Lifshitz et al.¹²⁹ die Produktzusammensetzung mittels GC-MS bei 1030 - 1220 K und 1,2 - 6,0 bar. Sie detektierten bei 1217 K CH_4 , C_2H_2 und C_2H_4 . Ein Jahr später¹³⁰ fanden sie bei Pyrolyseexperimenten (1040 - 1470 K; 1,2 - 6,0 bar) von Allen und Propin zusätzlich die Produkte H_2 und C_2H_6 .

1987 untersuchten Wu und Kern¹¹² die Allen-Pyrolyse in einem Stoßrohr mit angebautem Massenspektrometer bei 1300 - 2000 K und 0,2 - 0,5 bar. Als Hauptprodukte fanden sie CH_4 , C_2H_2 , C_4H_2 und C_6H_6 und als Nebenprodukte C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_4 , C_4H_6 und C_6H_2 . Wu und Kern veröffentlichten zudem einen komplexen Mechanismus, der ihre Daten wiedergab. Es folgten weitere Untersuchungen von Hidaka et al.,¹¹¹ Davis et al.¹¹⁶ und Scherer.⁸⁰ [111] und [116] beschrieben ihre Daten jeweils mit einem eigenständigen Mechanismus.

5.6.2 Durchführung

Die Experimente wurden in einem Aluminium-Stoßrohr mit zeitaufgelöster Flugzeitmassenspektrometrie als Detektionsmethode durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.2). Der Temperaturbereich betrug 1460 - 1680 K bei 0,9 bar. Die Anfangskonzentrationen variierten zwischen 0,4 und 1,2 % (entspricht etwa

$1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) Propin. Als interner Standard wurde 1,8 % Krypton und als Badgas Neon verwendet. Eine Kalibrierung für Propin, Allen, Ethin und Benzol wurde durchgeführt, um die Intensitäten in Konzentrationen umzurechnen. Da die so erhaltene Anfangskonzentration von Propin systematisch etwas zu gering war, wurden die Signale entsprechend auf den Anfangswert skaliert. Eine mögliche Ursache hierfür sind die verschiedenen Kalibrierungsprozeduren, deren Fehler direkt in die Konzentrationsbestimmung mit eingehen. Die Repetitionsrate des Massenspektrometers betrug 125 kHz und die Ionisierungsenergie 24 eV.

Bei der Berechnung der Zustandsdaten hinter der einfallenden Stoßwelle wurde eine Realgas-Korrektur anhand einer Parametrisierung der Wärmekapazität gewählt (siehe Kapitel 4.2). Alle verwendeten thermodynamischen Daten wurden aus [18] entnommen. Die Temperatur erhöhte sich in der für adiabatische Bedingungen durchgeführten Modellierung während des Reaktionsverlaufs um 5-20 K aufgrund der Bildung von Molekülen wie z.B. C_6H_6 . Eine Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten ist daher und wegen der schnell einsetzenden Neben- und Folgereaktionen nicht möglich. Der verwendete Mechanismus wurde reduziert, so dass die Konzentrations-Zeit-Profile C_2H_2 , C_3H_4 , C_4H_2 und C_6H_6 unverändert blieben und umfasst 54 Reaktionen (siehe Tabelle 5.5).

5.6.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.27 sind die Massenpeaks von C_3H_3 ($39,06 \text{ g mol}^{-1}$), C_3H_4 ($40,06 \text{ g mol}^{-1}$) und der Kryptonisotope zu unterschiedlichen Zeiten sowie ein einzelnes Spektrum dargestellt. Man erkennt ein zeitliches Anwachsen der Krypton-Peaks (siehe theoretische Grundlagen bzgl. des Anwachsens) wohingegen die Peaks bei den Masse-zu-Ladungsverhältnissen 40 und 39 abnehmen.

5. Untersuchte Reaktionen

Ursache hierfür ist die Pyrolyse von Propin, die in den betrachteten Zeitintervallen schneller erfolgt als die Zunahme der Konzentration, die durch die Zustandsänderungen durch die Stoßfront hervorgerufen werden. Aus dem Massenspektrum ist zudem zu ersehen, dass eine Massenauflösung deutlich besser als 1 amu erreichbar ist.

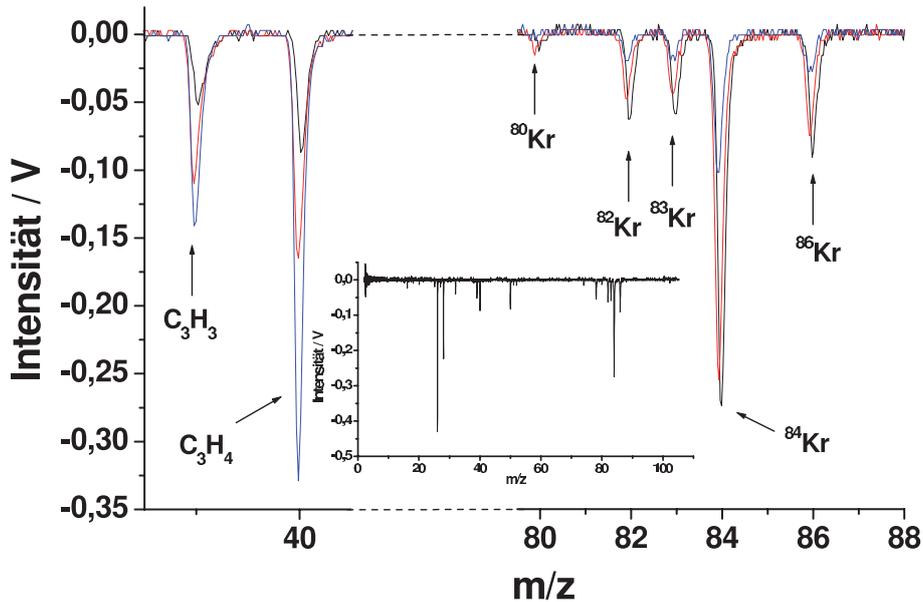


Abbildung 5.27: Exemplarische Darstellung von Massenspektren zu unterschiedlichen Zeiten (C_3H_3 , C_3H_4 und Krypton-Isotope). Blau: 0,14 ms; rot: 0,77 ms; schwarz: 2,15 ms. Verkleinerte Darstellung: Massenspektrum bei 2,15 ms.

Um die stabilen (Zwischen-)Produkte besser charakterisieren zu können, wurden in Abbildung 5.28 die zwanzig letzten Spektren ($t = 1,99 - 2,15$ ms) einer Messung gemittelt. Da mit dem verwendeten Aufbau im Allgemeinen keine Isomere unterschieden werden können, ist der Massenpeak 40 sowohl Propin als auch Allen zuzuordnen. Da diese einen leicht unterschiedlichen Ionisierungsquerschnitt besitzen, muss der Anteil an Propin bzw. Allen bei der Modellierung entsprechend gewichtet werden.

Da die Apparatur nicht vollständig von Sauerstoff und Stickstoff zu befreien ist, sind die jeweiligen Signale im Massenspektrum zu erkennen und überlagern sich im Falle des Stickstoffs mit Ethen (C_2H_4), so dass diese Peaks nicht quantitativ auswertbar sind. Jedoch ist ein sehr hohes Signal bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 28 zu sehen, das sich nicht allein durch Stickstoffverunreinigungen erklären lässt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Ethen ein Produkt bei der Pyrolyse von Propin ist.

Weitere detektierbare Produkte sind C_2H_2 (Ethin), C_4H_2 (1,3-Butadiin), C_6H_6 (Benzol) und in sehr geringen Mengen CH_4 (Methan) und C_8H_6 (1-Phenylethin), die sich weitgehend von Fragmentpeaks isolieren lassen. Die in Klammern angegebenen Substanznamen sind jeweils ein mögliches, stabiles Isomer zur entsprechenden Summenformel. Auf diese Problematik wird im Zusammenhang mit der Modellierung am Beispiel von C_6H_6 näher eingegangen werden.

Bemerkenswert ist auch der Massenpeak C_6H_2 . Bei diesem kann es sich nicht nur allein um einen Fragmentpeak des Benzol handeln, da das Verhältnis von Mutterpeak zu Fragmentpeak deutlich geringer ist, als man dies bei Benzol aufgrund von bekannten Spektren und eigenen Messungen erwarten würde. Zudem sind die Fragmentpeaks C_6H_5 , C_6H_4 und C_6H_3 deutlich geringer als C_6H_2 . Diese sind in einem Benzol-Massenspektrum jedoch intensiver als C_6H_2 .

In Tabelle 5.5 ist der hier verwendete Propin-Pyrolyse-Mechanismus zusammengefasst. Dieser besteht vor allem aus Daten, die in unserer Arbeitsgruppe erhalten wurden und empfohlenen Arrhenius-Ausdrücken.⁸⁶ Die Reaktionsgeschwindigkeiten von C_6H_5 mit C_3H_4 wurden aus [131, 132] entnommen und wurden entsprechend den dort in Schaubildern angegebenen Verzweigungsverhältnissen angepasst.

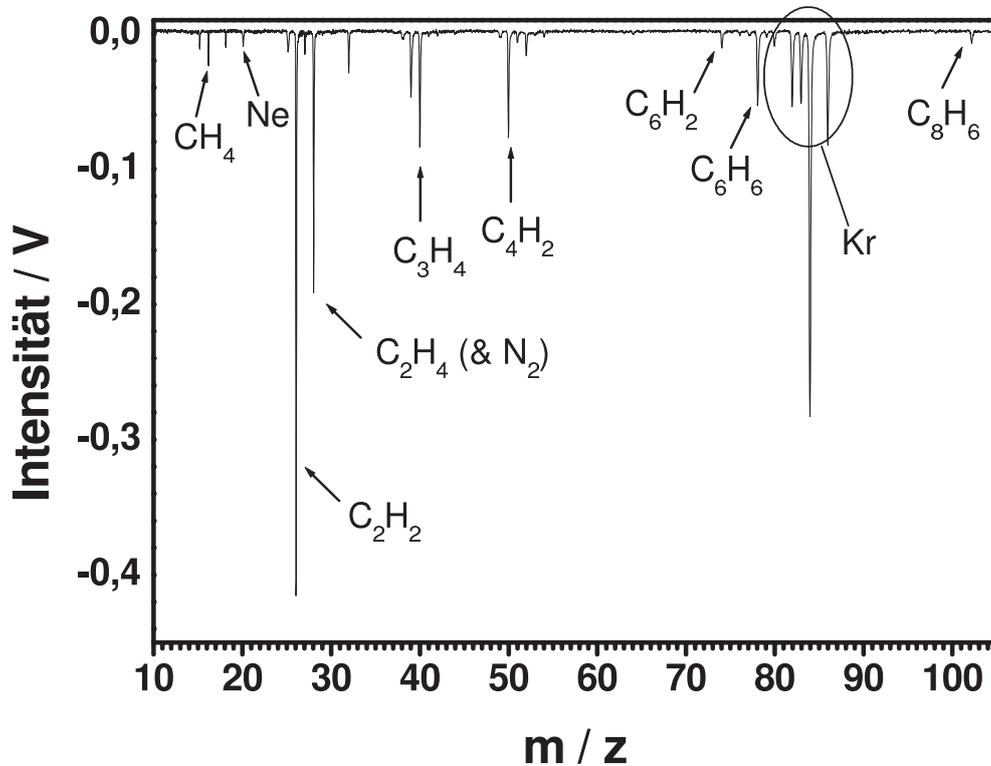


Abbildung 5.28: Von 2,00 bis 2,15 ms gemittelttes Massenspektrum bei 1664 K und 0,9 bar. Die Anfangskonzentrationen betragen: $[CH_3CCH]_0 = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $[Kr]_0 = 6,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $[Ne]_0 = 3,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Die Spezies C_6H_6 bezeichnet eine Mischung aus den offenkettigen als auch zyklischen Isomeren. Da Benzol das stabilste C_6H_6 -Isomer ist, wurden dessen thermodynamischen Daten bei der Modellierung verwendet. Analog wird C_6H_5 in der Modellierung dem Phenyl-Radikal zugeordnet. Da dessen thermischer Zerfall wie auch der Zerfall von Benzol nicht hinreichend genau aufgeklärt ist, wurde der Empfehlung von [86] entsprochen ($R_{5.58}$, $R_{5.59}$ und $R_{5.60}$ in Tabelle 5.5). Es wurde dabei zur Vereinfachung angenommen, dass das Phenylradikal ausschließlich zu C_4H_2 und C_2H_3 zerfällt.

