Untersuchung komplexer Reaktionsmechanismen durch zeitaufgelöste Massenspektrometrie hinter reflektierten Stoßwellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) - Universitätsbereich angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Steffen H. Dürrstein aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse Referent: Prof. Dr. M. Olzmann Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2009

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Olzmann für die Möglichkeit diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, für das fortwährende Interesse an dieser Forschung, für die großen Freiheiten, alles Gelernte und schließlich auch für alle nichtchemischen Einsichten.

Herrn Prof. Dr. K. Brezinsky von der University of Illinois at Chicago, Chicago, IL, USA danke ich für die freundliche Einladung und Aufnahme in seine Arbeitsgruppe.

Herrn Dr. F. Magagnato und Herrn M. Koos danke ich für die wertvollen Anregungen zu den CFD-Simulationen bzw. deren Durchführung. Des Weiteren danke ich Herrn Dr. T. Bentz für die vielen inspirierenden Gespräche und Anregungen, sowohl zu experimentellen Fragen als auch zu den Modellierungen. Ihm und Herrn Dr. O. Welz danke ich auch für die sorgfältige Durchsicht der Arbeit.

Bei meiner Labornachbarin Dipl. Chem. A. Busch bedanke ich mich für die entspannte Zusammenarbeit und ihre Geduld im Laboralltag. Meinem Zimmernachbarn Herrn Dipl. Chem. J. Sommerer sei ebenfalls ausdrücklich für die vielen Diskussionen und Anregungen gedankt. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Frau Dipl. Chem. C. Kappler für ehrliche Worte und die tolle Zusammenarbeit bei Planung und Durchführung von Übungen. Auch Ihr danke ich herzlich für das Korrekturlesen.

Allen weiteren Kollegen in der Arbeitsgruppe danke ich für die stets angenehme und kurzweilige Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt hierbei Frau P. Hibomvschi für viel Spaß und Hilfe bei der Instandhaltung des Stoßrohraufbaus, sowie Herrn D. Kelly für technische Unterstützung und die kompetente Hilfe in allen Computerangelegenheiten.

Bei allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt möchte ich mich ganz besonders bedanken. Ohne deren sorgfälltige und falls notwendig immer auch schnelle Arbeit wäre vieles so nicht möglich gewesen. Stellvertretend sei den Werkstattleitern Herrn D. Walz und Herrn K. Stree namentlich gedankt.

Besonderer Dank gebührt schließlich auch meinen Eltern für die Ermöglichung eines unbeschwerten Studiums und die anhaltende Unterstützung. Bei meiner Frau Julia möchte ich mich für das große Verständnis und den Blick auf das wirklich Wesentliche bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Zus	Zusammenfassung				
2	Einleitung					
3 Theoretische und experimentelle Grundlagen						
	3.1	Eleme	ntarkinetik und komplexe Reaktionsmechanismen	11		
		3.1.1	Allgemeines	11		
		3.1.2	Komplexe Mechanismen	11		
		3.1.3	Die Theorie des Übergangszustandes	13		
		3.1.4	Mastergleichung	15		
		3.1.5	RRKM-Theorie	16		
	3.2	Stoßw	ellen	17		
		3.2.1	Allgemeines	17		
		3.2.2	Erzeugung von Stoßwellen	17		
		3.2.3	Berechnung der Zustandsgrößen hinter Stoßwellen \hdots	20		
	3.3	Grund	llagen der Massenspektrometrie	25		
		3.3.1	Elektronenstoßionisierung	25		
		3.3.2	Flugzeitmassenspektrometer	27		
	3.4	Übers	challexpansion und Freistrahlprobenahme	29		
		3.4.1	Allgemeines	29		
		3.4.2	Zustandsgrößen auf der Freistrahlachse	31		
		3.4.3	Winkelabhängigkeit der Zustandsgrößen des Freistrahls $\ .\ .$	34		
	3.5	Zeitau	fgelöste Massenspektrometrie hinter Stoßwellen	36		
		3.5.1	Einleitung	36		
		3.5.2	Kalibrierung	37		
		3.5.3	Druckzunahme in der Ionenquelle und Anstiegszeit $\ .\ .\ .\ .$.	41		
		3.5.4	Einfluss experimenteller Parameter auf die Messungen	44		
	3.6	Ström	ungsmechanische Simulation von Stoßrohrexperimenten	51		

4	4 Experimenteller Aufbau					
	4.1	Stoßrohr	55			
	4.2	Flugzeitmassenspektrometer	58			
	4.3	Erfassung der Messdaten	59			
	4.4	Software	62			
5	The	rmischer Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan	63			
	5.1	Einleitung und Fragestellung	63			
	5.2	Durchführung	69			
	5.3	Ergebnisse und Diskussion	71			
	5.4	Zusammenfassung	84			
6	The	Thermischer Zerfall von Iodbenzol				
	6.1	Einleitung und Fragestellung	85			
	6.2	Durchführung	89			
	6.3	Ergebnisse und Diskussion	91			
	6.4	Zusammenfassung	109			
7	Die	Reaktion von Phenylradikalen mit Ethin und Ethin-d2	111			
	7.1	Einleitung und Fragestellung	111			
	7.2	Durchführung	113			
	7.3	Ergebnisse und Diskussion	114			
		7.3.1 Phenyl + C_2H_2	114			
		7.3.2 Phenyl + C_2D_2	126			
	7.4	Zusammenfassung	130			
8	Aus	Ausblick 13				
9	Anhang					
	9.1	Parameter zur Berechnung der Zustandsgrößen des Freistrahls	133			
	9.2	Kalibrierungen	134			
9.3Spektrometereinstellungen		Spektrometereinstellungen	136			
		Thermochemische Daten	139			
		9.4.1 $C_2H_3F_3$ -Zerfall	139			
		9.4.2 Iodbenzol-Zerfall	141			
Lit	Literaturverzeichnis 14					

Publikationsliste	156
Lebenslauf	157

1 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die umfassende Charakterisierung einer neu aufgebauten Messapparatur bestehend aus Stoßrohr und Flugzeitmassenspektrometer und die Untersuchung komplexer Reaktionsmechanismen hinter reflektierten Stoßwellen. Zur Durchführung solcher Experimente wird ein Freistrahl aus einem Stoßrohr in die Ionenquelle eines Flugzeitmassenspektrometers geleitet.

Der zur Probenahme verwendete Freistrahl und die damit einhergehenden Strömungsprozesse wurden mit einfachen analytischen Modellen für Überschallströmungen und numerischen strömungsmechanischen Simulationen charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Freistrahlprobenahme für kinetische Messungen geeignet ist.

Unter bestimmten experimentellen Bedingungen wurde eine Überlagerung der Messsignale mit einer Apparatefunktion beobachtet. Durch systematische Variation der Randbedingungen konnte der Durchmesser der zur Probenahme verwendeten Düse als kritischer Parameter dafür identifiziert werden. Durch Auswahl hinreichend kleiner Düsendurchmesser kann die Apparatefunktion unterdrückt werden; kinetische Messungen sind dann möglich.

Die Zerfallskinetik des 1,1,1-Trifluorethans (CH₃CF₃) wurde untersucht, um anhand eines einfachen Reaktionssystems zu zeigen, dass die erhaltenen Messergebnisse nicht mit systematischen Fehlern behaftet sind. Dazu wurde durch eine RRKM/Mastergleichungsanalyse die Geschwindigkeitskonstante des 1,1,1-Trifluorethanzerfalls in Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnet. Die darauf basierenden Modellierungen stimmen mit den Messungen gut überein. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Reaktion entgegen einer in letzter Zeit diskutierten Aussage [1] durch statistische Theorien beschreibbar ist.

Weiterhin wurden unter verbrennungsnahen Bedingungen wichtige Reaktionen des Phenylradikals (C_6H_5) untersucht. Der thermische Zerfall des Radikalvorläufers Iodbenzol sowie die damit einhergehende Produktbildung wurde im Temperaturbereich 1230 K - 1650 K bei Drücken von 0,95 bis 1,25 bar untersucht. Ein detaillierter Reaktionsmechanismus zur Beschreibung des Reaktionssystems wurde abgeleitet. Ein wichtiges Reaktionsprodukt mit der Summenformel C₁₂H₈ konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Biphenylen identifizert werden. Dies konnte als erster experimenteller Beweis dafür gedeutet werden, dass Benz-in (c-C₆H₄; 1,3-Cyclohexadien-5-in) unter den gewählten experimentellen Bedingungen in hohen Konzentrationen (bis ca. 3×10^{-9} mol cm⁻³) gebildet wird. Die experimentell beobachtete Produktverteilung konnte nur durch Berücksichtigung der Phenyl-Disproportionierung ($R_{6.5}$) zu Benzol (C₆H₆) und Benz-in in dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus adäquat beschrieben werden. Die Bedeutung dieser Reaktion im Fall hoher Phenylkonzentrationen und niedriger Temperaturen (T < 1500 K) wurde erstmals herausgestellt. Aus den experimentell bestimmten Produktkonzentrationen und den Modellierungen wird folgende temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion abgeschätzt:

$$k_{R_{6,5}}(T) = 5.7 \times 10^{12} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$
 (1.1)

Schließlich wurde die erste zeitaufgelöste Stoßwellen-Produktstudie zur Reaktion zwischen Phenylradikalen und Ethin bei Temperaturen zwischen 1225 K und 1590 K und Drücken von 1 bis 1,3 bar durchgeführt. Die Ergebnisse konnten ausgehend von dem für die Iodbenzolpyrolyse aufgestellten Mechanismus interpretiert werden. Eine quantitative Modellierung der Messergebnisse wurde dadurch erschwert, dass derzeit die Elementarkinetik der Bildungs- und Zerfallsreaktionen der Reaktionsprodukte nicht hinreichend charakterisiert ist. Dennoch konnte gezeigt werden, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen Reaktionen zwischen Phenylradikalen einen größeren Beitrag zur Bildung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) leisten als die im etablierten HACA-Mechanismus berücksichtigten Reaktionen zwischen Phenyl- bzw. PAH-Radikalen und Ethin, da im untersuchten Temperaturbereich die Aktivierung der Aromaten durch Abstraktionsreaktionen nicht konkurrenzfähig ist.

Abschließend sollen noch einmal die wesentlichen selbständig erarbeiteten Ergebnisse der vorliegenden Dissertation zusammengestellt werden:

- Umfassende Charakterisierung einer neu aufgebauten Messapparatur bestehend aus Stoßrohr und Flugzeitmassenspektrometer
- Beschreibung der Freistrahlprobenahme durch einfache analytische Modelle und

numerische strömungsmechanische Simulationen

- Anhand des thermischen Zerfalls von 1,1,1-Trifluorethan wurde demonstriert, dass kinetische Messungen mit der neuen Apparatur frei von systematischen Fehlern durchführbar sind
- RRKM/Mastergleichungsanalyse des 1,1,1-Trifluorethanzerfalls und darauf basierende Modellierung der Messergebnisse mit guter Übereinstimmung
- Experimentelle Untersuchung der Iodbenzolpyrolyse und Erstellen eines detaillierten Reaktionsmechanismus
- \bullet Die Bedeutung der Phenyldisproportionierung bei Temperaturen $<1500~{\rm K}$ für dieses Reaktionssystem wurde erstmals herausgestellt
- Abschätzung einer Geschwindigkeitskonstante für die Phenyldisproportionierung aus Modell und Experiment $(k_{R_{6.5}}(T) = 5.7 \times 10^{12} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
- Experimentelle Untersuchung der Reaktion Phenyl + Ethin und Erstellen eines detaillierten Reaktionsmechanismus

2 Einleitung

Seit ca. 1,6 Millionen Jahren verwenden Menschen die Verbrennung als Quelle für Energie, Wärme und Licht [2, 3]. Diese kann somit als die älteste Technologie der Menschheit betrachtet werden [4]. Durch die Industrialisierung und den gesellschaftlichen Wandel sind fossile Brennstoffe wie z. B. Kohle, Öl und Erdgas auf vielfältige Weise für die Aufrechterhaltung des gesellschaftlichen Lebens und der Lebensqualität unentbehrlich geworden [5]. Olah, Goeppert und Prakash [5] geben unter Berufung auf die Energy Information Administration (EIA, International Energy Outlook 2005) an, dass der weltweite Primärenergieverbrauch im Zeitraum zwischen 1970 und 2002 von 61 auf 121 Petawattstunden anstieg (1 Petawattstunde = 1×10^{15} Wattstunden). Weiterhin geben diese Autoren an, dass eine Extrapolation auf das Jahr 2025 einen Primärenergiebedarf von 189 Petawattstunden erwarten lässt. Der derzeitige Rohölverbrauch der Menschheit beläuft sich auf etwa 11 Millionen Tonnen pro Tag (Stand 2006) [5]. Demgegenüber standen im Jahr 2003 als gesichert geltende Rohölvorkommen von 156,7 Milliarden Tonnen bzw. 158,2 Milliarden Tonnen Ölequivalente an Erdgas; die reichlicher vorhandenen Kohlevorkommen genügen für weitere 200 bis 300 Jahre [5].

Alleine von 1952 bis 2000 stieg die Weltbevölkerung von 2,4 Milliarden Menschen auf 6,2 Milliarden an. Für das Jahr 2050 wird eine Weltbevölkerung von ca. 8 bis 10 Milliarden Menschen angenommen [5]. Die einzelnen Zahlenwerte sind hierbei eher als Richtwerte anzusehen; je nach verwendeter Quelle ergeben sich merkliche Unterschiede. Grundsätzlich lassen sich zwei wichtige Punkte festhalten:

- Die weltweiten Vorräte an fossilen Energieträgern werden versiegen
- Die Verbrennung fossiler Brennstoffe wird bis dahin eine sehr wichtige Technologie bleiben

Neben den skizzierten Fragen der Nachhaltigkeit haben die mit der technischen Verbrennung einhergehenden Schadstoffemissionen weitreichende Auswirkungen auf Menschen und Umwelt. Neben anderen Schadstoffen stellen Rußpartikel eine substantielle Gefahr für die menschliche Gesundheit dar [6, 7, 8]. Insbesondere Partikel mit einer Größe kleiner als 1 μ m sind lungengängig und zeigen ein hohes kanzerogenes Potential [8]. Hierbei ist nicht vollständig geklärt, ob der kohlenstoffreiche Kern der Partikel oder die äußere Schicht, die reich an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (engl. polycyclic aromatic hydrocarbons PAH) ist, den größeren Anteil an der krebserregenden Wirkung der Rußpartikel haben. Insbesondere Rußpartikel, die aus Dieselmotoren emittiert werden, zeigen ein hohes kanzerogenes Potential [9, 10, 11]. Der besonderen Gefahr durch Partikel, die in selbstzündenden Motoren gebildet werden, kann durch die Verwendung sogenannter Rußpartikelfilter Rechnung getragen werden.

Abgesehen von medizinischen Argumenten können Rußpartikel auch die Effizienz von Verbrennungseinrichtungen vermindern oder diese sogar beschädigen. Letzteres gilt z.B. für den Fall der Bildung von Rußpartikeln in Turbinen, wodurch die schnell rotierenden Schaufelblätter beschädigt werden können [12]. Durch eine höhere Temperatur der jeweiligen Flammen oder eine längere Verweildauer des Brennstoffes in der Brennkammer kann die Rußbildung in der Regel minimiert werden. Allerdings würde durch diese Maßnahmen wiederum die Stickoxidbildung begünstigt [12].

Schließlich ist Ruß ein wichtiges Industrieprodukt mit vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten. Es ist belegbar, dass Rußpartikel seit mindestens 2000 v. Chr. als Bestandteil von Tinte verwendet wurden (siehe z. B. Ref. [6]). Heute wird Ruß weiterhin in Tinten, Tonern sowie als Füllstoff in Autoreifen und Förderbändern verwendet. Desweiteren spielen Rußpartikel eine wichtige Rolle bei der Wärmeübertragung in der technischen Verbrennung, da sie die Strahlungsleistung von Flammen erhöhen und damit letztlich die Wärmeübertragungsrate steigern [12].

Daher ist ein grundlegendes chemisches Verständnis der Bildungsmechanismen von Rußpartikeln in Verbrennungsprozessen erstrebenswert, denn dieses würde es ermöglichen, detaillierte Modelle in den Entwicklungsprozessen von Motoren, Kraftwerken und anderen Verbrennungseinrichtungen zu berücksichtigen. Somit könnte schließlich ein Beitrag dazu geleistet werden, den Schadstoffausstoß zu minimieren, die gesundheitliche Belastung der Menschen durch Verbrennungsprodukte zu vermindern, sowie die Effizienz in technischen Verbrennungsprozessen zu steigern.

Es ist daher eine Frage der gesellschaftlichen Verantwortung, die chemischen und physikalischen Grundlagen der Verbrennungstechnologie weiterhin intensiv wissenschaftlich zu untersuchen, um so zu Effizienzsteigerung und verminderter Schadstoffbildung beizutragen. Daher wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zu chemischen Schlüsselschritten in der Rußbildung durchgeführt, denn neben der Bildung von CO_2 und Stickoxiden steht derzeit besonders Ruß, der bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gebildet wird, im Fokus des öffentlichen Interesses.

Der derzeitige Wissensstand hinsichtlich verschiedener, zur Diskussion stehender Rußbildungsmechanismen wird in einer Reihe von Übersichtsarbeiten zusammengefasst [13, 14, 15, 16, 17, 18]. In Ref. [18] wird dabei die besondere Notwendigkeit eines quantitativen Verständnisses der chemischen Elementarschritte in Verbrennungsprozessen in den Mittelpunkt gestellt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Rußbildung wird meist die Bildung der ersten aromatischen Ringe angesehen. Durch weiteres Wachstum dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe (z.B. durch Reaktion mit Ethin) werden polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet. Ab einer bestimmten Größe der PAH kommt es zu Kondensations- bzw. Koagulationsprozessen, aus denen letztlich feste Rußpartikel hervorgehen. Die Partikel können zudem durch Oberflächenreaktionen mit kleinen, meist ungesättigten Radikalen weiter wachsen. Während des Bildungsprozesses nimmt das Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnis typischerweise von den gasförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den Partikeln hin zu. Für ein detailliertes Bild sei auf den Artikel von Richter und Howard verwiesen [16].

Eine große Zahl von Arbeiten wurde über mögliche Bildungsreaktionen des ersten aromatischen Rings (insbesondere Phenylradikale oder Benzol) veröffentlicht. Die wesentlichen Ergebnisse sind in den bereits erwähnten Übersichtsartikeln zusammengefasst und lassen sich in Reaktionspfade mit gerader oder ungerader Zahl der Kohlenstoffatome der beteiligten Spezies einteilen. Dabei wird die Frage, welcher Kanal dominiert, kontrovers diskutiert [17]. Wichtige Reaktionen im geradzahligen Mechanismus [19, 20, 21, 22, 23, 24] sind:

$$n-C_4H_3+C_2H_2 \longrightarrow Phenyl$$
 (R_{2.1})

$$n-C_4H_5+C_2H_2 \longrightarrow Benzol+H.$$
 (R_{2.2})

Die wahrscheinlich wichtigste Reaktion im ungeradzahligen Bildungsmechanismus für Benzol ist die Rekombination von Propargylradikalen [25, 26, 27, 28, 29]:

$$C_3H_3 + C_3H_3 \longrightarrow Benzol$$
 (R_{2.3})

In einer aktuellen Studie zur Benzolbildung in laminaren, vorgemischten 1,3-Butadien-Flammen stellen Hansen et al. [29] die besondere Bedeutung der resonanzstabilisierten i-Isomere der C₄-Bausteine ¹ heraus. Unter den in Ref. [29] beschriebenen Bedingungen trägt die Reaktion

$$i-C_4H_5+C_2H_2 \longrightarrow Fulven + H$$
 (R_{2.4})

mit anschließender H-katalysierter Umlagerung des Fulvens zu Benzol entscheidend zur Bildung des ersten Aromaten bei. Der wohl am meisten akzeptierte Wachstumsmechanismus für Aromaten unter Verbrennungsbedingungen ist der sogenannte H-abstraction- C_2H_2 -addition-Mechanismus (HACA Mechanismus), der von Frenklach und Wang [14] als eine sich wiederholende Sequenz von zwei Schritten vorgeschlagen wurde. Im ersten Schritt werden die wachsenden Aromaten A durch H-Abstraktion (meist durch H-Atome) in ein Radikal überführt, danach kommt es zur Addition eines Ethinmoleküls.

$$AH + H \longrightarrow A^{\bullet} + H_2$$
 (R_{2.5})

$$A^{\bullet} + C_2 H_2 \longrightarrow A C_2 H_2^{\bullet} \qquad (R_{2.6})$$

Die so gebildeten Radikale $(AC_2H_2^{\bullet})$ können durch H-Abspaltung als Aromaten stabilisiert werden oder direkt weitere C₂-Bausteine anlagern.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass ein detaillierten Verständnisses der Rußbildung in Verbrennungsprozessen notwendig ist. Die wichtigsten Schritte in der modellhaften Beschreibung der Partikelbildung sind die Ausbildung des ersten Aromaten (Phenyl oder Benzol) sowie dessen weitere Wachstumschritte zu PAHs. Abb. 2.1 gibt eine qualitative Zusammenfassung der beteiligten Prozesse.

Zur Modellierung der Bildungs- und Verbrauchsreaktionen kleiner aromatischer Kohlenwasserstoffe steht eine große Zahl experimenteller Daten zur Verfügung, da der als geschwindigkeitsbestimmend angesehene Schritt in der Rußbildung umfassend untersucht wurde.

Im Gegensatz dazu liegt lediglich eine kleine Zahl experimenteller Untersuchungen zur Kinetik des weiteren Wachstums dieser Spezies zu PAH vor (z. B. [31]). Auch die Untersuchung von Zerfallsreaktionen der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe ist nur Gegenstand einer kleinen Zahl an Veröffentlichungen (z. B. [32, 33]). Die Modellierung und das Verständnis dieser Wachstumsschritte beruhen zur Zeit hauptsächlich auf Analogiebetrachtungen und Schätzungen; quantitative kinetische Daten sind kaum veröffentlicht.

¹Eine detaillierte Diskussion der verschiedenen Isomere der in der Verbrennung wichtigen C₄-Radikale findet sich z. B. in Ref. [30].



Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Rußbildung. 1. Bildung des ersten Aromaten und weiterer ungesättigter Verbindungen; 2. PAH-Bildung; 3. Partikelbildung und -wachstum durch Koagulation und Oberflächenwachstum.

Daher wird in der vorliegenden Dissertation über Stoßwellenexperimente zu diesen Wachstumsschritten berichtet, die unter verbrennungsnahen Bedingungen durchgeführt wurden. Als analytische Technik wurde dabei die zeitaufgelöste Flugzeitmassenspektrometrie verwendet. Der große Vorteil dieser Technik ist es, dass zeitgleich mehrere Spezies detektierbar sind. Nachteile dieser Messmethode sind das bisher unvollständige Verständnis der hierzu verwendeten Freistrahl-Probenahme und die geringe Nachweisempfindlichkeit des Flugzeit-Massenspektrometers (etwa 1×10^{-10} mol cm⁻³) im Vergleich zu spektroskopischen Nachweismethoden (z. B. 5×10^{-13} mol cm⁻³ für H-ARAS [34]). Deshalb ist es erforderlich, die Konzentrationen der zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe für Stoßwellenexperimente ungewöhnlich hoch zu wählen. Typische Werte liegen je nach Ionisierungsquerschnitt der zu untersuchenden Spezies zwischen 4×10^{-8} mol cm⁻³ und 8×10^{-13} mol cm⁻⁷, entsprechend Mischungsanteilen von 0,1 - 2 %. Die unmittelbare Folge davon ist, dass mit dieser Technik chemische Elementarreaktionen nicht isoliert

untersucht werden können. Vielmehr wird ein komplexes Zusammenspiel verschiedener zeitgleich ablaufender Prozesse experimentell beobachtet. Dies macht allerdings auch den besonderen Wert derartiger Experimente aus, denn die vielen parallel ablaufenden Reaktionen stellen eine Annäherung an die komplexe Chemie realer Verbrennungsprozesse dar.

Durch geeignete Wahl der untersuchten Gasmischungen ist es möglich, die Zahl der Sekundärreaktionen so einzuschränken, dass eine detaillierte Auswertung im Sinne von kinetischen Modellen möglich ist. So können einzelne Ausschnitte aus globalen Verbrennungs-, Rußbildungs- oder Schadstoffbildungsmechanismen experimentell isoliert und beobachtet werden. Die Messungen werden schließlich mit detaillierten Modellierungen verglichen. Dies gestattet es, Submechanismen zur Beschreibung des untersuchten Reaktionssystems aufzustellen und zu validieren. Dadurch ist es auch möglich, Empfehlungen auszusprechen, welche Geschwindigkeitskonstanten zur adäquaten Beschreibung der verschiedenen Einzelschritte in den Modellen berücksichtigt werden sollten.

3 Theoretische und experimentelle Grundlagen

3.1 Elementarkinetik und komplexe Reaktionsmechanismen

3.1.1 Allgemeines

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente sollen zur Interpretation der Ergebnisse mit chemisch-kinetischen Modellierungen verglichen werden (siehe Abschnitt 5.3, 6.3 und 7.3). Dazu ist es notwendig, die auf der Zeitskala der Messungen ablaufenden chemischen Prozesse theoretisch adäquat zu beschreiben. Die nötigen Formalismen sind Gegenstand der chemischen Kinetik. Eine ausführlichere Beschreibung wird in den Standardwerken der Reaktionskinetik bzw. -dynamik gegeben. An dieser Stelle seien die Referenzen [4, 35, 36, 37] und [38] erwähnt. Die folgende Darstellung lehnt sich im Wesentlichen an die Ausführungen der Referenzen [4] und [36] an.

3.1.2 Komplexe Mechanismen

Sollen nicht isolierte Reaktionen, sondern komplexere chemische Prozesse, wie z.B. die Pyrolyse oder Oxidation von Kohlenwasserstoffen simuliert werden, sind viele gleichzeitig ablaufende Reaktionen zu berücksichtigen.

Ein vollständiger Reaktionsmechanismus beinhaltet alle möglichen Elementarreaktionen des betrachteten Reaktionssystems (R: Anzahl der Reaktionen und S: Anzahl der Spezies) und ist im idealen Fall für alle Temperaturen und Zusammensetzungen gültig. Für die Bildungsgeschwindigkeit einer Spezies i ergibt sich durch Summation über die Zeitgesetze aller Elementarreaktionen, an denen der Stoff i beteiligt ist, folgender Ausdruck [4]:

$$\left(\frac{dc_i}{dt}\right) = F_i(c_1, ..., c_S; k_1, ..., k_R) = \sum_{r=1}^R k_r \left(\nu_{ri}^p - \nu_{ri}^e\right) \prod_{s=1}^S c_s^{\nu_{rs}^{(e)}}; \quad i = 1, ..., S.$$
(3.1)

Dabei steht c_i für die Konzentrationen der S verschiedenen Stoffe i und ν_{ri}^e bzw. ν_{ri}^p sind die Stöchiometriezahlen für Edukte und Produkte. Der Laufindex r bezeichnet die einzelnen Reaktionen bzw. deren Geschwindigkeitskonstanten.

Wichtig ist hierbei die Frage nach dem Einfluss der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten auf die für den Zeitpunkt t berechneten Konzentrationen der betrachteten Spezies i. Die Antwort auf diese Frage liefert einerseits Hinweise auf die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte, deren Geschwindigkeitskonstanten möglichst genau bestimmt sein sollten. Anderseits wird ersichtlich, welchen Einfluss Ungenauigkeiten in den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten auf die vorhergesagten Spezieskonzentrationen haben. Dieser Einfluss wird als Empfindlichkeit oder Sensitivität bezeichnet. Eine Reaktion j wird dann als sensitiv im Hinblick auf den Stoff i bezeichnet, wenn eine kleine Änderung ihrer Geschwindigkeitskonstante k_j eine große Abweichung der für den Stoff i berechneten Konzentration c_i nach sich zieht. Die Sensitivität $(S_{i,j})$ bzw. die relative Sensitivität $(S_{i,j}^{rel})$ sind wie folgt definiert:

$$S_{i,j} = \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \tag{3.2}$$

$$S_{i,j}^{rel} = \frac{\partial ln \ c_i}{\partial ln \ k_j} \tag{3.3}$$

Zur numerischen Bestimmung der Sensitivität wird Gl. 3.4 herangezogen:

$$\frac{\partial S_{i,r}}{\partial t} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial k_r}\right) + \sum_{n=1}^{S} \left[\left(\frac{\partial F_i}{\partial c_n}\right) \cdot S_{n,r} \right].$$
(3.4)

In der Praxis müssen die gemäß Gl. 3.1 bzw. 3.4 definierten Gleichungssysteme gelöst werden. Durch geeignete Methoden zur numerischen Integration ist dies möglich und es ergeben sich die dem Modell entsprechenden Konzentrationsverläufe aller berücksichtigter Spezies, bzw. die gesuchten Sensitivitäten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Lösung der Gleichungssysteme die Software HOMREA von Warnatz et al. [39] verwendet, die um eine in LabVIEW programmierte graphische Benutzeroberfläche (VisHom) [40] ergänzt wurde. Das Programm HOMREA normiert die jeweiligen Empfindlichkeiten so, dass der Reaktion, die zu Bildung oder Verbrauch einer bestimmten Spezies am meisten beiträgt, die Empfindlichkeit 1 bzw. -1 zugeordnet wird. Die Empfindlichkeiten aller anderen Reaktionen werden relativ zu diesem Wert angegeben. Die gesamten Ausführungen zur Analyse komplexer Mechanismen lehnen sich an Ref. [4] an. Ergänzend dazu können auch Reaktionsflussanalysen durchgeführt werden, die Aussagen darüber erlauben, welcher Prozentsatz eines Stoffs i in einer bestimmten Reaktion j gebildet oder verbraucht wird. Da dieser Ansatz im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt wurde, wird von einer vertiefenden Diskussion abgesehen.

3.1.3 Die Theorie des Übergangszustandes

Eine sehr effiziente Methode zur Berechnung der thermischen Geschwindigkeitskonstante (für unimolekulare Reaktionen ergibt sich der Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante) von Elementarreaktionen, die über eine Energiebarriere verlaufen, wurde von Eyring [41] bzw. Evans und Polanyi [42] erarbeitet. Diese Methode wird gemeinhin als die Theorie des Übergangszustandes bezeichnet. Der sogenannte Übergangszustand ist dabei die Konfiguration höchster potentieller Energie der an der Reaktion beteiligten Moleküle (bzw. Atome) entlang der sogenannten Reaktionskoordinate. Diese ist der Weg geringster Energie auf der Potentialfläche vom Bereich, der den Edukten zugeordnet werden kann, in den Bereich, der die Reaktionsprodukte beschreibt. Zur Ableitung eines Ausdrucks für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante sind folgende Annahmen notwendig [35]:

- Die Bewegungen der Kerne und der Elektronen sind separierbar
- Die Zustände der Edukte und des Übergangszustandes sind gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung besetzt
- Moleküle, die den Übergangszustand in Richtung Produkte durchquert haben, können nicht zurückreagieren
- Im Übergangszustand kann die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate abgekoppelt von den anderen Bewegungen als Translation behandelt werden
- Auch ohne ein eingestelltes Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten können die zu Produkten reagierenden Überganszustände mit einer Boltzmann-Verteilung beschrieben werden

Für eine Reaktion des Typs

$$A + B \longrightarrow C + D \tag{R_{3.1}}$$

ergibt sich

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} \cdot e^{\frac{-E_0}{k_B T}}.$$
(3.5)

Dabei stehen Q^{\ddagger} , Q_A und Q_B für die Zustandssummen des Übergangszustands bzw. der Edukte A und B. k_B ist die Boltzmannkonstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und E_0 die Schwellenenergie, die in Abb. 3.1 veranschaulicht wird. Eine ausführliche Herleitung der Theorie wird z. B. in Ref. [35] gegeben.



Reaktionskoordinate

Abbildung 3.1: Energiediagramm zum Verständnis der Theorie des Übergangszustands. Die zur Reaktion zu überwindende Schwellenenergie E₀ entspricht dem Energieunterschied der um die Nullpunktsschwingungsenergien korrigierten elektronischen Energien der Edukte und des Übergangszustandes.

Aus der Forderung nach Mechanismen und kinetischen Daten, die bestimmte Reaktionssysteme über einen weiten Parameterbereich hinreichend genau beschreiben sollen, ergibt sich direkt die Notwendigkeit eine adäquate Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen zu finden. Dazu hat sich der von Arrhenius [43] empirisch ermittelte Ansatz

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \tag{3.6}$$

bewährt. In Gl. 3.6 wird A als präexponentieller Faktor bezeichnet, E_a ist die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. In einigen Fällen ist es notwendig die Arrhenius-Gleichung (3.6) noch mit einem Korrekturfaktor zu modifizieren [4], der einer Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors Rechnung trägt:

$$k(T) = B \cdot T^n \cdot e^{-\frac{E_0}{R \cdot T}}.$$
(3.7)

3.1.4 Mastergleichung

Die Geschwindigkeitskonstanten für unimolekulare Prozesse bzw. Assoziationsreaktionen zeigen (je nach Reaktionsbedingungen) nicht nur eine Temperatur-, sondern oft auch eine Druckabhängigkeit. Zur verlässlichen Modellierung ist es somit notwendig, geeignete Formalismen zur Beschreibung der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von Dissoziations- oder Rekombinationsreaktionen zu finden. Diese Druckabhängigkeit resultiert aus der Konkurrenz zwischen der Reaktion einerseits und Stößen (i. d. R. mit dem Badgas) andererseits. Der temperaturabhängige Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante ($k_{\infty}(T)$) kann für Reaktionen mit starrem Übergangszustand mit der in Kap. 3.1.3 vorgestellten Theorie des Übergangszustandes ermittelt werden. Soll zusätzlich auch die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante (k(T,p)) berücksichtigt werden ist es notwendig, eine sogenannte Mastergleichungsanalyse durchzuführen.

Hierzu soll im folgenden eine Population x(E,t) an Molekülen der Energie E zur Zeit t betrachtet werden. Die Energie befinde sich in den aktiven Freiheitsgraden der Moleküle (vgl. Abschnitt 3.1.5). Die Moleküle können entweder unimolekular abreagieren oder durch Stöße aktiviert bzw. desaktiviert werden. Zugunsten einer übersichtlicheren Darstellung wird die Drehimpulsabhängigkeit vernachlässigt. Die zeitliche Entwicklung der Population (für einen thermischen Zerfall) wird durch die folgende, als Mastergleichung bezeichnete, Funktion beschrieben:

$$\frac{\partial x(E,t)}{\partial t} = [M] \int_0^\infty Z \cdot P(E,E') x(E',t) dE' - Z \cdot x(E,t) - k(E) x(E,t).$$
(3.8)

Der erste Term in Gl. 3.8 beschreibt die Population durch Stöße, der zweite Term beschreibt die Depopulation durch Stöße und der letzte Term steht für die Depopulation durch die Reaktion. Dabei ist Z die Stoßzahl des Reaktanden mit dem Badgas M; P(E, E') ist die Wahrscheinlichkeit, dass Moleküle der Energie E' durch Stöße in Energieniveaus E überführt werden. Da P(E, E') auf eins normiert ist, erscheint dieser Ausdruck im zweiten Term in Gl. 3.8 nicht. Die Depopulation durch die unimolekulare Reaktion erfolgt mit der spezifischen Geschwindigkeitskonstante k(E). Solange die Zustandsdichte bei zur Reaktion genügend großen Energien hoch ist und die Zustände durch Anharmonizitäten stark wechselwirken, können statistische Theorien, wie z.B. die RRKM-Theorie (siehe 3.1.5) zur adäquaten Beschreibung der Reaktionskinetik verwendet werden [38].

Eine mögliche Formulierung der Bestimmungsgleichung für die Geschwindigkeitskon-

stante k_{uni} bei einem beliebigen Druck lautet [38]:

$$-k_{uni}g(E) = [M] \int_0^\infty Z \cdot P(E, E')g(E')dE' - Z \cdot [M] \cdot g(E) - k(E)g(E).$$
(3.9)

Es gelten die selben Bezeichnungen der Parameter wie in Gl. 3.8, allerdings wird statt der zeitabhängigen Population x(E,t) im quasistationären Fall die Population g(E) als Eigenfunktion eingebracht.

Zur Lösung der Mastergleichung steht spezielle Software zur Verfügung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Programmpaket Unimol von Gilbert und Smith [38] verwendet. Dieses bestimmt im ersten Schritt k(E) nach der RRKM-Theorie. Im Anschluss daran wird die Mastergleichung für wählbare Drücke gelöst, wodurch schließlich Ausdrücke für $k_{uni}(T,p)$ gewonnen werden können. Im folgenden Abschnitt soll umrissen werden, wie spezifische Geschwindigkeitskonstanten k(E) durch die RRKM-Theorie berechnet werden.