Im Mechanismus sind Bildungsreaktionen für alle beobachtbaren Produkte enthalten, jedoch soll im Folgenden nur ein Vergleich der wichtigsten und gut

detektierbaren Spezies (C_2H_2 , C_3H_4 , C_4H_2 und C_6H_6) gegeben werden. Deren Konzentrations-Zeit-Verläufe richtig wiederzugeben, war auch das Kriterium bei der Reduzierung des Mechanismus. Der Ionisierungsquerschnitt von CH_4 (Methan) ist sehr klein, so dass dieses trotz hoher Konzentration ($[CH_4] \approx [C_2H_2]$) nur am Detektionslimit nachweisbar ist.

Tabelle 5.5: Mechanismus zur Pyrolyse von Propin.

Nr	Reaktion	A	n	$\frac{E_a}{R}$	Lit
$R_{5.39}$	$CH_3CCH \rightleftharpoons C_3H_3 + H$	$1,2 \cdot 10^{12}{}^a$	0,00	34900	[121]
$R_{5.26}$	$CH_3CCH + H \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_3$	$5,2 \cdot 10^{-10}$	0,00	4010	[117]
$R_{5.27}$	$CH_3CCH + H \rightleftharpoons C_3H_3 + H_2$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	0,00	6290	[117]
$R_{5.30}$	$CH_3CCH + H \rightleftharpoons CH_2CCH_2 + H$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	0,00	3090	[117]
$R_{5.43}$	$CH_2CCH_2 \rightleftharpoons C_3H_3 + H$	$1,2 \cdot 10^{12}{}^a$	0,00	34900	[121]
$R_{5.40}$	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightleftharpoons C_6H_6$	$5,8 \cdot 10^{-13}$	0,00	-3530	[133]
$R_{5.42}$	$C_3H_3 \rightleftharpoons C_3H_2 + H$	$1,1 \cdot 10^{14}$	0,00	39690	[124]
$R_{5.34}$	$CH_2CCH_2 + H \rightleftharpoons C_3H_3 + H_2$	$6,7 \cdot 10^{-10}$	0,00	7500	[60]
$R_{5.41}$	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightleftharpoons C_6H_5 + H$	$5,8 \cdot 10^{-14}$	0,00	-3540	[124]
$R_{5.44}$	$CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H$	$1,8 \cdot 10^{-21}$	2,88	4060	[86]
$R_{5.45}$	$C_3H_3 + H \rightleftharpoons C_3H_2 + H_2$	$8,1 \cdot 10^{-11}$	0,00	722	[124]
$R_{5.46}$	$C_2H_2 + H \rightleftharpoons C_2H + H_2$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	1,64	15250	[86]
$R_{5.47}$	$CH_3 + H + M \rightleftharpoons CH_4 + M$	$1,8 \cdot 10^{-24}$	-1,80	0	[86]
$R_{5.48}$	$CH_3 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5 + H$	$9,0 \cdot 10^{-11}$	0,00	8080	[86]
$R_{5.49}$	$C_2H_4 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2 + M$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	1,00	39390	[86]
$R_{5.3}$	$C_2H_5 + M \rightleftharpoons C_2H_4 + H + M$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,00	16800	[86]
$R_{5.50}$	$CH_2CCH_2 + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_3 + CH_4$	$3,3 \cdot 10^{-12}$	0,00	3870	[134]
$R_{5.51}$	$C_6H_5 + CH_2CCH_2 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_3H_3$	$6,8 \cdot 10^{-22}$	3,20	1410	[132] ^b
$R_{5.52}$	$C_6H_5 + CH_2CCH_2 \rightleftharpoons C_9H_8 + H$	$8,5 \cdot 10^{-23}$	3,20	1410	[132] ^b
$R_{5.53}$	$C_6H_5 + CH_2CCH_2 \rightleftharpoons C_7H_7 + C_2H_2$	$8,5 \cdot 10^{-23}$	3,20	1410	[132] ^b
$R_{5.54}$	$C_6H_5 + CH_3CCH \rightleftharpoons C_9H_8 + H$	$1,8 \cdot 10^{-20}$	2,60	1380	[131] ^b
$R_{5.55}$	$C_6H_5 + CH_3CCH \rightleftharpoons C_8H_6 + CH_3$	$1,2 \cdot 10^{-20}$	2,60	1380	[131] ^b
$R_{5.56}$	$C_6H_5 + CH_3CCH \rightleftharpoons C_6H_6 + C_3H_3$	$3,0 \cdot 10^{-20}$	2,60	1380	[131] ^b
$R_{5.57}$	$CH_3CCH + CH_3 \rightleftharpoons C_3H_3 + CH_4$	$3,3 \cdot 10^{-12}$	0,00	3870	[134]

5. Untersuchte Reaktionen

Nr	Reaktion	A	n	$\frac{E_a}{R}$	Lit
$R_{5.58}$	$C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5 + H$	$9,0 \cdot 10^{15}$	0,00	54060	[86]
$R_{5.59}$	$C_6H_5 \rightleftharpoons C_4H_2 + C_2H_3$	$4,0 \cdot 10^{13}$	0,00	36700	[86]
$R_{5.60}$	$C_2H_3 + M \rightleftharpoons C_2H_2 + H + M$	$6,6 \cdot 10^3$	-3,50	18070	[86]

Parametrisierung: $k = A \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K

^a: um Faktor 3,4 aufgrund Druckabhängigkeit erhöht

^b: Verzweungsverhältnis aus Graphen abgeschätzt

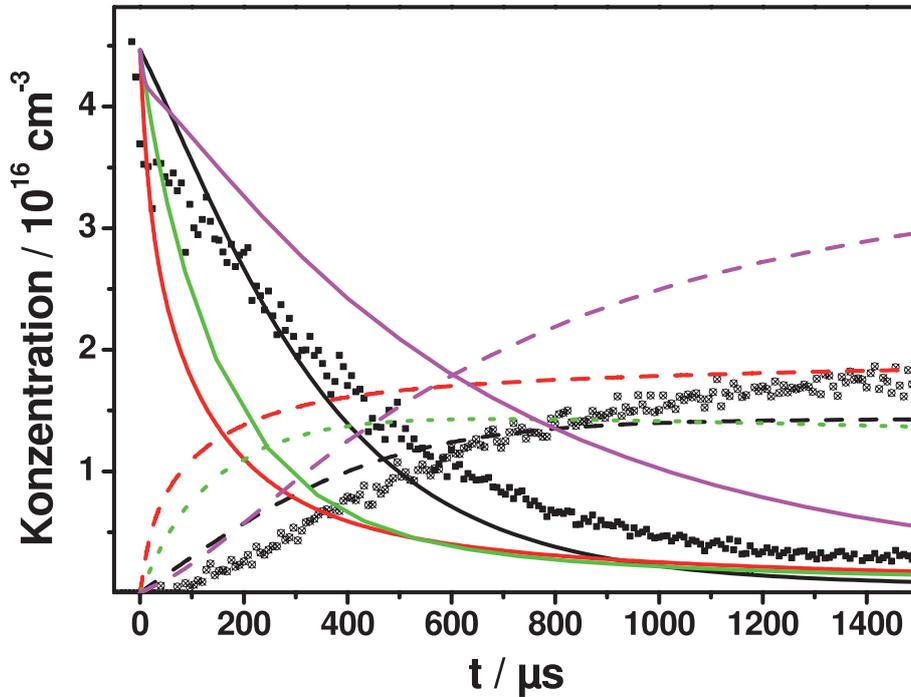


Abbildung 5.29: Konzentrations-Zeit-Profil von C_3H_4 (Rechtecke) und C_2H_2 (Kreis mit Kreuz) bei 1664 K und 0,9 bar. Die Anfangskonzentrationen betragen: $[CH_3CCH]_0 = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $[Kr]_0 = 6,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $[Ne]_0 = 3,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; durchgezogene Linien: C_3H_4 , gestrichelte Linien: C_2H_2 ; schwarz: vorliegende Arbeit, rot: [111], grün: [116], magenta: [112].

Vergleicht man nun die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile mit dem hier

vorgestellten Modell und mit den Mechanismen aus [111, 112, 116], so erhält man die Graphen 5.29 und 5.30. In Abbildung 5.29 sind an der Ordinate Konzentrationseinheiten aufgetragen, da für diese Spezies Kalibrierungen durchgeführt wurden, in Abbildung 5.30 hingegen Intensitäten.

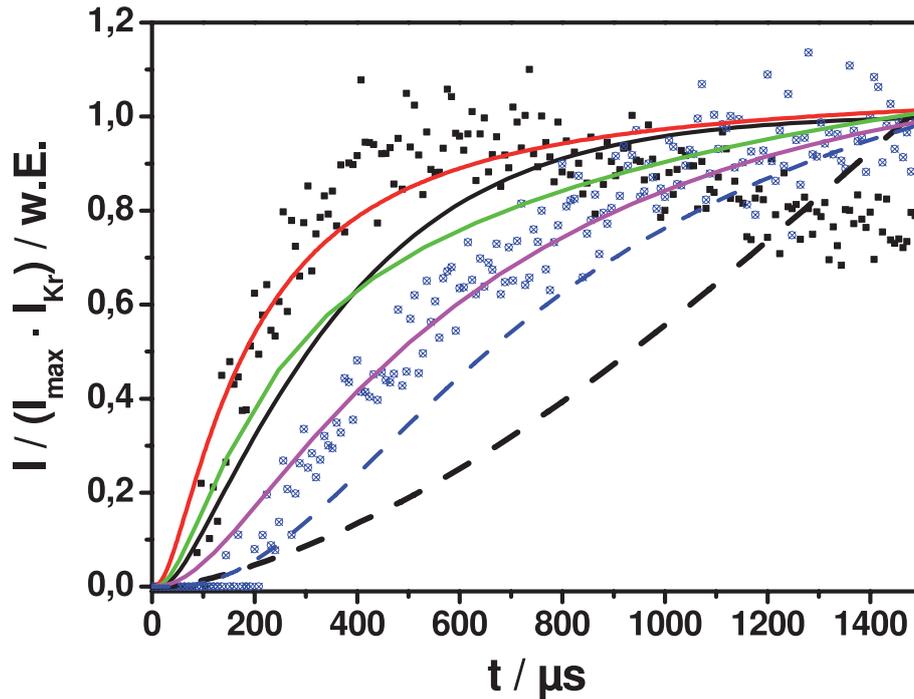


Abbildung 5.30: Auf die maximale Intensität (I_{max}) normierte Intensitäts-Zeit-Profil von C_6H_6 (schwarze Rechtecke) und C_4H_2 (blaue Kreise mit Kreuz) bei 1664 K und 0,9 bar. Als interner Standard wurde die Krypton-Intensität (I_{Kr}) verwendet. Die Anfangskonzentrationen betragen: $[CH_3CCH]_0 = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $[Kr]_0 = 6,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; $[Ne]_0 = 3,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; durchgezogene Linien: C_6H_6 , gestrichelte Linien: C_4H_2 ; schwarz: vorliegende Arbeit mit $C_6H_6 = \text{Benzol}$, rot: [111], grün: [116], magenta: [112].