3.1.5 RRKM-Theorie

Die RRKM-Theorie ist eine mikrokanonische Theorie des Übergangszustands. Im Rahmen der RRKM-Theorie wird ein Molekül im einfachsten Fall als ein Ensemble harmonischer Oszillatoren betrachtet, die unter Beachtung folgender Annahmen Energie uneingeschränkt austauschen können:

- Alle Zustände des angeregten Moleküls A* bei einer Energie E sind mit gleicher Wahrscheinlichkeit zugänglich
- Die Schwingungsenergieumverteilung ist wesentlich schneller als die unimolekulare Reaktion

Die RRKM-Theorie geht davon aus, dass die betrachteten Moleküle ein mikrokanonisches Ensemble bilden. Innerhalb eines Moleküls verteilt sich die zur Verfügung stehende Gesamtenergie statistisch auf die internen Freiheitsgrade. Weiterhin wird angenommen, dass alle Zustände bei einer Energie die gleiche Wahrscheinlichkeit zu zerfallen zeigen. Dadurch bleibt das mikrokanonische Ensemble während der Reaktion erhalten und der unimolekulare Zerfall kann durch eine einzige zeitlich invariable Geschwindigkeitskonstante k(E) beschrieben werden. Die Freiheitsgrade werden als aktiv bezeichnet, wenn ein ungehinderter Energieaustausch möglich ist und als adiabatisch, wenn sie während der Reaktion im gleichen Quantenzustand bleiben. Die spezifische Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Gesamtenergie ergibt sich schließlich zu:

$$k(E) = \frac{G^{\ddagger}(E)}{hN(E)},$$
(3.10)

wobei $G^{\ddagger}(E)$ die Summe der Zustände des Übergangszustands ist. N(E) bezeichnet die Zustandsdichte des Moleküls. Die für RRKM-Rechnungen notwendigen Informationen sind die Gesamtenergie E, die Schwellenenergie E₀, sowie die Schwingungsfrequenzen und Trägheitsmomente von Edukt und Übergangszustand. Die Schwellenenergie ist die Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien von Übergangszustand und Edukt (siehe Abb. 3.1). Zugunsten einer übersichtlicheren Darstellung wurde die Drehimpulsabhängigkeit vernachlässigt.

3.2 Stoßwellen

3.2.1 Allgemeines

Grundlegende Einführungen in die Beschreibung und Anwendung von Stoßwellen werden von verschiedenen Autoren gegeben. Hier sollen die Bücher von Greene und Toennies [44], Oertel [45] sowie das Handbook of Shockwaves [46] genannt werden. Ref. [44] zeigt eine sehr klare Darstellung der eindimensionalen hydrodynamischen Behandlung der Stoßwellenausbreitung im Fall idealer Gase, an die sich die weiter unten folgenden Ausführungen anlehnen.

3.2.2 Erzeugung von Stoßwellen

Einen anschaulichen Ausgangspunkt für Überlegungen zum Verständnis der Bildung von Stoßwellen bieten Schallwellen [47]. Die Druckamplitude einer Schallwelle ist gewöhnlich klein im Vergleich zum mittleren Druck, die Temperaturamplitude ist klein im Verhältnis zur mittleren (absoluten) Temperatur und die Verdichtung ist klein gegen die mittlere Dichte. Wird die Druckamplitude jedoch stark vergrößert, tritt an den Stellen maximalen Drucks eine nicht zu vernachlässigende Temperaturerhöhung auf. In den Druckminima kommt es analog zu einer Temperatursenkung. Gemäß Gl. 3.11 ist eine Temperaturänderung mit einer Änderung der Schallgeschwindigkeit (v_s) verknüpft:

$$v_s = \sqrt{\frac{c_p RT}{c_v W}}$$
(3.11)

Hierbei sind c_p und c_v die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. Volumen, R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und W die mittlere Molmasse des betrachteten Gases.

Einzelne Stoßfronten können in Stoßrohren (vgl. Abb. 3.2) erzeugt werden. Diese bestehen aus einem Niederduckteil (1), der mit der zu untersuchenden Gasmischung befüllt wird und einem Hochdruckteil (2), der mit Treibgas befüllt wird. Hoch- und Niederdruckteil werden von einer Membran (3) getrennt. Die Rohrgeometrie ist üblicherweise zylindrisch mit konstantem Durchmesser entlang der Rohrachse. Zur Verstärkung der Stoßwellenwirkung können Rohre verwendet werden, die sich am Übergang von Hoch- zu Niederdruckteil verjüngen. Abb. 3.2 skizziert die wesentlichen Bestandteile eines Stoßrohrs.

Durch Erhöhen des Treibgasdrucks bis zur Belastungsgrenze des Membranmaterials kann



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Stoßrohrs.

die Membran zum Bersten gebracht werden. Anschließend breiten sich Verdichtungswellen in das aufzuheizende Testgas aus. Gleichzeitig breiten sich fächerförmige Verdünnungswellen in den Hochdruckteil aus. Alternativ besteht die Möglichkeit die Membran durch federgetriebene Messer oder Nadeln zu öffnen, wodurch Stoßwellen bei wohldefinierten Anfangsbedingungen erzeugt werden können. Tranter et al. [48, 49] beschrieben vor kurzem ein Stoßrohr, das anstelle einer Membran mit einem schnell öffnenden Ventil ausgerüstet ist . Nach Gl. 3.11 haben die beim Bersten der Membran zuerst entstehenden Verdichtungswellen eine geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit, als solche Verdichtungswellen, die in bereits durch die vorauslaufenden Wellen erwärmtes Gas gelangen. Die nachlaufenden Wellen holen die zuerst gebildeten rasch ein. Somit steilt sich die Welle mehr und mehr auf [47]. Nach ca. 10 Rohrdurchmessern hat sich eine ebene, nur wenige mittlere freie Weglängen dicke Stoßfront ausgebildet innerhalb derer sich die Zustandsgrößen sprunghaft ändern. Dies ist in Abb. 3.3 vereinfacht dargestellt.

Durchstreicht die Stoßfront ein Volumenelement des kalten Gases im Niederdruckteil, wird dieses adiabatisch komprimiert, wodurch sich die Zustandsgrößen (Druck, Temperatur und Dichte) sprunghaft ändern. Außerdem strömt das aufgeheizte Messgas der Stoßfront nach. Erreicht die Stoßfront die Endplatte des Stoßrohrs, wird sie dort reflektiert und durchläuft das Stoßrohr ein weiteres Mal, wodurch die Zustandsgrößen nochmals sprunghaft ansteigen. Die Aufheizzeit für ein Volumenelement ergibt sich aus der Dicke der Stoßfront und deren Ausbreitungsgeschwindigkeit. Typische Aufheizzeiten liegen im Bereich < 1 μs und können im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit interessierenden kinetischen Prozesse als quasi-augenblicklich betrachtet werden.



Abbildung 3.3: Skizze zur Entstehung einer Stoßfront. An Stellen höheren Drucks haben die Verdichtungswellen eine erhöhte Ausbreitungsgeschwindigkeit. Schließlich bildet sich eine ebene Stoßfront.

Abb. 3.4 zeigt den zu erwartenden Verlauf der Zustandsgrößen an einem festen Beobachtungsort als Funktion der Zeit.



Abbildung 3.4: Sprunghafte Änderung der Zustandsgrößen beim Eintreffen von einfallender und reflektierter Stoßwelle an einem festen Beobachtungsort.

3.2.3 Berechnung der Zustandsgrößen hinter Stoßwellen

Im folgenden sollen die Grundzüge der eindimensionalen hydrodynamischen Theorie der Stoßwellenausbreitung für ein ideales Gas konstanter Wärmekapazität vorgestellt werden. In der Literatur werden bei der Beschreibung von Stoßwellen häufig folgende Indices verwendet:

- 1: Zustandsgrößen im Niederdruckteil (vor der Stoßfront),
- 2: Zustandsgrößen hinter der einfallenden Stoßwelle,
- 4: Zustandsgrößen im Hochdruckteil (vor Öffnung der Membran),
- 5: Zustandsgrößen hinter der reflektierten Stoßwelle.

Aus den Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie können zeitabhängige Erhaltungsgleichungen mit linearen Gliedern für Viskosität und Wärmeleitfähigkeit abgeleitet werden. Unter den Bedingungen kinetischer Untersuchungen haben Stoßwellen meist in guter Näherung konstante Geschwindigkeiten. In einem mit der Stoßfront mitbewegten Bezugssystem wird die Strömung daher stationär und die partiellen Ableitungen nach der Zeit verschwinden [44].

Nach Lösen der Erhaltungsgleichungen für eine stationäre Stoßwelle kann die Strö-

mungsgeschwindigkeit auf ein ruhendes Bezugssystem umgerechnet werden. Es ergeben sich unmittelbar die entsprechenden Erhaltungsgleichungen für stationäre Strömungen. Werden nur Orte (x_1 vor bzw. x_2 hinter der Stoßfront) an denen Gleichgewicht herrscht betrachtet, ergeben sich durch Integration Beziehungen zwischen diesen Gleichgewichtszuständen. Die so ermittelten Erhaltungsgleichungen werden als Rankine-Hugoniot-Gleichungen [50, 51, 52] bezeichnet:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \phi_m \tag{3.12}$$

$$\rho_1 u_1^2 + p_1 = \rho_2 u_2^2 + p_2 = \phi_i \tag{3.13}$$

$$\frac{1}{2}u_1^2 + E_1 + \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{1}{2}u_2^2 + E_2 + \frac{p_2}{\rho_2} = \phi_e$$
(3.14)

$$\frac{1}{2}u_1^2 + H_1 = \frac{1}{2}u_2^2 + H_2 = \phi_e \tag{3.15}$$

p: Druck

 ρ : Massendichte

E: Energie pro Masseneinheit

H: Enthalpie pro Masseneinheit.

Die Größen ϕ_m , ϕ_i und ϕ_e stehen für den Massen-, Impuls-, bzw. Energiestrom und können aus den Ausgangsbedingungen errechnet werden. Sind die Zustandsgrößen (ρ_1 , p_1 , T_1 und E_1) vor der einfallenden Stoßfront bekannt, ist ein Gleichungssystem zu lösen, das aus drei Gleichungen mit sechs Unbekannten besteht. Dazu werden zwei grundlegende Zustandsgleichungen berücksichtigt. Es handelt sich dabei um die thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases ohne Dissoziation oder Ionisierung (3.16), sowie die kalorische Zustandsgleichung eines idealen Gases mit konstanter spezifischer Wärme (3.17):

$$p_2 = \rho_2 \cdot R' \cdot T_2 \tag{3.16}$$

$$E_2 - E_1 = c_v (T_2 - T_1). (3.17)$$

R' steht für die Gaskonstante pro Masseneinheit und c_v für die Wärmekapazität pro Masseneinheit bei konstantem Volumen.

Somit entsteht ein Gleichungssystem aus drei Gleichungen mit vier Unbekannten (ρ_2 , p_2 , u_1 und u_2). Wird eine Unbekannte experimentell bestimmt, ist das Gleichungssystem lösbar. Da die Geschwindigkeit der Stoßfront (u_1) durch den Einsatz schnell ansprechen-

der Druckmessgeräte experimentell am einfachsten zugänglich ist, wird typischerweise diese als Messgröße gewählt. Die so aufgestellten Bestimmungsgleichungen für die Zustandsdaten hinter einfallenden Stoßwellen lauten:

$$p_2 = p_1 \cdot \frac{2 \gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1}$$
(3.18)

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \frac{(\gamma+1) \ M_1^2}{(\gamma-1) \ M_1^2 + 2}$$
(3.19)

$$T_2 = T_1 \cdot \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1}\right] \left[\frac{(\gamma - 1)M_1^2 + 2}{(\gamma + 1) M_1^2}\right].$$
(3.20)

Dabei ist $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ der Adiabatenko
effizient und

$$M_1 = \frac{u_1}{v_s} \tag{3.21}$$

die Machzahl. Diese wird eingeführt, um die Gleichungen gasartunabhängig zu verallgemeinern. Die Gleichungen ermöglichen es, die Zustandsdaten hinter einfallenden Stoßwellen zu berechnen. Es sind keine weiteren Informationen nötig, um den Zustand hinter der reflektierten Stoßfront beschreiben zu können, denn die Anwendung der Rankine-Hugoniot-Gleichungen auf die reflektierte Stoßwelle liefert unmittelbar die folgenden Bestimmungsgleichungen für die thermodynamischen Größen des neuen Zustands:

$$p_5 = p_1 \left[\frac{\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1}\right) M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1}} \right] \left[\frac{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right) M_1^2 - 1}{\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right)} \right]$$
(3.22)

$$\rho_{5} = \rho_{1} \left[\frac{M_{1}^{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)}{M_{1}^{2} + \frac{2}{\gamma-1}} \right] \left[\frac{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right) M_{1}^{2} - 1}{2M_{1}^{2} + \frac{3-\gamma}{\gamma-1}} \right]$$
(3.23)

$$T_{5} = T_{1} \left[\frac{\left[\left(\frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1} \right) M_{1}^{2} - 2 \right] \left[2M_{1}^{2} + \frac{3 - \gamma}{\gamma - 1} \right]}{\left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right)^{2} M_{1}^{2}} \right].$$
(3.24)

Für einatomige Gase sind c_p und c_v temperaturunabhängig; γ nimmt den Wert 5/3 an. Für typische Messgasmischungen, die Kohlenwasserstoffe oder andere mehratomige Moleküle enthalten, gilt dies nicht. Es kommt zu Abweichungen vom Idealverhalten, denn γ zeigt in diesem Fall eine merkliche Temperaturabhängigkeit und muss iterativ eingebunden werden. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der mehratomigen Gase in der Probemischung muss dazu in geeigneter Weise berücksichtigt werden. Statistisch-thermodynamisch ergibt sich die Wärmekapazität als Ableitung der inneren Energie (U) nach der Temperatur (T) bei konstantem Volumen (V) und konstanter Teilchenzahl (N) [53]:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T^2 \left(\frac{\partial lnQ}{\partial T}\right)\right) = c_{v,trans} + c_{v,rot} + c_{v,vib} + c_{v,el}.$$
 (3.25)

Dabei ist Q die molekulare Zustandssumme. Der Beitrag der Translationsfreiheitsgrade zur Wärmekapazität wird mit $c_{v,trans}$ bezeichnet; $c_{v,rot}$, $c_{v,vib}$ und $c_{v,el}$ stehen für die Beiträge der Rotations-, Vibrations- bzw. der elektronischen Freiheitsgrade.

Bei den in Stoßrohrexperimenten herrschenden Temperaturen, die meist deutlich über 1000 K liegen, werden die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade als klassisch angeregt betrachtet, so dass folgende konstante Beiträge zur Wärmekapazität erhalten werden:

$$c_{v,trans} = \frac{3R}{2} \tag{3.26}$$

$$c_{v,rot} = R$$
 (lineare Molek.) (3.27)

$$c_{v,rot} = \frac{3R}{2}$$
 (nichtlineare Molek.) (3.28)

Alle in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente wurden unter solchen Bedingungen durchgeführt, bei denen die elektronischen Beiträge zur Gesamtzustandssumme als Konstante betrachtet werden können.

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wird daher alleine durch den Anteil der Schwingungsfreiheitsgrade bestimmt. Durch Differenzieren der molekularen Schwingungszustandssumme nach der Temperatur gemäß Gleichung 3.25 ergibt sich der Beitrag der Molekülschwingungen zur Wärmekapazität bei konstantem Volumen für lineare Moleküle zu:

$$c_{v,vib} = R \sum_{j=1}^{3n-5} \left(\frac{\Theta_{vib,j}}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{\Theta_{vib,j}}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_{vib,j}}{T}}\right)^2}.$$
(3.29)

Für nichtlineare Moleküle gilt analog:

$$c_{v,vib} = R \sum_{j=1}^{3n-6} \left(\frac{\Theta_{vib,j}}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{-\frac{\Theta_{vib,j}}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_{vib,j}}{T}}\right)^2}.$$
(3.30)

Dabei ist $\Theta_{vib,j}$ die charakteristische Schwingungstemperatur für den Schwingungsfrei-

heitsgrad j, die gemäß

$$\Theta_{vib,j} = \frac{h\nu_j}{k_B} \tag{3.31}$$

definiert ist. R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, h das Plancksche Wirkungsqunatum, ν_j die jeweilige harmonische Schwingungsfrequenz der einzelnen Freiheitsgrade, k_B die Boltzmannkonstante und n die Zahl der Atome des betrachteten Moleküls.

Falls die entsprechenden Daten verfügbar sind, kann der Einfluss der Wärmekapazität mehratomiger Spezies auch über temperaturabhängige Messungen der Wärmekapazität der reinen Spezies berücksichtigt werden. Die Messwerte werden häufig durch Polynome folgender Form angenähert:

$$c_v = \left[a_4 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^4 + a_3 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^3 + a_2 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^2 + a_1 \cdot \left(\frac{T}{K}\right) + a_0\right] \cdot R.$$
(3.32)

Soweit verfügbar, wurden in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeiten bevorzugt.

Für Gasmischungen addieren sich die Beiträge der Einzelkomponenten zur spezifischen Wärme des Gemischs unter Berücksichtigung der jeweiligen Mischungsanteile. Zur Gewichtung wird der Molenbruch verwendet. Die Temperaturen hinter einfallender und reflektierter Stoßwelle werden durch Iteration bestimmt. Zunächst werden die idealen Stoßwellendaten, wie oben geschildert, errechnet. Ausgehend von diesen wird der Adiabatenkoeffizient unter Berücksichtigung der entsprechenden Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärmen bestimmt. Danach werden erneut die Zustandsdaten hinter der Stoßfront berechnet. Dies wird so oft wiederholt, bis die angenäherten Zustandsgrößen innerhalb gewisser Grenzen konstant sind ($\Delta T \leq \pm 1$ K).

An dieser Stelle soll kurz auf die Güte der Zustandsgrößen eingegangen werden, die durch die oben erläuterte Methode aus der Stoßwellengeschwindigkeit berechnet wurden. Allgemein wird die Bestimmung der Temperatur hinter Stoßwellen als eine der größten Fehlerquellen in Stoßrohrexperimenten angesehen [54]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Neon als Badgas verwendet. Die dadurch im Vergleich zu früheren Arbeiten mit Argon als Badgas [34, 55] gestiegene Stoßwellengeschwindigkeit (vgl. Gl. 3.11) führte dazu, dass selbst durch sorgfältige Justage der zur Messung der Geschwindigkeit verwendeten Drucksensoren in vielen Experimenten nicht alle Druckabnehmer auslösten. Daher war es notwendig auch Messungen auszuwerten, bei denen die Zustandsdaten auf Machzahlen basieren, die nur auf 2 anstelle der gewünschten 3 Messwerten der Stoßwellengeschwindigkeit basieren (vgl. Abschnitt 4). Dadurch ergeben sich größere Fehler in den Zustandsdaten.

Die Bestimmung der Machzahl aus drei Messwerten der Stoßwellengeschwindigkeit resultiert für ein für die vorliegende Arbeit typisches Experiment in einer Unsicherheit bezüglich der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle von ca. \pm 10 K. Für eine grobe Abschätzung der Unsicherheit bezüglich der Stoßwellengeschwindigkeit im Fall von nur zwei Messwerten wird angenommen, dass sich der Absolutmessfehler dabei um einen Faktor zwei erhöht. Daraus ergibt sich eine Unsicherheit in der berechneten Temperatur von bis zu \pm 30 K. Im Rahmen einer durch den Autor betreuten Diplomarbeit [56] konnte gezeigt werden, dass durch eine veränderte Versuchsanordnung, bei der die Messsignale der Druckaufnehmer direkt mit einem Oszilloskop aufgenommen werden, stets drei Messwerte für die Stoßwellengeschwindigkeit ermittelt wurden. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Messreihen waren zu diesem Zeitpunkt allerdings abgeschlossen, weshalb der neue Aufbau nicht verwendet werden konnte.

3.3 Grundlagen der Massenspektrometrie

Aufgrund der breiten Anwendungsmöglichkeiten ist die Massenspektrometrie heute eine der am weitesten verbreiteten Analysemethoden, was sich in einer entsprechden Zahl an Standardwerken niederschlägt (z. B. Ref. [57, 58, 59] und [60]). Eine prägnante Definition der Massenspektrometrie wird von Kienitz [57] gegeben:

"Grundprinzip der Massenspektrometrie ist es, aus anorganischen oder organischen Substanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach ihrer Masse und Ladung zu trennen und sie mit einem Registriersystem nach Masse und Häufigkeit qualitativ und quantitativ zu erfassen".

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Erzeugung der Ionen durch Elektronenstoß. Zur Auftrennung der Ionen wurde die sogenannte Flugzeitmassenspektrometrie (engl. time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS) angewandt.

3.3.1 Elektronenstoßionisierung

Der erste Schritt in der Massenspektrometrie besteht darin, die zu untersuchenden Substanzen zu ionisieren. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu die Elektronenstoßionisierung (EI) angewendet. Hierfür wird das Probegas aus dem Stoßrohr in die Ionenquelle geleitet. Der Probestrahl wird dort mit einem senkrecht zur Strahlachse einfallenden Elektronenstrahl gekreuzt. Gemäß Gl. $R_{3,2}$ werden dadurch Kationen erzeugt.

$$M + e^{-} \longrightarrow M^{\bullet +} + 2e^{-} \qquad (R_{3.2})$$

Die Funktionsweise einer Elektronenstoßionenquelle wird in Abb. 3.5 skizziert. Diese Art der Ionenerzeugung geht auf Arbeiten von Dempster (in [58]), Bleakney [58, 61] und Nier [58, 62] zurück und ist besonders zur Ionisierung gasförmiger Proben geeignet [58]. Zur Erhöhung des Dampdrucks müssen flüssige oder feste Proben üblicherweise erhitzt werden. Daher verfügt das für die Messungen verwendete Stoßrohr über eine regelbare Heizung, so dass die zu untersuchenden Gasmischungen bei Temperaturen bis zu 130 °C hergestellt und gehandhabt werden können. Bei einer kinetischen Energie der ionisieren-



Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Elektronenstoßionenquelle mit Freistrahlprobenahme.

den Elektronen von 70 eV und unter typischen Betriebsbedingungen werden ungefähr 1 $\%_0$ der in die Ionenquelle gelangenden Atome bzw. Moleküle ionisiert. Da während des Ionisationsprozesses mehr Energie auf die Moleküle übertragen wird als zur Ioniserung notwendig ist, kommt es zur Bildung von Fragmenten. Diese können ebenfalls im Massenspektrum nachgewiesen werden [58]. Einerseits können aus dem Fragmentierungsmuster Hinweise auf die Struktur der ionisierten Moleküle gewonnen werden, andererseits erschweren diese die Interpretation der gewonnenen Massenspektren. Bei der Analyse von Gasmischungen kann es z. B. zu unerwünschten Überlagerungen der Fragmentbanden einer Spezies mit den Mutterionen anderer Stoffe kommen. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht, die Ionisierungsenergie so niedrig wie möglich zu halten, um das Ausmaß der Fragmentierung zu minimieren. Da die Zahl der gebildeten Ionen jedoch mit steigender Energie der ionisierenden Elektronen stark zunimmt, musste ein Kompromiss zwischen Fragmentierung und Intensität gewählt werden. Daher wurden Ionisierungsenergien zwischen 24 und 45 eV verwendet.

3.3.2 Flugzeitmassenspektrometer

Zur Auftrennung der Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis wurde in der vorliegenden Arbeit ein Flugzeitmassenspektrometer verwendet. Das einfachste Prinzip zum Aufbau eines solchen Instruments mit einer linearen Flugbahn der Ionen wurde 1946 von Stephens [58, 63] beschrieben und 1955 von Wiley und McLaren [58, 64] realisiert. Das Grundprinzip der Flugzeitmassenspektrometrie besteht darin, die erzeugten Ionen einer definierten Beschleunigungsspannung auszusetzten. Die beim Durchqueren des Beschleunigungsfeldes aufgenommene Energie wird in kinetische Energie umgewandelt. Daher werden schwerere Ionen, gleiche Ladung vorausgesetzt, auf eine geringere Geschwindigkeit beschleunigt als leichtere. Hierfür gilt:

$$\frac{mv^2}{2} = q \cdot U = z \cdot e \cdot U. \tag{3.33}$$

m ist die Masse des Ions, v dessen Geschwindigkeit. U ist die Beschleunigungsspannung, e steht für die Elementarladung und z ist die Ladungszahl.

Unterschiede in der Startposition der Ionen führen zu Flugzeitverteilungen und letztlich zu einer verminderten Qualität der Massenspektren. Dies kann durch die zweistufige Ionenextraktion nach Wiley und McLaren ausgeglichen werden [64]. Dabei herrscht im Ionisierungsbereich ein Beschleunigungspotentialgradient. Ionen, die eine längere Strecke im Beschleunigungsfeld zurücklegen müssen als andere, erreichen eine höhere Startgeschwindigkeit und holen somit die langsameren auf der folgenden feldfreien Driftstrecke ein. Geometrie und Betriebsparameter werden dabei so gewählt, dass sich alle massengleichen Teilchen am Ort des Detektors treffen. Als praktikabel erweist sich eine zweistufige Ionenextraktion, bei der zwei Blenden mit verschiedenen anliegenden Spannungen zur Extraktion verwendet werden.

Abgesehen von unterschiedlichen Startpositionen der Ionen, die durch den eben geschilderten Ansatz kompensiert werden können, verringern auch unterschiedliche Startenergien der gebildeten Ionen die erreichbare Massenauflösung. Um diesen Effekt auszugleichen schlug Mamyrin [65] eine Anordnung aus Gittern und Ringelektroden vor, die als elektrostatischer Reflektor oder Reflektron bezeichnet wird. Dieses erzeugt ein Gegenfeld, in dem eindringende Ionen reflektiert werden (siehe Abb. 3.6).



Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Energiefokussierung in einem Reflektron anhand der Trajektorien zweier massengleicher Ionen mit unterschiedlicher kinetischer Energie. Ionen höherer Startenergie dringen tiefer in das Kompensationsfeld ein. Bei geeingneter Wahl der Parameter werden die Flugzeitunterschiede ausgegliechen; massegleiche Teilchen erreichen den Detektor gleichzeitig.

Im Folgenden werden zwei Ionen gleicher Masse m mit den kinetischen Energien E_1 und E_2 betrachtet. Das Verhältnis ihrer Flugzeiten durch eine feldfreie Strecke d außerhalb des Gegenfelds ergibt sich nach der klassischen Mechanik zu:

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{E_2}{E_1}}.$$
(3.34)

Für das Verhältnis ihrer Flugzeiten im Reflektron ergibt sich:

$$\frac{t_{r,2}}{t_{r,1}} = \sqrt{\frac{E_2}{E_1}}.$$
(3.35)

Eine ausführliche Herleitung wird in Ref. [58] gegeben. Bei geschickter Wahl von Feldstärke, Beschleunigungsspannung und Länge der feldfreien Flugstrecke d gleichen sich die Unterschiede in den Flugzeiten inner- und außerhalb des Ausgleichsfeldes gerade aus. Somit erreichen alle Ionen gleicher Masse den Detektor gleichzeitig und unabhängig von ihrer kinetischen Anfangsenergie.

Eine Kombination der beiden soeben besprochenen Kompensationsmethoden scheint naheliegend, quantitative Rechnungen zeigen jedoch, dass bereits Energieverschmierun-
gen von 20 meV bei hochauflösenden Instrumenten zu einer Verschlechterung der Massenauflösung führen, wenn ein Reflektron mit einer räumlichen Fokussierung nach Wiley und McLaren kombiniert wird. Der große Vorteil der Verbindung beider Kompensationsarten ist aber, dass durch die größere Anzahl freier Parameter das Flugzeitmassenspektrometer der speziellen experimentellen Situation besser angepasst werden kann [66].

3.4 Überschallexpansion und Freistrahlprobenahme

3.4.1 Allgemeines

Eine der größten Schwierigkeiten bei massenspektrometrischen Messungen hinter reflektierten Stoßwellen ist eine verlässliche, genau definierte Probenahme. Hierzu werden Düsen in die Endplatte eingebaut, so dass das Gas aus dem Stoßrohr in die Vakuumkammer der Ionenquelle des Massenspektrometers expandieren kann. Dabei bildet sich ein sogenannter Freistrahl aus. Die damit einhergehende schnelle Abkühlung des reagierenden Gasgemischs auf Temperaturen deutlich unterhalb der Zimmertemperatur führt dazu, dass die Reaktionen sehr schnell durch Kühlung unterbunden werden, wenn das Gas die Düse durchströmt. Eine grundlegende Einführung in Frei- bzw. Molekularstrahlen wird z.B. in Ref. [67] gegeben.

Gerichtete Molekularstrahlen können sich in verdünnten Gasen oder im Vakuum ausbreiten, wenn die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Stößen (λ) größer wird als die während der Strahlbeobachtung zurückgelegte Strecke [67]. Knudsen konnte zu Beginn des 20. Jahrhunderts zeigen, dass Gase sich genau dann völlig stoßfrei in das Vakuum ausbreiten, wenn die mittlere freie Weglänge λ größer ist als der Durchmesser der Düse, durch die das Gas ins Vakuum expandiert [68]. Zur Charakterisierung eines Molekularstrahls kann die sogenannte Knudsenzahl (K_n) herangezogen werden [67], die wie folgt definiert ist:

$$K_n = \frac{\lambda}{D}.\tag{3.36}$$

Dabei ist λ die mittlere freie Weglänge und D in diesem Fall der Düsendurchmesser. Die mittlere freie Weglänge berechnet sich nach der kinetischen Gastheorie im einfachsten Fall mit kugelförmigen, elastisch stoßenden Teilchen gemäß:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}N4\pi (r_A + r_B)^2}.$$
(3.37)

N ist die Teilchenzahldichte und r_A bzw. r_B sind die Radien der Stoßpartner. Gl. 3.37

gilt für Moleküle mit der im thermischen Gleichgewicht gültigen Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung.

Strömungen lassen sich nach der sie charakterisierenden Knudsenzahl wie folgt einteilen [69]:

- $K_n < 10^{-2}$ (Viskose Strömung): Die Stoßfrequenz ist so hoch, dass das Gas als Kontinuum beschreibbar ist
- $K_n > 0,5$ (Molekulare Strömung): Die Gasteilchen sind auf der Beobachtungszeitskala stoßfrei
- $10^{-2} < K_n < 0,5$ (Knudsenströmung): Übergangsbereich zwischen viskoser Strömung und Molekularströmung

Wird der Druck in der Molekularstrahlquelle erhöht, so treten auch nach Austritt durch die Quellöffnung noch Stöße auf, so dass sich in das Vakuum hinein eine Strömung entwickelt, die den Gesetzen der hydrodynamischen Kontinuumsmechanik gehorcht [67], [70]. Diese Bedingung ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit gegeben, denn typische Knudsenzahlen vor einem Experiment (30 mbar Einfülldruck, T = 298 K, $D \approx 100 \ \mu m$) liegen in der Größenordnung $K_n < 0,05$; typische Knudsenzahlen nach einem Experiment (Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle: p = 1000 mbar, T = 1500 K) liegen in der Größenordnung $K_n \leq 1 \times 10^{-2}$. Diese Werte ergeben sich für eine Gasmischung, wie sie für die in Abschnitt 5 beschriebenen Experimente verwendet wurde.

Zur Approximation von idealisierten Überschall-Molekularstrahlquellen genügt ein einfaches Zweibereichsströmungsmodell [67], wie es in Abb. 3.7 schematisch dargestellt ist. Im Bereich I erreicht die Strömung an der engsten Stelle der Düse Schallgeschwindigkeit und expandiert dann entlang radial divergenter Stromlinien als Überschallströmung in das Umgebungsvakuum (in der vorliegenden Arbeit in die Ionenquelle des TOF). Schlieklich wird die Teilchenzahldichte so gering, dass keine weiteren Stöße mehr stattfinden. Ab diesem als Einfrierradius X_E bezeichneten Punkt liegt eine freie, molekulare Strömung vor (Bereich II). Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie die Zustandsgrößen im Bereich der Expansion angenähert werden können. Da die Abschätzung der Knudsenzahl für die Experimente der vorliegenden Arbeit zeigt, dass die zu betrachtenden Strömungen (vor vollständiger Expansion) nicht im Bereich der molekularen Strömung liegen, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Terminus Freistrahl ("free-jet") verwendet und nicht der Ausdruck Molekularstrahl.



Abbildung 3.7: Skizze zum Zweibereichsmodell der Freistrahlexpansion.

3.4.2 Zustandsgrößen auf der Freistrahlachse

Um Aussagen darüber treffen zu können, ob der Temperaturabfall durch die Überschallexpansion schnell genug und ausreichend ist, um weitere Reaktionen zu verhindern, werden verlässliche Abschätzungen der Zustandsgrößen im Freistrahl und deren Änderung während der Expansion benötigt. Alle dafür wichtigen theoretischen Zusammenhänge werden in den Veröffentlichungen von Scoles [70] und Ashkenas und Sherman [71] diskutiert.

Eine zielführende Berechnung der Zustandsgrößen des Freistrahls beginnt mit der Bestimmung der Machzahl (M) in Abhängigkeit der Entfernung zur Düse, die im Folgenden mit x bezeichnet wird. Typischerweise wird diese Strecke in Vielfachen des Düsendurchmessers (D) angegeben. Aus der ortsabhängig berechneten Machzahl sind dann die interessierenden Größen wie z. B. Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit oder Dichte zugänglich.

An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich hier um die Machzahl der Überschallgasströmung nach Durchströmen der Düse in der Endplatte des Stoßrohrs in die Ionenquelle des Massenspektrometers handelt, die von der im Abschnitt 3.2.3 besprochenen Machzahl der Stoßwellen im Stoßrohr verschieden ist! Dennoch ist die Definition der Machzahl analog zu Gl. 3.21 auch hier der Quotient der Strömungsgeschwindigkeit und der Schallgeschwindigkeit des expandierenden Gases.

Eine numerische Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit auf der Strahlachse ist prinzipiell durch Lösen der Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie möglich. Ein Überblick über die dazu zur Verfügung stehenden Methoden wird z. B. in Ref. [70] gegeben. In der Praxis ist es jedoch ausreichend und zudem effizienter, auf N\u00e4herungsgleichungen zur\u00fcckzugreifen. Entsprechend der Ausf\u00fchrungen in den Referenzen [70] und
[72] ist eine Berechnung der Machzahl gem\u00e4\u00e5 folgender Reihenentwicklung m\u00f6glich:

$$M(x) = \left(\frac{x}{D}\right)^{\frac{\gamma-1}{j}} \cdot \left[C_1 + \frac{C_2}{\left(\frac{x}{D}\right)} + \frac{C_3}{\left(\frac{x}{D}\right)^2} + \frac{C_4}{\left(\frac{x}{D}\right)^3}\right].$$
(3.38)

Für Entfernungen von der Düse, die weniger als einen Düsendurchmesser betragen, wird Gl. 3.39 vorgeschlagen [70]:

$$M(x) = 1, 0 + A \cdot \left(\frac{x}{D}\right)^2 + B \cdot \left(\frac{x}{D}\right)^3.$$
(3.39)

Dabei steht x für die Entfernung zur Düse, D für den Düsendurchmesser und γ für den Adiabatenkoeffizienten des expandierenden Gasgemischs. Die Parameter j, A, B sowie C₁ bis C₄ sind für typische Werte des Adiabatenkoeffizienten für verschiedene Gasmischungen in Ref. [70] tabelliert. Im Anhang findet sich ein Auszug dieser Zusammenstellung mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Werten (siehe Tab. 9.1).

Aus den so berechneten Machzahlen sind die Geschwindigkeits-, Temperatur-, Druckund Dichteprofile entlang der Strahlachse gemäß der Gleichungen 3.40 bis 3.43 zugänglich. Allgemein steht der Index 0 hier stets für die sogenannten Quellenbedingungen, also Temperatur, Druck und Dichte im Stoßrohr. W ist die mittlere Molmasse der Gasmischung, R steht für die universelle Gaskonstante. Es zeigt sich, dass sämtliche wichtigen Parameter der Strömung alleine von der Machzahl, den Quellbedingungen und der Natur des Gases (über die Parameter γ und W) abhängen:

$$v = M \cdot \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{W}} \cdot \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M^2\right)^{-\frac{1}{2}}$$
(3.40)

$$\left(\frac{T}{T_0}\right) = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M^2\right)^{-1} \tag{3.41}$$

$$\left(\frac{p}{p_0}\right) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2\right)^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$
(3.42)

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) = \left(\frac{n}{n_0}\right) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2\right)^{-\frac{1}{\gamma-1}}.$$
(3.43)

Nach Ref. [70] gelten die Gleichungen 3.42 und 3.43 nur für die isentrope Expansion idealer Gase mit konstantem Adiabatenkoeffizienten. Wie in Abschnitt 3.4.1 gezeigt wurde, geht die Überschallexpansion am sogenannten Einfrierradius X_E in eine freie molekulare Strömung über. Ab diesem Abstand zur Düse werden die Zustandsgrößen als konstant betrachtet.

Der Einfrierabstand, bei dem formal der letzte Stoß stattfindet, wächst proportional zum Düsendurchmesser (D) und kann gemäß Ref. [67] für eine kreisrunde Lochblende mit Gl. 3.44 abgeschätzt werden:

$$\frac{X_E}{D} = 0,15(\gamma - 1)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{D}{\lambda}.$$
(3.44)

In der vorliegenden Arbeit wurden kegelförmig divergente Düsen mit kreisrunder Öffnung an der Kegelspitze verwendet. Es wird davon ausgegangen, dass diese in guter Näherung als kreisrunde Lochblende beschrieben werden können. Eine Fehlerabschätzung für die berechneten Zustandsgrößen des Freistrahls wird am Ende von Kap. 3.4.3 vorgenommen.