Die Übereinstimmung zwischen der Messung und dem hier vorgestellten Modell (schwarze Linien) ist in allen Profilen hinreichend. Die größte Abweichung besteht bei C_6H_6 und C_4H_2 (vgl. Abbildung 5.30). Mögliche Ursachen hierfür

5. Untersuchte Reaktionen

sind die bereits erläuterte Problematik, dass eine Trennung der Isomeren nicht möglich ist und der vereinfachte Zerfallsmechanismus für C_6H_6 im Modell.

Der Vergleich der verschiedenen Modelle untereinander zeigt, dass die in der Literatur angegebenen Modelle nicht in der Lage sind, die gemessenen Profile zu reproduzieren. Der in [112] veröffentlichte Mechanismus mit den dort angegebenen Ergänzungen aus [135–137] konnte nicht nachvollzogen werden, da dieser Reaktionen mehrfach, mit unterschiedlichen Arrheniusparametern enthält. Auch nach Entfernen der mehrfach aufgeführten Reaktionen war kein numerisches Verfahren (Limex, DASSL, semi-implizites Euler-Verfahren, Mid-Point-Rule) in der Lage, das mit diesem Mechanismus verknüpfte Differentialgleichungssystem sinnvoll zu lösen. Daher wurden nur die in [112] veröffentlichten 19 Reaktionen verwendet ohne Ergänzungen aus den dort angegebenen anderen Quellen.^{135–137} Ausschließlich dieser „reduzierte“ Mechanismus wird im Folgenden diskutiert.

Die Geschwindigkeitskonstante des Propin-Zerfalls wird in den Modellen von [111] und [116] überschätzt, [112] nehmen hingegen diesen als zu langsam an. Der grundlegende Verlauf jedoch stimmt in allen Modellen überein. Dies trifft ebenfalls auf die Bildung des Ethins (C_2H_2) zu. C_2H_2 wird vorwiegend durch die Reaktion von C_3H_4 mit den beim Propin-Zerfall entstehenden Wasserstoffatomen gebildet.

Der Verlauf des C_6H_6 -Signals wird von [111] gut getroffen. In allen Modellen wird C_6H_6 als Benzol angenommen. Im Mechanismus von [112] ist die Bildungsgeschwindigkeit von C_6H_6 zu langsam, wohingegen in dem hier vorgestellten Modell und [116] nur der grundlegende Verlauf richtig wiedergegeben werden kann. Kein Mechanismus jedoch ist in der Lage, das leichte Absinken in der C_6H_6 -Intensität zu reproduzieren. Alle Modelle sagen eine

C_6H_6 -Konzentration von etwa $6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ voraus. Verwendet man eine Benzol-Kalibrierung, um die gemessenen Profile in Konzentrationseinheiten umzurechnen, erhält man jedoch nur eine etwa halb so große Konzentration. Da die Zerfallsgeschwindigkeit des Benzols gut untersucht ist, kann man dies als Hinweis werten, dass andere C_6H_6 -Isomere nicht vernachlässigt werden können, da diese vermutlich schneller als Benzol zu Produkten zerfallen und daher die C_6H_6 -Konzentration herabsenken.

Eine Weiterentwicklung gegenüber früheren Modellen ist die Bildung von C_4H_2 und C_8H_6 in detektierbaren Konzentrationen ($< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) unter den hier diskutierten Reaktionsbedingungen. Der Verlauf des zeitaufgelöst messbaren C_4H_2 wird nur sehr schlecht wiedergegeben (schwarze, gestrichelte Linie in Abbildung 5.30). Verwendet man hingegen die thermochemischen Daten von Fulven oder offenkettigem C_6H_6 wird das C_2H_2 -Intensitäts-Zeit-Profil sehr gut wiedergegeben (blaue, gestrichelte Linie in Abbildung 5.30). Auch dies kann als Hinweis auf den Einfluss weitere C_6H_6 -Isomere als Benzol gewertet werden.

Die Bildung von C_4H_2 erfolgt aus dem Zerfall des C_6H_5 (im Modell: Phenyl) und kann somit mechanistische Hinweise für den Benzol- bzw. des Phenyl-Zerfalls geben. Diese sind bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt, ebenso ist wenig bekannt über weitere Reaktionen von C_4H_2 . Zusätzliche Experimente im Stoßrohr-Massenspektrometer-Aufbau als auch Untersuchungen mit ARAS sollen daher ein detaillierteres Bild über die Zerfallsmechanismen dieser Spezies (C_6H_6, C_6H_5, C_4H_2) ermöglichen. Diese wurden zum Teil bereits durchgeführt. Daher sei für weiterführende Informationen auf entsprechende Arbeiten verwiesen.^{121, 138}

Das Modell von Hidaka et al.¹¹¹ beinhaltet ebenfalls die Bildung von C_4H_2 jedoch aus C_4H_3 . Da C_4H_3 in dem Modell nur in geringen Mengen vorliegt,

5. *Untersuchte Reaktionen*

wird eine C_4H_2 -Konzentration vorausgesagt, die mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht detektierbar ist.

Keines der in der Literatur diskutierten Modelle beinhaltet C_8H_6 als Spezies. In dem hier vorgestellten Mechanismus wird C_8H_6 aus der Reaktion von C_3H_4 mit C_6H_5 in detektierbaren Konzentrationen gebildet. Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten wurden aus den Berechnungen von [131] und [132] entnommen. Experimentelle Werte für die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten liegen jedoch nicht vor.

Das Modell ist somit unter Verwendung weniger Reaktionen in der Lage nicht nur den thermischen Zerfall von Propin hinreichend genau zu beschreiben, sondern auch die Bildung von schwereren Produkten ($M > M(C_3H_4)$). Da für die meisten wichtigen Reaktionen Arrheniusparameter verwendet wurden, die in dieser Arbeitsgruppe mit anderen Methoden bestimmt wurden, konnten diese mit den Experimenten verifiziert werden. Weiterhin hat sich gezeigt, dass mit dem verwendeten experimentellen Aufbau sinnvolle und reproduzierbare Resultate erhalten werden können. Dies zeigt sich auch darin, dass erste Messungen der Allen-Pyrolyse ebenfalls mit dem Modell angepasst und eine leichte Verschiebung aufgrund des unterschiedlichen Ionisierungsquerschnittes beobachtet werden konnte.

6. Ausblick

Für die Rußbildung sind, wie in der Einleitung erläutert, die Rekombinationsreaktionen kleiner Radikale, insbesondere des Propargylradikals, von besonderer Bedeutung. Neben den Bildungswegen zu diesen kleinen Radikalen, die im Vordergrund dieser Arbeit standen, wird es zunehmend wichtiger, die Folgeprozesse wie zum Beispiel das weitere Wachstum eines Aromaten, zu verstehen. Hierzu gibt es jedoch sehr wenige Daten in der Literatur, da ein experimenteller Zugang schwierig ist. Abhilfe könnten hier Untersuchungen mit Hilfe des Massenspektrometer-Stoßrohr-Aufbaus bringen. Die Vorbereitungen, um dieses vollständig beheizen zu können, sind nahezu abgeschlossen, so dass es möglich wird, den thermischen Zerfall von höheren Aromaten mit hinreichend hohem Dampfdruck zu messen. Aus der Modellierung solcher Prozesse kann man dann Einblicke in die Wachstumsmechanismen gewinnen. Erste Hinweise auf solche Prozesse waren in den hier vorgestellten Messungen durch das Auftreten von C_4H_2 , C_6H_6 und C_8H_6 in den Massenspektren bei der Propinpyrolyse zu finden.

Um ein tieferes Verständnis für die massenspektrometrischen Experimente zu erhalten, ist es außerdem notwendig, z.B. durch strömungsmechanische Modellierungen eine theoretische Beschreibung der Kopplungsprozesse Stoßrohr/(Molekular-)Strahl/Massenspektrometer zu erhalten.

Weitere geplante technische Verbesserungen, wie zum Beispiel ein überarbeitetes Zuleitungssystem der ARAS-Lampe oder ein Umbau des Verstärkers (I-ARAS) sollten eine Steigerung der Sensitivität und des Signal zu Rauschverhältnisses des ARAS-Aufbaus bewirken. Zudem sind Bauteile, die eine gleichzeitige Messung von I- und H-ARAS bzw. ARAS und einer anderen spektro-

skopischen Methode (z.B. FMS, Multipass-Absorption etc.) ermöglichen, nahezu fertiggestellt. Damit wäre zum Beispiel die Überprüfung eines iodierten Vorläufers über Iod-ARAS bei gleichzeitiger Messung eines Wasserstoffatom-Absorptions-Zeit-Profiles denkbar.

Auch gewinnen sogenannte Biokraftstoffe immer mehr an Bedeutung. Da diese jedoch eine andere chemische Zusammensetzung als konventionelle Kraftstoffe aufweisen, beeinflusst dies auch den Reaktionsablauf in der Verbrennung. Die Untersuchungen zum thermischen Zerfall von Acetaldehyd bzw. die Reaktion von CH_3CHO mit Wasserstoffatomen wird sowohl dem konventionellen als auch dem Biokraftstoff basierendem Aspekt gerecht. Jedoch sind weitere Messungen für ein tieferes Verständnis der Reaktionsmechanismen bei Biokraftstoffen vonnöten.

7. Anhang

7.1 Zusammenstellung der experimentellen Daten

7.1.1 Der thermische Zerfall von CH_3CH_2I

Tabelle 7.1: Zusammenstellung der experimentellen Daten, die für die Charakterisierung des thermischen Zerfalls von CH_2CH_5I verwendet wurden. Die jeweilige Kennung dient zur Identifizierung der entsprechenden Dateien.

T_5 K	p_5 bar	$[Ar]_5$ cm^{-3}	$[C_2H_5I]_5$ cm^{-3}	$[Ne]_5$ cm^{-3}	Detektion	Kennung
1016	1,3	$9,6 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	010305-04
1045	1,4	$9,7 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	070305-11
1048	1,4	$9,6 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	020305-09
1052	1,4	$9,8 \cdot 10^{18}$	$2,6 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	100305-19
1065	1,4	$9,3 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	070305-14
1088	1,5	$9,7 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	070305-12
1105	1,4	$8,9 \cdot 10^{18}$	$2,3 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	070305-15
1222	1,4	$8,1 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	080305-17
957	1,8	$1,3 \cdot 10^{19}$	$6,6 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	170506-05
973	1,7	$1,3 \cdot 10^{19}$	$6,4 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	170506-04
978	1,8	$1,3 \cdot 10^{19}$	$6,4 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	160506-04
979	1,8	$1,3 \cdot 10^{19}$	$6,4 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-03
1005	1,7	$1,2 \cdot 10^{19}$	$5,7 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	090306-02
1009	1,7	$1,2 \cdot 10^{19}$	$6,0 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	160506-05
1029	1,8	$1,2 \cdot 10^{19}$	$6,1 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-09
1063	1,7	$1,2 \cdot 10^{19}$	$5,7 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-04

7. Anhang

T_5	p_5	$[Ar]_5$	$[C_2H_5I]_5$	$[Ne]_5$	Detektion	Kennung
1077	1,7	$1,2 \cdot 10^{19}$	$5,8 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	160506-06
1094	1,7	$1,1 \cdot 10^{19}$	$5,5 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-10
1119	1,7	$1,1 \cdot 10^{19}$	$5,4 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	160506-07
1120	1,5	$9,5 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	240205-02
1178	1,7	$1,1 \cdot 10^{19}$	$5,2 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	160506-08
1186	1,7	$1,1 \cdot 10^{19}$	$5,2 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-05
1206	1,7	$1,0 \cdot 10^{19}$	$4,9 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	170506-01
1212	1,7	$1,0 \cdot 10^{19}$	$5,0 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	160506-02
1218	1,6	$9,8 \cdot 10^{18}$	$4,8 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	080306-03
1258	1,7	$9,7 \cdot 10^{18}$	$4,7 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-06
1269	1,7	$9,7 \cdot 10^{18}$	$4,7 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	170506-02
1311	1,7	$9,3 \cdot 10^{18}$	$4,6 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	160506-03
1317	1,7	$9,4 \cdot 10^{18}$	$4,6 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-08
1347	1,6	$8,7 \cdot 10^{18}$	$4,4 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	240406-01
1362	1,7	$9,0 \cdot 10^{18}$	$4,4 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-07
1397	1,6	$8,4 \cdot 10^{18}$	$4,1 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	150506-01
991	2,3	$1,7 \cdot 10^{19}$	$8,1 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	100306-01
1059	2,3	$1,6 \cdot 10^{19}$	$7,6 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	100306-04
1094	3,0	$2,0 \cdot 10^{19}$	$5,1 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	100305-22
1180	2,9	$1,8 \cdot 10^{19}$	$4,7 \cdot 10^{13}$		H-ARAS	100305-21
1005	4,5	$3,3 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{14}$		H-ARAS	150306-02
1034	1,7	$1,2 \cdot 10^{19}$	$2,4 \cdot 10^{13}$		I-ARAS	090107-02
1050	1,7	$1,2 \cdot 10^{19}$	$4,0 \cdot 10^{13}$		I-ARAS	040107-03
1084	1,7	$1,1 \cdot 10^{19}$	$3,9 \cdot 10^{13}$		I-ARAS	040107-02
1113	1,7	$1,2 \cdot 10^{19}$	$4,2 \cdot 10^{13}$		I-ARAS	040107-01
1121	1,7	$1,1 \cdot 10^{19}$	$3,8 \cdot 10^{13}$		I-ARAS	040107-04
1188	1,7	$1,0 \cdot 10^{19}$	$3,0 \cdot 10^{13}$		I-ARAS	080107-03
1205	1,7	$1,0 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{13}$		I-ARAS	040107-06
1530	1,6	$7,6 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{13}$		I-ARAS	080107-01
979	1,4	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,0 \cdot 10^{19}$	TOF-MS	220607-01
986	1,4	$7,0 \cdot 10^{16}$	$7,0 \cdot 10^{16}$	$9,9 \cdot 10^{18}$	TOF-MS	241105-02

T_5	p_5	$[\text{Ar}]_5$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_5$	$[\text{Ne}]_5$	Detektion	Kennung
993	1,4	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	$9,7 \cdot 10^{18}$	TOF-MS	220607-04
1026	1,4	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	$9,6 \cdot 10^{18}$	TOF-MS	220607-06
1042	1,4	$1,5 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	$9,2 \cdot 10^{18}$	TOF-MS	220607-02
1077	1,3	$1,4 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	$8,7 \cdot 10^{18}$	TOF-MS	220607-03

7.1.2 Die Reaktion $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$

Tabelle 7.3: Zusammenstellung der experimentellen Daten, die für die Charakterisierung der Reaktion $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$ verwendet wurden. Die jeweilige Kennung dient zur Identifizierung der entsprechenden Dateien.

T_5	p_5	$[\text{Ar}]_5$	$[\text{CH}_2\text{CH}_5\text{I}]_5$	$[\text{CH}_3\text{CHO}]_5$	Detektion	Kennung
K	bar	cm^{-3}	cm^{-3}	cm^{-3}		
1038	1,4	$9,7 \cdot 10^{18}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	150305-07
1050	1,5	$1,0 \cdot 10^{19}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	170305-18
1062	1,5	$1,0 \cdot 10^{19}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	160305-11
1079	1,4	$9,7 \cdot 10^{18}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	150305-05
1081	1,3	$8,8 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$2,3 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	160305-14
1085	1,4	$9,3 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	140305-04
1096	1,3	$8,7 \cdot 10^{18}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	$9,3 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	210305-30
1110	1,4	$9,2 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	170305-20
1113	1,4	$9,6 \cdot 10^{18}$	$5,1 \cdot 10^{13}$	$9,5 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	210305-31
1135	1,4	$8,6 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	170305-15
1135	1,4	$8,7 \cdot 10^{18}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	$9,3 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	210305-29
1151	1,4	$9,0 \cdot 10^{18}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$2,3 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	140305-02
1173	1,4	$8,5 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	160305-13
1194	1,4	$8,4 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	170305-19
1197	1,4	$8,4 \cdot 10^{18}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	$9,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	210305-28
1243	1,4	$8,1 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	150305-06

7.1.3 Der thermische Zerfall von CH_3CHO

Tabelle 7.4: Zusammenstellung der experimentellen Daten, die für die Charakterisierung des thermischen Zerfalls von CH_3CHO verwendet wurden. Die jeweilige Kennung dient zur Identifizierung der entsprechenden Dateien.

T_5 K	p_5 bar	$[Ar]_5$ cm^{-3}	$[CH_3CHO]_5$ cm^{-3}	Detektion	Kennung
1273	1,3	$7,6 \cdot 10^{18}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	161104-07
1290	1,4	$7,9 \cdot 10^{18}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	061204-56
1333	1,3	$7,1 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	161104-08
1333	1,4	$7,4 \cdot 10^{18}$	$9,2 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	231104-24
1345	1,3	$7,1 \cdot 10^{18}$	$9,4 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	021204-48
1399	1,4	$7,3 \cdot 10^{18}$	$4,2 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	161104-09
1408	1,4	$7,0 \cdot 10^{18}$	$4,4 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	181104-14
1420	1,3	$7,6 \cdot 10^{18}$	$8,1 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	221104-23
1439	1,2	$6,1 \cdot 10^{18}$	$3,9 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	161104-10
1452	1,3	$6,6 \cdot 10^{18}$	$4,2 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	181104-13
1491	1,2	$5,9 \cdot 10^{18}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	101204-59
1493	1,3	$6,2 \cdot 10^{18}$	$7,7 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	191104-18
1519	1,3	$6,0 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	061204-55
1584	1,3	$5,7 \cdot 10^{18}$	$7,1 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	191104-19
1586	1,3	$5,7 \cdot 10^{18}$	$7,1 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	221104-20
1596	1,3	$5,7 \cdot 10^{18}$	$7,5 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	161104-47
1654	1,4	$5,9 \cdot 10^{18}$	$7,3 \cdot 10^{12}$	H-ARAS	191104-17
1273	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	031204-51
1286	3,0	$1,7 \cdot 10^{19}$	$2,1 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	231104-28
1342	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	231104-27
1351	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	241104-34
1402	2,9	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	231104-26
1413	2,9	$1,5 \cdot 10^{19}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	031204-53
1484	2,9	$1,4 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	231104-25
1504	2,8	$1,4 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	031204-50

T ₅	p ₅	[Ar] ₅	[CH ₃ CHO] ₅	Detektion	Kennung
1273	5,0	3,0 · 10 ¹⁹	5,7 · 10 ¹³	H-ARAS	091204-58
1318	4,5	2,5 · 10 ¹⁹	1,5 · 10 ¹³	H-ARAS	261104-39
1339	4,8	2,6 · 10 ¹⁹	1,8 · 10 ¹³	H-ARAS	101204-60
1447	4,7	2,3 · 10 ¹⁹	1,4 · 10 ¹³	H-ARAS	261104-41
1486	4,3	2,1 · 10 ¹⁹	1,3 · 10 ¹³	H-ARAS	261104-42
1466	4,9	2,4 · 10 ¹⁹	1,5 · 10 ¹³	H-ARAS	251104-38

7.1.4 Die Reaktion $CH_3CCH + H$

Tabelle 7.5: Zusammenstellung der experimentellen Daten, die für die Charakterisierung der Reaktion $CH_3CCCH + H$ verwendet wurden. Die jeweilige Kennung dient zur Identifizierung der entsprechenden Dateien.

T ₅	p ₅	[Ar] ₅	[CH ₂ CH ₅ I] ₅	[CH ₃ CCH] ₅	Detektion	Kennung
K	bar	cm ⁻³	cm ⁻³	cm ⁻³		
1176	1,3	8,1 · 10 ¹⁸	8,9 · 10 ¹²	9,8 · 10 ¹³	H-ARAS	260104-36
1189	1,3	8,1 · 10 ¹⁸	8,9 · 10 ¹²	9,8 · 10 ¹³	H-ARAS	270104-37
1189	1,3	8,1 · 10 ¹⁸	3,6 · 10 ¹³	3,6 · 10 ¹⁴	H-ARAS	120204-67
1196	1,3	7,9 · 10 ¹⁸	2,3 · 10 ¹³	2,3 · 10 ¹⁴	H-ARAS	160104-15
1218	1,4	8,2 · 10 ¹⁸	8,6 · 10 ¹²	1,5 · 10 ¹⁴	H-ARAS	170204-74
1229	1,4	8,1 · 10 ¹⁸	8,9 · 10 ¹²	9,8 · 10 ¹³	H-ARAS	260104-35
1232	1,4	7,9 · 10 ¹⁸	8,7 · 10 ¹²	9,6 · 10 ¹³	H-ARAS	270104-40
1236	1,3	7,4 · 10 ¹⁸	1,9 · 10 ¹³	2,1 · 10 ¹⁴	H-ARAS	110204-62
1243	1,3	7,6 · 10 ¹⁸	2,0 · 10 ¹³	3,4 · 10 ¹⁴	H-ARAS	110204-66
1243	1,3	7,8 · 10 ¹⁸	8,4 · 10 ¹²	9,4 · 10 ¹³	H-ARAS	260104-32
1257	1,4	7,9 · 10 ¹⁸	2,2 · 10 ¹³	2,3 · 10 ¹⁴	H-ARAS	190104-20
1264	1,3	7,5 · 10 ¹⁸	2,1 · 10 ¹³	2,2 · 10 ¹⁴	H-ARAS	160104-13
1272	1,3	7,3 · 10 ¹⁸	1,9 · 10 ¹³	3,3 · 10 ¹⁴	H-ARAS	130204-69
1297	1,3	7,3 · 10 ¹⁸	2,1 · 10 ¹³	2,1 · 10 ¹⁴	H-ARAS	190104-19

7. Anhang

T_5	p_5	$[\text{Ar}]_5$	$[\text{CH}_2\text{CH}_5\text{I}]_5$	$[\text{CH}_3\text{CHO}]_5$	Detektion	Kennung
1303	1,3	$7,5 \cdot 10^{18}$	$7,9 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	170204-75
1311	1,2	$6,9 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	110204-64
1312	1,3	$7,3 \cdot 10^{18}$	$2,1 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	160104-17
1318	1,3	$7,3 \cdot 10^{18}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	110204-62
1322	1,3	$7,2 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	160104-12
1324	1,4	$7,4 \cdot 10^{18}$	$8,1 \cdot 10^{12}$	$9,0 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	260104-31
1346	1,3	$6,9 \cdot 10^{18}$	$7,5 \cdot 10^{12}$	$8,3 \cdot 10^{13}$	H-ARAS	270104-39
1359	1,3	$6,9 \cdot 10^{18}$	$7,2 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	170204-76
1376	1,3	$6,9 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	120204-68
1381	1,3	$6,9 \cdot 10^{18}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	190104-18
1412	1,3	$6,7 \cdot 10^{18}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	160104-14
1412	1,3	$6,5 \cdot 10^{18}$	$6,9 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	170204-77
1195	2,8	$1,7 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	280104-45
1236	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	$4,6 \cdot 10^{13}$	$4,8 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	200104-25
1257	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	290104-48
1264	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	280104-44
1264	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	280104-43
1278	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$4,6 \cdot 10^{13}$	$4,7 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	200104-24
1286	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	210104-26
1292	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	220104-30
1299	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	270104-41
1306	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	$4,4 \cdot 10^{13}$	$4,6 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	200104-23
1311	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	210104-28
1360	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	210104-27
1364	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	260104-33
1370	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	280104-42
1189	4,4	$2,7 \cdot 10^{19}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	050204-56
1226	4,3	$2,5 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	300104-51
1259	4,6	$2,6 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	020204-52
1278	4,4	$2,5 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	300104-50
1303	4,4	$2,4 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	300104-49

T ₅	p ₅	[Ar] ₅	[CH ₂ CH ₅ I] ₅	[CH ₃ CHO] ₅	Detektion	Kennung
1305	4,3	2,4 · 10 ¹⁹	1,4 · 10 ¹³	1,2 · 10 ¹⁴	H-ARAS	050204-58
1309	4,4	2,5 · 10 ¹⁹	1,5 · 10 ¹³	1,2 · 10 ¹⁴	H-ARAS	050204-57
1362	4,5	2,4 · 10 ¹⁹	1,4 · 10 ¹³	1,2 · 10 ¹⁴	H-ARAS	060204-61
1370	4,5	2,4 · 10 ¹⁹	1,4 · 10 ¹³	1,2 · 10 ¹⁴	H-ARAS	060204-60

7.1.5 Die Reaktion $CH_2CCH_2 + H$

Tabelle 7.6: Zusammenstellung der experimentellen Daten, die für die Charakterisierung der Reaktion $CH_2CCH_2 + H$ verwendet wurden. Die jeweilige Kennung dient zur Identifizierung der entsprechenden Dateien.