Abb. 3.8 zeigt die Ergebnisse einer nach der beschriebenen Methode durchgeführten Abschätzung der Zustandsgrößen entlang der Strahlachse für typische Bedingungen hinter einer reflektierten Stoßwelle (T = 1500 K; p = 1000 mbar) und einen Düsendurchmesser von 100 μ m. Hierbei wurde eine mittlere Molmasse von 21,8 g/mol und ein Adiabatenkoeffizient von $\gamma = 5/3$ gewählt, da diese Werte die in Kapitel 5 vorgestellten Experimente zur Pyrolyse von 1,1,1-Trifluorethan (CH₃CF₃, TFE) in guter Näherung beschreiben. Der in Abb. 3.8 maximal gezeigte Düsenabstand entspricht dem Einfrierradius. Die Temperatur-, Druck- und Dichteprofile sind auf die entsprechenden Quellenbedingungen im Stoßrohr (T₅, p₅, ρ_5) normiert. Die Strömungsgeschwindigkeit ist auf die Endgeschwindigkeit des Freistrahls bezogen, die entsprechend Gl. 3.45 bestimmt werden kann:

$$v_{inf} = \sqrt{\frac{2R}{W} \cdot \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right) \cdot T_0} \tag{3.45}$$

Wie in Abb. 3.8 gezeigt ist der Abkühlprozess sehr rasch, so dass die chemischen Reaktionen nach ca. 3 Düsendurchmessern vollständig eingefroren sein sollten. Für eine grobe Abschätzung der maximalen Zeit, die die Teilchen im Freistrahl benötigen, um diese Strecke zurück zu legen, wird als Fluggeschwindigkeit der Gasteilchen im Freistrahl die Schallgeschwindigkeit des entsprechenden Gases angenommen. Die Tatsache, dass das Gas entlang der Strahlachse auf deutlich höhere Geschwindigkeiten beschleunigt wird, wird bewusst ignoriert, da die größt mögliche Flugzeit abgeschätzt werden soll. Gemäß Gl. 3.11 ergibt sich die Schallgeschwindigkeit für ein ideales Gas der Molmasse 21,8 g/mol bei 1500 K zu $v_s = 436$ m/s; die Endgeschwindigkeit ergibt sich für diesen Fall zu $v_{\infty} = 1693$ m/s. Bei Schallgeschwindigkeit benötigen die Teilchen weniger als 0,5 μ s, um die genannte Strecke zurückzulegen.



Abbildung 3.8: Auf Quellenbedingungen normierte Zustandsgrößen des Freistrahls entlang der Strahlachse für eine 100 μ m-Düse, $T_0 = 1500$ K, $p_0 = 1000$ mbar, $\rho_0 = 0,175$ kg m⁻³. Schwarz: Temperatur T, rot: Massendichte ρ , grün: Druck p, blau: Strömungsgeschwindigkeit v (bezogen auf die Endgeschwindigkeit gem. Gl. 3.45). Zusammensetzung des Gases: 2 % Trifluorethan, 1,5 % Ar in Neon.

3.4.3 Winkelabhängigkeit der Zustandsgrößen des Freistrahls

Eine einfache Beziehung zur Berechnung der Dichte in Abhängigkeit des Winkels Θ (vgl. Abb. 3.7) zur Strahlachse wird von Ashkenas und Sherman [71] gegeben:

$$\frac{\rho(x,y)}{\rho(x,0)} = \cos^2(\Theta) \cdot \cos^2\left(\frac{\pi\Theta}{2\phi}\right)$$
(3.46)

Der Winkel Θ ist hierbei wie folgt definiert:

$$\tan\Theta = \frac{y}{x}.\tag{3.47}$$

In diesem Zusammenhang steht y für die Koordinate senkrecht zur Strahlrichtung und x für die Entfernung zu der Düsenöffnung. Der Parameter ϕ ist in der Arbeit von Ashkenas und Sherman [71] für Gase verschiedener Adiabatenkoeffizienten tabelliert (siehe Tabelle 9.2). Die Genauigkeit der so errechneten Werte beträgt etwa 3%. Es sei darauf verwiesen, dass Gl. 3.46 nur unter der Bedingung $\frac{x}{d} > 2,5$ Gültigkeit besitzt [71]. Durch Kombinieren von Gl. 3.46 mit den Gleichungen 3.41 bis 3.43 können Bestimmungsgleichungen für die entsprechenden Zustandsgrößen des Freistrahls als Funktion von Düsenabstand und Winkel erhalten werden [70].

Bei einer genauen Betrachtung der in Kapitel 3.4 aufgezeigten Vorgehensweise zur Bestimmung der Zustandsgrößen des Freistrahls wird sichtbar, dass viele Gleichungen nur näherungsweise Gültigkeit besitzen. Ashkenas und Shermann [71] geben für die Ungenauigkeit der Machzahl auf der Strahlachse einen Wert von 0,5 % an. In Ref. [70] wird ausgesagt, dass die in der vorliegenden Arbeit verwendete Gleichung zur Bestimmung der Machzahl als Funktion des Düsenabstands (Gl. 3.38) Werte liefert, die bis auf eine Abweichung von 1 % den nach der Methode von Ashkenas und Sherman ermittelten Werten entsprechen. Weiterhin sind einige der Gleichungen nur für sogenannte kreisrunde Lochblenden gültig. Dies ist eine weitere Fehlerquelle, da in dem verwendeten experimentellen Aufbau kegelförmig divergente Düsen mit kreisförmiger Öffnung an der Kegelspitze eingesetzt wurden.

Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die Abkühlung schnell und effizient genug ist, um mit dem vorhandenen experimentellen Aufbau kinetische Messungen durchführen zu können. Die in Abb. 3.8 gezeigten Ergebnisse einer Abschätzung des Temperaturverlaufs entlang der Strahlachse liefern eine Temperatur am Einfrierradius von weniger als 15 K. Selbst eine Kühlung auf 300 K wäre wohl noch ausreichend, um die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktionen zum Erliegen zu bringen. Die abgeschätze Abkühlzeit von ca. 0,5 μ s stellt eine Obergrenze dar, da die Schallgeschwindigkeit anstelle der im Strahl vorliegenden, deutlich höheren Geschwindigkeiten verwendet wurde.

Inwieweit es während der Überschallexpansion zu Entmischungsvorgängen kommt, kann mit den hier angewendeten Methoden nicht quantifiziert werden. Es besteht jedoch die Absicht, solche Effekte durch detaillierte Strömungsmodelle zu untersuchen (vgl. Kap. 3.6). An dieser Stelle kann allerdings ausgesagt werden, dass bisher kein experimenteller Hinweis darauf vorliegt, dass solche Effekte aufgetreten sein könnten. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Berechnungen der Zustandsdaten im Freistrahl legen weiterhin den Schluss nahe, dass die Freistrahlprobenahme der Forderung nach einer raschen Kühlung des Probegases gerecht wird.

3.5 Zeitaufgelöste Massenspektrometrie hinter Stoßwellen

3.5.1 Einleitung

Im Jahre 1961 stellten Kistiakowsky und Bradley [73] eine neue analytische Technik vor, um chemische Reaktionen bei hohen Temperaturen hinter reflektierten Stoßwellen zu untersuchen. Dazu brachten sie ein Flugzeitmassenspektrometer an der Endplatte eines Stoßrohrs an. Diese Autoren untersuchten mit dieser Technik den thermischen Zerfall von N_2O , die Oligomerisierung und Oxidation von Ethin (C_2H_2) sowie den Zerfall von Nitromethan (CH₃NO₂) [73, 74, 75]. Unabhängig davon wurde durch Diesen und Felmlee [76] ein ähnlicher experimenteller Aufbau entworfen, mit dem die Dissoziation von Cl₂ untersucht wurde. Diesen veröffentlichte zwei weitere Arbeiten über den thermischen Zerfall von Hydrazin bzw. von F_2 [77, 78]. In dem in Ref. [73] vorgestellten Aufbau wurde das heiße, reagierende Gas hinter reflektierten Stoßwellen durch ein Loch in der Endplatte kontinuierlich in ein Massenspektrometer geleitet, ionisiert und mit einer Wiederholrate von 10 oder 20 kHz analysiert. Die aufeinanderfolgenden Massenspektren wurden durch Fotographieren der jeweiligen Oszillogramme auf einem Analogoszilloskop durch eine sog. "rotierende-Trommel-Kamera" aufgezeichnet. Das Hauptproblem dieser Vorgehensweise war die schlechte Qualität der so ermittelten Daten, die durch unausreichende Lichtintensität und das Nachleuchten des Phosphors der Bildschirmröhre verursacht wurde. Diese Technik wurde weiter verfeinert und in einer Reihe kinetischer Studien eingesetzt. Dove und Moulton [79] verbesserten die Qualität der aufgezeichneten Spektren, indem Sie eine Methode entwickelten, mit der es möglich wurde, die Spektren ohne einen sich bewegenden Film aufzuzeichnen. Des weiteren entdeckten diese Autoren, dass durch chemische Ionisation gebildete Ionen in das Massenspektrometer gelangen können. Dort verursachen diese schließlich unauflösbares Rauschen. Sie diskutierten ebenso den Einfluss der sogenannten thermischen Grenzschicht, die durch Aufwachsen einer dünnen Schicht kalten Gases auf den Innenwänden das Stoßrohrs entsteht. Die Ursache für das Auftreten der thermischen Grenzschicht ist der große Temperaturgradient zwischen dem heißen Gas im Analyseteil des Stoßrohrs (hinter Stoßwellen) und den kalten Wänden des Stoßrohrs.

Modica [80] veröffentliche nach bestem Wissen des Autors der vorliegenden Arbeit die erste Arbeit, in der eine in das Stoßrohr hineinragende Düse verwendet wurde, um so den Einfluss der thermischen Grenzschicht auf die Probenahme aus dem Stoßrohr zu untersuchen. Die mögliche Abkühlung des zu untersuchenden Gases auf Grund der thermischen Grenzschicht wurde durch Voldner und Trass [81] weiter untersucht. Aus den in Ref. [81] veröffentlichten Ergebnissen wurde für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Aufbau abgeleitet, dass die thermische Grenzschicht während der Messungen nicht dicker als 1 mm aufwächst. Daher wurde zur Probenahme in der vorliegenden Arbeit ein 1 mm hoher Kegel verwendet. Eine Vielzahl an Beiträgen, die hauptsächlich die Untersuchung von Kohlenwasserstoffen mit der geschilderten Kombination aus TOF-MS und Stoßrohr zum Inhalt hatten, wurden von Kern mit verschiedenen Koautoren veröffentlicht (siehe z.B. [82, 83, 84, 85]). Bemerkenswert ist, dass Kern noch 1997 davon berichtet, dass es in seinen Experimenten zur C₃H₄-Pyrolyse nicht möglich war, die Banden des Propargylradikals (C_3H_3) und des Edukts (C_3H_4) vollständig aufzulösen; zum Vergleich mit Modellierungen wurden die entsprechenden Messsignale summiert [85]. Die Massenauflösung der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Apparatur ist hinreichend hoch, um diese Banden aufzulösen, wie in einer Messreihe zur Propinpyrolyse gezeigt werden konnte [86]. Kern gab auch einen Überblick über die Stoßrohr-TOF-Messtechnik [46]. In den vergangenen Jahren publizierten Tranter et al. vier Artikel, in denen eine neu aufgebaute Apparatur zur massenspektrometrischen Verfolgung stoßwelleninduzierter Reaktionen vorgestellt wurde [48, 49, 87, 88]. Die in den Referenzen [48, 49, 87, 88] beschriebene Aparatur verfügt über ein differentiell gepumptes Probenahmesystem, das die Möglichkeit bietet, durch einen Skimmer einen Molekularstrahl hoher Güte zu erzeugen. Im Gegenzug nimmt die Intensität des Probestrahls und damit die Nachweisempfindlichkeit ab. In der vorliegenden Arbeit wird die Probenahme ohne Skimmer vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass mit dieser Technik Gasmischungen mit Mischungsanteilen von lediglich 1000 ppm untersucht werden können. Dies ist eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenze im Vergleich zu früheren Arbeiten anderer Autoren, in denen Gasmischungen untersucht wurden, die teilweise deutlich mehr als 1 % der interessierenden Kohlenwasserstoffe enthielten (siehe z. B. [48, 49, 82, 83, 84, 85, 87, 88]).

3.5.2 Kalibrierung

In allen wesentlichen Arbeiten über die Verfolgung stoßwelleninduzierter Reaktionen mittels zeitaufgelöster Massenspektrometrie [48, 49, 73, 74, 75, 82, 83, 84, 85, 87, 88] wird mehr oder weniger ausführlich die Notwendigkeit diskutiert, den Probegasmischungen ein Inertgas als internen Standard zuzugeben. Dies ist notwendig, da der zur Probenahme verwendete Freistrahl durch die sprunghafte Änderung der Zustandsdaten der stoßgeheizten Gases instationär wird. Somit kommt es zu einer Überlagerung der reaktionsbedingten Konzentrationsänderungen mit strömungsmechanischen Prozessen bei der Störung des Freistrahls durch die Stoßwelle. In Voruntersuchungen [86, 89, 90] konnte gezeigt werden, dass die Separation von gasdynamischen und kinetischen Beiträgen im Messsignal möglich ist. Dazu müssen die gemessenen Intensitäts-Zeit-Verläufe der reagierenden Spezies auf das Intensitäts-Zeit-Profil eines Inertgases bezogen werden. In Abb. 3.9 wird die eben skizzierte Auswertung anhand eines Beispiels veranschaulicht. In beiden Schaubilder sind



Abbildung 3.9: Links: Normierter Intensitäts-Zeit-Verlauf (TFE/Ar) in einem Experiment bei T₅: 1555 K und p₅: 650 mbar. Rechts: Im selben Experiment gemessene Rohdaten. Schwarze Quadrate: TFE; graue Dreiecke: Argon

Daten desselben Stoßwellenexperiments zur 1,1,1-Trifluorethanpyrolyse bei 1555 K und ca. 650 mbar gezeigt. Im linken Schaubild ist der Quotient der Intensitäts-Zeit-Verläufe von 1,1,1-Trifluorethan und dem internen Standard Argon gezeigt. Der Reaktionsverlauf wird dadurch korrekt wiedergegeben. In der rechten Darstellung sind die tatsächlich gemessenen Zeitverläufe der Peakfläche von 1,1,1-Trifluorethan (schwarze Quadrate) und des Standards Argon (graue Dreiecke) aufgetragen. Es zeigt sich, dass durch die vorgeschlagene Vorgehensweise eine Trennung von Kinetik und Fluiddynamik möglich ist.

Im nächsten Schritt der Auswertung ist eine Umrechnung der erhaltenen Intensitätsquotienten in Konzentrations-Zeit-Verläufe erforderlich. Die hierfür notwendigen Korrelationen werden in Kalibrierexperimenten ermittelt, in denen mehrere Gasmischungen mit einem variablen Anteil des zu kalibrierenden Stoffes und einem festgehaltenen Anteil des internen Standards analysiert werden. Anschließend werden die in den jeweiligen Messungen ermittelten Intensitätsquotienten gegen das Verhältnis der Partialdrücke von der zu kalibrierenden Substanz und dem des Standards aufgetragen. Durch lineare Anpas-



Abbildung 3.10: Hinter Stoßwellen gemessene Intensitätsquotienten für Argon und Krypton. Gasmischung: 0,3% Argon, 0,9% Krypton und 0,9% SF₆ (das SF₆ ist im Hinblick auf die gezeigten Signale nicht von Bedeutung; es ist aus experimentellen Gründen in der Gasmischung enthalten). Linkes Schaubild: Rote Dreiecke: 782 K und 1,38 bar; blaue Quadrate: 1165 K und 1,2 bar; grüne Kreise: 1505 K und 1,08 bar. Rechts: Vergößerte Darstellung. Die Zuordnung zwischen Farbe und Messung wurde beibehalten. Die Messung bei 782 K wurde mit Fehlerbalken von 15 % versehen.

sung wird die Kalibrierfunktion ermittelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden alle Kalibrierfunktionen als Ursprungsgeraden angenommen, da für eine Konzentration von 0 % ein Verschwinden des Messsignals physikalisch zwingend erforderlich ist. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Kalibrierfunktionen sind im Anhang (9.2) gezeigt; es handelt sich ausschließlich um Ursprungsgeraden der Form:

$$\frac{I_x}{I_{Ref}} = m_x \cdot \frac{p_x}{p_{Ref}}.$$
(3.48)

 I_x und I_{Ref} sind die gemessenen Intensitäten (Peakflächen) der zu kalibrierenden Substanz bzw. des Standards; p_x und p_{Ref} sind die bekannten Partialdrücke der entsprechenden Stoffe in den Kalibriermischungen.

Es ergeben sich einfache Zusammenhänge zwischen Messgröße und Partialdruck (siehe Gl. 3.48). Unter der Annahme idealen Gasverhaltens lassen sich die Partialdrücke leicht in Konzentrationen umrechnen. Zur Umwandlung der Intensitäts-Zeit-Verläufe kalibrierter Spezies in Konzentrations-Zeit-Verläufe wird jeder einzelne Messpunkt durch die Steigung der Kalibriergeraden dividiert und anschließend mit der Konzentration des internen

Standards im jeweiligen Experiment multipliziert; es gilt folgender Zusammenhang:

$$c_x = \frac{I_x}{I_{Ref}} \cdot \frac{c_{Ref}}{m_x}.$$
(3.49)



Abbildung 3.11: Kalibrierexperimente mit einer Mischung von 0,2 % Ethin mit 1,8 % Kr als Standard in Neon. Blaue Sterne: T=298 K, p = 120 mbar (ohne Stoßwelle); schwarze Quadrate: T = 965 K, p = 1175 mbar; rote Dreiecke: T = 1006 K, p = 1118 mbar; grüne Kreise: T = 1099 K, p = 1131 mbar.

Die linke Graphik in Abb. 3.10 zeigt den in verschiedenen Experimenten ermittelten Quotienten der Intensitäten von Argon und Krypton. Die hier gezeigten Messungen wurden an einer Mischung von 0,3 % Argon, 0,9 % Krypton und 0,9 % SF₆ (Schwefelhexafluorid) in Neon durchgeführt. Diese Intensitätsquotienten zeigen den für Inertgase zu erwartenden konstanten Verlauf. Die einzelnen experimentellen Bedingungen sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Das rechte Schaubild zeigt eine willkürliche Vergößerung, wobei die bei einer Temperatur von 782 K erhaltenen Messpunkte mit Fehlerbalken versehen sind. Die Größe der Fehlerbalken wurde so gewählt (\pm 15 %), dass die für diesen Aufbau typischen Punkt zu Punkt Schwankungen eingeschlossen werden. Um zu überprüfen, ob die Kalibrierfunktionen temperaturunabhängig sind, wurden Experimente mit C₂H₂ hinter reflektierten Stoßwellen bei Temperaturen durchgeführt, bei denen Ethin auf der experimentellen Zeitskala thermisch stabil ist. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Intensitätsquotient I(C₂H₂)/I(Kr) und damit die Kalibriergerade temperaturunabhängig ist. Die bei Zimmertemperatur ermittelten Kalibriergeraden sind demnach auch für Messungen bei hohen Temperaturen gültig. Ein Vergleich zwischen Kalibriermessungen hinter Stoßwellen und bei Zimmertemperatur wird in Abb. 3.11 gezeigt.

3.5.3 Druckzunahme in der Ionenquelle und Anstiegszeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden umfangreiche Anstrengungen unternommen, um ein detaillierteres Verständnis der weitgehend unverstandenen Phänomene zu erlangen, die die Verwendung interner Standards bei der Freistrahlprobenahme notwendig machen. Hierbei steht vor allem die Frage im Vordergrund, weshalb die plötzliche Druckänderung (t < 1 μ s) durch die Stoßfront durch eine viel länger dauernde Intensitätsänderung (≈ 1 ms) wiedergegeben wird.

In diesem Abschnitt wird eine einfache Gleichung zur Abschätzung der Anstiegszeit des Hintergrunddrucks im Flugzeitmassenspektrometer nach dem Auftreffen der Stoßwelle auf die Endplatte des Stoßrohrs vorgestellt. Das Ergebnis dieser Abschätzung wird mit der experimentell bestimmten Anstiegszeit (vgl. Abb. 3.12) des Messsignals verglichen. Es zeigt sich, dass die so ermittelten Anstiegszeiten verschiedene Größenordnungen haben. Daraus wird abgeleitet, dass die Messungen den Freistrahl abbilden und nicht die Druckänderung im Massenspektrometer. In Abb. 3.12 ist beispielhaft der in einem Experiment zur Trifluorethanpyrolyse (vgl. Abschnitt 5) bei 1612 K und 710 mbar gemessene Zeitverlauf der Peakfläche von Ar gezeigt. Die Zeit, die das Signal benötigt, um ein konstantes Niveau zu erreichen wird im Folgenden als Anstiegszeit bezeichnet. Ungefähr 1,25 ms nach Eintreffen der Stoßfront an der Endplatte erreicht das Messsignal (von Inertgasen) ein konstantes Niveau (vgl. Abb. 3.12).

Um die Anstiegszeit des Drucks in der Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers abzuschätzen, ist es ausreichend eine einfache Flussbilanzgleichung (vgl. Gl. 3.50) zu integrieren. Diese berücksichtigt die Menge an Gas, die pro Zeiteinheit durch die Düse aus dem Stoßrohr in das Spektrometergehäuse gelangt bzw. durch die Turbopumpe abgesaugt wird:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} = \frac{\dot{m}}{W} - \frac{p}{RT} \cdot S.$$
(3.50)

Hier bezeichnet n_1 die Stoffmenge, die durch die Düse in das Spektrometer strömt, n_2 ist die durch die Turbomolekularpumpe abfließende Gasmenge, \dot{m} ist der Massenfluss in das Spektrometer, W die mittlere Molmasse der zu betrachtenden Gasmischung, p steht für den Hintergrunddruck in der Ionenquelle und S bezeichnet die Saugleistung der Turbomolekularpumpe (520 l/s). Diese Gleichung kann ohne weiteres durch Anwendung



Abbildung 3.12: Großes Schaubild: Gemessene Intensität der Argonbande während eines Stoßwellenexperiments bei $T_5 = 1612$ K und $p_5 = 710$ mbar. Kleines Schaubild: Bestimmung des Zeitnullpunkts anhand des sprunghaften Signalanstiegs. Schwarze Linie: letztes Spektrum vor Ankunft der Stoßwelle an der Endplatte; rote Linie: erstes Spektrum hinter der Stoßwelle; $\Delta t = 10 \ \mu s.$

des idealen Gasgesetzes in eine Differentialgleichung umgewandelt werden, welche die zeitliche Entwicklung des Hintergrunddrucks beschreibt:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{RT}{V} \left(\frac{\dot{m}}{W} - \frac{S}{RT} \cdot p \right). \tag{3.51}$$

Dabei steht V für das Volumen der Ionenquellenkammer des Spektrometers (aus der Geometrie zu ca. 12,65 l abgeschätzt). Integration unter Berücksichtigung der Randbedingung, dass der Hintergrunddruck im Spektrometer zum Zeitpunkt t = 0 den entsprechenden Quellbedingungen im Stoßrohr p_0, T_0 entsprechen muss, liefert schließlich:

$$p(t) = \frac{RT}{S} \left[\frac{\dot{m}_{nach}}{W} - \frac{\Delta \dot{m}}{W} \cdot e^{-\frac{S}{V} \cdot t} \right]$$
(3.52)

Dabei ist \dot{m}_{nach} der Massenfluss nach Eintreffen der Stoßwelle, $\Delta \dot{m} = \dot{m}_{nach} - \dot{m}_{vor}$ ist die Differenz der Massenflüsse zwischen Zuständen nach (\dot{m}_{nach}) bzw. vor (\dot{m}_{vor}) der Verdichtung durch die Stoßwelle. Allgemein berechnet sich der Massenfluss durch eine kreisförmige Düse [70] gemäß:

$$\dot{m} = p_0 \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \left[\frac{\gamma \cdot W}{R \cdot T_0} \cdot \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}\right)}\right]^{0,5}.$$
(3.53)

Der stationäre Druck vor oder nach einer Verdichtung kann durch Umstellen von Gl. 3.50 für die Bedingung $\frac{dn}{dt} = 0$ erhalten werden. Die stationären Drücke in der Ionenquelle können gemessen werden. Die Abweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten entspricht ungefähr einem Faktor von 2. Für einen typischen Einfülldruck vor einem Stoßwellenexperiment von ca. 35 mbar ergibt sich für eine 100 μ m-Düse ein berechneter Druck von 1×10^{-4} mbar und ein gemessener Druck von 2×10^{-4} mbar. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Gl. 3.53 für kreisförmige Düsen Gültigkeit besitzt und in der vorliegenden Arbeit kegelförmig divergenten Düsen mit kreisrunder Öffnung an der Kegelspitze verwendet wurden, ist die erzielte Übereinstimmung zufriedenstellend. In Abb. 3.13 wird der für ein Experiment bei 710 mbar und 1600 K berechnete Druck-Zeit-Verlauf gezeigt.



Abbildung 3.13: Berechneter Druckanstieg in der Ionenquelle des TOF-MS während eines Stoßwellenexperiments. T = 1600 K, p = 710 mbar. T₀ = 298 K, p₀ = 25 mbar. D = 100 μ m. Der Druck ist auf den stationären Druck für die Bedingungen hinter der Stoßwelle normiert. p_vor = 6,9 · 10⁻⁵ mbar; p_nach = 4,6 · 10⁻³ mbar;

Ein Vergleich der Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigt deutlich die unterschiedlichen Zeitskalen. Der Hintergunddruck in der Ionenquelle hätte ca. 100 ms nach Auftreten der Verdichtung durch die Stoßwelle den neuen stationären Druck erreicht. Typische Messsignale erreichen jedoch nach ca. 1,25 ms ein konstantes Niveau. Dies zeigt, dass das Ansteigen der Signalintensität unabhängig vom Anstieg des Hintergrunddrucks in der Ionenquelle ist.

Abschließend soll noch die Bestimmung des Zeitnullpunkts in den Experimenten diskutiert werden. In dem kleinen Schaubild in Abb. 3.12 ist die Argonbande in einem Spektrum direkt vor (schwarz) bzw. nach (rot) dem Eintreffen der Stoßwelle an der Endplatte gezeigt. Ein deutlicher Anstieg der spektralen Intensität ist unverkennbar. Die Suche nach einem solchen sprunghaften Ansteigen der Intensität legt eindeutig den Zeitnullpunkt innerhalb eines Experiments fest, der dem Eintreffen der Stoßfront an der Endplatte des Stoßrohrs entspricht.

Alternativ dazu ist es auch möglich die Zeit zu berechnen, die die Stoßwelle benötigt, um vom letzten Druckabnehmer zur Endplatte fortzuschreiten. Typischerweise ergeben sich zwischen beiden Methoden der Nullpunktsbestimmung Unterschiede von ca. 5 %. Bei allen in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimenten wurde der Zeitnullpunkt aus den Spektren abgelesen.

Die in Abb. 3.12 gezeigten Argonbanden erscheinen bei einem ca. zwei Einheiten zu kleinen Wert des Masse-Ladungs-Verhältnisses. Dies wird elektronischen Störungen bei kinetischen Messungen hinter Stoßwellen zugeschrieben; eine ausführliche Diskussion erfolgt in Kap. 4.3. Um eine bequeme Interpretation zu ermöglichen sind alle weiteren in der vorliegenden Arbeit gezeigten Spektren nachträglich durch Anwenden einer polynomischen Anpassung um diesen Effekt korrigiert worden.

3.5.4 Einfluss experimenteller Parameter auf die Messungen

Während der experimentellen Arbeiten wurden wiederholt deutliche Hinweise darauf gefunden, dass insbesondere die Messsignale für schwere Spezies (> 70 g / mol) von einer Apparatefunktion überlagert werden. Diese äußert sich so, dass auch dann zeitlich abfallende Signale gemessen werden, wenn Verbrauchs- oder Zerfallsreaktionen für die jeweils detektierten Spezies ausgeschlossen werden können. Im Folgenden wird eine Auswahl an Experimenten vorgestellt, die die wesentlichen Ergebnisse verdeutlichen und belegen. Zur Untersuchung dieses Effekts wurden weit mehr als 100 Stoßrohrmessungen durchgeführt. Dabei wurde eine systematische Variation der Parameter

- verwendeter interner Standard
- Druck

- Temperatur
- Anfangskonzentration
- Düsendurchmesser

vorgenommen. Das Ausmaß des Signalabfalls soll zunächst an einem Beispiel verdeutlicht



Abbildung 3.14: Gemessene Intensitätsquotienten $(I_{Benzol}/I_{Krypton})$ für eine Mischung von 0,2% Benzol und 0,6% Kr in Neon. Düsendurchmesser: 140 μ m. Schwarze Dreiecke: 500 Spektren bei Zimmertemperatur. Rote Quadrate: Unmittelbar nach der Messung des in schwarz aufgetragenen Signals durchgeführte Stoßwellenmessung T₅: 864 K; p₅:1,44 bar.

werden. Die roten Quadrate in Abb. 3.14 zeigen die scheinbare Abnahme der Benzolkonzentration in einem Stoßwellenexperiment bei 864 K und einem Druck von 1,44 bar, das mit einer Gasmischung von 2000 ppm Benzol in Neon mit 6000 ppm Krypton als internem Standard durchgeführt wurde. Soweit nicht ausdrücklich erwähnt wurde in allen Experimenten mit Krypton als Standard das Isotop ⁸⁴Kr als Referenz verwendet. Das Messsignal wurde mit einem Düsendurchmesser von 140 μ m aufgezeichnet. Vor dem Stoßwellenexperiment wurden 500 Spektren bei Zimmertemperatur aufgenommen (schwarze Dreiecke). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Messung mit Stoßwelle bei dem selben Intensitätsquotienten beginnt, wie die statische Messung vor dem Stoßwellenexperiment. Nach dem Eintreffen der Stoßfront an der Endplatte (t = 0) beginnt eine deutlich ausgeprägte, sehr schnelle Abnahme der Intensität. Das während des Stoßwellenexperiments ermittelte Messsignal ist nicht durch eine chemische Reaktion zu erklären, die Ursache für



Abbildung 3.15: Hinter Stoßwellen bestimmte Intensitätsquotienten. Schwarze Quadrate: Ar/Kr; rote Kreise: CF_4/Kr ; grüne Dreiecke: SF_6/Kr . Links: 820 K, 1,5 bar. Rechts: 1260 K, 1,2 bar. Düsendurchmesser: jeweils 100 μ m. Mischung: 0,3% Ar; 0,7% Kr; 0,9 % SF_6 und 1,5% CF_4 in Neon.

die Signalabnahme ist ein intrinsisches Artefakt des Versuchsaufbaus. Zur Untersuchung des Einflusses des internen Standards wurden Experimente mit Gasmischungen durchgeführt, die neben den Edelgasen Argon und Krypton die Fluorverbindungen CF₄ und SF₆ enthielten. Der dabei typische Befund war, dass es bei Temperaturen zwischen 800 und 1250 K und Drücken zwischen 1,2 und 1,5 bar mit einer 100 μ m-Düse nicht möglich war, für Schwefelhexafluorid konstante Intensitätsquotienten zu erhalten, obwohl diese Verbindung unter den genannten Bedingungen auf der Zeitskala des Experiments stabil sein sollten. Dieser Befund ist unabhängig davon, ob die Intensitäts-Zeit-Verläufe der beiden Moleküle aufeinander bezogen wurden, oder ob ein Edelgas als Refrenz verwendet wurde. Für CF₄ war es dagegen möglich näherungsweise konstante Intensitätsquotienten (Krypton als Referenz) zu erhalten.

In Abb. 3.15 werden bei 822 K (links) und 1259 K (rechts) gemessene Intensitätsquotienten für CF₄, SF₆ und Argon mit Krypton als Standard gezeigt. Im Vergleich dazu zeigt Abb. 3.16 die entsprechenden Intensitätsverläufe, die mit der selben Gasmischung ohne Stoßwelle bei Zimmertemperatur ermittelt wurden. Es ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Im Fall der Messung ohne Stoßwelle ergeben sich für alle Gase konstante Profile. Im Vergleich dazu fällt auf, dass bei Messungen hinter Stoßwellen das Messsignal für SF₆ einen zeitabhängigen Abfall zeigt. Zu späteren Zeiten stellt sich ein konstanter Wert ein. Insgesamt wurden mit der beschriebenen Gasmischung vier Stoßwellenexperimente bei $T \approx 800$ K durchgeführt, die das geschilderte Verhalten zeigten; in einer Messung



Abbildung 3.16: Bei Zimmertemperatur bestimmte Intensitätsquotienten. Schwarze Quadrate: Ar/Kr; rote Kreise: CF_4/Kr ; grüne Dreiecke: SF_6/Kr . Düsendurchmesser: 100μ m. Mischung: 0,3% Ar; 0,7% Kr; 0,9% SF₆ und 1,5% CF₄ in Neon.

zeigte auch das Profil von CF₄ eine leicht abnehmende Tendenz. Eine tiefergehende Diskussion der Zerfallskinetik des Schwefelhexafluorids soll an dieser Stelle nicht erfolgen, es sei jedoch angemerkt, dass nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, dass SF₆ unter den gewählten Bedingungen thermisch zerfällt. Insbesondere die Referenzen [91] (Zerfallskonstante extrapoliert auf 800 K ca. $2, 6 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) und [92] (Zerfallskonstante extrapoliert auf 800 K ca. $1, 5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) legen jedoch nahe, dass SF₆ bei Temperaturen um 820 K auf der Zeitskala des TOF-MS-Stoßrohrexperiments stabil sein sollte. In Ref. [93] wurde der SF₆-Zerfall im Rahmen der RRKM-Theorie interpretiert, wobei die Ergebnisse von Ref. [92] bestätigt wurden. Demgegenüber ergibt sich nach Ref. [94] im Rahmen der RRK-Theorie bei 800 K eine Zerfallskonstante für SF₆ von ca. 320 s⁻¹, die ausreichend groß sein könnte, um abfallende Messsignale zu erklären. Da jedoch die Referenzen [91, 92] und [93] in guter Übereinstimmung zwischen Experiment und RRKM-Theorie nahelegen, dass SF₆ unter den zu beschreibenden Bedingungen thermisch stabil ist, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit dieser Argumentation gefolgt.

Weitere Hinweise darauf, dass die Signalabnahme nicht vom verwendeten Standard abhängt, wurden durch Messungen an einer Gasmischungen mit 2000 ppm Benzol, 4000 ppm Argon und 8000 ppm Krypton in Neon als Badgas gewonnen. Die in einer solchen Simultanmessung mit zwei verschiedenen Inertgasen als internem Standard ermittelten Benzol-Profile werden in Abb. 3.17 gezeigt. Die Temperatur betrug 1316 K, der Druck



Abbildung 3.17: Bei T₅ = 1316 K und p₅ = 1,25 bar zeitgleich gemessene Benzol-Zeit-Profile mit Argon bzw. Krypton als Referenz. Schwarze Quadrate: I_{Benzol}/I_{Ar} . Rote Kreise: I_{Benzol}/I_{Kr} .

1,25 bar. Es zeigt sich, dass die scheinbare Abnahme der Benzolkonzentration unabhängig vom Referenzgas beobachtet wird, jedoch im Fall des Argons stärker ausgeprägt ist. Experimentelle Ergebnisse, die bei einem wesentlich niedrigeren Druck und geringerer Anfangskonzentration an Benzol mit verschiedenen Düsen erhalten wurden, werden in Abb. 3.18 verglichen. Die schwarzen Quadrate stehen für einen Düsendurchmesser von 140 μ m. Die Messung wurde bei 775 K und 368 mbar durchgeführt. Trotz des geringen Drucks tritt die Signalabnahme auf. Im Vergleich dazu wurden die durch hellgraue Kreise symbolisierten Daten mit einem Düsendurchmesser von 60 μ m bei 775 K und 357 mbar aufgezeichnet. Beide Signale beginnen bei der selben Anfangsintensität, im Falle der größeren Düse ist das Signal-Rausch-Verhältnis wesentlich besser. In diesem Experiment konnten auch vor der Verdichtung durch die Stoßwelle Messpunkte aufgenommen werden. Allerdings zeigt sich die bereits beschriebene, scheinbare Abnahme der Benzolkonzentration. Im Falle der kleineren Düse ist die Signalqualität geringer, jedoch wird dann kein scheinbarer Benzolzerfall beobachtet. Dieses Messsignal ist chemisch und physikalisch als sinnvoll zu bewerten. Es wird sehr deutlich, dass der zu untersuchende Effekt direkt von der zur Probennahme verwendeten Düse abhängt. Durch Wählen kleiner Düsen kann die Apparatefunktion unterdrückt werden.