T ₅	p ₅	[Ar] ₅	[CH ₂ CH ₅ I] ₅	[CH ₃ CCH] ₅	Detektion	Kennung
K	bar	cm ⁻³	cm ⁻³	cm ⁻³		
1213	1,3	7,8 · 10 ¹⁸	1,6 · 10 ¹³	1,5 · 10 ¹⁴	H-ARAS	040304-36
1221	1,4	8,1 · 10 ¹⁸	1,7 · 10 ¹³	1,6 · 10 ¹⁴	H-ARAS	020704-02
1238	1,3	7,8 · 10 ¹⁸	1,6 · 10 ¹³	1,5 · 10 ¹⁴	H-ARAS	040304-38
1251	1,3	7,6 · 10 ¹⁸	1,6 · 10 ¹³	1,4 · 10 ¹⁴	H-ARAS	040304-40
1259	1,3	7,4 · 10 ¹⁸	1,4 · 10 ¹³	2,6 · 10 ¹⁴	H-ARAS	030304-30
1269	1,4	7,9 · 10 ¹⁸	1,6 · 10 ¹³	1,5 · 10 ¹⁴	H-ARAS	040304-37
1275	1,3	7,6 · 10 ¹⁸	1,6 · 10 ¹³	1,4 · 10 ¹⁴	H-ARAS	010304-31
1285	1,3	7,1 · 10 ¹⁸	1,5 · 10 ¹³	1,3 · 10 ¹⁴	H-ARAS	080304-42
1289	1,3	7,6 · 10 ¹⁸	1,6 · 10 ¹³	1,4 · 10 ¹⁴	H-ARAS	040304-39
1299	1,4	7,7 · 10 ¹⁸	1,6 · 10 ¹³	1,5 · 10 ¹⁴	H-ARAS	020704-01
1313	1,3	7,5 · 10 ¹⁸	1,5 · 10 ¹³	1,5 · 10 ¹⁴	H-ARAS	020704-10
1324	1,4	7,4 · 10 ¹⁸	1,6 · 10 ¹³	1,4 · 10 ¹⁴	H-ARAS	030304-33
1330	1,4	7,4 · 10 ¹⁸	1,5 · 10 ¹³	1,5 · 10 ¹⁴	H-ARAS	020704-07
1336	1,3	7,0 · 10 ¹⁸	7,8 · 10 ¹²	1,4 · 10 ¹⁴	H-ARAS	230204-04
1357	1,4	6,8 · 10 ¹⁸	1,4 · 10 ¹³	1,3 · 10 ¹⁴	H-ARAS	020704-08
1205	2,9	1,7 · 10 ¹⁹	2,0 · 10 ¹³	2,0 · 10 ¹⁴	H-ARAS	260204-21
1208	2,9	1,7 · 10 ¹⁹	1,9 · 10 ¹³	3,0 · 10 ¹⁴	H-ARAS	240204-08
1212	2,9	1,7 · 10 ¹⁹	2,0 · 10 ¹³	1,9 · 10 ¹⁴	H-ARAS	240204-09
1214	2,9	1,7 · 10 ¹⁹	1,9 · 10 ¹³	1,9 · 10 ¹⁴	H-ARAS	260204-18

7. Anhang

T_5	p_5	$[Ar]_5$	$[CH_2CH_5I]_5$	$[CH_3CHO]_5$	Detektion	Kennung
1246	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	240204-10
1258	2,8	$1,4 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	230204-05
1290	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	230204-03
1296	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	240204-11
1321	2,9	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	270204-24
1342	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	270204-23
1343	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	240204-07
1348	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	240204-02
1354	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	260204-17
1360	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	250204-13
1368	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$3,1 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	090304-50
1371	2,8	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	260204-16
1201	4,7	$2,8 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	060704-19
1209	4,2	$2,5 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	050704-16
1212	4,6	$2,7 \cdot 10^{19}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$2,7 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	050704-17
1219	4,2	$2,5 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	120304-54
1240	4,3	$2,5 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	060704-23
1253	4,6	$2,6 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	060704-22
1258	4,2	$2,4 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	060704-24
1259	4,5	$2,6 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	120304-53
1300	4,3	$2,4 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	110304-52
1311	4,2	$2,3 \cdot 10^{19}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	120304-55
1318	4,4	$2,5 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	060704-27
1327	4,3	$2,4 \cdot 10^{19}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	060704-26
1375	4,2	$2,2 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	H-ARAS	120304-57

7.1.6 Die Pyrolyse von CH_3CCH

Tabelle 7.7: Zusammenstellung der experimentellen Daten, die für die Charakterisierung der Pyrolyse von CH_3CCH verwendet wurden. Die jeweilige Kennung dient zur Identifizierung der entsprechenden Dateien.

T_5 K	p_5 bar	$[Ar]_5$ cm^{-3}	$[C_2H_5I]_5$ cm^{-3}	$[Ne]_5$ cm^{-3}	Detektion	Kennung
1439	0,9	$4,5 \cdot 10^{18}$	$5,6 \cdot 10^{16}$	$8,4 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	080405-03
1461	0,9	$4,6 \cdot 10^{18}$	$1,9 \cdot 10^{16}$	$8,4 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	050405-03
1479	1,0	$4,6 \cdot 10^{18}$	$5,7 \cdot 10^{16}$	$8,5 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	010405-02
1498	0,9	$4,4 \cdot 10^{18}$	$5,4 \cdot 10^{16}$	$8,2 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	180405-05
1498	1,0	$4,6 \cdot 10^{18}$	$5,7 \cdot 10^{16}$	$8,6 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	010405-01
1515	0,9	$4,3 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	$7,9 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	040405-01
1551	0,8	$3,6 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	070605-01
1559	0,8	$3,6 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$7,3 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	310305-04
1570	0,8	$3,8 \cdot 10^{18}$	$4,7 \cdot 10^{16}$	$7,0 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	180405-06
1586	0,8	$3,6 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	070605-02
1588	0,8	$3,6 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	020605-04
1588	0,9	$4,1 \cdot 10^{18}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$7,6 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	110405-04
1619	1,0	$4,2 \cdot 10^{18}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$7,7 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	110405-03
1664	0,9	$3,6 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	020605-02
1673	0,9	$3,7 \cdot 10^{18}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$6,8 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	070605-03
1676	0,8	$3,5 \cdot 10^{18}$	$4,4 \cdot 10^{16}$	$6,6 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	020605-05
1688	0,8	$3,3 \cdot 10^{18}$	$4,1 \cdot 10^{16}$	$6,1 \cdot 10^{16}$	TOF-MS	300305-01

7.2 Überblick über die Reaktionen

Tabelle 7.8: Liste der Reaktionen; geordnet nach ihrer Nummer

Nr.	Reaktion	Seite
$R_{2.1}$	$n\text{-C}_4\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{c-C}_6\text{H}_5$	4
$R_{2.2}$	$n\text{-C}_4\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{c-C}_6\text{H}_6 + \text{H}$	4
$R_{2.3}$	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{c-C}_6\text{H}_5 + \text{H}$	4
$R_{2.4}$	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{c-C}_6\text{H}_6$	4
$R_{2.5}$	$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{c-C}_6\text{H}_6 + \text{H} + \text{H}$	4
$R_{2.6}$	$\text{A} + \text{H} \rightarrow \dot{\text{A}} + \text{H}_2$	4
$R_{2.7}$	$\dot{\text{A}} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{ACH}\dot{\text{C}}\text{H}$	4
$R_{2.8}$	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2$	5
$R_{2.9}$	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	5
$R_{2.10}$	$\text{C}_3\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	5
$R_{4.1}$	$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	35
$R_{4.2}$	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	35
$R_{4.3}$	$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$	35
$R_{4.4}$	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	36
$R_{4.5}$	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	36
$R_{4.6}$	$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	36
$R_{4.7}$	$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	36
$R_{4.8}$	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	36
$R_{4.9}$	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	36
$R_{4.10}$	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	36
$R_{4.11}$	$\text{CH}_3\text{I} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I} + \text{M}$	37
$R_{4.12}$	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	37
$R_{4.13}$	$\text{H} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{HI} + \text{M}$	38
$R_{4.14}$	$\text{HI} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{I} + \text{M}$	38
$R_{4.15}$	$\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}$	38
$R_{4.16}$	$\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$	38
$R_{4.17}$	$\text{I} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{I}_2 + \text{M}$	38

Nr.	Reaktion	Seite
$R_{4.18}$	$M + e^- \rightarrow M^{+*} + 2 e^-$	41
$R_{5.1}$	$C_2H_5I (+M) \rightarrow \text{Produkte} (+M)$	50
$R_{5.2}$	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_5 + I$	51
$R_{5.3}$	$C_2H_5 + M \rightarrow C_2H_4 + H + M$	51
$R_{5.4}$	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + H + I$	51
$R_{5.5}$	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	51
$R_{5.6}$	$C_2H_5I + H \rightarrow C_2H_5 + HI$	63
$R_{5.7}$	$C_2H_5I + H \rightarrow C_2H_4I + H_2$	64
$R_{5.8}$	$C_2H_5I + H \rightarrow C_2H_6 + I$	64
$R_{5.9}$	$C_2H_5I + I \rightarrow C_2H_5 + I_2$	65
$R_{5.10}$	$C_2H_5 + HI \rightarrow C_2H_6 + I$	65
$R_{5.11}$	$CH_3CHO + H \rightarrow CH_3 + CH_2O$	74
$R_{5.12}$	$CH_3CHO + H \rightarrow H_2 + CH_2CHO$	74
$R_{5.13}$	$CH_3CHO + H \rightarrow H_2 + CH_3CO$	74
$R_{5.14}$	$CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$	75
$R_{5.15}$	$CH_3CO \rightarrow CH_2CO + H$	75
$R_{5.16}$	$CH_3CHO + H \rightarrow \text{Produkte}$	75
$R_{5.17}$	$CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO$	81
$R_{5.18}$	$HCO \rightarrow H + CO$	81
$R_{5.19}$	$CH_3CHO \rightarrow CH_3 + H + CO$	81
$R_{5.20}$	$CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H$	81
$R_{5.21}$	$CH_3CHO \rightarrow CH_2CHO + H$	81
$R_{5.22}$	$CH_3CHO \rightarrow \text{Produkte} + H$	81
$R_{5.23}$	$CH_3CCH + H \rightarrow \text{Produkte}$	91
$R_{5.24}$	$CH_3CCH + H \rightarrow CH_3CHCH$	91
$R_{5.25}$	$CH_3CHCH \rightarrow CH_3 + C_2H_2$	91
$R_{5.26}$	$CH_3CCH + H \rightarrow CH_3 + C_2H_2$	91
$R_{5.27}$	$CH_3CCH + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	91
$R_{5.28}$	$CH_3CCH + H \rightarrow CH_3CCH_2$	92
$R_{5.29}$	$CH_3CCH_2 \rightarrow CH_2CCH_2 + H$	92
$R_{5.30}$	$CH_3CCH + H \rightarrow CH_2CCH_2 + H$	92

7. Anhang

Nr.	Reaktion	Seite
<i>R</i> _{5.31}	$\text{CH}_3\text{CCH} + \text{H} \rightarrow \text{Produkte } (\neq \text{H})$	97
<i>R</i> _{5.32}	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{I}$	100
<i>R</i> _{5.33}	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{Produkte}$	103
<i>R</i> _{5.34}	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2$	103
<i>R</i> _{5.35}	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2$	103
<i>R</i> _{5.36}	$\text{CH}_3\text{CCH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_2$	104
<i>R</i> _{5.37}	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{Produkte}$	104
<i>R</i> _{5.38}	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{Produkte } (\neq \text{H})$	108
<i>R</i> _{5.39}	$\text{CH}_3\text{CCH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	113
<i>R</i> _{5.40}	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	113
<i>R</i> _{5.41}	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$	113
<i>R</i> _{5.42}	$\text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	113
<i>R</i> _{5.43}	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}$	119
<i>R</i> _{5.44}	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	119
<i>R</i> _{5.45}	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	119
<i>R</i> _{5.46}	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	119
<i>R</i> _{5.47}	$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$	119
<i>R</i> _{5.48}	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	119
<i>R</i> _{5.49}	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	119
<i>R</i> _{5.50}	$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_4$	119
<i>R</i> _{5.51}	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_3$	119
<i>R</i> _{5.52}	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{C}_9\text{H}_8 + \text{H}$	119
<i>R</i> _{5.53}	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{CCH}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_2$	119
<i>R</i> _{5.54}	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CCH} \rightarrow \text{C}_9\text{H}_8 + \text{H}$	119
<i>R</i> _{5.55}	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CCH} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_6 + \text{CH}_3$	119
<i>R</i> _{5.56}	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CCH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_3$	119
<i>R</i> _{5.57}	$\text{CH}_3\text{CCH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_4$	119
<i>R</i> _{5.58}	$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$	120
<i>R</i> _{5.59}	$\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	120
<i>R</i> _{5.60}	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$	120

7.3 Überblick über die thermodynamischen Daten

Die folgenden Daten sind im ChemKin-kompatiblen Format zusammengestellt und wurden bei der Modellierung der Ethyliodid-Konzentrations-Zeit-Profile verwendet (Erklärung des ChemKin-Formats siehe Ende dieses Kapitels):

C₂H₅:

```
C2H5          110203H   5C   2   0   OG   300.000  4000.000  1000.00   0 1
  0.26003705E+01  0.16233044E-01-0.71045211E-05  0.14653574E-08-0.11615377E-12   2
  0.12947197E+05  0.10893774E+02  0.20825907E+01  0.15284833E-01-0.28477842E-05   3
-0.21323639E-08  0.69082150E-12  0.13258206E+05  0.14287810E+02   4
```

Quelle: [16]

C₂H₄:

```
C2H4          110203H   4C   2   0   OG   300.000  4000.000  1000.00   0 1
  0.22745008E+01  0.14020565E-01-0.61459901E-05  0.12700996E-08-0.10086939E-12   2
  0.47569526E+04  0.90052244E+01  0.72172424E+00  0.16483982E-01-0.56410178E-05   3
-0.91899087E-09  0.67260793E-12  0.53022735E+04  0.17551849E+02   4
```

Quelle: [16]

H:

```
H            L 6/94H   1   0   0   OG   200.000  6000.000  1000.   1
  0.25000000E+01  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00   2
  0.25473660E+05-0.44668285E+00  0.25000000E+01  0.00000000E+00  0.00000000E+00   3
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.25473660E+05-0.44668285E+00  0.26219035E+05   4
```

Quelle: [18]

7. Anhang

HI:

HI	J 9/61H	1I	1	0	OG	300.000	5000.000	1000.	1
2.91040080E+00	1.56881880E-03	-5.92276320E-07	1.05370940E-10	-7.03751160E-15					2
2.25086590E+03	7.86447051E+00	3.69637220E+00	-1.42247550E-03	3.01311880E-06					3
-1.26664030E-09	-3.50987650E-14	2.10735810E+03	4.08812111E+00	3.17030779E+03					4

Quelle: [18]

H₂:

H2	110203H	2	0	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0 1
0.31896080E+01	0.27740389E-03	0.20118562E-06	-0.88552371E-10	0.97193639E-14					2
-0.89069359E+03	-0.24981142E+01	0.35893855E+01	-0.62211460E-03	0.15289933E-05					3
-0.16447223E-08	0.73782262E-12	-0.10398926E+04	-0.46873674E+01						4

Quelle: [16]

I:

I	J 6/82I	1	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
2.61667712E+00	-2.66010320E-04	1.86060150E-07	-3.81927472E-11	2.52036053E-15					2
1.20582790E+04	6.87896653E+00	2.50041683E+00	-4.48046831E-06	1.69962536E-08					3
-2.67708030E-11	1.48927452E-14	1.20947990E+04	7.49816581E+00	1.28402035E+04					4

Quelle: [18]

C₂H₅I:

C2H5I	ATcT/AC	2.H	5.I	1.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
7.97461860E+00	1.28549646E-02	-4.59993101E-06	7.40450718E-10	-4.42307467E-14					2
-4.37826965E+03	-1.45972741E+01	2.63041302E+00	1.89595239E-02	1.17450857E-05					3
-3.10554440E-08	1.46462936E-11	-2.52381380E+03	1.49681231E+01	-8.47554456E+02					4

Quelle: [18]

I_2 :

I2	J 9/61I	2	0	0	OG	300.000	5000.000	1000.	1
	0.44710820E+01	0.10020430E-03	-0.14380573E-07	0.27741939E-11	-0.19669640E-15				2
	0.61639529E+04	0.58150347E+01	0.41670013E+01	0.14456721E-02	-0.22818415E-05				3
	0.17076469E-08	-0.47899533E-12	0.62206616E+04	0.72552216E+01	0.75073722E+04				4

Quelle: [18]

 C_2H_6 :

C2H6_STAGGERED_S	110203H	6C	2	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0 1
	0.17186137E+01	0.20419233E-01	-0.90109636E-05	0.18701679E-08	-0.14894153E-12				2
	-0.11959421E+05	0.11604144E+02	0.10438113E+01	0.18939543E-01	-0.31195938E-05				3
	-0.27742938E-08	0.75864219E-12	-0.11528965E+05	0.16120776E+02					4

Quelle: [16]

 Ar :

AR REF ELEMENT	L 6/88AR	1	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.25000000E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2
	-0.74537500E+03	0.43796749E+01	0.25000000E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.74537500E+03	0.43796749E+01	0.00000000E+00				4

Quelle: [18]

 Ne :

NE REF ELEMENT	L10/90NE	100	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.25000000E 01	0.00000000E 00	0.00000000E 00	0.00000000E 00	0.00000000E 00				2
	-0.74537500E 03	0.33553227E 01	0.25000000E 01	0.00000000E 00	0.00000000E 00				3
	0.00000000E 00	-0.74537498E 03	0.33553227E 01	0.00000000E 00	0.00000000E+00				4

Quelle: [18]

7. Anhang

Die folgenden Daten sind im ChemKin-kompatiblen Format zusammengestellt und wurden bei der Modellierung der Propin-Konzentrations-Zeit-Profile verwendet:

CH₃CCH:

```
H4C3 PROPYNE      T 2/90H   4C   3   0   OG   200.000  6000.000 1000.      1
  0.60252400E+01  0.11336542E-01-0.40223391E-05  0.64376063E-09-0.38299635E-13  2
  0.19620942E+05-0.86043785E+01  0.26803869E+01  0.15799651E-01  0.25070596E-05  3
-0.13657623E-07  0.66154285E-11  0.20802374E+05  0.98769351E+01  0.22302059E+05  4
```

Quelle: [18]

C₃H₃:

```
C3H3 PROPARGYL    T 5/97C   3H   3   0   OG   200.000  6000.000 1000.      1
  7.14221880E+00  7.61902005E-03-2.67459950E-06  4.24914801E-10-2.51475415E-14  2
  3.89087427E+04-1.25848435E+01  1.35110927E+00  3.27411223E-02-4.73827135E-05  3
  3.76309808E-08-1.18540923E-11  4.01057783E+04  1.52058924E+01  4.16139977E+04  4
```

Quelle: [18]

H:

```
H                  L 6/94H   1   0   0   OG   200.000  6000.000 1000.      1
  0.25000000E+01  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00  2
  0.25473660E+05-0.44668285E+00  0.25000000E+01  0.00000000E+00  0.00000000E+00  3
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.25473660E+05-0.44668285E+00  0.26219035E+05  4
```

Quelle: [18]

CH₃:

CH3	IU0702C	1.H	3.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
	0.29781206E+01	0.57978520E-02	-0.19755800E-05	0.30729790E-09	-0.17917416E-13				2
	0.16509513E+05	0.47224799E+01	0.36571797E+01	0.21265979E-02	0.54583883E-05				3
	-0.66181003E-08	0.24657074E-11	0.16422716E+05	0.16735354E+01	0.17643935E+05				4

Quelle: [18]

C₂H₂:

C2H2,acetylene	g 1/91C	2.H	2.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
	4.65878489E+00	4.88396667E-03	-1.60828888E-06	2.46974544E-10	-1.38605959E-14				2
	2.57594042E+04	-3.99838194E+00	8.08679682E-01	2.33615762E-02	-3.55172234E-05				3
	2.80152958E-08	-8.50075165E-12	2.64289808E+04	1.39396761E+01	2.74459950E+04				4

Quelle: [18]

H₂:

H2	REF ELEMENT	RUS 78H	2	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.29328305E+01	0.82659802E-03	-0.14640057E-06	0.15409851E-10	-0.68879615E-15				2	
	-0.81305582E+03	-0.10243164E+01	0.23443029E+01	0.79804248E-02	-0.19477917E-04				3	
	0.20156967E-07	-0.73760289E-11	-0.91792413E+03	0.68300218E+00	0.00000000E+00				4	

Quelle: [18]

CH₂CCH₂:

C3H4 ALLENE	L 8/89C	3H	4	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
	0.63168722E+01	0.11133728E-01	-0.39629378E-05	0.63564238E-09	-0.37875540E-13				2
	0.20117495E+05	-0.10995766E+02	0.26130445E+01	0.12122575E-01	0.18539880E-04				3
	-0.34525149E-07	0.15335079E-10	0.21541567E+05	0.10226139E+02	0.22962267E+05				4

Quelle: [18]

7. Anhang

C₆H₆:

C6H6 BENZENE	g 6/01C	6.H	6.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
1.10809576E+01	2.07176746E-02	-7.52145991E-06	1.22320984E-09	-7.36091279E-14					2
4.30641035E+03	-4.00413310E+01	5.04818632E-01	1.85020642E-02	7.38345881E-05					3
-1.18135741E-07	5.07210429E-11	8.55247913E+03	2.16412893E+01	9.96811598E+03					4

Quelle: [18]

C₃H₂:

C3H2(3) H2C*-CC*	T12/00C	3.H	2.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
6.67324762E+00	5.57728845E-03	-1.99180164E-06	3.20289156E-10	-1.91216272E-14					2
7.57571184E+04	-9.72894405E+00	2.43417332E+00	1.73013063E-02	-1.18294047E-05					3
1.02756396E-09	1.62626314E-12	7.69074892E+04	1.21012230E+01	7.83005132E+04					4