Abb. 3.19 soll abschließend nochmals verdeutlichen, dass der in diesem Abschnitt thematisierte störende Einfluss auf die Messsignale durch das verwenden von kleinen Düsendurchmessern zumindest soweit unterdrückt werden kann, dass kinetische Messungen



Abbildung 3.18: Einfluss des Düsendurchmessers. Graue Punkte: 60 μ m-Düse; T₅: 775 K; p₅: 357 mbar. Schwarze Quadrate: 140 μ m-Düse; T₅: 775 K; p₅: 368 mbar.

davon nicht beeinflusst werden. Beide Signale zeigen eine leichte Abnahme mit der Messzeit, allerdings ist das Ausmaß der Apparatefunktion im Vergleich zu Abb. 3.14 soweit unterdrückt, dass Messungen mit einer schnellen Konzentrationsabnahme aufgrund chemischer Reaktionen davon unbeeinflusst bleiben.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass bei Auswahl einer Endplatte mit genügend kleinem Düsendurchmesser ($60\mu m$ oder kleiner) keine Beeinflussung der Messsignale auftritt. Dies legt den Schluß nahe, dass die Ursache in der Probennahme zu suchen ist. Nach Aussage des Herstellers des Massenspektrometers könnte die Grundlage des Phänomens eine zu hohe Raumladungsdichte in der Ionenquelle bei hohem Massenfluss durch große Düsen sein. Gelangt eine zu große Stoffmenge pro Zeiteinheit in die Ionenquelle, stoßen sich die Ionen untereinander ab und divergieren. In Abschnitt 3.5.2 konnte gezeigt werden, dass die Intensität des Freistrahls nicht schlagartig ansteigt, wenn das Gas im Stoßrohr durch eine Stoßwelle erhitzt und verdichtet wurde. Das allmähliche Ansteigen der Strahlintensität hätte dann eine allmähliche Zunahme der Raumladungsdichte in der Ionenquelle zur Folge. Somit würden auch die abstoßenden Wechselwirkungen mit zunehmender Messzeit an Bedeutung gewinnen; die tatsächlich gemessene Intensität würde als Funktion der Zeit abnehmen, was experimentell beobachtet wird. Ein Vergleich der Abbildungen 3.12 und 3.14 zeigt, dass die Zunahme der Strahlintensität und die Abbnahme der gemessenen Benzol-Zeit-Profile auf vergleichbaren Zeitskalen ablaufen. Weiterhin erklärt diese Theorie auch die Tatsache, dass vor allem schwere Spezies (Benzol, SF_6)



Abbildung 3.19: Benzol/Krypton-Intensitätsverhältnisse aufgenommen mit einer 60 μ m-Düse. Graue Dreiecke: 1 % Benzol und 3 % Kr in Neon. T₅ = 1097 K, p₅ = 1,36 bar, Ioniserungsenergie 45 eV. Schwarze Quadrate: 0,1 % Benzol und 0,6 % Kr in Neon. T₅ = 1044 K, p₅ = 1,36 bar

solche Effekte zeigen. Schwere Teilchen haben bei gegebener Beschleunigungsspannung eine längere Verweildauer in der Ionenquelle als leichtere. Gegen diese These spricht, dass für Kryptonatome, die eine geringfügig größere Masse haben als z. B. Benzolmoleküle, kein gleich stark ausgeprägter Effekt beobachtet wurde. Da jedoch Benzol ein geringeres Ionisierungspotential (9,25 eV [95]) als SF₆ (15,33 eV [95]) und Krypton (13,99 eV [95]) aufweist, erscheint es sinnvoll, dass der Effekt für Benzol am deutlichsten ausgeprägt beobachtet wurde, da Benzol am leichtesten ionisierbar und demzufolge am sensitivsten detektierbar ist.

Eine andere Hypothese berücksichtigt die Frage nach der Abhängigkeit der Freistrahleigenschaften von der Düsengeometrie. Die Ausführungen in Kapitel 3.4 zeigen, dass der Düsendurchmesser einen entscheidenden Einfluß auf das Strömungsverhalten durch die Düse haben muss. Im Rahmen der dort vorgestellten Theorie werden alle Teilchen im Strahl als gleich betrachtet. Das Gas wird als ein ideales Gas mit einer der Zusammensetzung entsprechenden mittleren Molmasse behandelt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese Behandlung für Mischungen von Gasen deutlich verschiedener Molmassen nicht mehr gerechtfertigt ist. Durch detaillierte strömungsmechanische Simulationen, die über die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse (siehe Kap. 3.6) hinausgehen, soll überprüft werden, ob bei der Expansion von Gasmischungen durch die Düse nichtideale Effekte (z. B. Entmischung) auftreten. Hierbei ist ein Ziel insbesondere auch die Expansion von benzolhaltigen Mischungen zu simulieren.

3.6 Strömungsmechanische Simulation von Stoßrohrexperimenten

Ein zentraler Bestandteil der vorliegenden Dissertation ist die quantitative Charakterisierung des verwendeten Aufbaus. Besonders sorgfältig wurde dabei die Probenahme behandelt, da in Abschnitt 3.5.4 gezeigt wurde, dass es einen direkten Einfluss des Düsendurchmessers auf die gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe gibt. Um zu überprüfen, ob während der Überschallexpansion nichtideale Prozesse auftreten, wurde entschieden, ein vollständiges Stoßwellenexperiment, einschließlich der Freistrahlprobenahme, mittels numerischer Simulation der Strömungsmechanik (engl.: computational fluid dynamics, CFD) zu beschreiben. Ein wichtiger Aspekt, der in den CFD-Rechnungen untersucht werden sollte, war die Frage, ob die Freistrahlprobenahme zur Abkühlung des heißen Gases im Stoßrohr führen kann, was die Experimente verfälschen würde. Es wurde die kommerzielle CFD-Software FLUENT (Fa. ANSYS) verwendet. Das für die CFD-Rechnungen notwendige Gitter, welches Stoßrohr und Düse beschreibt, wurde mit dem Programm GAMBIT (Fa. ANSYS) erstellt. Eine Einführung in die CFD-Methoden wird von Ferziger und Peric [96] gegeben. Zur numerischen Simulation turbulenter Strömungen sind nach Ref. [96] u. a. folgende Methoden geeignet:

- Ein-Punkt-Schließung: Durch Mittelung der Bewegungsgleichungen werden die sogenannten Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (RANS) erhalten und numerisch gelöst. Es handelt sich dabei um ein nichtgeschlossenes Gleichungssystem, weshalb die Verwendung von Turbulenzmodellen notwendig ist
- Grobstruktursimulation (Engl. large eddy simulation, LES): Es werden die Bewegungsgleichungen für großskalige Strömungsbewegungen gelöst, während zur Beschreibung kleinskaliger Strömungen Modelle eingebracht werden
- Direkte numerische Simulation (DNS): Es werden die dreidimensionalen, instationären Navier-Stokes-Gleichungen der gesamten turbulenten Strömung gelöst

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der RANS-Ansatz verfolgt. Zur Schließung des Gleichungssystems wurde das Eingleichungs-Turbulenzmodell nach Spalart-Allmaras [97] verwendet. Als Randbedingungen der Rechnung wurden der Anfangsdruck in Hochund Niederdruckteil des Stoßrohrs, sowie das Treibgas und die Zusammensetzung des Testgases vorgegeben. Alle im Folgenden gezeigten Rechnungen wurden für eine Gasmischung von 1 % Argon in Neon mit Wasserstoff als Treibgas durchgeführt. Für den Anfangsdruck im Hochdruckteil wurden 500 mbar gewählt, der Testgasdruck betrug 25 mbar. Diese Bedingungen entsprechen ungefähr den Werten eines typischen Experiments. Zur Validierung der angewendeten Methode wurde zuerst eine Reihe von Simluationen für ein Stoßrohr ohne Düse in der Endplatte durchgeführt. Aus dem in Abb. 3.20 gezeigten Druck-Zeit-Verlauf an mehreren Orten entlang der Stoßrohrachse kann die Stoßwellengeschwindigkeit berechnet werden. Diese stimmt mit der nach der idealen hydrodynamischen Theorie der Stoßwellenausbreitung (vgl. Abschnitt 3.2.3) ermittelten Ausbreitungsgeschwindigkeit bis auf wenige m/s überein. Daraus wird abgeleitet, dass der verwendete Ansatz zur Beschreibung der Stoßwellenausbreitung geeignet ist.

Im nächsten Schritt wurden die Simulationen auf Stoßwellenexperimente mit Freistrahl-



Abbildung 3.20: Simulierte Druck-Zeit-Profile an verschiedenen Orten entlang der Stoßrohrachse. Jeder Beobachtungsort wird durch eine Farbe symbolisiert. Aus den Zeitunterschieden des Eintreffens der Stoßwelle kann die Stoßwellengeschwindigkeit ermittelt werden.

probenahme ausgedehnt. Da eine hinreichende Zahl von Gitterzellen entlang des Düsendurchmessers realisiert werden muss, um physikalisch sinnvolle Lösungen zu erhalten, muss die Größe der einzelnen Gitterzellen reduziert werden. Allgemein führen kleinere Zellen zu einem Anstieg der Rechenzeit und gelegentlich auch zu numerischen Instabilitäten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konvergierten die numerischen Simulationen, wenn in den Rechnungen feste Zeitschritte von 1×10^{-7} s gewählt wurden nicht, sondern wurden nach einer vorgewählten maximalen Zahl an Iterationszyklen pro Zeitschritt abgebrochen. Die hier gezeigten Lösungen sind somit als qualitative, vorläufige Ergebnisse zu bewerten. Eine quantitative Abschätzung der dadurch verursachten Fehler war nicht möglich. Es ist vorgesehen, die CFD-Simulationen so voranzutreiben, dass eine vollständige Konvergenz erreicht wird. In den Abbildungen 3.21 bzw. 3.22 werden die vorläufigen



Abbildung 3.21: Simulierte Temperaturkonturen (in K) im Bereich Nahe der Endplatte für $t \approx 0,45$ ms nach Reflektion der Stoßwelle an der Endplatte.

Ergebnisse einer Simulation präsentiert, bei der pro Zeitschritt 40 Iterationszyklen durchgeführt wurden. In Abb. 3.21 werden hierbei die simulierten Temperaturkonturen 0,45 ms nach der Reflektion der Stoßwelle an der Endplatte des Stoßrohrs gezeigt. Es wird deutlich, dass es zur Ausbildung einer dünnen Schicht kalten Gases auf der Endplatte des Stoßrohres kommt, die die Messungen nicht maßgeblich zu beeinträchtigen scheint (zur Erklärung siehe Ausführungen zu Abb. 3.22). Weiterhin wird keine signifikante Kühlung des heißen Gases im Stoßrohr beobachtet. Allerdings wird eine sehr starke Abkühlung des Gases beim Expandieren durch die Düse beobachtet. Diese Befunde legen nahe, dass die verwendete Art der Probenahme kinetische Messungen zulässt, da einerseits die für die Stoßrohrseite berechnete Temperatur nicht verfälscht wird und andererseits das heiße Gas hinreichend schnell abgekühlt wird, um die chemischen Reaktionen wohldefiniert durch Freistrahl-Kühlung einzufrieren.

In Abb. 3.22 werden die für den gleichen Zeitpunkt simulierten Geschwindigkeitsvektoren für den in Abb. 3.21 durch den schwarzen Kasten markierten Bildausschnitt präsentiert. Diese belegen die Ausbildung einer Expansionsströmung durch die Düse aus dem Stoß-

3. Theoretische und experimentelle Grundlagen



Abbildung 3.22: Simulierte Geschwindigkeitsvektoren (in m/s) im Bereich der Düse für $t \approx 0,45$ ms nach Reflektion der Stoßwelle an der Endplatte.

rohr in die Ionenquelle des TOF-MS. Einige mm hinter der Düsenspitze scheint keine physikalisch sinnvolle Beschreibung der Strömung mit den kontinuumsmechanischen Ansätzen der CFD-Methoden mehr möglich zu sein. Dies wird durch die Abnahme der simulierten Strömungsgeschwindigkeiten in diesem Bereich deutlich, die nicht mit den physikalischen Grundlagen der Freistrahlausbreitung ins Vakuum (vgl. Kap. 3.4) übereinstimmen. Dies ist jedoch so zu erwarten, denn bei den im Freistrahl herrschenden typischen Drücken wird die mittlere freie Weglänge der Teilchen zu groß, als dass eine Kontinuumsbeschreibung noch sinnvoll wäre. Zur Abschätzung der Zustandsgrößen in diesem Regime stehen die in Kap. 3.4 vorgestellten Abschätzungen zur Verfügung. Ein wichtiges Ergebnis, das durch Abb. 3.22 verdeutlicht wird ist, dass der Großteil des Gases, das das Stoßrohr verlässt unmittelbar an der Düsenspitze entnommen wird. Hier ist die thermische Grenzschicht sehr schwach ausgebildet, wodurch ein großer Einfluss auf die Messungen unwahrscheinlich wird. Ein Vergleich der Ergebnisse der CFD-Simulationen mit den in Kap. 3.4.2 vorgestellten Ergebnissen der analytischen Modelle am Beispiel der Endgeschwindigkeit der Strömung auf der Strahlachse (CFD: ca. 1650 m/s vgl. Abb. 3.22; analytischer Ansatz: 1693 m/s vgl. Kap. 3.4.2) zeigt, dass beide Ansätze konsistente Ergebnisse liefern. Bei der Bewertung der Übereinstimmung sollte beachtet werden, dass es sich bei den CFD-Simulationen um vorläufige Ergebnisse handelt.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Stoßrohr

Die Experimente wurden in einem Aluminiumstoßrohr hinter reflektierten Stoßwellen durchgeführt. Der Innendurchmesser der Apparatur beträgt 10 cm, die Wandstärke 1 cm. Der Niederdruckteil hat eine Länge von 4,54 m, die Länge des Hochdruckteils beträgt 3,66 m.

Das gesamte Stoßrohr ist mit einer maßgefertigten, regelbaren Heizung (Fa. Tyco Thermal Control) ausgestattet, die es erlaubt die Apparatur bis auf 403 K aufzuheizen. Aluminium wurde als Werkstoff gewählt, da die hohe Wärmeleitfähigkeit dieses Materials ein homogenes Temperaturprofil entlang der Stoßrohrachse und entlang des radialen Querschnitts ermöglicht.

Nahe der Endplatte des Stoßrohrs ist der Einbau eines Thermoelements in der Rohrwand vorgesehen. Dadurch ist es möglich, dort die Wandtemperatur exakt zu bestimmen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Temperatur des Stoßrohrs (bei Messungen im beheizten Betrieb) durch ein elektronisches Kontaktthermometer (Fa. Hanna, Modell Key) regelmäßig an verschiedenen Stellen entlang der Rohrachse gemessen.

Hoch- und Niederdruckteil des Stoßrohrs werden vor dem Experiment durch eine Aluminiummembran getrennt. Zur Erzeugung von Stoßwellen wird solange H₂ in den Hochdruckteil gepresst, bis die Membran platzt. Es stehen Membranen verschiedener Dicke (20, 30, 40, 50, 60, 80 und $100 \ \mu m$) zur Verfügung. Durch Variation der Foliendicke kann im Wesentlichen der Druck hinter der Stoßwelle eingestellt werden. Bei gegebener Foliendicke wird die Temperatur hinter der Stoßwelle durch Variation des Einfülldrucks des Testgases im Niederdruckteil verändert.

Da der Hochdruckteil auf Rollen gelagert und durch einen Schnellverschluss mit dem Niederdruckteil verbunden ist, kann zwischen den Experimenten die Membran gewechselt werden. Eine hinreichende Dichtigkeit zwischen den Teilen wird durch zwei Vitondichtungsringe gewährleistet.

Am Ende des Hochdruckteils ist mit zwei Hebelschrauben ein leicht zu öffnender

Flanschverschluss befestigt. So kann nach den Experimenten ein Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet werden, um das Stoßrohr von Membranresten zu befreien. Hierzu befinden sich nahe der Endplatte des Niederdruckteils zwei Einlassventile, an die handelsübliche Hochdruckgasflaschen angeschlossen werden können.

Die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßfront wird durch eine Sequenz von vier schnell ansprechenden Drucksensoren (Fa. Kistler, Modell 603 B) gemessen, die äquidistant im Abstand von 40 cm ins Stoßrohr eingelassen sind. Es handelt sich hierbei um piezoelektrische Silizium-Messzellen mit eindiffundierten, druckabhängigen Widerständen, die als Teil einer Wheatstone-Brücke geschaltet sind. Ändert sich der Druck beim Passieren der Stoßfront, so wird die Brücke verstimmt. Das dadurch erzeugte Signal wird verstärkt und in ein TTL-Signal umgewandelt.

Ein mit den Drucksensoren verbundener Zeitzähler misst die Zeit, die verstreicht, während die Stoßfront von einem Drucksensor zum nächsten fortschreitet. Durch die in Abschnitt 3.2.3 beschriebene Vorgehensweise ist es so möglich, die Stoßwellengeschwindigkeit und damit die Zustandsgrößen nach der Kompression zu bestimmen.

Vor den Experimenten wird das Stoßrohr durch eine Drehschieberpumpe (Fa. Alcatel, Modell Pascal SD2005, 5 m^3/h) bis auf Drücke von ca. 1×10^{-2} mbar evakuiert. Um die Diffusion von Pumpenöl in das Stoßrohr zu verhindern wird eine Katalysatorfalle (Fa. Balzers, Modell URB 025) zwischengeschaltet, die außerdem auch verhindert, dass reaktive Kohlenwasserstoffe aus dem Stoßrohr während des Abpumpens in die Pumpe gelangen.

Wenn der mit der Drehschieberpumpe realisierbare Enddruck erreicht ist, wird auf ein Turbomolekularpumpsystem (Fa. Pfeiffer, Modell TMH/U 521, 520 l/s; Fa. Pfeiffer, Modell MVP 055-3, 3,3 m³/h) umgeschaltet, das es ermöglicht, die Apparatur bis auf ca. 5×10^{-5} mbar zu evakuieren. Dadurch wird der stets beobachtete N₂-Peak in den Massenspektren minimiert.

Der Druck im Analyseteil des Stoßrohrs kann durch ein Kapazitätsmanometer (Fa. MKS, Modell Baratron 626, 0,1-1000 mbar) gemessen werden. Zur Druckbestimmung im Niederdruckbereich, bei zugeschalteter Turbomolekularpumpe, wird eine Kaltkathodenmessröhre (Fa. Balzers, Modell IKR 020, $1 \times 10^{-8}mbar - 1 \times 10^{-3}mbar$) verwendet.

Der Treibgasdruck bei befüllen des Stoßrohrs wird durch ein Druckmessgerät (Fa. IMT, Typ 3376.078.001) überwacht, das einen Messbereich von 0 bis 25 bar aufweist.

Die zu untersuchenden Gasmischungen werden in zwei identischen, je 100 l fassenden, Edelstahlkesseln (Fa. Lesker) hergestellt, deren Innenseiten elektropoliert sind. Beide Kessel sind mit Turbomolekularpumpen (Fa. Leybold, Modell Turbovac 50) ausgestattet. Als Vorpumpen werden Drehschieberpumpen verwendet (Fa. Pfeiffer, Typ Duo 5, $5m^3/h$, bzw. Firma VRC, Typ 100-3.5 84 l/min). Die Mischkessel können vor der Herstellung einer Gasmischung auf Drücke kleiner 1×10^{-7} mbar evakuiert werden.

Der Analyseteil des Stoßrohrs kann über eine Gasmischarmatur befüllt werden. Diese kann mit den Mischkesseln, Druckgasflaschen und Schlenkkolben verbunden werden. Die Mischlinie ist sowohl mit dem Stoßrohr als auch mit den Mischkesseln über beheizbare Wellschläuche verbunden. Zur Druckmessung in der Mischarmatur stehen weitere Kapazitätsmanometer (Fa. MKS, Modell Baratron 626, 0,1-1000 mbar, oder Modell 631 0,001-10 mbar) zur Verfügung.

Die zu untersuchenden Gasmischungen werden durch eine Düse, die sich im Zentrum der Endplatte des Stoßrohres befindet, durch Überschallexpansion direkt in die Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet. Die damit einhergehenden Abkühleffekte entlang der Strahlachse werden in Abschnitt 3.4.2 genauer besprochen; die Winkelabhängigkeit der Freistrahlexpansion wird im Kapitel 3.4.3 diskutiert.

Die Düsenöffnung befindet sich an der Spitze eines 1 mm über die Endplatte hinaus in das Stoßrohr ragenden Kegels (siehe Abb. 4.1). Der innere Öffnungswinkel der Düse beträgt 70°, der äußere Winkel zwischen Endplatte und Kegeloberfläche misst 135°. Es stehen verschiedene präzisionsgefertigte Endplatten (Fa. Frey, Berlin) mit Düsendurchmessern an der Kegelspitze von 30, 60, 75, 100 und 140 μ m zur Verfügung.



Abbildung 4.1: Links: Skizze einer Endplatte. Düsendurchmesser: 140 μ m. Rechts: Vergrößerung der Düse. Bemaßung in mm.

4.2 Flugzeitmassenspektrometer

Für diese Arbeit wurde ein für kinetische Messungen hinter Stoßwellen ausgelegtes Flugzeitmassenspektrometer (Fa. Kaesdorf) verwendet. In Abb. 4.2 wird die Geometrie des Massenspektrometers und des Flansches, der Stoßrohr und Spektrometer verbindet veranschaulicht.

Das Spektrometer kann sowohl mit einer linearen Driftstrecke als auch als Reflektron (vgl. Kapitel 3.3) mit einer parabelförmigen Driftstrecke betrieben werden. Der in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendete Reflektronmodus bietet die Möglichkeit einer Energiefokussierung zweiter Ordnung. Zusätzlich zur Energiefokussierung können Flugzeitunterschiede, die aus unterschiedlichen Entstehungsorten der Ionen in der Ionenquelle resultieren, durch eine zweistufige Ionenextraktion kompensiert werden. Energiefokussierung und zweistufige Ionenextraktion werden in Abschnitt 3.3.2 diskutiert.

Das Spektrometer verfügt über eine Elektronenstoß-Ionenquelle, die mit einer maximalen Pulsfrequenz von 150 kHz betrieben werden kann. Bei noch höheren Frequenzen könnten die Hochspannungsschalter zur Pulsung der Ionenextraktion sowie der Detektor überlastet und zerstört werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Experimente bei Pulsfrequenzen kleiner 125 kHz durchgeführt. Um Messungen mit hoher Zeitauflösung durchführen zu können, wurde eine kompakte Geometrie des TOF-MS mit einer Flugstrecke von 39,5 cm im Reflektronmodus in Verbindung mit hohen Extraktionsenergien gewählt. Dadurch erreichen auch schwere Ionen mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis bis zu 500 Dalton den Detektor in einer hinreichend kurzen Flugzeit, so dass ein vollständiges Spektrum in weniger als 20 Mikrosekunden aufgenommen werden kann. Die Zeitauflösung ergibt sich in der Regel aus der Flugzeit der schwersten Spezies, die noch detektierbar sein soll. Bei einer Zeitauflösung von 8 μ s wird die maximal mögliche Pulsfrequenz der Ionenquelle erreicht.

Die Ionen werden ungefähr 1,2 cm hinter der Düse durch Elektronenstoß gebildet. Die Energie der ionisierenden Elektronen kann zwischen 5 und etwa 90 eV durchgestimmt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden, je nach zu untersuchenden Spezies, Ionisierungsenergien zwischen 24 und 45 eV gewählt. Mit steigender Elektronenenergie nimmt das Ausmaß der Fragmentierung in der Ionenquelle zu. Allerdings steigt auch die Anzahl der gebildeten Ionen und dadurch die Nachweisempfindlichkeit, so dass für jede Messreihe ein geeigneter Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und Fragmentierung angestrebt wurde.

Der ionisierende Elektronenstrahl und die Extraktionsspannug werden unabhängig

voneinander gepulst, wodurch die Bildung der Ionen im feldfreien Raum ermöglicht wird. Die Pulslänge des Elektronenstrahls kann zwischen 100 Nanosekunden und 2 Mikrosekunden variiert werden. Die Anstiegszeit der Abzugsspannung beträgt ca. 10 Nanosekunden, die Pulslänge kann dabei zwischen 150 Nanosekunden und einigen Mikrosekunden betragen.

Die Ionen werden zwischen der Abstoßungselektrode (Repeller) und der Extraktionsblende gebildet und durchlaufen dann zwei Beschleunigungsstrecken. Durch Fragmentierungsprozesse oder Raumladungseffekte kann es zur Divergenz des Ionenstrahls kommen, die durch eine elektrostatische Linse ausgeglichen werden kann.

Die Elektronen werden durch eine Haarnadelkathode erzeugt und durch ein Magnetfeld von 100 Gauss kontrolliert. Dieses wird von zwei Permanentmagneten erzeugt, die an der Seite der Ionenquelle angebracht sind. Der Elektronenstrom kann über einen Auffänger, der an einem Elektrometer angeschlossen ist, gemessen werden.

Zur eigentlichen Extraktion der Ionen aus der Ionenquelle wird eine Spannung von maximal 2 kV an der abziehenden und an der abstoßenden Elektrode angelegt. Eine kreisförmige Lochblende mit einem Durchmesser von 3 mm verbindet die Vakuumkammer der Ionenquelle mit der Driftkammer des Flugzeitmassenspektrometers. Sowohl die Ionenquelle als auch die Driftkammer werden durch Turbomolekularpumpen (Fa. Pfeiffer, Modell TMU 521, 520 l/s bzw. Fa. Pfeiffer, Modell TMU 071 P, 60 l/s) evakuiert. Als gemeinsame Vorpumpe dient eine Membranpumpe (Fa. Pfeiffer, Modell MVP 055-3, $3,3 \text{ m}^3/\text{h}$).

Der Druck in der Ionenquelle und im eigentlichen Spektrometer kann mit speziellen Druckmessköpfen (Fa. Pfeiffer, Modell PKR 251) bestimmt werden. Typische Druckwerte in der Ionenquelle betragen bei evakuiertem Stoßrohr weniger als 1×10^{-7} mbar bzw. geringfügig mehr als 1×10^{-4} mbar bei einem Einfülldruck im Stoßrohr von etwa 30 mbar.

4.3 Erfassung der Messdaten

Das in Abb. 4.3 gezeigte Flussdiagramm illustriert die zeitliche Abfolge aller zur Datenerfassung notwendigen Ereignisse. Die Taktung des gesamten Experiments erfolgt durch eine Trigger-Karte (Fa. BME, Modell G02p PCI). Der Ausgang dieser Karte ist mit der Ionenquelle des Massenspektrometers und mit einem in der Institutswerkstatt gebauten Steuergerät verbunden.

Außerdem ist der Druckabnehmer, welcher der Endplatte des Stoßrohrs am nächsten ist, ebenfalls mit diesem Steuergerät verbunden. Passiert die Stoßfront diesen Druckab-



Abbildung 4.2: Technische Zeichnung des Verbindungsflansches Stoßrohr/Ionenquelle. Rot: schematischer Darstellung der Flugstrecke der Ionen.

nehmer, wird ein TTL-Signal an das Steuergerät übertragen. Daraufhin leitet dieses die von der Triggerkarte generierten TTL-Impulse an das Massenspektrometer weiter, wodurch in der vorgegebenen Taktrate Massenspektren aufgezeichnet werden.

Die Messdaten werden von einer Oszilloskopkarte (Acqiris, Modell DP 110) erfasst, die ebenfalls im Messrechner eingebaut ist. Die Aufzeichnung der Messdaten wird durch das Steuergerät kontrolliert. Dafür werden die Taktungsimpulse an die Oszilloskopkarte weitergeleitet.

Nach einer wählbaren Verzögerungszeit (in der vorliegenden Arbeit 2-3 ms) schaltet das Steuergerät das Massenspektrometer automatisch ab. Dies ist notwendig, da das Spektrometer sonst aufgrund des Druckanstiegs nach der Kompression durch Funkenschlag beschädigt werden könnte.

Die Abschaltung des Spektrometers erfolgt über Hochspannungsrelais, die mit der Spannungsversorgung des Spektrometers so verschaltet sind, dass das Massenspektrometer nur dann betrieben werden kann, wenn an den Relais eine Spannung von 5 Volt anliegt. Diese Spannung wird von dem Steuergerät bereitgestellt. Nach der gewählten Verzögerungszeit wird die Spannung auf 0 Volt erniedrigt und die Hochspannungsrelais schalten das Spektrometer aus.

Die Oszilloskopkarte wird in einem sequentiellen Modus betrieben und zeichnet die aufeinanderfolgenden Spektren auf. Die Rohdaten werden an ein LabVIEW-Programm



Abbildung 4.3: Flussdiagramm zur Verdeutlichung der Datenerfassung.

[98] weitergeleitet. Jedes Massenspektrum kann einem bestimmten Triggerimpuls bzw. einer wohl definierten Reaktionszeit zugeordnet werden. So ist es möglich die einzelnen Spektren unabhängig voneinander graphisch aufzutragen oder mathematisch auszuwerten. Die Software bietet zudem die Möglichkeit die Flugzeiten der einzelnen Spezies in Molmassen umzurechnen. Dies ermöglicht eine schnelle Auswertung.

Zur Kalibrierung der Software wird ein Gasgemisch bekannter Zusammensetzung (z. B. Luft) in das Stoßrohr gefüllt. Die einzelnen Peaks können dann den entsprechenden Masse-Ladungs-Verhältnissen zugeordnet werden. Somit ist es möglich die Flugzeiten durch eine polynomische Anpassungsfunktion in Molmassen umzurechnen. Diese Prozedur wurde einmal täglich zu Beginn der Messungen durchgeführt. Eine verbesserte Version der Software bietet mittlerweile die Möglichkeit früher gemessene Spektren einzulesen und anhand derer die Zuordnung der Masse gegen die Flugzeit vorzunehmen. Dies ist zeitsparend, da nun das Befüllen des Stoßrohrs mit Luft und das anschließende Evakuieren entfällt.

Die Massenpeaks aller Spezies zeigen trotz Kalibrierung eine Verschiebung zu leichteren Molmassen, die ungefähr 3 Masseneinheiten beträgt. Diese Verschiebung beeinträchtigt die Auswertung nicht. Der wahrscheinlichste Grund für diese Verschiebung sind elektronische Störungen bei kinetischen Messungen hinter Stoßwellen, wenn das erwähnte Kontrollgerät verwendet werden muss. Spektren, die im kontinuierlichen Betrieb mit überbrücktem Steuergerät aufgenommen werden (z. B. während der Kalibrierungen), zeigen keine solche Massenverschiebung. Es kann ausgeschlossen werden, dass die Verschiebung zu leichteren Massen bei Messungen hinter Stoßwellen durch eine zusätzliche, durch das Auftreten der Stoßwelle induzierte Geschwindigkeitskomponente der Gase entlang der Stoßrohrachse hervorgerufen werden. Wenn dies der Fall wäre, müssten die Massenpeaks ihre Position schlagartig beim Eintreffen der Stoßfront an der Endplatte verändern, was nicht beobachtet wird.

4.4 Software

Zur mathemathischen Auswertung und graphischen Aufbereitung der Messdaten wurde das Programm Origin der Frima Microcal/Originlabs in den Versionen 6.0 und 8.0 verwendet. Die Berechnung der Stoßwellendaten sowie der Zustandsdaten des Freistrahls wurden mit der Software Mathcad 2000 Professional (Fa. MathSoft) durchgeführt. Zur Verwaltung der experimentellen Daten wurde das Tabellenkalkulationsprogramm Excel von Microsoft benutzt.

Die Erfassung der Messdaten, sowie die Integration der Banden in den Massenspektren erfolgten mittels in LabVIEW geschriebener Programme [98, 99]. Zur Berechnung von Fall-off-Kurven wurde das Programm Unimol von Gilbert und Smith [38] verwendet. Die Modellierungen wurden mit dem Programm HOMREA von Warnatz [39] durchgeführt, das um eine graphische Benutzeroberfläche [40] erweitert wurde. Die strömungsmechanischen Simulationen wurden mit der kommerziellen CFD-Software FLUENT (Fa. ANSYS, Inc.) durchgeführt.

5 Thermischer Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan

5.1 Einleitung und Fragestellung

Um zu überprüfen, ob das in der vorliegenden Arbeit vorgestellte TOF-MS-Stoßrohr-Experiment frei von systematischen Fehlern ist, erschien es zunächst sinnvoll eine Reaktion zu untersuchen, die in der Literatur bereits umfassend beschrieben ist. Besonders geeignet erschienen solche Reaktionen, die möglichst molekular, d.h. ohne Bildung radikalischer Intermediate, verlaufen, da in diesem Fall Nebenreaktionen weitgehend ausgeschlossen sind. Dies ermöglicht eine zuverlässige Modellierung mit einem einfachen aus wenigen Elementarschritten bestehenden Mechanismus.

Die folgende Literaturzusammenfassung zeigt, dass der thermische Zerfall des 1,1,1-Trifluorethans (CH₃CF₃, TFE) zu 1,1-Difluorethen (CH₂CF₂) und Fluorwasserstoff (HF) $(R_{5.1})$

$$CH_3CF_3 \longrightarrow CH_2CF_2 + HF$$
 (R_{5.1})

diese Anforderungen erfüllt.

Giles und Whittle [100] photolysierten bei Temperaturen zwischen 296 und 513 K Mischungen aus Aceton (CH₃COCH₃) und Hexafluoraceton (CF₃COCF₃). Die so erzeugten Methyl- (CH₃) bzw. Perfluormethylradikale (CF₃) bilden durch Rekombination "heißes" d.h. chemisch aktiviertes Trifluorethan (CH₃CF₃^{*}),

$$CH_3 + CF_3 \longrightarrow CH_3 CF_3^*$$
 (R_{5.2})

$$CH_3CF_3^* + M \longrightarrow CH_3CF_3 + M$$
 (R_{5.3})

$$CH_3CF_3^* \longrightarrow CH_2CF_2 + HF$$
 (R_{5.4})

welches entweder durch Stöße stabilisiert werden kann $(R_{5.3})$ oder gemäß Reaktion $R_{5.4}$

abreagiert. Die Eliminierung von HF aus chemisch aktiviertem TFE konnte von diesen Autoren erstmals nachgewiesen werden [100]. Pritchard und Perona [101] untersuchten dasselbe Reaktionssystem bei Temperaturen zwischen 365 K und 588 K. Zur Erzeugung der Radikale wurde 1,1,1-Trifluoraceton photolysiert. In Ref. [101] die Schlussfolgerung gezogen, dass es nicht möglich ist verlässliche Werte der Schwellenenergie zu ermitteln, wenn die RRK-Theorie verwendet wird.

Setser und Mitarbeiter [102] untersuchten die Zersetzung von chemisch aktiviertem TFE, das durch Photolyse von Trifluorazomethan (CF₃N₂CH₃) gebildet wurde. Dabei wurde eine Schwellenenergie für die unimolekulare HF-Eliminierung von $E_0 = 284,5$ kJ/mol ermittelt. Außerdem wurde die Dissoziationsenergie für den C-C-Bindungsbruch

$$CH_3CF_3 \longrightarrow CH_3 + CF_3$$
 (R_{5.5})

zu 414 kJ/mol abgeschätzt. RRKM-Rechnungen für diesen radikalischen Zerfallskanal zeigten, dass dieser ab Energien von ca. 520 kJ/mol mit der molekularen HF-Eliminierung (vgl. $R_{5.1}$) konkurieren kann [102].

Sianesi et. al. [103] untersuchten die thermische Zersetzung einer Reihe von fluorierten bzw. Fluor/Chlor-substituierten Ethanderivaten in einem turbulenten Strömungsreaktor. Im Fall des 1,1,1,-Trifluorethans (Reaktion $R_{5.1}$) wurden die Messungen in einem schmalen Temperaturbereich (1023 K < T < 1073 K) durchgeführt. Es wurde folgender Arrhenius-Ausdruck ermittelt:

$$k_{R_{5.1}}(T) = 1,39 \times 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-257 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (5.1)

Cadman und Mitarbeiter [104] publizierten Geschwindigkeitskontanten für die thermische Eliminierung von Fluorwasserstoff (HF) aus einer Reihe von Alkylfluoriden, die in Stoßrohrexperimenten mit gaschromatographischer Analyse relativ zum thermischen Zerfall von Ethylchlorid (C_2H_5Cl) bzw. 1-Chlorpropan (n- C_3H_7Cl) gemessen wurden. Aus Ref. [104] ist nicht ersichtlich, welche der genannten Reaktionen als Referenz in den Experimenten mit Trifluorethan gewählt wurde. Ebensowenig geben die Autoren explizit den Druck-, Konzentrations- oder Temperaturbereich an, in dem die Messungen durchgeführt wurden. Für die Zerfallskonstante des Trifluorethans wurde folgende
Parametrisierung erhalten:

$$k_{R_{5.1}}(T) = 2,95 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-298 \text{kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (5.2)

Durch Untersuchungen an chemisch aktiviertem Trifluorethan konnten Cadman et al. [104] für Reaktion $R_{5.1}$ eine Schwellenenergie von $E_0 = 272 \text{ kJ/mol ermitteln}$.

Tschuikow-Roux und Quiring [105] führten Stoßrohruntersuchungungen zur Thermolyse ausgewählter Fluorkohlenwasserstoffe, darunter auch Trifluorethan, durch. Die Experimente (0,5 % TFE in Neon) wurden zwischen 3,2 und 4,5 bar durchgeführt und deckten Temperaturen zwischen 1080 und 1310 K ab. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch bestimmt; dabei konnten diese Autoren keine anderen Produkte als die für den molekularen Reaktionsweg ($R_{5.1}$) erwarteten finden. Tschuikow-Roux und Mitarbeiter verglichen die in ihrer Veröffentlichung ermittelte Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{5.1}$ ($k_{R_{5.1}}(T) = 1,0 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-288kJ \text{ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$) mit den in den Referenzen [103] und [104] publizierten Ergebnissen und stellten fest, dass die Übereinstimmung insbesondere der präexponentiellen Faktoren schlecht ist. Als vermutliche Ursache geben Tschuikow-Roux und Quiring [105] an, dass die Temperaturbestimmung in Ref. [104] mit einem signifikanten Fehler behaftet sein könnte.