Quelle: [18]

C₆H₅:

C6H5 PHENYL RAD	T04/02C	6.H	5.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
1.08444762E+01	1.73212473E-02	-6.29233249E-06	1.02369961E-09	-6.16216828E-14					2
3.55598475E+04	-3.53735134E+01	2.10306633E-01	2.04745507E-02	5.89743006E-05					3
-1.01534255E-07	4.47105660E-11	3.95468722E+04	2.52910455E+01	4.08610970E+04					4

Quelle: [18]

CH₄:

CH4 RRHO	g 8/99C	1.H	4.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
1.91178600E+00	9.60267960E-03	-3.38387841E-06	5.38797240E-10	-3.19306807E-14					2
-1.00992136E+04	8.48241861E+00	5.14825732E+00	-1.37002410E-02	4.93749414E-05					3
-4.91952339E-08	1.70097299E-11	-1.02453222E+04	-4.63322726E+00	-8.97226656E+03					4

Quelle: [18]

C₂H:

C2H ETHYNYL RAD	T07/00C	2H	1	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
3.66459586E+00	3.82189487E-03	-1.36509398E-06	2.13253692E-10	-1.23098939E-14					2
6.72238503E+04	3.91355399E+00	2.90180321E+00	1.32859725E-02	-2.80508233E-05					3
2.89300812E-08	-1.07446930E-11	6.71171170E+04	6.17234595E+00	6.83770805E+04					4

Quelle: [18]

C₂H₅:

C2H5 ethyl radic	IU1/07C	2.H	5.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
4.32195633E+00	1.23930542E-02	-4.39680960E-06	7.03519917E-10	-4.18435239E-14					2
1.21759475E+04	1.71103809E-01	4.24185905E+00	-3.56905235E-03	4.82667202E-05					3
-5.85401009E-08	2.25804514E-11	1.29690344E+04	4.44703782E+00	1.43965189E+04					4

Quelle: [18]

C₂H₄:

C2H4	g 1/00C	2.H	4.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
3.99182724E+00	1.04833908E-02	-3.71721342E-06	5.94628366E-10	-3.53630386E-14					2
4.26865851E+03	-2.69081762E-01	3.95920063E+00	-7.57051373E-03	5.70989993E-05					3
-6.91588352E-08	2.69884190E-11	5.08977598E+03	4.09730213E+00	6.31426266E+03					4

Quelle: [18]

C₆H₄:

1,2-C6H4 BENZYNE	A02/05C	6.H	4.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
1.05707063E+01	1.56860613E-02	-5.68267148E-06	9.22956737E-10	-5.54966417E-14					2
5.04976657E+04	-3.32563927E+01	7.21604591E-01	2.47976151E-02	3.16372209E-05					3
-6.53230986E-08	2.96082142E-11	5.39797980E+04	2.16733825E+01	5.54615216E+04					4

Quelle: [18]

7. Anhang

C₄H₂:

C4H2	butadiyne	T07/04C	4.H	2.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
8.68978130E+00	6.69732229E-03	-2.34774865E-06	3.72759231E-10	-2.20554548E-14						2
5.19942624E+04	-2.20010465E+01	-5.84768273E-01	5.33506727E-02	-9.50805952E-05						3
8.37959674E-08	-2.80912179E-11	5.36111160E+04	2.09878997E+01	5.51203407E+04						4

Quelle: [18]

C₉H₈:

C9H8	INDENE	T 9/96C	9H	8	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
1.73186757E+01	2.89827586E-02	-1.06050551E-05	1.73345448E-09	-1.04679146E-13						2
1.11514275E+04	-7.15553836E+01	-6.81899560E-01	4.16587045E-02	7.07413209E-05						3
-1.34308856E-07	5.99158843E-11	1.77050360E+04	2.97813474E+01	1.97411898E+04						4

Quelle: [18]

C₇H₇:

C7H7	Benzyl rad	T08/90C	7H	7	0	OG	200.000	6000.000	1000.	1
0.14043980E+02	0.23493873E-01	-0.85375367E-05	0.13890841E-08	-0.83614420E-13						2
0.18564203E+05	-0.51665589E+02	0.48111540E+00	0.38512832E-01	0.32861492E-04						3
-0.76972721E-07	0.35423068E-10	0.23307027E+05	0.23548820E+02	0.25317186E+05						4

Quelle: [18]

C₈H₆:

C8H6	C6H5CCH	T12/06C	8.H	6.	0.	0.G	200.000	6000.000	1000.	1
1.63582907E+01	2.11974105E-02	-7.65817215E-06	1.24134505E-09	-7.45327960E-14						2
3.10375340E+04	-6.22520227E+01	-2.74707918E+00	7.78284438E-02	-6.69709932E-05						3
2.37972496E-08	-8.43279765E-13	3.61131008E+04	3.54221257E+01	3.82082350E+04						4

Quelle: [18]

Kr:

```

Kr REF ELEMENT L10/90KR 1 0 0 0G 200.000 6000.000 1000. 1
  2.50000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-7.45375000E+02 5.49095651E+00 2.50000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 3
  0.00000000E+00 0.00000000E+00-7.45375000E+02 5.49095651E+00 0.00000000E+00 4

```

Quelle: [18]

Ne:

```

NE REF ELEMENT L10/90NE 100 0 0 0G 200.000 6000.000 1000. 1
  0.25000000E 01 0.00000000E 00 0.00000000E 00 0.00000000E 00 0.00000000E 00 2
-0.74537500E 03 0.33553227E 01 0.25000000E 01 0.00000000E 00 0.00000000E 00 3
  0.00000000E 00-0.74537498E 03 0.33553227E 01 0.00000000E 00 0.00000000E+00 4

```

Quelle: [18]

Das ChemKin-Format besteht aus 4 Zeilen die wie folgt aufgebaut sind (Zahlenangaben in Zeichen):

- 1. Zeile:
 - 01-18: Name der Spezies
 - 19-24: Datum
 - 25-26: Element I
 - 27-29: Anzahl der Atome des Elementes I in der Spezies
 - 30-31: Element II
 - 32-34: Anzahl der Atome des Elementes II in der Spezies
 - 35-36: Element III
 - 37-39: Anzahl der Atome des Elementes III in der Spezies
 - 40-41: Element IV

42-44: Anzahl der Atome des Elementes IV in der Spezies

45: Aggregatzustand

46-55: niedrigste Temperatur T_1 des Definitionsbereichs

56-64: höchste Temperatur T_3 des Definitionsbereichs

65-73: Umschalt-Temperatur T_2 zwischen den Parametern bei tiefer und bei hoher Temperatur

74-75: Element V

76-78: Anzahl der Atome des Elementes V in der Spezies

79-80: Zeilennummer (optional)

- 2. Zeile:

01-15: Parameter a_1 für $T > T_2$

16-30: Parameter a_2 für $T > T_2$

31-45: Parameter a_3 für $T > T_2$

46-60: Parameter a_4 für $T > T_2$

61-75: Parameter a_5 für $T > T_2$

76-80: Zeilennummer (optional)

- 3. Zeile:

01-15: Parameter a_6 für $T > T_2$

16-30: Parameter a_7 für $T > T_2$

31-45: Parameter a_1 für $T < T_2$

46-60: Parameter a_2 für $T < T_2$

61-75: Parameter a_3 für $T < T_2$

76-80: Zeilennummer (optional)

- 4. Zeile:

01-15: Parameter a_4 für $T < T_2$

16-30: Parameter a_5 für $T < T_2$

31-45: Parameter a_6 für $T < T_2$

46-60: Parameter a_7 für $T < T_2$

61-80: Zeilennummer (optional)

Damit ergibt sich folgender Aufbau eines ChemKin-Eintrags (EL = Element; x = Zahl; G = Aggregatzustand):

Name	Datum	EL	xEL	xEL	xEL	xG	T1	T3	T2	1
a1	a2			a3			a4		a5	2
a6	a7			a1			a2		a3	3
a4	a5			a6			a7			4

Mit Hilfe der Parameter $a_1 - a_7$ lassen sich nach folgenden Formeln wichtige thermodynamische Größen berechnen:

$$\frac{C_p(T)}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4$$

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

$$\frac{S^\circ(T)}{R} = a_1 \ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7$$

8. Literaturverzeichnis

- [1] Gikas, A.; Keenan, R. *Statistik kurz gefasst (Umwelt und Energie)* **2006**, 13, 1.
- [2] Allen, T.; Gikas, A. *Eurostat - Pressemitteilung 21.09.06* **2006**, 126, 1.
- [3] Bond, T.C.; Sun, H. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 5921.
- [4] Stoeger, T.; Reinhard, C.; Takenaka, S.; Schroepel, A.; Karg, E.; Ritter, B.; Heyder, J.; Schulz, H. *Environ. Health Perspect.* **2006**, 114, 328.
- [5] Cabot Corporation, Cancarb Limited, Columbian Chemicals Company, Continental Carbon Company, Degussa Corporation, Degussa Engineered Carbons, Sid Richardson Carbon Company, The Birla Group, <http://www.carbon-black.org/>, International Carbon Black Association, 2007.
- [6] Merker, G. P. *Toxicological Profile for Fuel Oils*; Agency for Toxic Substances and Disease Registry: U.S. Department of Health and Human Services, 1995.
- [7] Frenklach, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2028.
- [8] Wang, H.; Frenklach, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11465.
- [9] Merker, G.; Schwarz, Ch.; Stiesch, G.; Otto, F. *Verbrennungsmotoren*; Teubner: Stuttgart, 2001.
- [10] Vieille, P. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences* **1899**, 129, 1228.
- [11] Oertel, H. *Stoßrohre*; Springer-Verlag: Wien - New York, 1966.

-
- [12] Michael, J. V.; Lim, K. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, 44, 429.
- [13] Warnatz et al., <http://www.iwr.uni-heidelberg.de/groups/reaflow/home-react.php>, Universität Heidelberg (IWR), 2007.
- [14] Leiter, E.; Oswatitsch, K. *Strömungsmechanik, 1. Auflage*; Vieweg: Braunschweig, 1976.
- [15] Lifshitz, A. *Shock waves in chemistry*; Marcel Dekker: New York, 1981.
- [16] Oak Ridge National Laboratory, <http://www.ca.sandia.gov/HiTempThermo/mp4search.html>, Sandia National Laboratories for the US Department of Energy, 2007.
- [17] Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, National Institute of Standard and Technology (NIST), 2007.
- [18] W.C. Gardiner, A. Burcat, B. Ruscic, <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics/>, University of Technion, 2006.
- [19] Journal of physical chemical reference data, *JANAF thermochemical tables*, National Institute of Standards and Technology, 1998.
- [20] NASA, <http://cea.grc.nasa.gov/>, NASA, 2007.
- [21] Gurvich, L.V.; Veyts, I.V.; Alcock, C.B. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*; Hemisphere Publishing Corporation: New York, 1989.
- [22] Berry, R.S.; Rice, S.A.; Ross, J. *Physical Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2000.
- [23] Steinfeld, J.I.; Francisco, J.S.; Hase, W.L. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall: New Jersey, 1999.

-
- [24] Dieterich, E.; Sorescu, G.; Eigenberger, G. *Chem.-Ing.-Tech.* **1992**, 64, 136.
- [25] Warnatz, J.; Maas, U. *Technische Verbrennung*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1993.
- [26] Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
- [27] Evans, M.G.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875.
- [28] Myerson, A.L.; Thompson, H.M.; Joseph, P.J. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3331.
- [29] Myerson, A.L.; Watt, W.S. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 425.
- [30] Roth, P.; Just, Th. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1975**, 79, 682.
- [31] Ben-Dor, G.; Igra, O.; Elperin, T. *Handbook of Shock Waves*; Academic Press: San Diego, 2001.
- [32] Appel, D.; Appleton, J.P. *Proc. Combust. Inst.* **1975**, 15, 701.
- [33] Rohrig, M.; Petersen, E.L.; Davidson, D.F.; Hanson, R.K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, 28, 599.
- [34] Baulch, D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, Th.; Kerr, J.A.; Pilling, M.J.; Troe, J.; Walker, R.W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, 21, 411.
- [35] Cohen, N.; Westberg, K.R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, 12, 531.
- [36] Bozzelli, J.W.; Chang, A.; Dean, A.M. *Symp. Int. Combust. Proc.* **1994**, 25, 965.
- [37] Tsang, W.; Herron, J.T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, 20, 609.

-
- [38] Gardiner, W.C. *Rate coefficients in the C/H/O system*; Springer Verlag: New York, 1984.
- [39] Kumaran, S.S.; Su, M.C.; Michael, J.V. *Int. J. Chem. Kin.* **1997**, *29*, 535.
- [40] Campbell, E.S.; Fristrom, R.M. *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 173.
- [41] Wintergerst, K. *Reaktionskinetische Untersuchungen von verbrennungsrelevanten Methan und Methylreaktionen*; Dissertation: Universität Stuttgart, 1993.
- [42] Garrett, B.C.; Truhlar, D.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5207.
- [43] Baulch, D.L.; Duxbury, J.; Grant, S.J.; Montague, D.C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, *10*.
- [44] Stephensen, W. *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 691.
- [45] Wiley, W.C.; McLaren, J.B. *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *16*, 1150.
- [46] Mamyrin, B.A.; Karataev, V.I.; Schmikk, D.V. *Sov. Phys. JETP* **1973**, *374*.
- [47] Hoffmann, E.; Stroobant, V. *Mass Spectrometry - Principles and Applications*; Wiley: Chichester, 2003.
- [48] Budzikiewicz, H. *Massenspektrometrie - Eine Einführung*; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [49] Dempster, A. *J. Phys. Rev.* **1918**, *11*, 316.
- [50] Bleakney, W. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 157.
- [51] Nier, A.O. *Rev. Sci. Instrum.* **1947**, *18*, 415.

-
- [52] Karas, M.; Hillenkamp, F.H. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2229.
- [53] Fenn, J.B.; Mann, M.; Meng, C.K. *Science* **1989**, 246, 64.
- [54] Bradley, J.N.; Kistiakowsky, G.B. *J. Chem Phys.* **1961**, 35, 256.
- [55] Gay, I.D.; Kern, R.D.; Kistiakowsky, G.B.; Niki, H. *J. Chem Phys.* **1966**, 45, 2371.
- [56] Arndt, S. *Massenspektrometrische Messungen hinter einfallenden Stoßwellen*; Dissertation: Universität Stuttgart, 1984.
- [57] Modica, A.P. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 2111.
- [58] E.C. Voldner, O. Trass *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 1601.
- [59] Hase, W.L.; Schlegel, H.B.; Balbyshev, V.; Page, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5354.
- [60] Szöri, Milan *interne Mitteilungen*; AK Olzmann: Universität Karlsruhe, 2006.
- [61] Herzler, J.; Frank, P. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, 10, 1333.
- [62] Mertens, J.D.; Wooldridge, M.S.; Hanson, R.K. *Chem. Phys. Processes Combust.* **1994**, 106.
- [63] Kumaran, S.S.; Su, M.C.; Lim, M.C.; Michael, J.V. *Symp. Int. Combust. Proc.* **1996**, 26, 605.
- [64] Catoire, L.; Woiki, D.; Roth, P. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 469.
- [65] Ogg, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 526.
- [66] Sullivan, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 65, 722.

-
- [67] McDowell, C.A.; Cox, B.G. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1496.
- [68] Choudhary, G.; Holmes, J.L. *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1265.
- [69] Lee, R.A. *M.Sc. Thesis*; London, 1959.
- [70] Benson, S.W.; Bose, A.N. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 2935.
- [71] Yamada, T.; Miyakawa, H.; Amano, A. *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Section)* **1965**, 68, 2293.
- [72] Shilov, A.E.; Sabirova, R.D. *Kinet. Catal.* **1964**, 5, 32.
- [73] Knox, J.H.; Musgrave, R.G. *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 2201.
- [74] Yang, J.H.; Conway, D.C. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 1296.
- [75] Butler, E.T.; Polanyi, M. *Trans. Faraday Soc.* **1943**, 39, 19.
- [76] Baulch, D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, Th.; Kerr, J.A.; Murrells, T.; Pilling, M.J.; Troe, J.; Walker, R.W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, 23, 847.
- [77] Kunz, A.; Roth, P. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 73.
- [78] Lim, K.P.; Michael, J.V. *25th Symp. (Int.) Comb.* **1994**, 25, 713.
- [79] Takahashi, K. *private Mitteilung an A. Kunz und P. Roth* **1998**, 3.
- [80] Scherer, S. *Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Rußvorläufermoleküls Propargyl im Stoßwellenrohr*; Dissertation: Universität Stuttgart, 2001.
- [81] Rebbert, R.E.; Lias, S.G.; Ausloos, P. *Int. J. Chem. Kinet.* **1973**, 5, 893.
- [82] Yuan, J.; Wells, L.; Marshall, P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3542.

-
- [83] Sullivan, J.H. *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 1925.
- [84] Lorenz, K.; Wagner, H.Gg.; Zellner, R. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1979**, 83, 556.
- [85] Vasileiadis, S.; Benson, S.W. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 915.
- [86] Baulch, D.L.; Bowman, C.T.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Just, Th.; Kerr, J.A.; Murrells, T.; Pilling, M.J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R.W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 757.
- [87] Hartley, D.B.; Benson, S.W. *J. Chem. Phys.* **1963**, 1, 132.
- [88] Seetula, J.A.; Russell, J.J.; Gutman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1347.
- [89] Rice, F.O.; Herzfeld, K.F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1934**, 56, 284.
- [90] Troe, J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 8320.
- [91] Senosiain, J.P.; Klippenstein, J.S.; Miller, J.A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 5772.
- [92] Tsang, W.; Herron, J.T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, 15, 1.
- [93] Lee, J.; Bozzelli, J.W. *Int. J. Chem. Kinet.* **2003**, 35, 20.
- [94] Aders, W.K.; Wagner, Gg. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1973**, 77, 332.
- [95] Gupte, K.S.; Kiefer, J.H.; Tranter, R.S; Klippenstein, S.J.; Harding, L.B. *Proc. Combust. Inst.* **2007**, 31, 167.
- [96] Beeley, P.; Griffiths, J.F.; Hunt, B.A.; Williams, A. *Symp. Int. Combustion* **1977**, 16, 1013.

-
- [97] Whytock, D.A.; Michael, J.V.; Payne, W.A.; Stief, L.J. *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 4871.
- [98] Warnatz, J.; Bockhorn, H.; Möser, A.; Wenz, H.W. *Proc. Combust. Inst.* **1982**, 19, 197.
- [99] Imai, N.; Toyama, O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 1408.
- [100] Laidler, K.J.; Liu, M.T.H. *Proc. R. Soc. London A* **1967**, 297, 365.
- [101] Liu, M.T.H.; Laidler, K.J. *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 479.
- [102] Bardi, I.; Marta, F. *Acta Phys. Chem.* **1973**, 19.
- [103] Yan, J.-M.; Pan, Y.-Y. *Huaxue Xuebao* **1981**, 39, 23.
- [104] Trenwith, A.B. *J. Chem. Soc.* **1963**, 4426.
- [105] Colket, M.B.; Naegli, D.W.; Glassman, I. *Int. J. Chem. Kinet.* **1975**, 7, 223.
- [106] Ernst, J.; Spindler, K.; Wagner, H.Gg. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1976**, 80, 645.
- [107] Klippenstein, S.J. *private Mitteilungen*, 2007.
- [108] Gilbert, R.G.; Luther, K.; Troe, J. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 169.
- [109] Brown, J.M.; Thrush, B.A. *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 630.
- [110] Wagner, H.Gg.; Zellner, R. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1972**, 76, 518.

-
- [111] Hidaka, Y.; Nakamura, T.; Miyauchi, A.; Shiraishi, T.; Kawano, H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, 21, 643.
- [112] Wu, C.H.; Kern, R.D. *J. Chem. Phys.* **1987**, 91, 6291.
- [113] Ancia, R.; Vandooren, J.; Tiggelen, P. Van *Symp. Int. Combust. Proc.* **1996**, 26, 1009.
- [114] Dean, A.M.; Westmoreland, P.R. *Int. J. Chem. Kinet.* **1987**, 19, 207.
- [115] Diau, E.W.; Lin, M.C.; Melius, C.F. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 3923.
- [116] Davis, S.G.; Law, C.K.; Wang, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5889.
- [117] Bentz, T.; Giri, B.; Hippler, H.; Olzmann, M.; Striebel, F.; Szöri, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3812.
- [118] Wang, B.; Hou, ; Gu, Y. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8458.
- [119] Kislitsyn, M.N.; Slagle, I.R.; Knyazev, V.D. *Proc. Combust. Inst.* **2002**, 29, 1237.
- [120] Fernandes, R.X. *Shock tube investigations of the reaction kinetics of small unsaturated hydrocarbon species*; Dissertation: Universität Karlsruhe, 2004.
- [121] Giri, B.R. *Kinetic Investigation of Gas Phase Reactions Relevant to the Formation and Degradation of Aromatic Hydrocarbons*; Dissertation: Universität Karlsruhe, 2005.
- [122] Tsang, W.; Walker, J.A. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8378.
- [123] Aleksandrov, E.N.; Arutyunov, V.S.; Dubrovina, L.V.; Kozlov, S.N. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1972**, 76, 667.

-
- [124] Fernandes, R.X.; Giri, B.R.; Hippler, H.; Kachiani, Ch.; Striebel, F. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 1063.
- [125] Harding, L.B.; Klippenstein, S.J. *Proc. Combust. Inst.* **2000**, 28, 1503.
- [126] Miller, J.A.; Klippenstein, S.J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2680.
- [127] Smith, G.P.; Golden, D.M.; Frenklach, M.; Moriarty, N.W.; Eiteneer, B.; Goldenberg, M.; Bowman, C.Th.; Hanson, R.K.; Song, S.; Jr., W.C. Gardiner; Lissianski, V.V.; Quin, Z. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/; Berkley, 2007.
- [128] Levush, S.S.; Abadzhev, S.S.; Shevchuk, V.U. *J. Phys. Chem. A* **1969**, 9, 215.
- [129] Lifshitz, A.; Frenklach, M.; Burcat, A. *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 1148.
- [130] Lifshitz, A.; Frenklach, M. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2437.
- [131] Vereecken, L.; Bettingerb, H.F.; Peeters, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2019.
- [132] Vereecken, L.; Peeters, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2807.
- [133] Fernandes, R.X.; Hippler, H.; Olzmann, M. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, 30, 1033.
- [134] Kiefer, J.H.; Al-Alaml, M.Z.; Budach, K.A. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 808.
- [135] Kiefer, J.; Wei, H.C.; Kern, R.D.; Wu, C.H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, 17, 225.

-
- [136] Kiefer, J.H.; Mizerka, L.J.; Patel, M.R.; Wei, H.C. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2013.
- [137] Wu, C.H.; Singh, H.J.; Kern, R.D. *Int. J. Chem. Kinet.* **1987**, 19, 975.
- [138] Sommerer, J. *Stoßwellenuntersuchungen zur Kinetik des thermischen Zerfalls von Benzol und Phenyl*; Diplomarbeit: Universität Karlsruhe, 2006.

ISBN: 978-3-86644-220-7

www.uvka.de