Die Zerfallskinetik des in Reaktion $R_{5.1}$ gebildeten Difluorethens wurde von Simmie und Tschouikow-Roux [106] durch Einzelpuls-Stoßrohrexperimente mit gaschromatischer Analyse der Resgaszusammensetzung charakterisiert. Im Temperaturbereich zwischen 1290 und 1480 K konnte bei Drücken von 4,13 bis 4,67 bar für Mischungen mit 2,6 % TFE in Argon gezeigt werden, dass die unimolekulare Eliminierung von HF (Reaktion $R_{5.6}$):

$$CH_2CF_2 \longrightarrow CHCF + HF$$
 (R_{5.6})

dominiert. Folgende Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde gefunden:

$$k_{R_{5.6}}(T) = 2,51 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-360 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (5.3)

Oberhalb von 1500 K wurden mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS) mehr als 18 Reaktionsprodukte detektiert, deren Bildung einem komplexen, radikalischen Mechanismus zugeschrieben wurde.

Im Jahre 1971 veröffentlichten Cadman und Mitarbeiter [107] einen weiteren Artikel

zum thermischen Zerfall des Trifluorethans. Die Geschwindigkeitskonstante $(k_{R_{5.1}}(T) = 6,31 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-308 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1})$ für Reaktion $R_{5.1}$ wurde durch Stoßrohrexperimente zwischen 1590 K und 1865 K mit dem thermischen Zerfall von n-Propylfluorid als Referenzreaktion gemessen.

Angeregt durch die großen Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der Einzelpuls-Stoßrohrexperimente von Tschuikow-Roux und Mitarbeitern [105, 106] einerseits und der Gruppe um Cadman [107] andererseits nahm Tsang [108] eine neue Auswertung der Daten von Cadman et al. [107] vor. Tsang [108] kommt zu der Schlussfolgerung, dass die von Cadman und Mitarbeitern bei der Auswertung ihrer Messungen zugrunde gelegten Temperaturen um 500 bis 600 K zu hoch sind. Durch eine Auswertung mit korrigierten Reaktionsbedingungen erhielt Tsang mit den Daten von Cadman et al. Ergebnisse, die mit denen von Tschouikow-Roux im Wesentlichen übereinstimmen [108].

Rodgers und Ford [109] gaben 1973 eine Zusammenfassung der bis zu diesem Zeitpunkt veröffentlichten Arbeiten ([100, 101, 102, 103, 105, 107, 108]). Zur Interpretation der Daten wird eine von Benson und O´Neal [110] vorgestellte Methode zur Abschätzung des präexponentiellen Faktors der Arrheniusgleichung unter der Annahme eines 4-Zentren-Übergansgszustands herangezogen. Durch Anpassung des Modells an die in den zitierten Arbeiten gewonnenen Resultate wurde folgender Arrhenius-Ausdruck ermittelt:

$$k_{CH_3CF_3}(T) = 3.98 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-304 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (5.4)

Mitin und Mitarbeiter [111] führten Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von TFE in einem Strömungsreaktor zwischen Temperaturen von 1042 und 1102 K mit anschließender gaschromatographischer Untersuchung der Reaktionsmischung durch. Sie ermittelten folgende Arrheniusparameter: $A = 1,26 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 277 \text{ kJ/mol}$.

Tsang und Lifshitz [54] untersuchten Reaktion $R_{5.1}$ mit der Einzelpuls-Stoßrohrtechnik bei Drücken um 2,5 bar zwischen 1050 K und 1200 K. Als Referenzreaktionen dienten der Perfluorcyclobutanzerfalls bzw. die Wasserabspaltung aus t-Butanol. Die Autoren gaben folgende Geschwindigkeitskonstante für den TFE-Zerfall an:

$$k_{CH_3CF_3}(T) = 7 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-310 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (5.5)

Durch RRKM/Mastergleichungs-Rechnungen wurde der Hochdruckgrenzwert der Reak-

tion zu

$$k_{CH_3CF_3}(T) = 2 \times 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-318 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1} \text{ bis}$$
 (5.6)

$$k_{CH_3CF_3}(T) = 4 \times 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-324 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}$$
 (5.7)

bestimmt. Tsang und Lifshitz verglichen ihre Ergebnisse mit den in Ref. [105] veröffentlichten Werten. Die von Tschuikow-Roux et. al. erhaltenen Geschwindigkeitskontanten sind um einen Faktor 1,3 bis 1,8 größer. Als Gründe nennen Tsang und Lifshitz die Messunsicherheit und den um einen Faktor zwei höheren Druck in Ref. [105].

In Ref. [54] wurde darüber hinaus die Möglichkeit diskutiert, 1,1,1-Trifluorethan als ein sogenanntes internes bzw. chemisches Thermometer [112] zu verwenden. Dabei wird TFE gleichzeitig mit der eigentlich interessierenden Substanz in Stoßrohrexperimenten untersucht. Für beide Stoffe wird der Umsatz der Zersetzungsreaktion bestimmt. Ist die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des "Thermometers" mit hinreichender Genauigkeit bekannt, kann durch den Umsatz der Zerfallsreaktion des "Thermometers" die Temperatur bestimmt werden. Wird die so ermittelte Temperatur zur Auswertung der kinetischen Messungen des Zerfalls des "Zielmoleküls" verwendet, sollten alle Fehler, die bei der herkömmlichen Bestimmung der Temperatur durch nichtideales Verhalten auftreten (siehe Kap. 3.2.3), vermieden werden [54]. Tsang und Lifshitz kommen zu dem Ergebnis, dass 1,1,1-Trifluorethan ein geeignetes chemisches Thermometer sein könnte, da folgende Kriterien erfüllt seien [54]:

- Im relevanten Temperaturbereich sei Reaktion $R_{5.1}$ der einzige Zerfallskanal
- Die Reaktionsprodukte können nur von fluorhaltigen Spezies abstammen; Verwechselungen mit Zerfallsprodukten aus den zumeist fluorfreien Zielmolekülen seien daher ausgeschlossen
- Die Zeitskala des TFE-Zerfalls liegt in der typischen Größenordnung der in Stoßrohrexperimenten untersuchten Reaktionen

Die Annahme, dass der Zerfall von TFE hauptsächlich über den molekularen Kanal $(R_{5.1})$ verläuft, konnte in Ref. [54] bestätigt werden. Außerdem wurde festgestellt, dass sich Reaktion $R_{5.1}$ bei Druckwerten oberhalb 2,5 bar im Hochdruckbereich befindet. Tranter, Brezinsky und Mitarbeiter [113] zeigten, dass die Anwendung von 1,1,1-Trifluorethan als chemisches Thermometer in Stoßrohrexperimenten bei hohen Drücken (345 bis 620 bar) mit hochverdünnten Gasmischungen (50 ppm TFE) möglich ist.

2004 veröffentlichte Kiefer mit Mitarbeitern [1] eine Arbeit über Laserschlierenmessungen des thermischen Trifluorethanzerfalls im Temperatur- und Druckbereich von 1600 -2400 K bzw. 20 - 733 mbar. Die Autoren sahen sich bei dem Versuch die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mittels RRKM/Mastergleichungs-Rechnungen zu beschreiben schwerwiegenden Problemen gegenüber.

Entgegen der durch RRKM/Mastergleichungs-Analysen berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstante als Funktion von Druck und Temperatur stellten Kiefer et al. fest, dass die von ihnen experimentell beobachtete Geschwindigkeitskonstante im Druckbereich zwischen 133 mbar und 733 mbar keine Druckabhängigkeit zeigte. Weiterhin beobachteten Kiefer und Mitarbeiter ein biexponentielles Verhalten der Schwingungsrelaxation im Trifluorethan als Funktion der Messzeit und folgerten daraus, dass die Schwingungsenergieumverteilung in diesem Molekül sehr langsam sei. Dies wiederum zeige, dass der thermische Zerfall von TFE nichstatistisch erfolge und somit die RRKM-Theorie nicht anwendbar sei.

Stattdessen wird ein Modell vorgeschlagen, das zwei Gruppen von Zuständen beinhaltet. Daraus wird für dissoziative Zustände eine Geschwindigkeitskonstante für die Schwingungsenergieumverteilung von ca. 10^8 s^{-1} abgeschätzt. Eine kritische, ausführliche Auseinandersetzung mit den Ergebnissen und Argumenten von Kiefer et al. erfolgt in Kap. 5.3.

Barker veröffentlichte mit verschiedenen Mitarbeitern zwei Artikel [114, 115], die sich mit den Ergebnissen der Gruppe um Kiefer befassen. In der zuerst genannten Arbeit werden die Ergebnisse von Kiefer et al. mit drei verschiedenen auf Master-Gleichungs-Simulationen beruhenden Modellen verglichen. Weder mit dem Standard-RRKM-Ansatz noch mit einer Verfeinerung der Theorie, die langsame intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung berücksichtigt, konnten die Autoren die in Ref. [1] beobachtete, fehlende Druckabhängigkeit erklären. Lediglich mit einem empirischen Modell [114] war es möglich die Experimente von Kiefer et al. zu beschreiben. Weiterhin wird in Ref. [114] gezeigt, dass die in der Gruppe um Kiefer experimentell beobachteten zwei Schwingunsrelaxationszeiten durchaus mit der RRKM-Theorie in Einklang gebracht werden können. In der zweiten erwähnten Arbeit [115] veröffentlichten Barker und Stimac Ergebnisse von klassischen Trajektorienrechnungen zur Schwingungsenergieumverteilung in 1,1,1-Trifluorethan. Die Hauptaussage dieser Berechnungen ist, dass die Schwingungsenergieumverteilung oberhalb der Schwellenenergie mindestens einen Faktor 1000 schneller ist als die von Kiefer abgeschätzen 10 ns [115]. Außerdem erhielten Barker und Stimac deutliche Hinweise darauf, dass die Schwingungsfreiheitsgrade im TFE stark wechselwirken, was ein nichtstatistisches Verhalten von TFE unwahrscheinlich macht.

Takahashi et al. [116] untersuchten den Zerfall von TFE in einem turbulenten Strömungsreaktor bei Atmosphärendruck zwischen 1213 und 1333 K. Dabei wurde folgende Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante beobachtet: $k_{CH_3CF_3}(T) =$ $7,943 \times 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-276 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}$. Durch Bestimmung der Restgaszusammensetzung mittels GC/MS-Messungen und quantenchemischen Rechnungen konnten diese Autoren bestätigen, dass die Abfolge der Reaktionen $R_{5.1}$ und $R_{5.6}$ den bevorzugten Zerfallsweg für TFE darstellen.

Tranter und Giri [87] untersuchten Reaktion $R_{5.1}$ bei Drücken von 0,8 bzw. 1,6 bar zwischen 1500 und 1840 K mit einem Flugzeit-Massenspektrometer, das an ein Stoßrohr gekoppelt ist. Die Ergebnisse werden mit berechneten Geschwindigkeitskonstanten (RRKM/Mastergleichung) und mit dem von Kiefer vorgeschlagenen Modell verglichen. Beide Modelle liefern ähnliche gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Da in Ref. [87] ein vergleichbarer experimenteller Aufbau wie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, bietet sich ein besonders sorgfältiger Vergleich an. Dieser wird in Kap. 5.3 vorgenommen.

In Abb. 5.1 wird eine graphische Zusammenstellung ausgewählter experimentell ermittelter Geschwindigkeitskonstanten des TFE-Zerfalls als Funktion der Temperatur gezeigt. Außerdem sind zum Vergleich die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Arrheniusausdrücke für Reakrtion $R_{5.1}$ für einen Druck von 1 bar bzw. den Hochdruckgrenzwert eingezeichnet.

5.2 Durchführung

Die thermische Zersetzung von 1,1,1-Trifluorethan wurde hinter reflektierten Stoßwellen mittels zeitaufgelöster Flugzeit-Massenspektrometrie verfolgt. Insgesamt wurden mehr als 50 Experimente bei Temperaturen zwischen 1390 und 1690 K durchgeführt, die einen Druckbereich von 710 bis 1140 mbar abdecken. Wegen technischer Schwierigkeiten (siehe Kap. 3.2.3) bei der Messung der Stoßwellengeschwindigkeit konnten zur kinetischen Auswertung lediglich 20 Experimente herangezogen werden. Es wurden zwei Gasmischungen



Abbildung 5.1: Arrheniusdarstellung der in Stoßwellenuntersuchungen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Trifluorethanzerfalls. Die Ergebnisse der Referenzen [104] und [107] wurden wegen der wahrscheinlich fehlerbehafteten Auswertung nicht berücksichtigt. Weitere Erklärungen siehe Text bzw. Ref. [108]. Schwarz: Ref. [105], rot: Ref. [54], grün: Ref. [87], blau durchgezogen: diese Arbeit (k_{∞}), blau gestrichelt: diese Arbeit (1 bar).

identischer Zusammensetzung untersucht, die 2 % 1,1,1-Trifluorethan sowie 1,5 % Argon als internen Standard enthielten. Als Badgas wurde Neon verwendet. Außerdem wurden wenige Experimente bei Drücken um 200 mbar mit einer Mischung durchgeführt, die 0,75 % TFE und 1,5 % Argon in Neon als Badgas enthielt. Das 1,1,1-Trifluorethan mit einer angegebenen Reinheit von 99 % wurde von ABCR bezogen und ohne weitere Reinigung zur Mischungsbereitung verwendet. Argon (99,998 %) und Neon (99,99 %) wurden von AirLiquide bezogen und ebenfalls nicht weiter gereinigt.

Sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden mit einem Düsendurchmesser von 100 μ m bei einer Energie der ionisierenden Elektronen von 30 eV durchgeführt. Die Zeitauflösung betrug 8 μ s. Die übrigen Einstellungen des Massenspektrometers sind in Tab. 9.3 im Anhang aufgeführt. Die so erhaltenen Intensitäts-Zeit-Kurven wurden mit chemisch-kinetischen Modellierungen verglichen. Hierzu war eine Umrechnung in Konzentrations-Zeit-Profile notwendig. Dazu wurden Kalibrierexperimente (vgl. Kap. 3.5.2) mit TFE durchgeführt, die auf folgende Kalibrierfunktion führten:

$$\frac{I_{TFE}}{I_{Ar}} = 1,9243 \cdot \frac{p_{TFE}}{p_{Ar}}.$$
(5.8)

Hierbei steht $\frac{I_{TFE}}{I_{Ar}}$ für das Verhältnis der Intensitäten von TFE und Argon; $\frac{p_{TFE}}{p_{Ar}}$ ist das Verhältnis der Partialdrücke von TFE und Argon. Die zugehörige Kalibriergerade ist im Anhang in Abb. 9.1 gezeigt.

Das Zerfallsprodukt 1,1-Difluorethen konnte nicht kalibriert werden, da es nicht kommerziell erhältlich ist und im Rahmen der vorliegenden Arbeit von einer Synthese abgesehen wurde.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits erwähnt wird in Ref. [1] ausgesagt, dass sich der thermische Zerfall des 1,1,1-Trifluorethans nicht mit der RRKM-Theorie beschreiben lässt. Barker et al. [114, 115] veröffentlichten daraufhin zwei Arbeiten, die zeigten, dass es keine Gründe dafür gibt, dass die besagte Reaktion nichtstatistisch verläuft. Deshalb erscheint es sinnvoll, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse mit einem kinetischen Modell zu vergleichen, das auf RRKM- bzw. Mastergleichungs-Analysen (vgl. Kap. 3.1.4 bzw. 3.1.5) basiert, um so zu einer Aussage darüber zu gelangen, ob der TFE-Zerfall mit statistischen Modellen beschreibbar ist.

Die RRKM/Mastergleichungs-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Unimol von Gilbert und Smith [38] durchgeführt. Hierzu wurden die von Barker und Mitarbeitern [114] verwendeten Moleküldaten nahezu unverändert übernommen. Es wurde lediglich berücksichtigt, dass in den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimenten Neon als Badgas verwendet wurde. Weiterhin wurde der Torsionsfreiheitsgrad des Moleküls abweichend von Ref. [114] nicht als gehinderte innere Rotation, sondern als harmonischer Oszillator behandelt. Es wurden keine Anpassungen vorgenommen, um die per RRKM/Mastergleichungs-Analyse berechneten Geschwindigkeitskonstanten an die experimentellen Ergebnisse anzugleichen. Die Stoßfrequenz wurde im Hartkugelmodell berechnet. Tab. 5.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Parameter.

Das linke Schaubild in Abb. 5.2 enthält eine Gegenüberstellung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Drücken im Vergleich zum Hochdruckgrenzwert. Der rechte Graph in Abb. 5.2 zeigt den Einfluß der pro Stoß durchschnittlich abwärts übertragenen Energie (ΔE_{down}) auf die berechneten Falloff-Kurven für den Trifluorethanzerfall bei 1600 K. Zur Modellierung wurden die mit $\Delta E_{down} = 350$ cm⁻¹ berechneten Geschwindigkeitskonstanten verwendet.

Tabelle 5.1: Parameter der RRKM-Rechnungen und Mastergleichungs-Analysen zum Trifluorethanzerfall. Die Werte sind Ref. [114] entnommen. Der Lennard-Jones-Parameter σ für Neon wurde Ref. [117] entnommen.

Schwingungsfrequenzen von 1,1,1-TFE	3300(2), 3246(1), 1627(2), 1600(1), 1429(2),
(cm^{-1}) und Entartung	1414(2), 1094(2), 907(1), 645(1), 584(2),
	391(2), 249(1)
Schwingungsfrequenzen des Über-	3428(1), 3332(1), 1875(1), 1710(1), 1617(1),
gangszustandes (cm^{-1}) und Entartung	1552(1), 1452(1), 1128(1), 1023(1), 971(1),
	796(1), 656(1), 524(1), 507(1), 428(1),
	298(1), 260(1)
Rotationskonstanten von 1,1,1-TFE	0,051; 0,051; (jeweils adiabatisch)
(cm^{-1})	
	0,0054 (aktiv)
Rotationskonstanten des Übergangszu-	0,043; 0,043 (jeweils adiabatisch)
stands (cm^{-1})	
	0,054 (aktiv)
Schwellenenergie E_0 (kJ/mol)	290,58
Reaktionswegentartung	3
Molmasse (g/mol)	
Neon	20,18
TFE	84,04
Lennard-Jones-Durchmesser (A)	
Neon	2,79
TFE	3,47

Insgesamt wurde für sieben verschiedene Drücke die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Die so angepassten modifizierten Arrheniusausdrücke sind in Tab. 5.2 zusammengestellt.



Abbildung 5.2: Links: für verschiedene Drücke berechnete Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{5.1}$. Linie: Hochdruckgrenzwert; Schwarze Kreise: 900 mbar; Graue Dreiecke: 200 mbar. Rechts: Falloff-Kurven (T = 1600 K) für verschiedene Werte von ΔE_{down} . Schwarz: $\Delta E_{down} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ Grau: $\Delta E_{down} = 350 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 5.2: Reaktionsmechanismus zur Trifluorethanpyrolyse. Einheiten in kJ, mol⁻¹, cm³, s⁻¹. Das Symbol \rightleftharpoons bedeutet, dass die Reaktion reversibel behandelt wird; die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion wird durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts bestimmt. Die dazu verwendeten thermochemischen Daten finden sich im Anhang (Tab. 9.6).

Nr.	Reaktion	k(T) =	$A \cdot T^n$	$\cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$	
		lg(A)	n	\mathbf{E}_a	Referenz/Anmerkungen
$R_{5.1}$	$CH_3CF_3 \rightleftharpoons CH_2CF_2 + HF$	14,630	0	302	k_{∞} , diese Arbeit
		$44,\!362$	-9,02	$353,\!5$	1 bar, diese Arbeit
		$32,\!415$	$-5,\!68$	316	900 mbar, diese Arbeit
		44,614	-9,13	$352,\!5$	800 mbar, diese Arbeit
		$35,\!605$	-6,62	324	700 mbar, diese Arbeit
		$44,\!196$	-9,20	342	200 mbar, diese Arbeit
		29,700	-5,02	296	150 mbar, diese Arbeit
$R_{5.6}$	$CH_2CF_2 \rightleftharpoons CHCF + HF$	14,400	0	360	[106]

In Abb. 5.3 wird ein Ausschnitt eines typischen Massenspektrums gezeigt, das während eines Experiments bei einer Anfangstemperatur von 1629 K und einem Druck von 761 mbar gemessen wurde. Die intensivste Bande des Eduktes (TFE, 84 g/mol) erscheint bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 69. Dies liegt daran, dass TFE während der Ionisierung in eine Methylgruppe (15 g/mol) und ein CF₃-Fragment (69 g/mol) zerbricht. Dieser Befund stimmt mit einem Literaturspektrum [118] überein. Der Peak bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 64 geht auf das Hauptprodukt 1,1-Difluorethen zurück. Der ebenfalls als Hauptprodukt gebildete Fluorwasserstoff (HF) konnte nicht quantitativ detektiert werden, da es in den Massenspektren zu einer Überlagerung der Banden dieses Produkts (HF) und des massegleichen Badgases Neon kommt. Die übrigen Banden entsprechen verschiedenen Fragmenten, die während der Elektronenstoßionisierung gebildet werden. Diese beeinflussen die weitere Auswertung nicht.



Abbildung 5.3: Typisches Einzelspektrum eines Experiments zur 1,1,1-Trifluorethanpyrolyse. T₅: 1629 K, p₅: 761 mbar.

Durch die in Abschnitt 3.5.2 vorgestellte Kalibriermethode wurden die erhaltenen Massenspektren in Konzentrations-Zeit-Profile umgerechnet. Wie bereits in Kap. 5.2 besprochen, konnte Difluorethen nicht kalibriert werden, weshalb für diese Spezies die auf den internen Standard (Argon) bezogene Intensität (I_{DFE}/I_{Ar}) der Bande bei 64 g/mol aufgetragen wird. In Abb. 5.4 werden die in zwei repräsentativen Experimenten gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile von 1,1,1-Trifluorethan gezeigt. In Abb. 5.5 werden die in den entsprechenden Experimenten simultan dazu gemessenen Zeitverläufe der 1,1,- Difluorethenkonzentration präsentiert.

Die Auftragung der experimentellen Daten zeigt das erwartete Ergebnis: mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion zu; dies spiegelt sich in einer gesteigerten Produktausbeute wider. Um die Messergebnisse detailliert zu interpretieren, muss ein Vergleich mit chemisch-kinetischen Modellierungen vorgenommen werden. Tab. 5.2 enthält die Ergebnisse der RRKM-Rechnungen und den für die Modellierungen verwendeten Mechanismus. Zur Modellierung der einzelnen Experimente wurde stets die Geschwindigkeitskonstante verwendet, die dem experimentellen Druck am besten entsprach. Zur Modellierung der beiden in den Abbildungen 5.4 bzw. 5.5 dargestellten Messungen wurde die für einen Druck von 800 mbar ermittelte Geschwindigkeitskonstante verwendet. Soweit nicht explizit erwähnt, wurden alle Modellierungen adiabatisch gerechnet, d. h. die während des Experiments auftretenden Temperaturänderungen auf Grund der Reaktionswärme wurden im Modell berücksichtigt. Auf diese Weise ist es möglich Temperatur-Zeit-Verläufe zu simulieren. Für jeden Zeitpunkt wird die der herrschenden Temperatur entsprechende Geschwindigkeitskonstante berechnet. Somit werden in der Modellierung der Konzentrations-Zeit-Profile die Temperaturänderungen berücksichtigt. Dazu werden für alle im Modell auftretenden Stoffe möglichst genau bestimmte thermochemische Daten benötigt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit Ref. [119] entnommen wurden und im Anhang tabelliert sind (Tab. 9.6).

Der in Abb. 5.4 gezeigte Vergleich zwischen Messung (Symbole) und Modell (Linien) belegt, dass es möglich ist, die in den vorgestellten Experimenten gemessenen TFE-Konzentrationsverläufe ohne weitere Anpassung des Modells mit einer zufriedenstellenden Übereinstimmung zu reproduzieren. Die Übereinstimmung im Fall des Difluorethens ist ebenfalls recht gut (siehe Abb. 5.5). Da für DFE keine Kalibrierung zur Verfügung steht, wurde die Modellierung so skaliert, dass sie zum Zeitpunkt t = 1, 25 ms denselben Wert wie die Messung annimmt. Dies ist sinnvoll, da die Messgröße (I_{DFE}/I_{Ar}) ohnehin direkt proportional zur DFE-Konzentration ist (vgl. Gl. 3.49). Zudem ist im speziellen Fall der TFE-Pyrolyse sichergestellt [54], dass lediglich ein Kanal zu TFE-Verbrauch bzw. DFE-Bildung beiträgt. Es zeigt sich, dass Messung und Modell auch zu allen anderen Zeitpunkten übereinstimmen. Dies legt nahe, dass das hier vorgestellte Modell die Experimente adäquat beschreibt.

Allerdings ergibt sich nur bei etwa einem Drittel der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den mit dem unveränderten Modell simulierten Konzentrations-Zeit-



Abbildung 5.4: Gemessene (Symbole) und modellierte (Linien) TFE-Profile. Schwarze Quadrate mit roter Linie: $T_5 = 1438$ K, $p_5 = 804$ mbar. [TFE]₅: 1, 35 × 10^{-7} mol cm⁻³, [TFE]_{0,lin}: 1, 45 × 10^{-7} mol cm⁻³, [Ar]₅: 1, 01 × 10^{-7} mol cm⁻³, [Ne]₅: 6, 49 × 10^{-6} mol cm⁻³. Graue Dreiecke mit blauer Linie: $T_5 = 1572$ K, $p_5 = 813$ mbar. [TFE]₅: 1, 25 × 10^{-7} mol cm⁻³, [TFE]_{0,lin}: 1, 38 × 10^{-7} mol cm⁻³ [Ar]₅: 9, 34 × 10^{-8} mol cm⁻³, [Ar]₅: 9, 34 × 10^{-8} mol cm⁻³, [Ne]₅: 6, 01 × 10^{-6} mol cm⁻³.

Profilen. In den anderen Fällen ist es notwendig, die zur Modellierung des jeweiligen Einzelexperiments verwendete Geschwindigkeitskonstante für den TFE-Zerfalls anzupassen. An dieser Stelle stellt sich die Frage nach der Ursache dieses Befunds. Dazu scheint es ratsam drei Tatsachen besonders hervorzuheben:

- Die Abweichung der modellierten Konzentrations-Zeit -Profile zeigt keine systematische Abhängigkeit von Druck und Temperatur
- Bei Experimenten, bei denen die Temperatur aus 3 Messwerten der Stoßwellenlaufzeit bestimmt wurden, ist in wesentlich weniger Fällen eine Anpassung des Modells notwendig, als bei Experimenten, in denen die Stoßwellengeschwindigkeit nur aus zwei Laufzeiten bestimmt werden konnte (vgl. Abschnitt 3.2.3)
- Unter den in der vorliegenden Arbeit typischen Bedingungen kommt es durch die



Abbildung 5.5: Messung und Modell für 1,1-DFE. Schwarze Quadrate mit roter Linie: $T_5 = 1438 \text{ K}, p_5 = 804 \text{ mbar. } [\text{TFE}]_0: 1,35 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}, [\text{TFE}]_{0,lin}:$ $1,45 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}, [\text{Ar}]_5: 1,01 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}, [\text{Ne}]_5: 6,49 \times 10^{-6}$ mol cm⁻³. Graue Dreiecke mit blauer Linie: T = 1572 K, p = 813 mbar. $[\text{TFE}]_5: 1,25 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}, [\text{TFE}]_{0,lin}: 1,38 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3} [\text{Ar}]_5:$ $9,34 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}, [\text{Ne}]_5: 6,01 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}.$

Reaktionswärme von Reaktion $R_{5.1}$ auf der Zeitskala der Messungen zu einer deutlichen Abnahme der Temperatur ($\frac{\Delta T_5}{T_5} \approx 10\%$)

Insbesondere die beiden letzten Punkte legen den Schluss nahe, dass eine ungenaue Bestimmung der Anfangstemperatur (bei den Experimenten mit nur zwei Messwerten für die Stoßwellengeschwindigkeit) sowie Unsicherheiten des modellierten Temperaturverlaufs als Ursache dafür in Betracht zu ziehen sind, dass manche Experimente erst nach Variation der im Modell verwendeten Zerfallskonstante mit einer annehmbaren Übereinstimmung modelliert werden können. Anhand von Modellrechnungen wird in Abb. 5.6 der große Einfluß der Temperaturänderung auf die Modellierung am Beispiel eines Experiments bei einer Anfangstemperatur von 1749 K und einem Druck von 733 mbar verdeutlicht. Weiterhin werden in Abb. 5.6 die Beiträge der an der Geschwindigkeitskonstante vorgenommenen Anpassungen bzw. der Temperaturänderung auf die simulierten Konzentrations-Zeit-Verläufe verglichen. Die rote Linie im großen Schaubild entspricht dem mit der unveränderten Geschwindigkeitskonstante (für 700 mbar) nach Tab. 5.2 modellierten Konzentrationsverlauf. Die im selben Graph blau aufgetragene Linie wurden mit einer um 8 kJ/mol erhöhten Aktivierungsenergie simuliert. Dies entspricht bei ca. 1750 K einer Verminderung der Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor zwei. Demgegenüber steht eine verlangsamte Abkühlung der reagierenden Gasmischung. Dies wird durch die rote bzw. blaue Kurve im kleinen Schaubild in Abb. 5.6 deutlich gemacht, die modellierte Temperatur-Zeit-Verläufe darstellen. Die rote Linie entspricht der Modellierung mit der unveränderten Geschwindigkeitskonstante, die blaue Linie wurden mit der um 8 kJ/mol erhöhten Aktivierungsenergie erhalten. Die deutlichen Unterschiede sowohl in den modellierten Konzentrations- als auch in den Temperaturkurven können als weiterere Hinweise darauf gewertet werden, dass die während der Messung erfolgende Temperaturänderung sehr genau im Modell berücksichtigt werden muss, wenn kinetische Messungen unter nicht-isothermen Bedingungen beschrieben werden sollen. Die Aktivierungsenergie wurde in keiner Modellrechnung um mehr als $\pm 8 \text{ kJ/mol}$ verändert. Diese Anderung der Aktivierungsenergie erscheint auch deshalb als zulässig, da die in den verschiedenen eingangs vorgestellten Arbeiten anderer Autoren zum thermischen Zerfall des Trifluorethans ermittelten Aktivierungsenergien eine große Streuung zeigen (Ref. [54]: $E_a = 310 \text{ kJ/mol}; \text{ Ref.}[105]: E_a = 288 \text{ kJ/mol}; \text{ Ref.}[103]: E_a = 257 \text{ kJ/mol}$).

Um die notwendigen Änderungen der Aktivierungsenergie für Reaktion $R_{5.1}$ in Relation zur Ungenauigkeit der experimentell bestimmten Anfangstemperatur zu stellen ist in Abb. 5.6 eine Modellierung mit der unveränderten Geschwindigkeitskonstante bei einer Temperatur von 1720 K anstelle der für das betreffende Experiment ermittelten Anfangstemperatur von 1749 K gezeigt. Die so ermittelte Konzentrations-Zeit-Kurve ist grün aufgetragen und zeigt den erwartet großen Einfluss der Temperatur auf das Modell. Dieses Resultat zeigt, dass die an der Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{5.1}$ vorgenommenen Änderungen einen vergleichbaren Einfluss auf die modellierten Konzentrations-Zeit-Profilen haben wie die möglichen Ungenauigkeiten in der experimentell bestimmten Anfangstemperatur. Die orange gezeichnete Kurve entspricht einer isotherm gerechneten Modellierung mit der unveränderten RRKM-Geschwindigkeitskonstante (gem. Tab. 5.2) bei einer Temperatur von 1750 K und soll die möglichen drastischen Folgen einer falschen Berücksichtigung des Temperaturverlaufs im Modell aufzeigen. Zur Verdeutlichung des Unterschieds zwischen isothermer und adiabatischer Modellierung (s. o.) ist im kleinen Schaubild in Abb. 5.6 der konstante Temperatur-Zeit-Verlauf für die isotherme Modellierung in orange aufgetragen.

Es kann zusammengefasst werden, dass sich insbesondere für Experimente, bei denen die Anfangstemperatur aus drei Messwerten der Stoßwellengeschwindigkeit berechnet werden konnte, eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den gemessenen Kon-



Abbildung 5.6: Großes Schaubild: Gemessene (Symbole) und simulierte TFE-Konzentrations-Profile. Experimentelle Bedingungen: $T_5 = 1749$ K; $p_5 = 733$ mbar, $[TFE]_{0,lin}$: $8,07 \times 10^{-8}$ mol cm⁻³. Rote Linie: Modell nach Tab. 5.2 (für 700 mbar). Blaue Linie: E_a um 8 kJ/mol erhöht. Grüne Linie: T_5 um 30 K reduziert. Orange Linie: isotherme Modellierung bei 1750 K. Kleiner Graph: Simulierte Temperatur-Zeit-Verläufe; die Farben entsprechen der Zuordnung für den großen Graphen.

zentrations-Zeit-Verläufen und den auf RRKM/Mastergleichungs-Rechnungen basierenden simulierten Konzentrationskurven ergibt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine möglichst exakte Beschreibung der zeitlichen Temperaturentwicklung in den Modellierungen unerlässlich ist. Daher erscheint es naheliegend, dass die Ursache für die notwendige Anpassung des Modells (insbesondere im Fall von nur zwei Messwerten der Stoßwellengeschwindigkeit) nicht einem Versagen der RRKM-Theorie im Fall des TFE-Zerfalls, sondern Ungenauigkeiten in der Anfangstemperatur bzw. dem Temperaturverlauf zuzuordnen sind. Dies ist besonders bedeutend, da die in diesem Kapitel vorgestellten Messung bei einem Druck durchgeführt wurden, bei dem es in Ref. [1] nicht mehr möglich war, die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit der RRKM-Theorie zu beschreiben.

Anhand der in Abb. 5.6 zusammengestellten Ergebnisse kann direkt abgeleitet werden, dass 1,1,1-Trifluorethan kein geeignetes chemisches Thermometer für das TOF-MS-Stoßrohrexperiment ist. Die zur adäquaten Detektion notwendigen hohen Mischungsanteile des TFE von bis zu 2 % führen zu einer großen Änderung der Temperatur während der Messung. Dies bedeutet, dass die Verwendung von TFE als chemisches Thermometer ein stark nicht-isothermes Verhalten der untersuchten Gasmischungen induziert. Dies ist eine für ein chemisches Thermometer unerwünschte Eigenschaft. Insbesondere die Untersuchung von Spezies deren thermochemische Daten ungenau bestimmt sind, würde dadurch sehr erschwert, denn eine exakte Modellierung des Temperatur-Zeit-Verlaufs erscheint dann aussichtslos.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung des Zerfalls von 1,1,1-Trifluorethan einem detaillierten Vergleich mit den Arbeiten anderer Autoren unterzogen werden.

Besonders aufschlussreich ist ein Vergleich mit den von Tranter und Giri [87] publizierten Ergebnissen, denn diese wurden unter sehr ähnlichen Bedingungen und mit der selben experimentellen Technik wie in der vorliegenden Arbeit ermittelt. In Ref. [87] wurden aus TOF-MS-Stoßrohr-Experimenten Geschwindigkeitskonstanten abgeleitet, die nahe bei den in Ref. [1] ermittelten Werten liegen. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden den einzelnen Messungen Modellierungen gegenübergestellt. In den Simulationen in Ref. [87] wurde die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{5.1}$ solange variiert, bis der gemessene Konzentrations-Zeit-Verlauf reproduziert werden konnte. Aus den so ermittelten Werten wurde folgende Parametrisierung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante abgeleitet:

$$k_{CH_3CF_3}(T) = 3.24 \times 10^{44} \cdot T^{-9.34} \cdot \exp\left(\frac{-328.5 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (5.9)

Tranter und Giri berichteten weiterhin davon, dass sich gemäß ihrer Modellrechnungen die Temperatur um bis zu 10 % des Startwerts änderte, was im betrachteten Temperaturbereich einer absoluten Temperaturabnahme von bis zu 185 K entspricht.

Dies steht in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (vgl. Abb. 5.6). Diese Übereinstimmung liegt wahrscheinlich darin begründet, dass Tranter et al. dieselben thermochemischen Daten [119] in die Modellrechnungen einbringen, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Zum Vergleich der in Ref. [87] präsentierten Ergebnisse mit denen anderer Autoren sowie für eine Gegenüberstellung mit RRKM/Mastergleichungs-Rechnungen, erstellten Tranter und Giri ein Arrheniusschaubild (vgl. Abb. 8 in Ref. [87]). Allerdings versäumen es die Autoren genau anzugeben, wie die aus den Modellierungen gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten einer bestimmten Temperatur im Arrheniusdiagramm zugeordnet werden können, da im Reaktionsverlauf

eine starke Temperaturänderung stattfindet. Außerdem ist zu bemerken, dass die von Tranter et. al. gezeigten Messungen offensichtlich ohne Kalibrierung ausgewertet wurden. (In einer Privatmitteilung [120] weist Tranter darauf hin, dass eine Kalibrierung überflüssig sei, da Reaktion $R_{5.1}$ die einzige TFE verbrauchende Reaktion sei. Die Geschwindigkeitskonstanten seien für die in der Modellierung verwendete Anfangstemperatur in das Arrheniusschaubild übertragen worden.)

Im großen Schaubild in Abb. 5.7 wird gezeigt, dass das in Ref. [87] vorgeschlagene Modell die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen gut beschreibt. Für ein bei 1612 K und 710 mbar durchgeführtes Experiment (großes Schaubild) wird das Modell von Tranter (blaue Linie) mit dem in der vorliegenden Arbeit erarbeiteten Mechanismus (rote Linie) verglichen. Für dieses willkürlich ausgewählte Experiment beschreibt das Modell von Tranter das Experiment etwas besser als das in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Modell. Es sollte allerdings beachtet werden, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit keinerlei Anpassungen des Modells an die Messungen vorgenommen wurden. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass es durch eine einfache RRKM/Mastergleichungs-Analyse möglich ist, den TFE-Zerfall zu beschreiben.

Weiterhin bedeutet die gute Übereinstimmung zwischen den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen und dem Modell von Tranter und Giri, dass die in der vorliegenden Arbeit und in Ref. [87] bei vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Experimente im Rahmen der Messunsicherheit sehr gut übereinstimmen. Da die von Tranter und Giri ermittelte Geschwindigkeitskonstante in Simulationen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe mit guter Ubereinstimmung reproduziert, kann es keine großen Abweichungen zwischen den Messungen von Tranter und Giri und den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen geben. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass kein systematischer Fehler die Messungen in der vorliegenden Arbeit verfälscht. Dieser Befund sollte als ein zentrales Ergebnis der Studie des TFE-Zerfalls bewertet werden, denn er verdeutlicht, dass es mit der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Apparatur möglich ist, kinetische Messungen durchzuführen, deren Ergebnisse gut mit denen anderer Autoren übereinstimmen. Diese Aussage wird zusätzlich dadurch verstärkt, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile durch RRKM/Mastergleichung-Analysen rationalisiert werden können. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die gewünschte Validierung des experimentellen Aufbaus erbracht wurde.

Weiterhin wird in dem kleinen Schaubild in Abb. 5.7 eine Gegenüberstellung der bei-



Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der Modelle aus Ref. [87] (blau) und der vorliegenden Arbeit (rot). Großes Schaubild: Vergleich mit einem Experiment (schwarze Punkte) bei 1612 K und 710 mbar. $[TFE]_0$: 1,06 × 10⁻⁷ mol cm⁻³; $[TFE]_0$: 9,54 × 10⁻⁸ mol cm⁻³; $[Ar]_0$: 7,94 × 10⁻⁸ mol cm⁻³; $[Ne]_0$: 5,11 × 10⁻⁶ mol cm⁻³. Kleines Schaubild: Vergleich mit einem Experiment bei 1532 K und 215 mbar. $[TFE]_0$: 1,27 × 10⁻⁸ mol cm⁻³; $[TFE]_{0,lin}$: 1,19 × 10⁻⁸ mol cm⁻³; $[Ar]_0$: 2,54 × 10⁻⁸ mol cm⁻³; $[Ne]_0$: 1,65 × 10⁻⁶ mol cm⁻³.

den bisher besprochenen Modelle mit einer Messung vorgenommen, die bei einem Druck von 215 mbar und einer Temperatur von 1532 K durchgeführt wurde. Das Modell aus der vorliegenden Arbeit beschreibt das Experiment zufriedenstellend, das Modell von Tranter und Giri [87] sagt eine zu schnelle Zersetzung des Edukts voraus. Es ist zu beachten, dass Tranter und Giri in ihrem Artikel angeben, das dort präsentierte Modell sei für Drücke im Bereich zwischen 133 mbar und 1600 mbar (somit auch für die hier vorgestellte Untersuchungen) ohne Druckabhängigkeit gültig. Im Unterschied dazu wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante durch eine RRKM/Mastergleichungs-Analyse (vgl. Abb. 5.2) berücksichtigt und in das Modell eingebracht. Es ist klar ersichtlich, dass in der vorliegenden Arbeit ein Einfluss des Drucks auf die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile beobachtet wird, der mit der vorhergesagten Druckabhängigkeit in Einklang steht. Das Modell von Tranter und Giri versagt an dieser Stelle. Das von Kiefer et al. [1] beschriebene Verhalten, dass die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{5.1}$ zwischen 133 mbar und 733 mbar druckunabhängig sei (siehe Abb. 3 in Ref. [1]), kann nicht bestätigt werden. Allerdings sollte dabei berücksichtigt werden, dass lediglich eine kleine Zahl von Experimenten im Druckbereich um 200 mbar durchgeführt wurden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell beobachtete Druckabhängigkeit sowie die Tatsache, dass das Falloffverhalten durch RRKM/Mastergleichungs-Analysen beschrieben werden kann, decken sich mit den Arbeiten der Gruppe um Barker [114, 115], in denen keine Hinweise darauf gefunden wurden, dass der Trifluorethanzerfall ($R_{5.1}$) einer Beschreibung durch statistische Theorien unzugänglich wäre. In umfangreichen Trajektorienrechnungen [115] konnten keine Belege dafür gefunden werden, dass 1,1,1-Trifluorethan eine hinreichend langsame Schwingungsenergieumverteilung zeigt, um die Annahme nicht-statistischen Verhaltens zu rechtfertigen. Diese Annahme wurde jedoch von Kiefer et al. [1] als Grund dafür genannt, dass die in Ref. [1] ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nicht durch den RRKM/Mastergleichungs-Ansatz beschrieben werden konnten.

Weiterhin ist anzumerken, dass nicht-statistische Zerfallsprozesse sehr selten beobachtet wurden. Dies war meist an van-der-Waals-Komplexen [121, 122] und bei wesentlich kleineren Molekülen als dem hier untersuchten TFE der Fall. Insbesondere erwähnt werden sollen hier HCO bzw. HNO, die eine kleine Zustandsdichte im Bereich der Schwellenenergie aufweisen [121, 123, 124, 125].

Mittlerweile untersuchten Kiefer/Tranter et al. [126] die thermischen Zerfälle der gesamten homologen Reihe Ethan, Fluorethan, 1,1-Difluorethan und 1,1,1-Trifluoerethan. Die Autoren konnten lediglich im Fall des TFE scheinbares nicht-RRKM-Verhalten beobachten und kommen zu dem Schluss, dass aus ihren Arbeiten keine Rückschlüsse auf die Ursachen dieser Tatsache zu ziehen sind. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass in der Arbeiten von Kiefer et al. [1] und von Tranter und Giri [87] sehr hohe TFE-Mischungsanteile gewählt wurden. In Ref. [87] betrugen diese 2-4 % in Ref [1] bis zu 10 %. In beiden Referenzen wurden Experimente bei Temperaturen deutlich obherhalb von 1500 K durchgeführt. Gemäß Ref. [106] ist in diesem Temperaturbereich zu erwarten, dass der Zerfall des in Reaktion $R_{5.1}$ gebildeten 1,1-Difluorethen zur Bildung von Radikalen führt. Im Falle hoher TFE-Anfangskonzentrationen könnten so beträchtliche Radikalkonzentrationen auftreten. Es erscheint zumindest möglich, dass diese Radikale die Kinetik des TFE-Zerfalls beeinträchtigen könnten. Inwieweit dies zu dem in den Referenzen [1] und [87] beobachteten Verhalten beiträgt, kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht endgültig bewertet werden.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde über TOF-MS-Stoßrohrexperimente zum thermischen Zerfall des 1,1,1-Trifluorethans im Temperaturbereich 1390 bis 1690 K zwischen Drücken von 710 und 1140 mbar berichtet. Neon und Argon wurden als Badgas bzw. interner Standard verwendet. Für die Modellierung des TFE-Zerfalls wird der in Tab. 5.2 vorgestellte Mechanismus empfohlen.

Zur Modellierung wurde die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{5.1}$ mittels einer RRKM/Mastergleichungs-Analyse ermittelt. Dadurch konnte gezeigt werden, dass der Trifluorethanzerfall entgegen der Aussage von Kiefer et al. [1] mit statistischen Theorien beschrieben werden kann.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die für TFE gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe gute Übereinstimmung mit den von Tranter und Giri [87] mit der selben Technik erhaltenen Ergebnissen zeigen.

Da die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente sowohl mit Literaturdaten [87] als auch durch den RRKM/Mastegleichungs-Ansatz beschreibbar sind wird abgeleitet, dass der vorgestellte experimentelle Aufbau geeignet ist, um kinetische Messungen durchzuführen; die angestrebte Validierung der experimentellen Methodik wurde somit erbracht.

Außerdem wurde gezeigt, dass TFE nicht als sogenanntes chemisches Thermometer in Stoßrohr-TOF-MS-Messungen geeignet ist, da die zur Detektion notwendigen TFE-Mischungsanteile von bis zu 2 % zu Temperaturänderungen während des Experiments von bis zu ca. 150 K führen.

6 Thermischer Zerfall von Iodbenzol

6.1 Einleitung und Fragestellung

Nach dem derzeitigen Verständnis der Rußbildung in der Verbrennung [13, 14, 15, 16, 17, 18] ist die Bildung des ersten aromatischen Rings der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Demzufolge ist es wichtig, ein quantitatives Verständnis der dafür verantwortlichen Reaktionsschritte zu erlangen. Eine zentrale Bedeutung kommt hierbei der Untersuchung von Reaktionen des Phenylradikals (C_6H_5) zu, denn dieses ist ein wichtiges Intermediat in der Rußbildung. Daher ist es bedeutend, die Konkurrenz zwischen Aufbau- und Zerfallsreaktionen des Phenylradikals unter verbrennungsnahen Bedingungen adäquat in der Modellierung der Rußbildung beschreiben zu können.

Zur Untersuchung von Reaktionen des Phenylradikals in Stoßrohrexperimenten ist es notwendig, einen geeigneten Radikalvorläufer zu finden. Insbesondere Halogenbenzolderivate (C_6H_5X ; X = Cl, Br, I) [127, 128, 129, 130, 131], Nitrosobenzol (C_6H_5NO) [127, 132] und Vinylphenylsulfon ($C_8H_8O_2S$) [132] haben sich als mögliche Radikalvorläufer zur thermischen Erzeugung von Phenylradikalen etabliert. Besonders Iodbenzol (C_6H_5I) [127, 128, 129] ist eine häufig verwendete Quelle für Phenylradikale, da es unter den monohalogenierten Benzolderivaten die größte thermische Zerfallskonstante bezüglich des Kohlenstoff-Halogen-Bindungsbruchs

$$C_6H_5I \longrightarrow C_6H_5 + I.$$
 (R_{6.1})

aufweist. Der Vorteil gegenüber der Verwendung von Nitrosobenzol liegt darin, dass keine Sauerstoffatome in das Reaktionssystem eingebracht werden. In einer Reihe von Experimenten, an denen der Autor während eines Forschungsaufenthaltes in der Gruppe von Brezinsky an der University of Illinois mitwirkte, wurde die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte während der Pyrolyse von Nitrosobenzol beobachtet. Bei der Verwendung von Vinylphenylsulfon als Phenylradikalvorläufer ergibt sich eine ähnliche Situation, denn die als Beiprodukt gebildeten Vinylradikale (C_2H_3) können unerwünschte Nebenreaktionen eingehen. Als Konsequenz daraus wurde in der vorliegenden Arbeit Iodbenzol als thermischer Vorläufer der Phenylradikale ausgewählt. Bevor die experimentellen Ergebnisse vorgestellt werden, soll eine kurze Zusammenfassung der publizierten Arbeiten zur Iodbenzolpyrolyse gegeben werden. Die einleitende Reaktion ist hierbei der C-I-Bindungsbruch (Reaktion $R_{6.1}$).

Polanyi und Butler [133] veröffentlichten 1943 einen Artikel zum thermischen Zerfall des Iodbenzols. Durch thermische Zersetzung des Edukts in einem Flussreaktor bei ca. 780 K und 10 mbar mit anschließender Kondensation und Titration der Reaktionsprodukte ermittelten diese Autoren Geschwindigkeitskonstanten zwischen 0,89 und 1,76 s⁻¹. Die Aktivierungsenergie wurde zu 226 kJ/mol abgeschätzt.

Kominar, Krech und Price [134] untersuchten die Pyrolyse von Iodbenzol im Temperaturbereich 861 K < T < 955 K bei Gesamtdrücken zwischen 25 und 41,3 mbar in einem Flussreaktor mit Toluol ($C_6H_5CH_3$) als Badgas. Die Kontakt- bzw. Reaktionszeiten lagen dabei zwischen 0,54 und 3,28 s. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt. Auf diese Weise wurde folgender Arrheniusausdruck für Reaktion $R_{6.1}$ ermittelt:

$$k_{C_6H_5I}(T) = 1 \times 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-270 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (6.1)

1986 publizierten Robaugh und Tsang [135] eine Arbeit über den thermischen Zerfall von Iodbenzol bzw. o-Iodtoluol. Die Pyrolyse der Iodide wurde in einem beheizten Einzelspuls-Stoßrohr zwischen 1050 und 1200 K bei Drücken von 2 bis 6 bar untersucht. Die Restgaszusammensetzung wurde gaschromatographisch analysiert. Die Mischungsanteile des Iodbenzols reichten von 3,4 bis 181 ppm. Als Referenz zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Iodbenzolzerfalls diente der thermische Zerfall von 1,2-Dimethylcyclohexen. Dabei wurde folgender Arrheniusausdruck für Reaktion $R_{6.1}$ ermittelt:

$$k_{C_6H_5I}(T) = 8.6 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-273 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (6.2)

Die Autoren konnten unter den genannten Bedingungen keine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Iodbenzolzerfalls beobachten. Die Experimente wurden hierbei in Gegenwart eines großen Überschusses Cyclopentan (C_5H_{10}) als Radikalfänger durchgeführt. Die Mischungsanteile des Cyclopentans lagen im Bereich von 0,1 bis 5,1%. Durch den Cyclopentanüberschuss werden die in Reaktion $R_{6.1}$ gebildeten Phenylradikale gemäß Ref. [135] effizient als Benzol stabilisiert. Somit konnte auf diese Weise sowohl der Verbrauch an Iodbenzol als auch die Konzentration des Reaktionsprodukts bestimmt werden.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination von Iodatomen und Phenylradikalen zu Iodbenzol

$$C_6H_5 + I \longrightarrow C_6H_5I \tag{R_{6.2}}$$

wurde in Ref. [135] ein Wert von 1×10^{10} l mol⁻¹ s⁻¹ für eine Temperatur von 1100 K abgeschätzt.

Rao und Skinner [131] beobachteten die Bildung von H-Atomen bei der Pyrolyse von Iodbenzol zwischen 1450 und 1800 K bei einem mittleren Druck von 0,35 bar durch H-Atom-Resonaz-Absorptions-Spektroskopie (H-ARAS). Die untersuchten Gasmischungen enthielten 1 bzw. 10 ppm des Iodids in Argon als Badgas. Diese Autoren verglichen die Messergebnisse mit kinetischen Modellierungen, in denen der von Robaugh und Tsang [135] gegebene Ausdruck für die Zerfallskonstante des Iodbenzols eingebracht wurde. Dabei konnten die gemessenen Wasserstoffatomkonzentrationen nur dann mit dem Modell zur Deckung gebracht werden, wenn angenommen wurde, dass 73 % des Iodbenzols zu Benz-in (c-C₆H₄; 1,3-Cyclohexadien-5-in) und Iodwasserstoff (HI) reagieren.

$$C_6H_5I \longrightarrow c - C_6H_4 + HI$$
 (*R*_{6.3})

Rao und Skinner wiesen darauf hin, dass diese Annahme mit den Messungen von Robaugh und Tsang verträglich sei, da unter den Bedingungen in Ref. [135] auch Benz-in rasch zu Benzol weiterreagieren würde.

Michael et al. [136] untersuchten den thermischen Zerfall von Iodbenzol hinter Stoßwellen mittels I-Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (I-ARAS). Durch zeitaufgelöste Messungen der Iodatomkonzentration zwischen 1082 K und 1416 K bei Drücken zwischen 137 mbar und 975 mbar mit Krypton als Badgas wurde folgende Parametrisierung der Geschwindigkeitskonstante für $R_{6.1}$ ermittelt:

$$k_{C_6H_5I}(T) = 1,982 \times 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-192 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (6.3)

Zur Rationalisierung der beobachteten Druckabhängigkeit der Zerfallsreaktion wurden semiempirische Berechnungen nach Troe [137, 138, 139, 140, 141] bzw. RRKM/Mastergleichungs-Rechnungen durchgeführt, wobei in den RRKM/Mastergleichungs-Analysen folgender Ausdruck für den Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante ermittelt wurde:

$$k_{C_6H_5I}(T) = 8,65 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-268,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
 (6.4)

Weiterhin zitierten Michael et al. eine Dissertation aus der Arbeitsgruppe Frank [142], in der mittels I-ARAS-Messungen zwischen 1100 und 1300 K bei Drücken um 2 bar folgende Temperaturabhängigkeit für den Iodbenzolzerfall ermittelt worden sei:

$$k_{C_6H_5I}(T) = 5 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-267 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}.$$
(6.5)

Beide Arrheniusausdrücke stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Arbeit von Robaugh und Tsang [135] überein. Michael und Mitarbeiter konnten die Ergebnisse der Referenzen [127, 134, 135, 142] durch die beiden in ihrer Arbeit vorgestellten Modelle (RRKM/Mastergleichungs-Anlyse, bzw. semiempirisch nach Troe) beschreiben. Dazu wurde die Schwellenenergie zu $E_0 = 279$ kJ/mol gewählt; für die mittlere pro Stoß abwärts übertragene Energie ΔE_{down} wurden 447 cm⁻¹ angenommen. In Abb. 6.1 wird eine graphische Zusammenfassung ausgewählter Arrheniusausdrücke für die Geschwindigkeitskonstante der Iodbenzolpyrolyse gezeigt.

Gegenstand sämtlicher wesentlicher Arbeiten zur Iodbenzolpyrolyse [131, 134, 135, 136] war die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von Reaktion $R_{6.1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und in geringerem Umfang auch vom Druck; Produktstudien wurden jedoch nicht durchgeführt.

Daher wurde der thermische Zerfall von Iodbenzol mit der TOF-MS-Stoßrohrtechnik untersucht. Dabei wurden Gasmischungen eingesetzt, die bis zu 0,4 % Iodbenzol enthielten. Somit gewannen die Folgereaktionen der Phenylradikale an Bedeutung, so dass es auf der Zeitskala des Experiments zur Bildung von Wachstums- und (bei hohen Temperaturen) Zerfallsprodukten kam. Dadurch war es möglich das Wachstum der in Reaktion $R_{6.1}$ gebildeten Phenylradikale zu PAH-Spezies zeitaufgelöst und quantitativ zu verfolgen. Da mit der TOF-MS-Technik zeitgleich nahezu sämtliche Reaktionsprodukte detektiert werden können (sofern keine Überlagerung der Banden auftritt) war es somit möglich in Modellierungen einen detaillierten Mechanismus abzuleiten, der sowohl den Iodbenzol-



Abbildung 6.1: Arrheniusdarstellung der in früheren Arbeiten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Iodbenzolzerfalls. Schwarz: Ref. [134], Rot: Ref. [135] (zur Modellierung verwendet), Grün: Ref. [142], Blau: Ref. [136]

zerfall als auch die Folgechemie der dabei generierten Phenylradikale beschreibt.

6.2 Durchführung

Der stoßwelleninduzierte thermische Zerfall von Iodbenzol wurde bei Temperaturen zwischen 1230 und 1530 K und Drücken von 0,95 bis 1,25 bar untersucht. Insgesamt wurden 33 Experimente durchgeführt; 18 Messungen konnten ausgewertet werden. Diese für Stoßwellenexperimente recht niedrige Erfolgsquote liegt, neben den in Kap. 3.2.3 besprochenen Schwierigkeiten bei der Messung der Stoßwellengeschwindigkeit, vor allem in der starken Rußbildung während der Messungen begründet. Es zeigte sich, dass die notwendigen kleinen Durchmesser der zur Probenahme verwendeten Düse (60 oder 75 μ m, siehe Kap. 3.5.4) dazu führen, dass die Düse teilweise schon nach einer Messung zugesetzt war. Schließlich wurde nach jedem Experiment die Endplatte gesäubert oder gegen eine saubere Endplatte mit einer Düse identischen Durchmessers ausgetauscht.

Nach jedem Experiment wurde das Stoßrohr mit einem in Aceton getränkten Naturschwamm ausgewaschen, da nur so eine hinreichende Reinigung des Stoßrohrs von Ruß und sonstigen Rückständen (wohl hauptsächlich I₂) möglich war.

Es wurden 4 Gasmischungen mit einem Mischungsanteil von Iodbenzol zwischen 0,31

und 0,40 % in Neon als Badgas untersucht. Als interner Standard wurden 0,34 % Argon verwendet.

Während der Messreihe wurde das gesamte Stoßrohr einschließlich der Mischlinie und der Mischkessel auf 323 K beheizt betrieben. Die kinetische Energie der ionisierenden Elektronen lag bei 45 eV; die Zeitauflösung des Experiments betrug 15 μ s. Die übrigen Einstellungen des Massenspektrometers sind in Tab. 9.4 im Anhang aufgeführt.

Zur quantitativen Detektion von Iodbenzol, Benzol, Phenylacetylen und Ethin wurden umfangreiche Kalibrierexperimente (siehe Kap. 3.5.2) durchgeführt. Die ermittelten Kalibriergeraden sind im Anhang graphisch dargestellt (vgl. Abb. 9.2). Die dabei erhaltenen Kalibrierfaktoren sind in Tab. 6.1 zusammengestellt. Mit den Kalibriermischungen, die Biphenyl enthielten, war es nicht möglich, reproduzierbare Messungen durchzuführen, da das Biphenyl sich an geringfügig kälteren Stellen der Apparatur niederschlug. Bei der Herstellung der Gasmischungen mit Biphenyl ($C_{12}H_{10}$) gelang es nicht, den Partialdruck dieser Substanz im Mischkessel zu bestimmen. Schließlich wurde festes Biphenyl in einen (zuvor geöffneten) Mischkessel eingewogen. Die so erhaltenene Kalibriergerade kann zur groben Abschätzung der in den auszuwertenden Experimenten beobachteten Biphenylkonzentration dienen. Zur Auswertung der Messsignale für $C_{12}H_8$ wurde der für Biphenyl ermittelte Kalibrierfaktor verwendet; es gelten die selben Einschränkungen.

Spezies	Kalibrierfaktor (\mathbf{m}_x)	
Ethin	1,46174	
Benzol	3,03662	
Iodbenzol	3,65138	
Phenylacetylen	3,97104	
Biphenyl	5,21830	
$C_{12}H_8$	analog Biphenyl	

Tabelle 6.1: Kalibrierfaktoren für Ethin, Benzol, Iodbenzol, Phenylacetylen und Biphenyl. Die Kalibriergeraden haben die Form $\frac{I_x}{I_{Ref}} = m_x \cdot \frac{p_x}{p_{Ref}}$ (Gl. 3.48).

Iodbenzol (Reinheit > 99%) wurde von Fluka bezogen. Benzol (> 99,9%), Phenylacetylen (98%) und Biphenyl (99,5%) wurden bei Sigma-Aldrich erworben. Die flüssigen Stoffe wurden vor dem Ansetzen der Gasmischungen mehrfach entgast. Auf Reinigen durch Destillation wurde verzichtet. Ethin (99,6%), Argon (99,998 %) und Neon (99,99 %) wurden von Air-Liquide bezogen. Sämtliche gasförmige Substanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 6.2 wird ein Ausschnitt aus einem typischen Massenspektrum gezeigt, das in einem Experiment bei 1407 K und 1,22 bar 315 μ s nach Eintreffen der Stoßwelle detektiert wurde. Die untersuchte Gasmischung enthielt 3400 ppm Iodbenzol und 3400 ppm Argon als internen Standard. Die Bande bei m/z = 77 wird dem Phenylradikal zugeordnet. Eine quantitative Detektion von Phenyl ist nicht möglich, da es zur Überlagerung mit Fragmenten aus dem Edukt (Iodbenzol; m/z = 204) kommt. Die wichtigsten Produkte sind Ethin (C₂H₂; m/z = 26), Benzol (C₆H₆; m/z = 78), Phenylacetylen (C₈H₆; m/z = 102) und Biphenyl ($C_{12}H_{10}$; m/z = 154). Im rechten Schaubild in Abb. 6.3 wird ein über zehn nacheinanderfolgende Ionisierungszyklen gemitteltes Massenspektrum gezeigt, das im selben Experiment, wie das in Abb. 6.2 präsentierte Einzelspektrum erhalten wurde. Durch die Mittelung wird das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert, wodurch die Bande bei m/z = 102 deutlicher aus dem Rauschen hervor tritt. Die gezeigten Spektren belegen, dass die Phenylacetylenbildung bereits bei Temperaturen ab 1400 K beobachtet werden kann. Dies ist interessant, da das zur Phenylacetylenbildung notwendige C_2H_2 unter den gewählten experimentellen Bedingungen nur aus dem thermischen Zerfall der Phenylradikale hervorgehen kann. Dass Phenylacetylen bereits ab Temperaturen von etwa 1400 K nachweisbar ist, deutet darauf hin, dass der Phenylzerfall (bei hohen Phenyl-Konzentrationen) bereits bei recht niederen Temperaturen an Bedeutung gewinnt.



Abbildung 6.2: Typisches in einem Experiment zur Iodbenzolpyrolyse bei t = 315 μ s gemessenes Massenspektrum. T₅: 1407 K, p₅: 1,22 bar.

Im linken Schaubild in Abb. 6.3 wird ein Ausschnitt aus einem mit reinem Biphenyl gemessenen Massenspektrum gezeigt. Außer der intensiven Molekularbande (m/z = 154) sind zwei deutlich weniger ausgeprägte Fragmentpeaks (m/z = 153, bzw. 152) erkennbar. Im Gegensatz dazu wurden bei der Iodbenzolpyrolyse Massenspektren gemessen (z.B. Abb. 6.2), in denen die Intensitäten der Banden bei m/z = 152 und m/z = 154 nahezu identisch sind. Dies belegt eindeutig, dass die Bande bei m/z = 152 auf ein anderes Reaktionsprodukt als Biphenyl zurückgeht.

In Kap. 7 werden die Ergebnisse einer Studie der Reaktion zwischen Phenylradikalen und Ethin vorgestellt. Dabei wird gezeigt, dass die Bildung bestimmter kondensierter Aromaten der Summenformel $C_{12}H_8$, die ebenfalls eine Bande im Massenspektrum bei m/z = 152 verursachen würden, unwahrscheinlich ist, denn die notwendigen Zwischenprodukte (insbesondere Naphthalin) waren nicht nachweisbar. Da wegen der fehlenden Zwischenprodukte die meisten Reaktionswege zu Spezies der Summenformel $C_{12}H_8$ ausgeschlossen werden können, wird die Bande bei m/z = 152 im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Spezies Biphenylen zugeordnet. Für eine ausführliche Begründung dieses Befunds sei auf Kap. 7 verwiesen.

Beachtlich ist, dass die Biphenylenbande fast die gleiche Intensität zeigt wie die des Biphenyls, denn es kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle $C_{12}H_{10}$ und $C_{12}H_8$ wegen ihrer vergleichbaren Größe und Struktur auch vergleichbare Kalibrierfaktoren aufweisen sollten. Dies bedeutet, dass Biphenyl und Biphenylen in vergleichbaren Mengen

gebildet werden. Dieser Befund kann als erster experimenteller Beleg dafür interpretiert werden, dass bei der Pyrolyse von Iodbenzol nicht zu vernachlässigende Mengen an Benzin gebildet werden, dessen Rekombination direkt zu Biphenylen führt.

Die Bande bei m/z = 128 wird Iodwasserstoff zugeordnet. Das als wichtiges Intermediat in der Rußbildung betrachtete Naphthalin (C₁₀H₈) würde ebenfalls eine Bande bei m/z = 128 verursachen. Der einzig mögliche Bildungsweg für Naphthalin unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit wäre jedoch die Addition eines C₂-Bausteins (z.B. C₂H₂) an Phenylacetylen bzw. aus Phenylacetylen durch H-Abstraktion gebildete, reaktivere Radikale. Da das in Abb. 6.2 gezeigte Massenspektrum allerdings deutlich macht, dass nur sehr geringe Mengen an Phenylacetylen gebildet werden, ist die Bildung detektierbarer Mengen an Naphthalin unwahrscheinlich.

Abb. 6.4 zeigt die bei 1525 K und 1,07 bar simultan gemessenen Konzentrations-Zeit-



Abbildung 6.3: Links: 500-fach gemitteltes Spektrum von Biphenyl in Neon, gemessen bei Zimmertemperatur. Rechts: über zehn aufeinanderfolgende Ioniserungszyklen gemitteltes Spektrum (t: 1,49 ms - 1,62 ms) aus einem typischen Experiment zur Iodbenzolpyrolyse. T₅: 1407 K, p₅: 1,22 bar.

Verläufe des Edukts (rechts) und aller in diesem Experiment detektierbaren Produkte (links). Wegen des geringen Dampfdrucks von Iodbenzol konnten nur Gasmischungen mit geringen Mischungsanteilen (≤ 4000 ppm) hergestellt werden. Dies führt im Vergleich zu den Messungen zur TFE-Pyrolyse (siehe Abb. 5.4 bzw. 5.5) zu Messsignalen mit einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dennoch ist die Güte der Signal ausreichend um erstmals zeitaufgelöst die Produktbildung bei der Iodbenzolpyrolyse zu

verfolgen. Dabei wurden bis zu fünf Spezies (C₆H₅I, C₂H₂, C₆H₆, C₈H₆, C₁₂H₈, C₁₂H₁₀) zeitgleich und quantitativ in einem Experiment detektiert. Die für I₂ bzw. HI gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile können nicht quantifiziert werden, da keine Kalibrierexperimente mit diesen Spezies durchgeführt wurden. Im Folgenden wird gezeigt, wie sich aus der gleichzeitigen Konzentrationsmessung verschiedener Spezies Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ableiten lassen. Es wird dabei ein bisher unbeschriebener Reaktionsweg vorgeschlagen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Lebensdauer des Iodbenzols bei Temperaturen über 1400 K etwa der Zeitauflösung des Experiments (15 μ s) entspricht bzw. darunter liegt. Somit sind die Messsignale für den Eduktzerfall insbesondere zu kurzen Reaktionszeiten wegen der großen Punkt-zu-Punkt-Änderung der Intensität vorsichtig zu interpretieren. Eine Extrapolation des Eduktprofils gegen den Zeitpunkt t = 0 (vgl. [86]) erscheint daher nicht sinnvoll. Für Experimente bei Temperaturen über 1400 K wurde daher zur Modellierung die berechnete und nicht die aus den Massenspektren abgeleitete Anfangskonzentration verwendet. Zur detaillierten Interpre-



Abbildung 6.4: Ergebnisse eines Experiments bei $T_5 = 1525$ K und $p_5 = 1,07$ bar. Links: Bildung der Produkte. Blaue Dreiecke: Benzol; Grüne Dreiecke: Ethin; Dunkelblaue Quadrate: Biphenyl; Orange Kreise: Biphenylen. Rechts: Zerfall von Iodbenzol.

tation der erhaltenen Messergebnisse wurde ein kompakter Reaktionsmechanismus aus 15 Spezies und 21 Reaktionen aufgestellt (siehe Tab. 6.2). Sämtliche Modellierungen wurden für adiabatische Bedingungen durchgeführt, um die Temperaturänderung durch die Reaktionswärme zu berücksichtigen. Im Gegensatz zum Trifluorethanzerfall (Kap. 5) ändert sich die Temperatur während der Iodbenzolpyrolyse unter den gewählten Bedingungen lediglich um einige K. Dennoch erschien die Berücksichtigung der Temperaturänderung für eine quantitative Modellierung der Experimente angebracht. Soweit nicht explizit erwähnt wurden alle Reaktionen reversibel gerechnet. Für die in Tab. 6.2 mit dem Symbol "≓" gekennzeichneten Reaktionen wurden die Arrheniusaudrücke der jeweiligen Rückreaktion durch das Programm HomRea [39] automatisch durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts generiert.

Tabelle 6.2: Reaktionsmechanismus zur Pyrolyse von Iodbenzol. Einheiten: kJ, mol⁻¹, cm³, s⁻¹. Das Symbol "≓" bedeutet, dass die Reaktion reversibel behandelt wird; die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion wird durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts bestimmt. Die dazu verwendeten thermochemischen Daten finden sich im Anhang (Tab. 9.7).

Nr.	Reaktion	k(T) =	$= A \cdot T^n$	$e^{\frac{-E_a}{RT}}$	
		lg(A)	n	\mathbf{E}_a	Ref./Anmerkungen
$R_{6.1}$	$C_6H_5I \to C_6H_5 + I$	14,93	0	273	$[135]; A \times 0.98$
$R_{6.2}$	$C_6H_5 + I \to C_6H_5I$	13,00	0	0	$[135]; A \times 2$
$R_{6.3}$	$C_6H_5I \rightleftharpoons c - C_6H_4 + HI$	$14,\!93$	0	273	diese Arbeit; A \times 0,02
$R_{6.4}$	$I + I + M \rightleftharpoons I_2$	$14,\!30$	0	-4,78	[143]
$R_{6.5}$	$C_6H_5 + C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_6 + c - C_6H_4$	12,76	0	0	diese Arbeit
$R_{6.6}$	$C_6H_5 + C_6H_5 \rightleftharpoons C_{12}H_{10}$	12,76	0	0	[132]
$R_{-6.7}$	$C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5 + H$	14,70	0	410	[144]
$R_{6.8}$	$c - C_6 H_4 + c - C_6 H_4 \rightleftharpoons C_{12} H_8$	$12,\!66$	0	0	[145]
$R_{6.9}$	$C_6H_5 + C_6H_6 \rightleftharpoons C_{12}H_{10} + H$	11,60	0	16,7	[146]
$R_{6.10}$	$C_6H_5 \rightleftharpoons c - C_6H_4 + H$	$13,\!04$	0	285	[144]
$R_{6.11}$	$c - C_6 H_4 \rightleftharpoons C_2 H_2 + C_4 H_2$	18,08	-0,34	$367,\!5$	[147]
$R_{6.12}$	$C_6H_5 + C_2H_2 \rightleftharpoons C_8H_6 + H$	13,00	0	32	[132]

Die in einigen Experimenten gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe von Iodbenzol werden in Abb. 6.5 gezeigt. Die in einem Experiment bei 1407 K gemessenen Konzentrationsverläufe der Produkte Benzol, Ethin und Phenylacetylen werden in Abb. 6.6 gezeigt. Die Bildung des Hauptprodukts Benzol für verschiedene Temperaturen wird in Abb. 6.7 gezeigt. Im Vergleich dazu werden in den genannten Abbildungen die mit dem vorgeschlagenen Mechanismus simulierten Konzentrations-Zeit-Verläufe der jeweiligen Spezies aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Mechanismus in der Lage ist, die Experimente im Temperaturbereich von ca. 1280 K bis 1410 K zufriedenstellend zu beschreiben. Bei höheren Temperaturen nimmt die Übereinstimmung ab; die Zerfallsgeschwindigkeit des Edukts wird überschätzt. In Übereinstimmung damit wird die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte und die Ausbeute bei höheren Temperaturen ebenfalls überschätzt, wie ein Vergleich mit Abb. 6.7 verdeutlicht.



Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit des Verlaufs der Iodbenzolkonzentration (Messung: Symbole; Simulation: Linien) in drei Experimenten. Graue Dreiecke: T₅: 1278 K; p₅: 1,18 bar. Schwarze Quadrate: T₅: 1407 K; p₅: 1,22 bar. Hellgraue Quadrate: T₅: 1527 K; p₅: 1,14 bar.

Im Folgenden werden die wichtigsten Reaktionsschritte diskutiert. Wie die in Abb. 6.8 vorgestellten Ergebnisse einer Sensitivitätsanalyse für Iodbenzol zeigen, sind das bezüglich C_6H_5I vor allem der Zerfall des Iodbenzols zu Phenyl und Iodatomen $(R_{6.1})$ und die entsprechende Rückreaktion $R_{6.2}$. Die Sensitivitätsanalyse wurde für eine Temperatur von 1380 K und einen Druck von 1,2 bar basierend auf dem in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Mechanismus durchgeführt. Diese Temperatur liegt in der Mitte des zu beschreibenden Intervalls, der Druck entspricht ungefähr dem mittleren Druck der durchgeführten Experimente. Reaktionen mit einer relativen normierten Sensitivität kleiner 0,1 werden nicht dargestellt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit für Iodbenzol gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe konnten am besten mit den von Tsang und Robaugh [135] für die Reaktionen $R_{6.1}$ und $R_{6.2}$ ermittelten Geschwindigkeitskonstanten modelliert



Abbildung 6.6: Messung (Symbole) und Simulation (Linien) des Verlaufs der Produktkonzentrationen in einem Experiment bei $T_5 = 1407$ K und $p_5 = 1,22$ bar. $[C_6H_5I]_5$: $3,53 \times 10^{-8}$ mol cm⁻³; $[Ar]_5$: $3,53 \times 10^{-8}$ mol cm⁻³; $[Ne]_5$: $1,03 \times 10^{-5}$ mol cm⁻³. Blaue Dreiecke: Benzol; Schwarze Quadrate: Ethin; Rote Kreise: Phenylacetylen.

werden. Es zeigte sich hierbei, dass der Verlauf der Iodbenzolkonzentration am besten beschrieben wurde, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination nicht durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts berechnet wurde. Stattdessen wurde zur Beschreibung der Rückreaktion ($R_{6.2}$) die in Ref. [135] für eine Temperatur von 1100 K publizierte Geschwindigkeitskonstante temperaturunabhängig verwendet, die jedoch verdoppelt werden musste. Da viele Reaktionen die Konzentrations-Zeit-Profile des Iodbenzols mit merklicher Sensitivität beeinflussen (vgl. Abb. 6.8), ist eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für $R_{6.1}$ aus den gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufen nicht möglich.

Zur Verdeutlichung des Einflusses der zur Modellierung gewählten Geschwindigkeitskonstante wird in Abb. 6.9 ein Vergleich zwischen einem bei 1304 K und 1,23 bar gemessenen Iodbenzol-Konzentrations-Profil und verschiedenen Modellen gezeigt. Die einzelnen Farben bedeuten:

- Schwarz: vorgeschlagenes Modell nach Tab. 6.2
- Blau: Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{6.2}$ nach Ref. [135]
- Grün: Detailliertes Gleichgewicht für den Iodbenzolzerfall ausgehend von der in



Abbildung 6.7: Experimentelle Werte (Symbole) und Simulation (Linien) des Verlaufs der Benzolkonzentration bei verschiedenen Temperaturen. Rote Dreiecke: 1304 K und 1,23 bar. Schwarze Kreise: 1407 K und 1,22 bar. Graue Quadrate: 1527 K und 1,14 bar.

Ref. [135] gegebenen Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{6.1}$

Die auf der Methode des detaillierten Gleichgewichts basierende Simulation des Iodbenzol-Konzentrations-Zeit-Verlaufs ist nicht zufriedenstellend. Das Modell sagt eine zu langsame Abnahme der Iodbenzolkonzentration mit der Zeit voraus.

Die Simulation mit den unveränderten Geschwindigkeitskonstanten (gemäß Ref. [135]) für die Reaktionen $R_{6.1}$ bzw. $R_{6.2}$ sagt eine zu schnelle Zersetzung des Iodbenzols voraus. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit bevorzugte Modell mit der angepassten Geschwindigkeitskonstante für $R_{6.2}$ ($A \times 2$) liefert eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem in Abb. 6.9 gezeigten Experiment. Darüber hinaus erreicht dieses Modell über das Temperaturintervall 1280 K < T < 1425 K eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell, wie in Abb. 6.5 gezeigt wurde. Bei Temperaturen oberhalb 1450 K überschätzt das Modell die Geschwindigkeit des Iodbenzolzerfalls deutlich. Da in diesem Temperaturbereich die Lebensdauer des Iodbenzols jedoch kleiner ist, als die Zeitauflösung des Experiments ist die Messung der Iodbenzolkonzentrations-Zeit-Profile bei solchen Temperaturen wohl stark fehlerbehaftet; eine Anpassung des Modells für solche Temperaturen erscheint daher nicht sinnvoll. Weiterhin sollte erwähnt werden, dass der zur Modellierung des Iodbenzolzerfalls verwendete Arrheniusausdruck der Geschwin-



Abbildung 6.8: Relative normierte Sensitivitäten bezüglich Iodbenzol bei 1380 K und 1,2 bar (gemittelt über eine Reaktionszeit von 1,5 ms); Modell gemäß Tab. 6.2.

digkeitskonstante von Robaugh und Tsang [135] zwischen 1050 und 1200 K ermittelt wurde. Die Tatsache, dass die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell bei hohen Temperaturen abnimmt ist daher nachvollziehbar, da sich bei der Extrapolation der Geschwindigkeitskonstante über mehrere 100 K hinweg selbst kleinste Ungenauigkeiten in der Temperaturabhängigkeit stark bemerkbar machen müssen. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Reaktion $R_{6.1}$ unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit im falloff-Bereich befindet. Dabei sollte die zu erwartende Abweichung vom von Robaugh und Tsang ermittelten Hochdruckgrenzwert mit steigender Temperatur größer werden. Die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit positiv bewertet.

Die vorgenommene Anpassung des A-Faktors für Reaktion $R_{6.2}$ scheint vertretbar, denn Robaugh und Tsang schätzten die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination zwischen Iodatomen und Phenylradikalen ausgehend von der von ihnen gemessenen Geschwindigkeitskonstante des Phenyliodidzerfalls und den thermochemischen Daten der an der Raktion beteiligten Spezies ab. Da gemäß Ref. [135] die dabei verwendete Bildungsenthalpie des Phenylradikals mit einer Unsicherheit von 12 kJ/mol behaftet war, sei die angegebene Geschwindigkeitskonstante lediglich bis auf einen Faktor drei bestimmt. Reaktion $R_{6.2}$ hat unter den in der vorliegenden Arbeit gewählten Bedingungen eine große Sensitivität bezüglich der Iodbenzol-Konzentrations-Zeit-Profile (vgl. Abb. 6.8). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die aus den gemessenen Iodbenzol-Profilen durch

Vergleich mit Modellierungen gewonnene Geschwindigkeitskonstante der Rekombination



Abbildung 6.9: Abhängigkeit des Iodbenzolprofils (Messung: Symbole; Simulation: Linien) von $k_{R_{6,2}}$ anhand eines Experiments bei 1304 K und 1,23 bar. $[C_6H_5I]_5$: $3,86\times10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$; $[C_6H_5I]_{5,lin}$: $3,51\times10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$; $[Ar]_5$: $3,86\times10^{-8}$ mol cm $^{-3}$; $[Ne]_5$: $1,13\times10^{-5}$ mol cm $^{-3}$. Schwarz: vorgeschlagenes Modell nach Tab. 6.2; Blau: Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{6,2}$ nach Ref. [135]; Grün: Detailliertes Gleichgewicht für den Iodbenzolzerfall ausgehend von der in Ref. [135] gegebenen Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{6,1}$

zwischen Iodatomen und Phenylradikalen eine verlässliche Abschätzung darstellt, die in zukünftigen Arbeiten berücksichtigt werden sollte.

Die bereits erwähnten Unsicherheiten in den thermochemischen Daten des Phenylradikals sind eine mögliche Erklärung dafür, dass die durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts bestimmte Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{6.2}$ nicht für die zufriedenstellende Simulation der Messsignale geeignet war (siehe grüne Linie in Abb. 6.9).

In allen Experimenten konnte Iodwasserstoff (HI) als Nebenprodukt detektiert werden. Eine quantitative Bestimmung der HI-Konzentration wurde nicht durchgeführt. Um die Bildung von Iodwasserstoff im Modell zu reproduzieren musste ein Reaktionsweg eingeführt werden, der direkt zur Bildung von Iodwasserstoff führt. Die I-Abstraktion durch H-Atome kann als Quelle für den experimentell nachgewiesenen Iodwasserstoff ausgeschlossen werden, da keine Quelle für hinreichend hohe H-Konzentrationen zugegen ist. Für die Reaktion zwischen I-Atomen und Iodbenzol wurde von Golden et al. [148] eine
Geschwindigkeitskonstante publiziert, als Produkte wurden jedoch Phenylradikale und I_2 angegeben.

Deshalb wurde postuliert, dass etwa 2% des Iodbenzols gemäß Reaktion $R_{6.3}$ zerfallen. Dieses Verzweigungsverhältnis wurde gewählt, da sich so in den Modellierungen HI-Konzentrationen von etwa 2×10^{-9} mol cm⁻³ ergeben, die einerseits mit dem verwendeten TOF-MS detektierbar sind und die beobachteten HI-Banden erklären können. Andererseits liegt der angenommene Anteil der molekularen HI-Abspaltung in der typischen Größenordnung und stimmt mit Literaturdaten für ähnliche Reaktionen näherungsweise überein. Bentz [89] fand z. B. in der Pyrolyse von Iodethan (C₂H₅I) einen ähnlichen, geringfügig größeren Beitrag der molekularen HI-Abspaltung.

Zur Beschreibung dieses Befunds im Modell wurde für beide Zerfallskanäle ($R_{6.1}$ bzw. $R_{6.3}$) der von Robaugh und Tsang für den Iodbenzolzerfall ermittelte Arrheniusausdruck verwendet; der A-Faktor wurde dem Verzweigungsverhältnis entsprechend gewichtet (siehe Tab. 6.2).

Rao und Skinner [131] postulierten in ihrer Arbeit, dass über 70 % des Iodbenzols zu HI und c-C₆H₄ zerfallen sollten. Dieser Anteil des HI-Kanals erscheint sehr hoch und wiederspricht sowohl den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, als auch denen von Michael et al. [136], die mittels I-ARAS eine Ausbeute von einem I-Atom pro Iodbenzolmolekül bestimmen. Die Ergebnisse einer Modellierung unter Berücksichtigung des Verzweigungsverhältnisses von Rao und Skinner (blau) werden in Abb. 6.10 mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Mechanismus (rot), sowie einer Messung (Symbole) verglichen. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Messung wird bei Annahme des Verzweigungsverhältnisses aus Ref. [131] deutlich verschlechtert. Dies sind deutliche Hinweise darauf, dass der von Skinner und Rao für Reaktion $R_{6.3}$ angenommene Beitrag wesentlich zu groß ist. Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Anteil des HI-Kanals von lediglich 2 % würde mit der I-ARAS Technik nicht feststellbar sein, weshalb die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit denen von Michael et al. nicht widersprechen.



Abbildung 6.10: Großes Schaubild: Messung (Symbol) und Simulationen (Linien) des Verlaufs der Iodbenzolkonzentration in einem Experiment bei $T_5 =$ 1407 K und $p_5=$ 1,22 bar. $[C_6H_5I]_5$: 3,53 × 10⁻⁸ mol cm⁻³; $[Ar]_5$: 3,53 × 10⁻⁸ mol cm⁻³; $[Ne]_5$: 1,03 × 10⁻⁵ mol cm⁻³. Rote Linie: Modell gemäß Tab. 6.2; blaue Linie: Modell gemäß Tab. 6.2 aber mit dem Verzweigungsverhältnis aus Ref. [131]. Kleines Schaubild: Modellierte Verläufe der Phenyl- (schwarz) bzw. Benz-in-Konzentration (rot); Modell gemäß Tab. 6.2.

Unter Berücksichtigen der Tatsache, dass in der vorliegenden Arbeit Reaktionsbedingungen mit vergleichsweise hohen Eduktkonzentrationen zu beschreiben sind, bei denen viele bimolekulare Folgereaktionen die Messsignale beeinflussen, lassen sich die für Iodbenzol gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile mit den in früheren Arbeiten publizierten Ergebnissen gut beschreiben.

Wegen der hohen Anfangskonzentrationen erzeugt Reaktion $R_{6.1}$ große Mengen an I-Atomen. Diese können durch Rekombination molekulares Iod bilden.

$$I + I + M \longrightarrow I_2 + M.$$
 (R_{6.4})

Da in vielen Experimenten, insbesondere bei hohen Temperaturen, bei denen der Iodbenzolzerfall auf der experimentellen Zeitskala fast vollständig abläuft, die I₂-Bildung experimentell bestätigt wurde, wurde Reaktion $R_{6.4}$ in den Modellierungen berücksichtigt. Die durch den Iodbenzolzerfall gebildeten Intermediate können zu Folgeprodukten weiterreagieren. In allen Experimenten wurde Benzol als Hauptprodukt identifiziert. Dieser Befund konnte im Modell nur dann reproduziert werden, wenn die Disproportionierung von Phenyl zu Benzol und Benz-in

$$C_6H_5 + C_6H_5 \longrightarrow C_6H_6 + c - C_6H_4 \tag{R_{6.5}}$$

berücksichtigt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird aus den Modellierungen abgeleitet, dass Reaktion ($R_{6.5}$) eine ähnliche Geschwindigkeitskonstante wie die Phenylrekombination zu Biphenyl

$$C_6H_5 + C_6H_5 \longrightarrow C_{12}H_{10} \tag{R_{6.6}}$$

haben sollte. Zur Modellierung der Reaktionen $R_{6.5}$ bzw. $R_{6.6}$ wurde daher jeweils folgende von Troe et al. [132] für die Phenylrekombination ($R_{6.6}$) ermittelte Geschwindigkeitskonstante verwendet:

$$k_{R_{6.5}}(T) = 5.7 \times 10^{12} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$
(6.6)

Die Annahme, dass die Disproportionierung $(R_{6.5})$ unter den zu beschreibenden Bedingungen ähnlich schnell ist wie die Rekombination, wird durch quantenchemische Rechungen von Barthel [149] gestützt. Diese ergaben, dass Reaktion $R_{6.5}$ auf der Singulett-Potentialfläche über eine Barriere von 7,25 kJ/mol verläuft. Die Reaktion auf der Triplett-Potentialfläche ist energetisch ungünstiger. Für die Rekombination $(R_{6.6})$ fanden Troe et al. [132] dagegen keine Barriere. Daher wäre zu erwarten, dass die Disproportionierung langsamer verläuft als die Rekombination. Wird ein konstanter A-Faktor $(5, 7 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ angenommen, führt die erwähnte Barriere von 7,25 kJ/mol dazu, dass die Disproportionierung zwischen 1200 und 1500 K etwa einen Faktor zwei langsamer ist als die Rekombination.

Allerdings ist die Disproportionierung statistisch bevorzugt, denn die Rekombination findet gemäß der quantenchemischen Rechnungen nur bei kollinearer Annäherung der Radikalzentren statt. Da die Disproportionierung durch Abstraktion eines H-Atoms aus einem Phenylradikal (durch ein zweites Phenylradikal) abläuft, stehen hierfür fünf mögliche Angriffspunkte zur Verfügung. Der statistische Faktor begünstigt somit Reaktion $R_{6.5}$. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, dass sich die Barriere einerseits und der statistische Faktor andererseits in erster Näherung kompensieren, weshalb für beide Kanäle die selbe Geschwindigkeitskonstante im Modell berücksichtigt wird. Diese Annahme wird durch die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und modellierten Benzol-Zeit-Profilen (vgl. 6.7) gestützt.

In Abb. 6.11 wird der Einfluss von Reaktion $R_{6.5}$ auf die modellierten zeitlichen Verläufe der Benzolkonzentration deutlich gemacht. Aufgetragen ist die in einem Experiment bei 1407 K und 1,22 bar gemessene Benzolkonzentration im Vergleich mit zwei verschiedenen Modellierungen. Die blaue Linie steht für den vollen Mechanismus nach Tab. 6.2, die rote Linie wurde in einer Simulation ohne Berücksichtigung von Reaktion $R_{6.5}$ erhalten. Es zeigt sich, dass in diesem Fall die Benzolkonzentration deutlich unterschätzt wird. Dieses



Abbildung 6.11: Messung (Symbole) und Simulation (Linien) der Benzolkonzentration in einem Experiment bei $T_5 = 1407$ K und $p_5 = 1,22$ bar. $[C_6H_5I]_5$: $3,53 \times 10^{-8}$ mol cm⁻³; $[Ar]_5$: $3,53 \times 10^{-8}$ mol cm⁻³; $[Ne]_5$: $1,03 \times 10^{-5}$ mol cm⁻³. Blaue Linie: Mechanismus nach Tab. 6.2; Rote Linie: Mechanismus ohne Reaktion $R_{6.5}$.

Schaubild zeigt auch, dass die im Modell enthaltene Benzolbildung durch Absättigen eines Phenylradikals mit einem H-Atom

$$C_6H_5 + H \longrightarrow C_6H_6 \tag{R_{6.7}}$$

unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit nicht zu den beobach-

teten hohen Benzolausbeuten führen kann. Es ist keine geeignete Quelle für hinreichend hohe H-Atomkonzentrationen zugegen.

Nachdem deutlich gemacht wurde, dass die Benzolbildung nur durch die als neuen Reaktionsweg eingeführte Phenyldisproportionierung quantitativ verstanden werden kann, soll auf die Rolle der wichtigen Intermediate Phenyl und Benz-in eingegangen werden. Modellierte Phenyl- und Benz-in-Konzentrations-Zeit-Profile werden in dem kleinen Schaubild in Abb. 6.10 präsentiert. Beide Spezies werden in hohen Konzentrationen sehr schnell gebildet und anschließend ebenfalls schnell zu Produkten umgesetzt. Die hohen Intermediatkonzentrationen und der schnelle Verbrauch der Radikale zeigen die große Bedeutung dieser Spezies für das Reaktionssystem.

Die Ergebnisse von Sensitivitätsanalysen bezüglich Phenyl und Benz-in, die für eine Temperatur von 1380 K und einen Druck von 1,2 bar basierend auf dem in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Mechanismus durchgeführt wurden, werden in den Abbildungen 6.12 und 6.13 gezeigt. Die gewählte Temperatur liegt in der Mitte des zu beschreibenden Intervalls, der Druck entspricht ungefähr dem mittleren Druck der durchgeführten Experimente. Reaktionen mit einer relativen normierten Sensitivität kleiner 0,1 werden nicht dargestellt. Abb. 6.12 zeigt die Ergebnisse mit Hinblick auf Phenyl. Die sensitivs-



Abbildung 6.12: Relative normierte Sensitivitäten bezüglich Phenyl bei 1380 K und 1,2 bar; Modell gemäß Tab. 6.2.

te Bildungsreaktion ist der Iodbenzolzerfall $(R_{6.1})$. Die sensitivste Verbrauchsreaktion ist die Rekombination von Phenyl und I zu Iodbenzol $R_{6.2}$; Rekombination und Disproportionierung $R_{6.6}$ bzw. $R_{6.5}$ zeigen ungefähr die gleichen Sensitivitäten. In Abb. 6.13 werden die Ergebnisse der Sensitivitätsanlyse bezüglich Benz-in gezeigt. Die wichtigsten Bildungsreaktionen sind demnach der Iodbenzolzerfall $R_{6.1}$ und die Disproportionierung



Abbildung 6.13: Relative normierte Sensitivitäten bezüglich Benz-in bei 1380 K und 1,2 bar; Modell gemäß Tab. 6.2.

von Phenyl $R_{6.5}$. Obwohl im vorgeschlagenen Mechanismus lediglich 2 % des Iodbenzols gemäß Reaktion $R_{6.3}$ zu Benz-in und HI zerfallen weist diese Reaktion eine Sensitivität von 0,34 bezüglich der Benz-in-Bildung auf. Die sensitivste Benz-in verbrauchende Reaktion ist wie erwartet die Benz-in-Rekombination $R_{6.8}$, die im nächsten Absatz diskutiert werden wird. Die Rekombination von Phenylradikalen und I-Atomen zu Iodbenzol $R_{6.2}$ weist ebenfalls eine hohe Sensitivität bezüglich des Benz-ins auf. Der Verbrauch von Phenylradikalen durch die Rekombination zu Biphenyl $R_{6.6}$ führt zu einer Abnahme der Phenylkonzentration. Dies spiegelt sich in einer negativen Sensitivität bezüglich der Modellierung der Benz-in-Profile wider. Insgesamt kann aus den gezeigten Sensitivitätsanalysen abgeleitet werden, dass es einen ausgeprägten Einfluss der Phenylkonzentration auf die Benz-in-Konzentration gibt. Für eine adäquate Modellierung dieses Wechselspiels ist es daher unumgänglich die Phenyl- bzw. Benz-in-Reaktionen zutreffend zu beschreiben. Bisher sind jedoch nur wenige experimentelle Untersuchungen zur Kinetik von Reaktionen unter Beteiligung von Bezinradikalen verfügbar (z. B. [145, 150, 151]).

Ein weiteres Ergebnis der Sensitivitätsanalyse bezüglich Benz-in ist, dass der Phenylzerfall zu Benz-in und H ($R_{6.10}$) (Diskussion s.u.) im Rahmen des vorgeschlagenen Mechanismusses keinen wesentlichen Einfluss auf die simulierten Benz-in-Profile zeigt. Dieser Reaktionsweg ist, in Übereinstimmung mit der gemeinhin akzeptierten Vorstellung, wegen der großen Aktivierungsenergie ($E_a = 285 \text{ kJ/mol}$) erst ab Temperaturen um 1500 K relevant. Dieser Befund legt nahe, dass das in den Massenspektren indirekt durch die Biphenylenbildung beobachtbare Benz-in durch die Phenyldisproportionierung gebildet wird. Es sei nochmals unterstrichen, dass das Auftreten von Biphenylen als Produkt (in vergleichbaren Mengen wie Biphenyl) ein weiterer Hinweis darauf ist, dass im Reaktionssystem merkliche Mengen an c- C_6H_4 gebildet werden müssen.

Die in dieser Arbeit zur Erklärung der Benz-in-Bildung vorgeschlagene Phenyldisproportionierung erklärt durch das Einführen *einer* Reaktion in den Mechanismus sowohl die hohen Benzolkonzentrationen als auch die unerwartet hohen Biphenylenkonzentrationen. Prinzipiell scheint es möglich, dass unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit auch die Reaktion Phenyl + Benz – in \rightarrow Produkte mit messbarer Geschwindigkeit abläuft. Als Hauptprodukt dieser Reaktion scheinen $C_{12}H_9$ -Radikale wahrscheinlich zu sein, die zu Biphenyl stabilisiert werden könnten. Da diese Reaktion im Gegensatz zur Phenyldisproportionierung nicht zur Bildung eindeutig detektierbarer Produkte führt ¹ wurde von einer Berücksichtigung im Mechanismus abgesehen. Eine ohne direkte Vergleichsmöglichkeit mit dem Experiment abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante hätte die Aussagekraft der gesamten Modellierungen eher vermindert. Es wird allerdings dringend angeraten Reaktionen des Benz-ins in Zukunft eingehender zu untersuchen.

An dieser Stelle soll die Bildung der schweren Aromaten $C_{12}H_8$ bzw. $C_{12}H_{10}$ diskutiert werden. Die in den Abbildungen 6.2 und 6.3 gezeigten Spektren belegen, dass in der Pyrolyse von Iodbenzol merkliche Mengen an Biphenyl und Biphenylen gebildet werden. Quantitative Messungen der Konzentration der C_{12} -Spezies sind mit dem verwendeten Aufbau nur mit sehr großen Unsicherheiten möglich. Dies liegt daran, dass aufgrund des geringen Dampfdrucks dieser Substanzen (Biphenyl ca. 0,02 mbar bei 303 K [152]) trotz des beheizten Stoßrohrs keine reproduzierbaren Kalibriermessungen durchgeführt werden konnten. Daher wurde darauf verzichtet den Mechanismus so anzupassen, dass eine quantitative Übereinstimmung zwischen Messung und Modell mit Hinblick auf Biphenyl/Biphenylen erreicht wurde. Statt dessen wurde es vorgezogen, den Mechanismus mit Hinblick auf die Konzentrationsprofile der quantitativ detektierbaren Spezies (C_6H_5I , C_2H_2 , C_6H_6 und C_8H_6) zu optimieren.

Zur Modellierung der Phenylrekombination wurde die in Ref. [132] gegebene Geschwindigkeitskonstante verwendet (siehe Ausführungen zur Phenyldisproportionierung). Durch

¹Die Mengen des gebildeten Benzols bzw. Biphenylens lassen direkte Schlüsse auf die Geschwindigkeitskonstante der Phenyldisproportionierung zu.

die Einführung der Phenyldisproportionierung ergeben sich hohe Benz-in-Konzentrationen. Diese erklären die in den Experimenten beobachtete Bildung beträchtlicher Mengen an Biphenylen, das durch Rekombination von Benz-in

$$c - C_6 H_4 + c - C_6 H_4 \longrightarrow C_{12} H_8 \tag{R_{6.8}}$$

gebildet wird. Zur Beschreibung von $R_{6.8}$ wurde eine von Porter und Steinfeld [145] durch direkte Messung der Produktbildung zwischen 363 und 473 K ermittelte Geschwindigkeitskonstante (k = 4, 6 × 10¹² cm³ mol⁻¹ s⁻¹) verwendet, die in diesem Temperaturintervall keine Temperaturabhängigkeit zeigte.

Weiterhin wird noch die Reaktion zwischen Phenylradikalen und Benzol berücksichtigt:

$$C_6H_6 + C_6H_5 \longrightarrow C_{12}H_{10} + H. \tag{R_{6.9}}$$

Da nach jedem Experiment beträchtliche Mengen Ruß von den Stoßrohrwänden entfernt werden mussten, scheint es möglich, dass die Messungen der Konzentrationen der schweren Spezies (≥ 12 C-Atome) durchweg untere Grenzwerte darstellen, da die schweren Spezies zur Kondensation zu neigen scheinen. Ob diese Verlustprozesse schnell genug sind, um die Messungen zu beeinflussen, oder ob die Abscheidung erst nach Ende der massenspektrometrischen Messungen stattfindet, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Es erscheint jedoch sinnvoll, dass die modellierten Konzentrationen der C₁₂-Spezies die Messungen stets überschätzen.

Insbesondere bei Temperaturen oberhalb ca. 1500 K ist auch der thermische Zerfall des Phenylradikals wichtig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der von Frenklach et al. [147] vorgeschlagene zweistufige Zerfallsmechanismus verwendet:

$$C_6H_5 \longrightarrow c-C_6H_4 + H$$
 (R_{6.10})

$$c-C_6H_4 \longrightarrow C_4H_2 + C_2H_2$$
 (R_{6.11})

Im ersten Schritt bricht eine C-H-Bindung; das dabei gebildete Benz-in zerfällt zu Diacetylen (C₄H₂) und C₂H₂. Die Diacetylenbildung ist in der vorliegenden Arbeit nicht experimentell verfolgt worden, da es zur Überlagerung des Diacetylenpeaks (m/z = 50) mit Fragmenten des Phenylradikals und des Benzols kommt. Eine Separation des Anteils der genannten Fragmente und des Diacetylens ist nicht möglich. Zur Implementierung des ersten Schritts des Phenylzerfalls ($R_{6.10}$) in das Modell wurde eine in unserer Arbeitsgruppe mittels H-ARAS bestimmte Geschwindigkeitskonstante verwendet [128, 144]. Zur Beschreibung des zweiten Reaktionsschritts ($R_{6.11}$) wurde auf den von Frenklach und Koautoren [147] angegebenen Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstante zurückgegriffen.

Das in Reaktion $R_{6.11}$ gebildete Ethin kann wiederum von Phenylradikalen angegriffen werden, wobei sich Phenylacetylen bildet (siehe Kap. 7).

$$C_6H_5 + C_2H_2 \longrightarrow C_8H_6 + H \qquad (R_{6.12})$$

Reaktion $R_{6.12}$ entspricht dem ersten Schritt des klassischen HACA-Mechanismus [14]. Zur Modellierung der Phenylacetylenbildung wurde ein von Troe et al. [132] experimentell bestimmter Arrheniusausdruck

$$k_{C_6H_5I}(T) = 1 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-32 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$
 (6.7)

verwendet. Die im vorgeschlagenen Mechanismus (Tab. 6.2) verwendete Beschreibung der Reaktionsfolge $R_{6.10}$, $R_{6.11}$, $R_{6.12}$ ermöglich eine zufriedenstellende Simulation der experimentellen Ethin- bzw. Phenylacetylenprofile, wie in Abb. 6.6 gezeigt wurde. Aufgrund der hohen Eduktkonzentrationen setzte in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten die Bildung von Phenylacetylen bei Temperaturen oberhalb 1400 K ein. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die gezeigten Modellierungen im Temperaturbereich der besten Übereinstimmung zwischen Experiment und Messungen durchgeführt wurden. Am unteren und oberen Ende des experimentell zugänglichen Temperaturfensters wird die Übereinstimmung schlechter (vgl. Ausführungen zu Abb. 6.5).

6.4 Zusammenfassung

Die Pyrolyse von Iodbenzol wurde durch zeitaufgelöste Flugzeit-Massenspektrometrie hinter reflektierten Stoßwellen bei Temperaturen zwischen 1230 und 1530 K und Drücken von 0,95 bis 1,25 bar in Neon als Badgas untersucht. Als interner Standard diente Argon. Bei der vorliegenden Untersuchung handelt es sich um die erste zeitaufgelöste Produktstudie der Iodbenzolpyrolyse. Neben dem Eduktzerfall wurde die Bildung der Produkte Ethin, Benzol und Phenylacetylen quantitativ aufgezeichnet. Biphenylen und Biphenyl konnten ebenfalls detektiert werden. Die Intensitäts-Zeit-Verläufe dieser Spezies konnten mit einem näherungsweise bestimmten Kalibrierfaktor ausgewertet werden.

Zur detaillierten Interpretation der Experimente wurde ein Mechanismus aufgestellt, der die experimentellen Daten im Temperaturbereich von 1280 bis 1410 K adäquat beschreibt. Neben der Berücksichtigung der in der Literatur diskutierten Reaktionswege wird vorgeschlagen, die Disproportionierung von Phenylradikalen zu Benz-in und Benzol in der Modellierung von Reaktionssystemen mit hohen Phenylkonzentrationen zu berücksichtigen.

Für diese Reaktion wird ausgehend von den Modellierungen folgende Geschwindigkeitskonstante für den Temperaturbereich 1230 K < T < 1530 K abgeschätzt:

$$k_{R_{6.5}}(T) = 5.7 \times 10^{12} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$
 (6.8)

Weiterhin wird aus den gemessenen zeitlichen Verläufen der Iodbenzolkonzentration und den durchgeführten Modellierungen folgende Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination von Iodatomen und Phenylradikalen abgeleitet:

$$k_{R_{6,2}}(T) = 2 \times 10^{13} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$
 (6.9)

7 Die Reaktion von Phenylradikalen mit Ethin und Ethin-d2

7.1 Einleitung und Fragestellung

Zur Modellierung der Rußbildung wird häufig der sogenannte HACA-Mechanismus [14] (siehe Kap. 2) zu Grunde gelegt. Nach diesem Mechanismus wird das Wachstum durch die wiederholte Anlagerung von C₂H₂-Bausteinen an Aromaten vorangetrieben. Experimentelle Untersuchungen der Kinetik der einzelnen Wachstumsschritte sind hauptsächlich für die Reaktion zwischen Phenyl und Ethin (C₆H₅ + C₂H₂ \rightleftharpoons C₆H₅C₂H + H; $R_{6.12}$) durchgeführt worden. Für die weiteren Wachstumsschritte stehen oft keine experimentellen Ergebnisse zur Verfügung, daher werden Schätzungen, Analogiebetrachtungen oder auf quantenchemischen Rechnungen basierende berechnete Geschwindigkeitskonstanten verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Reaktion zwischen Phenylradikalen und Ethin mit der TOF-MS-Technik untersucht. Aus einer detaillierten Produktstudie sollte dann ein Mechanismus abgeleitet werden, der die relevanten Wachstumsreaktionen des Phenylradikals hin zu kleinen PAHs beschreiben kann.

Als Phenylvorläufer diente Iodbenzol, dessen Pyrolyse zuvor detailliert untersucht wurde (siehe Kap. 6). Um mittels zeitaufgelöster Flugzeitmassenspektrometrie hinter reflektierten Stoßwellen reaktionskinetische Messungen durchführen zu können sind hohe Anfangskonzentrationen der Edukte notwendig. Daher gewinnen auch Folgereaktionen an Bedeutung. Neben einer detaillierten Produktstudie der Reaktion zwischen Phenyl und Ethin konnten somit Rückschlüsse auf den weiteren Wachstumsmechanismus gezogen werden. Bevor die Ergebnisse diskutiert werden, soll ein kurzer Literaturüberblick gegeben werden.

Stein et al. [153, 154] untersuchten Reaktion $R_{6.12}$ in einem Flußreaktor bei sehr niede-

ren Drücken $(1,3 - 13 \ \mu bar)$ im Temperaturbereich von 1000 K bis 1330 K. Als Nachweistechnik diente Quadropol-Massenspektrometrie. Die Geschwindigkeitskonstante wurde relativ zur Phenylrekombination bestimmt. Es wurde folgender Arrhenisausdruck ermittelt:

$$k_{R_{6.12}}(T) = 4 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-42 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$
 (7.1)

Frank und Herzler [155] untersuchten den thermischen Zerfall von Phenylacetylen $(C_6H_5-C_2H)$ mittels H-ARAS bei Temperaturen von 1600 K bis 1900 K. Die Mischungsanteile des Edukts betrugen 3 - 22 ppm. Außerdem untersuchten diese Autoren einige Reaktionen von H-Atomen mit Phenylacteylen

$$C_6H_5 - C_2H \longrightarrow C_6H_4C_2H + H$$
 (R_{7.1})

$$C_6H_5 - C_2H + H \longrightarrow C_6H_5 + H$$
 (*R*_{7.2})

$$C_6H_5 - C_2H + H \longrightarrow C_6H_4 - C_2H + H_2 \qquad (R_{7.3})$$

bei Temperaturen zwischen 1190 und 1530 K. Der Druck lag jeweils bei 2,3 bar. Zur Erzeugung der Wasserstoffatome nutzen Frank und Herzler den thermischen Zerfall von Ethyliodid (C_2H_5I). Zur Untersuchung der Reaktionen $R_{7.2}$ bzw. $R_{7.3}$ wurden zeitgleich Hund I-ARAS Messungen durchgeführt. Es wurden folgende Arrheniusausdrücke ermittelt:

$$k_{R_{7.1}}(T) = 5 \times 10^{16} \cdot \exp\left(\frac{-475 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{s}^{-1}$$
 (7.2)

$$k_{R_{7,2}}(T) = 2 \times 10^{14} \cdot \exp\left(\frac{-40.5 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$
 (7.3)

$$k_{R_{7.3}}(T) \leq 0.2 \times k_{R_{7.2}}(T).$$
 (7.4)

Unter der Annahme, dass Kanal $R_{7,2}$ dominiert, wurde in Ref. [155] aus thermodynamischen Daten eine Geschwindigkeitskonstante für Reaktion $R_{6,12}$ abgeleitet, die um einen Faktor zwei von den Ergebnissen der Referenzen [153, 154] abweicht.

Lin et al. [156] untersuchten Reaktion $R_{6.12}$ unter großem Ethinüberschuss mittels Cavity-ring-down-Spektroskopie zwischen 298 und 523 K bei Drücken um 0,03 bar. Es wurde folgender Arrheniusausdruck ermittelt:

$$k_{R_{6.12}}(T) = 2.2 \times 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-13 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$
 (7.5)

Troe et al. [132] bestimmten die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion $R_{6.12}$ durch Messung der UV-Absorption des gebildeten Phenylacetylens zwischen 1130 und 1430 K. Dabei wurde folgender Arrheniusausdruck ermittelt:

$$k_{R_{6.12}}(T) = 1 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-32 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$
 (7.6)

Lin und Tokmakov [157] führten umfangreiche quantenchemische Rechnungen zur Charakterisierung der C₈H₇-Potentialfläche durch. Die wesentliche Aussage von Ref. [157] ist, dass unter Verbrennungsbedingungen (T > 1000 K) die Phenylierung des Ethins durch einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus ($R_{6.12}$) der dominierende Reaktionsweg ist.

7.2 Durchführung

Die Reaktion von Phenylradikalen mit Ethin bzw. Ethin-d2 (C_2D_2) wurde bei Temperaturen von 1225 K bis 1590 K und Drücken von 1 bis 1,3 bar untersucht. Insgesamt wurden 27 Experimente mit Ethin und 41 Messungen mit Ethin-d2 durchgeführt. Es traten hierbei die bereits in Kap. 6 beschriebenen Komplikationen (Bestimmung der Stoßwellengeschwindigkeit und starke Rußbildung) auf, daher waren lediglich 38 der insgesamt 68 vorhandenen Messungen auswertbar.

Es wurden vier Gasmischungen mit einem Mischungsanteil an Iodbenzol zwischen 0,2 und 0,33 % in Neon als Badgas untersucht. Als interner Standard wurden 0,34 % Argon verwendet. Die Konzentration an Ethin bzw. Ethin-d2 wurde dabei so variiert, dass ein Ethinüberschuss von 3:1 bis 8,6:1 im Vergleich zur Iodbenzolkonzentration vorlag. Da die Konzentration des internen Standards im Vergleich zur Messreihe zum thermischen Zerfall des Iodbenzols nicht verändert wurde, konnten die selben Kalibriergeraden zur Auswertung verwendet werden. Diese sind in Tab. 6.1 zusammengestellt und in Abb. 9.2 im Anhang graphisch dargestellt.

Iodbenzol mit einer garantierten Reinheit von > 99 % wurde von Fluka bezogen. Benzol (> 99,9 %), Phenylacetylen (98 %) und Biphenyl (99,5 %) wurden bei Sigma-Aldrich erworben. Die flüssigen Stoffe wurden vor dem Ansetzen der Gasmischungen mehrfach entgast. Auf Reinigen durch Destillation wurde verzichtet. Ethin (99,6 %), Argon (99,998 %) und Neon (99,99 %) wurden von Air-Liquide bezogen. Sämtliche gasförmigen Substanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden mit 60- oder 75- μ m-Düsen in der Endplatte des Stoßrohrs durchgeführt, um die in Kap. 3.5.4 beschriebenen Düseneinflüsse zu unterdrücken. Während der Messreihe wurde das gesamte Stoßrohr einschließlich der Mischlinie und der Mischkessel auf 50 °C beheizt betrieben. Die Energie der ionisierenden Elektronen lag bei 45 eV; die Zeitauflösung des Experiments betrug 15 μ s. Die übrigen Einstellungen des Massenspektrometers sind in Tab. 9.5 im Anhang aufgeführt.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Phenyl + C_2H_2

In Abb. 7.1 wird ein Ausschnitt aus einem typischen Massenspektrum gezeigt, das in einem Experiment bei 1376 K und 1,12 bar, 315 μ s nach Eintreffen der Stoßwelle an der Endplatte detektiert wurde. Die untersuchte Gasmischung enthielt 0,31 % Iodbenzol,



Abbildung 7.1: Typisches in einem Experiment zur Reaktion $C_6H_5 + C_2H_2$ gemessenes Massenspektrum. T₅: 1376 K, p₅: 1,12 bar, t: 315 μ s.

1,22 % Ethin und 0,34 % Argon als internen Standard. Die Bande des Edukts Iodbenzol erscheint bei m/z = 204. Die wichtigsten Produkte sind Benzol (C₆H₆; m/z = 78) und Phenylacetylen (C₈H₆; m/z = 102). Die Bande bei m/z = 128 wird Iodwasserstoff zugeordnet. Im Gegensatz zur Iodbenzolpyrolyse kann die Bildung der zweikernigen Aromaten Biphenyl (C₁₂H₁₀; m/z = 154) und Biphenylen (C₁₂H₈; m/z = 152) nicht mehr zeitaufgelöst quantitativ detektiert werden, da diese lediglich in geringen Mengen gebildet werden. Allerdings ist ein qualitativer Nachweis der Spezies in gemittelten Spektren möglich. Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, dass die Phenylradikale bevorzugt mit dem im Überschuss vorgelegten Ethin zu Phenylacetylen ($R_{6.12}$) abreagieren. Die dabei freigesetzten H-Atome können wiederum mit Phenylradikalen zu Benzol rekombinieren. Die Tatsache, dass durch Reaktion $R_{6.12}$ eine H-Quelle im Reaktionssystem vorhanden ist, stellt einen großen Unterschied zur Iodbenzolpyrolyse dar, der sich im veränderten Produktspektrum wie beschrieben widerspiegelt.

Die in einigen Experimenten gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hauptpro-



Abbildung 7.2: Experimentell bestimmte Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hauptprodukte Benzol (schwarze Quadrate) und Phenylacetylen (rote Kreise) für ein Iodbenzol:Ethin-Verhältnis von 1:3. Links oben: T₅: 1224 K, p₅: 1,17 bar ; rechts oben: T₅: 1354 K, p₅: 1,06 bar; links unten: T₅: 1473 K, p₅: 1,05 bar, rechts unten: T₅: 1591 K, p₅: 0,99 bar. Mischung: 0,29 % C₆H₅I, 0,86 % C₂H₂ 0,34 % Ar in Ne.

dukte Benzol und Phenylacetylen werden in den Abbildungen 7.2 (Phenyl:Ethin = 1:3) bzw. 7.3 (Phenyl:Ethin = 1:4) gezeigt. Unabhängig vom gewählten Mischungsverhältnis zeigt sich ein Verzweigungsverhältnis der Hauptprodukte von eins. Durch Modellierungen und Sensitivitätsanalysen kann gezeigt werden, dass die bei der Phenylacetylenbildung frei werdenden H-Atome sofort mit Phenylradikalen zu Benzol weiterreagieren, so dass pro gebildetem Phenylacetylenmolekül ein Äquivalent Benzol entsteht. Bei den höchsten untersuchten Temperaturen ist die Benzolausbeute geringfügig höher als die Phenylacety-



Abbildung 7.3: Experimentell bestimmte Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hauptprodukte Benzol (schwarze Quadrate) und Phenylacetylen (rote Kreise) für ein Iodbenzol:Ethin-Verhältnis von 1:4. Links oben: T₅: 1287 K, p₅: 1,12 bar ; rechts oben: T₅: 1376 K, p₅: 1,12 bar; links unten: T₅: 1566 K, p₅: 1,04 bar. Mischung: 0,31 % C₆H₅I, 1,22 % C₂H₂ 0,34 % Ar in Ne.

lenausbeute. Die Produktausbeute zeigt innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls eine schwache Temperaturabhängigket mit einem Maximum der Ausbeute im Temperaturbereich zwischen 1350 K und 1450 K.

Zur detaillierten Interpretation der erhaltenen Messergebnisse wurde der für die Iodbenzolpyrolyse aufgestellte Mechanismus (15 Spezies, 21 Reaktionen vgl. Tab. 6.2) herangezogen. Sämtliche Modellierungen wurden adiabatisch durchgeführt, um die Temperaturänderung durch die Reaktionswärme zu berücksichtigen. Soweit nicht explizit erwähnt wurden alle Reaktionen reversibel gerechnet. Für die in Tab. 6.2 mit dem Symbol " \rightleftharpoons " gekennzeichneten Reaktionen wurden die Arrheniusaudrücke der jeweiligen Rückreaktion durch das Programm HomRea [39] automatisch durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts generiert. Einige Experimente werden in Abb. 7.4 mit den korrespondierenden



Abbildung 7.4: Experimentell bestimmte (Symbole) bzw. modellierte (Kurven) Konzentrations-Zeit-Verläufe für Iodbenzol. \mathbf{Es} wurde ein Uberschuss an C₂H₂ vorgelegt, die Modellierungen basieren auf dem für die Iodbenzolpyrolyse abgeleiteten Mechanismus (vgl. Tab. 6.2). Schwarz: T₅: 1287 K; p₅: 1,12 bar; türkis: T₅: 1315 K; p₅: 1,10 bar; orange: $T_5{:}\ 1354\ K;\ p_5{:}\ 1{,}06\ bar;\ grau{:}\ T_5{:}\ 1490\ K;\ p_5{:}\ 0{,}96\ bar.$ Dunkelblau: Vergleichsmessung aus einem Experiment zur Iodbenzolpyrolyse (ohne C_2H_2 ; T_5 : 1278 K; p_5 : 1,18 bar

Modellierungen gegenübergestellt. Zudem ist zur direkten Verdeutlichung des Einflusses des Ethins eine Vergleichsmessung aus einer Messreihe zur Iodbenzolpyrolyse aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Mechanismus ohne weitere Änderungen in der Lage ist, die in der Gegenwart eines C_2H_2 -Überschusses für Iodbenzol gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe adäquat zu beschreiben. Wie für die in Kap. 6 vorgestellten Experimente wird die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell hier bei Temperaturen oberhalb 1400 K schlechter. Es ist anzumerken, dass eine exakte Übereintimmung zwischen Messung und Modell in einem schmaleren Temperaturbereich als im Fall der Iodbenzolpyrolyse erreicht wird. Für Temperaturen unterhalb 1315 K nimmt die Übereintimmung zwischen Messung und Modellierung deutlich ab. Dies verdeutlicht ein Vergleich der beiden bei ca. 1280 K mit und ohne Ethinzugabe durchgeführten Experimente, der einen drastischen Einfluss des Ethins auf die Iodbenzolprofile belegt. Zur genaueren Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Ethinzugabe und der gemessenen Iodbenzol-Profile können Sensitivitätsanalysen herangezogen werden. In Abb. 7.5 sind die Ergebnisse einer



Abbildung 7.5: Relative normierte Sensitivitäten bezüglich Iodbenzol, Benzol und Phenylacetylen für ein Experiment bei 1376 K und 1,12 bar; Modell gemäß Tab. 6.2.

Sensitivitätsanalyse bezüglich Iodbenzol (links oben) präsentiert, die basierend auf dem in Tab. 6.2 vorgeschlagenen Mechanismus durchgeführt wurde. Es zeigt sich, dass der Verbrauch von Phenylradikalen durch Reaktion $R_{6.12}$ eine deutlich negative Sensitivität bezüglich des Iodbenzols aufweist. Dies liegt darin begründet, dass die so abreagierten Phenylradikale nicht mehr für die Rekombination mit Iodatomen zu Iodbenzol zur Verfügung stehen. Abgesehen davon zeigen nur der Iodbenzolzerfall ($R_{6.1}$) zu Phenyl und Iodatomen sowie die Rekombination dieser Spezies ($R_{6.2}$) zu Iodbenzol merkliche Sensitivitäten bezüglich des Iodbenzols. Die in verschiedenen Experimenten bestimmten Konzentrations-Zeit-Profile der Produkte Benzol und Phenylacetylen werden in den Abbildungen 7.6 (Phenyl:Ethin = 1:3) bzw. 7.7 (Phenyl:Ethin = 1:4) mit modellierten zeitlichen Verläufen der jeweiligen Produktkonzentrationen verglichen. Die durchgezoge-



nen Linien stehen dabei für den in Tab. 6.2 vorgeschlagenen Mechanismus.

Abbildung 7.6: Experimentell bestimmte (Symbole) und modellierte (Kurven) Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hauptprodukte Benzol (schwarze Quadrate) und Phenylacetylen (rote Kreise) für ein Iodbenzol:Ethin-Verhältnis von 1:3. Links oben: T₅: 1224 K, p₅: 1,17 bar ; rechts oben: T₅: 1354 K, p₅: 1,06 bar; links unten: T₅: 1473 K, p₅: 1,05 bar, rechts unten: T₅: 1591 K, p₅: 0,99 bar. Die durchgezogenen Linien basieren auf dem für die Iodbenzolpyrolyse abgeleiteten Mechanismus (vgl. Tab. 6.2), die gestrichelten Linien entsprechen dem um R $R_{7.4}$ erweiterten Mechanismus.

Es zeigt sich, dass die Produktkonzentrationen durchweg um einen Faktor von etwa zwei bis drei überschätzt werden. Allerdings sagt das Modell (unter Berücksichtigung der großen Streuung der Messsignale) insbesondere bei Temperaturen unterhalb 1400 K das experimentell beobachtete Verzweigungsverhältnis zwischen Benzol und Phenylacetylen (1:1) ohne weitere Anpassungen voraus. Bei höheren Temperaturen wird nach dem vorgeschlagenen Modell die Benzolbildung bevorzugt. Auch diese Voraussage wird durch die Experimente bestätigt, wie die in den Abbildungen 7.6 und 7.7 gezeigten Messungen für die höchsten Temperaturen nahelegen.



Abbildung 7.7: Experimentell bestimmte (Symbole) und modellierte (Kurven) Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hauptprodukte Benzol (schwarze Quadrate) und Phenylacetylen (rote Kreise) für ein Iodbenzol:Ethin-Verhältnis von 1:4. Links oben: T₅: 1287 K, p₅: 1,12 bar ; rechts oben: T₅: 1376 K, p₅: 1,12 bar; links unten: T₅: 1566 K, p₅: 1,04 bar. Die durchgezogenen Linien basieren auf dem für die Iodbenzolpyrolyse abgeleiteten Mechanismus (vgl. Tab. 6.2), die gestrichelten Linien entsprechen dem um R $R_{7.4}$ erweiterten Mechanismus.

Die gestrichelt eingezeichneten Linien in den Abbildungen 7.6 bzw. 7.7 stehen für einen um eine Reaktion erweiterten Mechanismus. Da in den Messreihen mit Ethinzugabe sehr hohe Mengen an Phenylacetylen gebildet werden, scheint es sinnvoll, Reaktionen zwischen Phenylacetylen und anderen in hohen Konzentrationen vorliegenden reaktiven Spezies zu berücksichtigen. Hierfür kommen unter den gewählten experimentellen Bedingungen insbesondere H-Atome und Phenylradikale in Betracht. Die Reaktion zwischen Phenylacetylen und H ist in dem vorgeschlagenen Mechanismus bereits als Rückreaktion von Reaktion $R_{6.12}$ beinhaltet. Daher wurde lediglich die Reaktion von Phenylacetylen mit Phenyl

$$C_6H_5 + C_8H_6 \longrightarrow C_{14}H_{10} + H. \tag{R}_{7.4}$$

in den Mechanismus eingefügt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass das Produkt der Summenformel $C_{14}H_{10}$ Phenanthren ist; die entsprechenden thermochemischen Daten wurden in den Modellierungen berücksichtigt. Diese Annahme wird z.B. durch eine Veröffentlichung von Klopper und Aguilera-Iparraguirre [158] gestützt, in der durch quantenchemische Rechnungen Phenanthren als Produkt der Reaktion zwischen Phenyl und Phenylacetylen identifiziert wurde. Die Bildung eines Produkts dieser Summenformel wird durch die Tatsache gestützt, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Experimenten mit großen Düsendurchmessern eine Bande bei m/z = 178 nachgewiesen werde konnte, wenn über mehrere aufeinanderfolgende Ionisierungszyklen gemittelt wurde. (Diese Messungen sind wegen des in Kap. 3.5.4 beschriebenen Effekts nicht kinetisch auswertbar, liefern jedoch Aussagen zur qualitativen Analytik der untersuchten Reaktionsmischungen.)

Direkte Messungen der Kinetik von Reaktion $R_{7.4}$ sind dem Autor der vorliegenden Arbeit nicht bekannt. Die Ergebnisse der Arbeit von Klopper et al. [158] sind zur Modellierung nicht ohne weiteres geeiget, da eine große Anzahl reaktiver Intermediate berücksichtigt wird, für die keine thermochemischen Daten zur Verfügung stehen. Daher können die in Ref. [158] angegebenen Geschwindigkeitskonstanten der zahlreichen Einzelschritte, die von den Edukten über die Intermediate zu Phenanhren und H führen, nicht zur Modellierung verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher die Geschwindigkeitskonstante in Analogie zur Reaktion zwischen Phenyl und Ethin $R_{6.12}$ durch folgenden Arrheniusausdruck beschrieben:

$$k_{R_{7.4}}(T) = 1 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-32 \text{kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$
 (7.7)

Zur Bewertung der Übereinstimmung zwischen Messung und Modell sollte berücksichtigt werden, dass die experimentellen Bedingungen in der vorliegenden Arbeit auf Grund der hohen Anfangskonzentrationen nicht mit typischen elementarkinetischen Arbeiten zu vergleichen sind. Die Form der experimentellen Konzentrationszeit-Profile wird durch den vorgeschlagenen Mechanismus korrekt vorhergesagt. Die Endkonzentrationen der Produkte werden je nach Temperatur um einen Faktor zwei bis drei überschätzt. Dies liegt z.B. in der typischen Größenordnung der möglichen Abweichungen zwischen Modell und Experiment für die Untersuchung realer Flammen. Da die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente eine Annäherung an reale Verbrennungsbedingungen darstellen, ist die erzielte Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zufriedenstellend.

Weiterhin konnte durch das Berücksichtigen der Reaktion zwischen Phenyl und Phenylacetylen mit einer abgeschätzten Geschwindigkeitskonstante gezeigt werden, dass diese Reaktion die simulierten Produktprofile deutlich beeinfluss. Daher ist es naheliegend, dass auch andere Reaktionen, wie z.B. Phenyl + Phenanthren oder Phenyl + Biphenylen bzw. Biphenyl unter den zu beschreibenden Bedingungen ablaufen. Da jedoch keine Geschwindigkeitskonstanten zur verlässlichen Modellierung dieser Prozesse zur Verfügung stehen wurde davon abgesehen, diese in der Modellierung zu berücksichtigen, da eine zu große Zahl geschätzter Geschwindigkeitskonstanten die Güte der Modellierungen reduzieren würde. Insgesamt wird aus den erhaltenen Ergebnissen abgeleitet, dass es dringend notwendig ist, die Kinetik der skizzierten Wachstumsprozesse und ähnlicher Reaktionen durch quantenchemische Studien oder Experimente zu charakterisieren.

An dieser Stelle sollen die in Abb. 7.5 vorgestellten Sensitivitätsanalysen bezüglich der Produkte Benzol (rechts oben) bzw. Phenylacetylen (links unten) diskutiert werden. Sowohl der Iodbenzolzerfall ($R_{6.1}$) als auch die Reaktion von Phenylradikalen und Ethin zu Phenylacetylen und H-Atomen ($R_{6.12}$) zeigen große positive Sensitivitäten bezüglich des Benzols. Bemerkenswert ist, dass keine Reaktion, in der Benzol als Produkt gebildet wird eine große Sensitivität bezüglich der Benzolbildung zeigt. Dies bestärkt die Annahme, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Benzolbildung unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit die Erzeugung von H-Atomen durch die Phenylacetylenbildung ist. Dieser Befund erklärt zudem direkt das experimentell ermittelte Verzweigungsverhältnis zwischen Benzol und Phenylacetylen. Merkliche negative Sensivitäten bezüglich Benzol zeigen lediglich der HI-Kanal des Iodbenzolzerfalls und die Phenylrekombination zu Biphenyl. Beide Kanäle vermindern die Phenylkonzentration im Reaktionssystem, wodurch die Benzolbildung gehemmt wird.

Die größte positive Sensitivität bezüglich Phenylacetylen zeigt Reaktion $R_{6.12}$. Ansonsten trägt nur der Iodbenzolzerfall $(R_{6.1})$ mit einer relativen normierten Sensitivität größer 0,1 zur Phenylacetylenbildung bei. Die Phenyldisproportionierung $(R_{6.5})$ und die Phenylrekombination $(R_{6.6})$ zeigen etwa vergleichbare negative Sensitivitäten bezüglich des Phenylacetylens. Dies ist so zu erwarten, denn zur Modellierung beider Prozesse wird im Rahmen des vorgeschlagenen Mechanismus die selbe Geschwindigkeitskonstante verwendet (vgl. Kap. 6). Ein Vergleich der Sensitivitätsanalysen für Benzol bzw. Phenylacetylen zeigt, dass diese bezüglich der Produktbildung (positive Sensitivitäten) einander sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Es tragen jeweils lediglich der Iodbenzolzerfall und die Reaktion zwischen Phenyl und Ethin mit merklichen Sensitivitäten zur Produktbildung bei. Daher ist der experimentelle Befund eines Benzol:Phenylacetylen-Verhältnisses von 1:1 nachvollziehbar.

Abschließend soll auf die Frage eingegangen werden, ob es unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit zur Bildung von Naphthalin kommt oder nicht. Diese Frage ist bedeutend, da die Bildung von Naphthalin aus Phenylacetylen belegen würde, dass die PAH-Bildung unter den zu beschreibenden Bedingungen gemäß des HACA-Mechanismus stattfindet. In Abb. 7.8 werden die Reaktionsgleichungen für die aufeinanderfolgende Anlagerung von C_2H_2 -Bausteinen an ein Phenylradikal gemäß dem HACA-Mechanismus gezeigt.



Abbildung 7.8: Reaktionsschema für zwei aufeinanderfolgende Anlagerungsschritte von C₂H₂ an Phenyl gemäß des HACA-Mechanismus, sowie für mögliche Folgereaktionen der gebildeten Naphthylradikale.

Weiterhin illustriert Abb. 7.8 mögliche Folgereaktionen des Naphthylradikals. Dieses kann entweder durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms als Naphthalin stabilisiert werden, oder unmittelbar mit Ethin zu Produkten der Summenformel $C_{12}H_8$ (m/z = 152) weiterreagieren. Gemäß Lifshitz et al. [31] ist hierbei Acenaphthylen das Hauptprodukt, die Bildung von Ethinylnaphthalin verläuft über eine größere Barriere. Das in Abb. 7.8 gezeigte Reaktionsschema belegt auch, dass das in der Iodbenzolpyrolyse detektierte Produkt der Summenformel $C_{12}H_8$ sehr wahrscheinlich Biphenylen sein muss. Zur Bildung von Acenaphthylen oder Acetylnaphthalin müssten drei Anlagerungsschritte mit C_2H_2 statt finden. Dies ist für Experimente ohne Ethinzugabe äußerst unwahrscheinlich. Weiterhin wurde in der Iodbenzolpyrolyse selbst Phenylacetylen nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen, so dass dessen Verfügbarkeit als Edukt gering ist. Daher wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit das in der Iodbenzolpyrolyse detektierte Produkt der Summenformel $C_{12}H_8$ als Biphenylen identifiziert.



Abbildung 7.9: Naphthalinbildung nach einem Literaturmodell gem. Ref. [159]. Gemessene (ausgefüllte Symbole) und simulierte (Linien und offene Symbole) Konzentrations-Zeit-Profile. Rot: Phenylacetylen.; schwarz: Benzol; grün Phenanthren; magenta: Naphthalin. Durchgezogene Linien: Modell gemäß Tab. 6.2; gestrichelte Linien: um $R_{7.4}$ erweitertes Modell; offene Symbole: Modell gem. Tab. 6.2 erweitert um die in Tab. 7.1 angegebenen Reaktionen. T₅: 1376 K, p₅: 1,12 bar.

Um zu testen ob die in Abb. 7.8 gezeigte Reaktionsfolge unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit bedeutenden Einfluss auf die Produktbildung hat, wurde der vorge-

schlagene Mechanismus (siehe Tab. 6.2) um folgende Reaktionen erweitert:

$$C_6H_5 - C_2H + H \longrightarrow C_6H_4C_2H + H_2 \qquad (R_{7.5})$$

$$C_6H_4C_2H + H \longrightarrow C_6H_5 - C_2H$$

$$(R_{7.6})$$

$$C_6H_4C_2H + C_2H_2 \longrightarrow Naphthyl (R_{7.7})$$

Naphthyl + H
$$\longrightarrow$$
 Naphthalin. $(R_{7.8})$

Die dazu nötigen Geschwindigkeitskonstanten wurden einer Arbeit von Richter et al. [159] entnommen und sind in Tab. 7.1 zusammengestellt. Die Ergebnisse einer darauf basierenden Modellierung für ein typisches Experiment werden in Abb. 7.9 gezeigt. Die Ergebnisse des erweiterten Modells sind als offene Symbole eingetragen. Es ist ersichtlich, dass sich bezüglich der modellierten Benzol- und Phenylacetylenprofile keine Unterschiede zum Mechanismus nach Tab. 6.2 (durchgezogene Linien) ergeben. Weiterhin ist erkennbar, dass unter den gewählten Bedingungen keine Naphthalinbildung vorhergesagt wird.

Tabelle 7.1: Ergänzte Reaktionen zur Modellierung der Naphthalinbildung nach Ref. [159]. Einheiten in kJ, mol⁻¹, cm³, s⁻¹. Das Symbol \rightleftharpoons bedeutet, dass die Reaktion reversibel behandelt wird; die Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Rückreaktion wird durch das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts bestimmt. Die dazu verwendeten thermochemischen Daten wurden den Referenzen [119] bzw. [159] (für C₆H₄-C₂H) entnommen.

Nr.	Reaktion	k(T) =			
		lg(A)	n	\mathbf{E}_{a}	Ref.
$R_{7.5}$	$C_6H_5 - C_2H + H \rightleftharpoons C_6H_4 - C_2H + H_2$	7,51	2,10	66,3	[159]
$R_{7.6}$	$C_6H_4 - C_2H + H \rightleftharpoons C_6H_5 - C_2H$	30,98	-5,07	$32,\!6$	[159]
$R_{7.7}$	$C_6H_4 - C_2H + C_2H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_7$	$5,\!15$	2,28	$13,\!6$	[159]
$R_{7.8}$	$C_{10}H_7 + H \rightleftharpoons C_{10}H_8$	26,08	-3,75	$17,\! 0$	[159]

Um die Überlagerung der Banden des im Iodbenzolzerfall gebildeten Iodwasserstoffs und des nach dem HACA-Mechanismus erwarteten Produkts Naphthalin (m/z jeweils 128) in den Massenspektren zu vermeiden und so Aussagen darüber treffen zu können, ob Naphthalin gebildet wird, wurden Messungen mit deuteriertem Ethin durchgeführt. Das gebildete Naphthalin enthält durch die Wahl von Ethin-d2 mehrere Deuteriumatome, wodurch die Bande zu höheren m/z-Werten verschoben wird. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Experimente mit deuteriertem Ethin (C_2D_2) diskutiert werden.

7.3.2 Phenyl + C_2D_2

In Abb. 7.10 wird ein Ausschnitt aus einem typischen Massenspektrum gezeigt, das in einem Experiment bei 1418 K und 0,99 bar 690 μ s nach Eintreffen der Stoßwelle detektiert wurde. Die untersuchte Gasmischung enthielt 3300 ppm Iodbenzol und 3300 ppm Argon als internen Standard. Der Mischungsanteil des Standards weicht geringfügig von den ansonsten im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten 3400 ppm ab. Die dadurch während der Umrechnung der gemessenen Intensitäten in Konzentrationen entstehenden Abweichungen liegen innerhalb der Messungenauigkeit des TOF-MS.



Abbildung 7.10: Typisches in einem Experiment zur Reaktion $C_6H_5 + C_2D_2$ bei t = 690 μ s gemessenes Massenspektrum. T₅: 1418 K, p₅: 0,99 bar.

Die Bande des Edukts Iodbenzol erscheint bei m/z = 204. Die wichtigsten Produkte sind Benzol (C₆H₆; m/z = 78) und Phenylacetylen (C₈H₆; m/z = 102). Durch schnellen H-D-Austausch ergeben sich für die genannten Verbindungen jeweils eine oder mehrere zusätzliche Banden für die entsprechenden Spezies, die ein oder mehrere Deuteriumatome enthalten. Dies erschwert die quantitative Auswertung der Messungen, da alle Banden intergriert und aufsummiert werden müssen. Da die Banden der in geringen Mengen gebildeten Isotopomere sehr schwach sind, ergeben sich so größere Messunsicherheiten. Es wurde für alle Isotopomere die selbe Kalibrierfunktion wie für reines Benzol-d0 bzw. Phenylacetylen-d0 zugrunde gelegt, da davon ausgegangen werden kann, dass die Isotopomere in guter Näherung die selben Nachweisempfindlichkeiten zeigen sollten.

Im Gegensatz zur Messreihe zur Reaktion zwischen Phenyl und C_2H_2 wird mit C_2D_2 die Bildung des Phenylacetylens gehemmt, da offenbar ein deutlicher Isotopeneffekt beobachtbar ist. Dies verdeutlicht ein Vergleich der Abbildungen 7.2 bzw. 7.3, in denen die Bildung der Hauptprodukte in den Experimenten mit C_2H_2 gezeigt wird, mit der entsprechenden Darstellung für die Experimente mit C_2D_2 (Abb. 7.12). In den Experimenten mit C_2H_2 wurde im gesamten untersuchten Temperaturintervall ein Benzol/Phenylacetylen-Verhältnis von ca. 1:1 beobachtet. In den Experimenten mit Ethin-d2 wird dagegen stets wesentlich mehr Benzol als Phenylacetylen detektiert. Demzufolge wird Phenyl in den Experimenten mit C_2D_2 in geringerem Umfang als Phenylacetylen abgefangen und die Bildung der zweikernigen Aromaten Biphenyl ($C_{12}H_{10}$; m/z = 154) und Biphenylen ($C_{12}H_8$; m/z = 152) kann wieder zeitaufgelöst quantitativ verfolgt werden.

Die in Abbildung 7.11 gezeigten Massenspektren wurden in Experimenten mit Ethin-d2 bei Temperaturen zwischen 1240 und 1540 K aufgezeichnet. Die durchgezogenen Linien stehen hierbei für ein Phenyl:Ethin-d2-Verhältnis von 1:3, die gestrichelte Linie steht für ein Experiment mit einem Phenyl:Ethin-d2-Verhältnis von 1:9.

Die im Reaktionssystem Phenyl/C₂D₂ gebildeten Naphthylradikale sollten ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von m/z = 130 haben. Die Radikalfunktion kann entweder durch ein D- oder ein H-Atom abgesättigt werden, so dass das gebildete Naphthalin ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von m/z = 131 bzw. m/z = 132 haben sollte. Somit können die auf Naphthalin zurückgehenden Banden von dem durch HI erzeugten Signal separiert werden. Der schwarze Kasten in Abb. 7.11 zeigt hierbei den Massenbereich an, in dem auf deuteriertes Naphthalin zurückgehende Banden zu erwarten wären.

Unabhängig von Temperatur oder Mischungsverhältnis konnte keine Naphthalinbildung beobachtet werden. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass aus dieser Aussage im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht abgeleitet wird, dass der etablierte HACA-Mechanismus revidiert werden sollte. Es wird lediglich darauf hingewiesen, dass insbesondere unter Bedingungen, die mit der vorliegenden Arbeit vergleichbar sind (insbes. T < 1600 K) auch andere Reaktionskanäle als die wiederholte Anlagerung von C₂-Bausteinen einen großen Beitrag zur Rußbildung leisten können.



Abbildung 7.11: In verschiedenen Experimenten gemessene Massenspektren. Der schwarze Kasten zeigt den zu erwartenden Massenbereich für Banden des deuterierten Naphthalins (vgl. Abb.). Mischung: 0,33 % C₆H₅I; 1,00 % C₂H₂; 0,33 % Ar (siehe Text) in Ne. Blaue Linie: T₅: 1244 K; p₅: 1,20 bar. Dunkelgrüne Linie: T₅: 1418 K; p₅: 0,99 bar. Rote Linie: T₅: 1537 K; p₅: 1,08 bar. Schwarze gepunktete Linie: T₅: 1486 K; p₅: 1,03 bar; Mischung für dieses Experiment: 0,20 % C₆H₅I; 1,72 % C₂H₂; 0,34 % Ar in Ne.

Insbesondere sollten hierbei Reaktionen des Phenyladikals Beachtung finden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Phenyldisproportionierung mit anschließender Rekombination des dabei gebildeten Benz-ins Biphenylen gebildet werden kann. Die Tatsache, dass keine Naphthalinbildung beobachtet werden kann stimmt gut mit den in Abb. 7.9 gezeigten Ergebnissen des Literaturmodells nach Richter et al. [159] überein. Dies stützt die in diesem Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse. Allerdings sollte angemerkt werden, dass durch den beobachteten Isotopeneffekt bereits die Phenylacetylenbildung gehemmt wird. Dies führt direkt dazu, dass die Bildung des deuterierten Naphthalins noch stärker gehemmt sein sollte, da ein weiteres C_2D_2 -Molekül angelagert werden müsste. Demgegenüber sagt das erwähnte Literaturmodell [159] allerdings selbst für die Reaktion von Phenyl mit C_2H_2 keine signifikante Naphthalinbildung voraus.

Die in einigen Experimenten gemessenen Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hauptprodukte Benzol (schwarze Quadrate) und Phenylacetylen (rote Kreise) werden in Abb. 7.12 gezeigt.



Abbildung 7.12: Experimentell bestimmte Konzentrations-Zeit-Verläufe der Produkte Benzol (schwarze Quadrate) und Phenylacetylen (rote Kreise). Das Iodbenzol:Ethin-Verhältnis ist den Schaubildern zu entnehmen. Links oben: T₅: 1244 K, p₅: 1,21 bar ; rechts oben: T₅: 1418 K, p₅: 0,99 bar; links unten: T₅: 1487 K, p₅: 1,09 bar, rechts unten: T₅: 1367 K, p₅: 1,14 bar.

Wie bereits erwähnt kommt es durch die Deuterierung des Ethins zu einer verminderten Bildung an Phenylacetylen. Eine quantitative Modellierung der Experimente mit C_2D_2 ist nicht ohne Weiteres möglich, denn für die meisten der gebildeten deuterierten Produkte stehen keine thermochemischen Daten zur Verfügung. Würden die fehlenden Daten für alle Spezies abgeschätzt, würde sich durch Fehlerfortpflanzung ein schwer anzugebender Fehler in den Modellierungen ergeben. Weiterhin stehen keine Geschwindigkeitskonstanten zur adäquaten Modellierung der Folgereaktionen der in Reaktion $R_{6.12}$ freigesetzten D-Atome mit den im Reaktionssystem vorliegenden Kohlenwasserstoffen vor.

Insgesamt bieten sich die Messungen mit C_2D_2 daher vorwiegend für einen qualitativen Vergleich mit den quantitativ auswertbaren Messungen mit C_2H_2 an. Einen wertvollen

Beitrag könnten diese Messungen allerdings zur Klärung der Frage leisten, ob unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit Naphthalin gebildet wird, oder nicht.

7.4 Zusammenfassung

Die Reaktion zwischen Phenylradikalen und Ethin bzw. Ethin-d2 wurde durch zeitaufgelöste Flugzeit-Massenspektrometrie hinter reflektierten Stoßwellen bei Temperaturen zwischen 1225 K und 1590 K und Drücken von 1 bis 1,3 bar in Neon als Badgas untersucht. Als interner Standard diente Argon, die Phenylradikale wurden durch thermischen Zerfall von Iodbenzol erzeugt.

Neben dem Eduktzerfall wurde die Bildung der Produkte Benzol und Phenylacetylen quantitativ aufgezeichnet. In den Experimenten mit Ethin-d0 wurde ein Benzol/Phenyl-acetylen-Verzweigungsverhältnis von eins beobachtet.

Zur Interpretation der Experimente konnte der Mechanismus, der zur Beschreibung der Iodbenzolpyrolyse aufgestellt wurde verwendet werden. Die experimentellen Daten im Temperaturbereich von 1280 bis 1410 K wurden zufriedenstellend beschrieben. Eine Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell wurde durch Berücksichtigen der Reaktion zwischen Phenylacetylen und Phenylradikalen zu Phenanthren und H erhalten, für die folgender Arrheniusausdruck abgeschätzt wurde:

$$k_{R_{7.4}}(T) = 1 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-32 \text{kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$
 (7.8)

Es wird vorgeschlagen diese und ähnliche Reaktionen einer detaillierten kinetischen Analyse durch quantenchemische Rechnungen und Mastergleichungsanalysen bzw. soweit möglich durch geeignete experimentelle Methoden zu unterziehen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen keine Naphthalinbildung beobachtet werden konnte. Dies belegt, dass keine dem HACA-Mechanismus entsprechende Reaktionsfolge abläuft, was mit der geringen Konzentration an von Phenyl verschiedenen Radikalen erklärt werden kann.

8 Ausblick

Ansatzpunkt der vorliegenden Arbeit war die umfassende Charakterisierung eines neuen experimentellen Aufbaus zur zeitaufgelösten Massenspektrometrie hinter reflektierten Stoßwellen. Durch systematische Variation der experimentellen Parameter, einfache analytisch-mathematische Modellierung und z. T. durch CFD-Simulationen wurde ein Beitrag zu einem vertieften Verständnis des Experiments geleistet.

Um ein quantitatives Verständnis der Freistrahl-Probenahme zu erreichen sollten die CFD-Simulationen weitergeführt werden. Neben der Verbesserung des Konvergenzverhaltens ist die Einbeziehung einfacher Reaktionssysteme erstrebenswert. So könnten evtl. Einblicke in diejenigen physikalischen Prozesse möglich werden, welche den Einsatz interner Standards notwendig machen.

Mit Hinblick auf die Modellierung der Rußbildung kann ausgesagt werden, dass durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erste Einblicke in das Wachstum einkerniger Aromaten hin zu PAH gewonnen werden konnten. Es muss allerdings auch festgestellt werden, dass eine quantitative Modellierung der experimentellen Daten nicht ohne weiteres möglich ist, da die Elementarkinetik vieler der entscheidenden Reaktionsschritte nicht, oder nur unzureichend charakterisiert ist. Dies gilt in besonderem Maße für Reaktionen des Benz-ins (c-C₆H₄), für das in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, dass es ein wichtiges Intermediat ist. Ein geeigneter experimenteller Zugang zur Messung der Kinetik des Benz-ins erscheint mit den derzeig bekannten Techniken allerdings schwer möglich zu sein.

Ausgehend von den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkentnissen können einige Reaktionen vorgeschlagen werden, deren Untersuchung mit der TOF-MS-Stoßrohr-Technik möglich und sinnvoll erscheint. Zunächst sollte der thermischen Zerfall ausgewählter zweikerniger kondensierter Aromaten untersucht werden. Hier bietet sich insbesondere Naphthalin an, da diese Spezies durch die Anlagerung von C_2 -Bausteinen an Phenylacetylen gebildet werden kann. Die Untersuchung des Naphthalinzerfalls wäre somit ein geeigneter Zugang zu der nächst höheren Produktgeneration im HACA-Mechanismus im Vergleich zu der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reaktion zwischen Phenyl und C_2H_2 .

Weiterhin sollte die Untersuchung der Reaktion zwischen Phenyl und Phenylacetylen experimentell leicht möglich zu sein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass diese Reaktion unter den realisierbaren Bedingungen hinreichend schnell abläuft um die Produktbildung zu verfolgen. Entsprechende Gasmischungen hinreichender Mischungsanteile an Iodbenzol (als Phenylvorläufer) und Phenylacetylen sollten problemlos herstellbar sein. In diesem Reaktionssystem wäre es möglich die Bildung dreikerniger Aromaten in situ zu verfolgen.

Außerdem erscheint es interessant, die Produktbildung im Reaktionssystem $C_2H/Benzol$ zu untersuchen. Dies wäre ein zum Reaktionssystem $C_2H_2/Phenyl$ komplementärer Zugang zur PAH-Bildung. Hierbei ist es von besonderem Interesse, ob in diesem Fall mehr als ein HACA-Schritt abläuft, oder ob die Reaktionsfolge ebenfalls auf der Stufe des C_8H_6 stehen bleibt. Die C_2H -Radikale könnten z.B. durch die Pyrolyse von C_2HI erzeugt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die Stoßrohr-TOF-MS-Technik geeignet ist, um kinetische Messungen unter verbrennungsnahen Bedingungen durchzuführen. Das Zusammenspiel mit detaillierten Modellierungen ermöglicht die Untersuchung komplexer Reaktionsmechanismen. In der vorleigenden Arbeit wurde ein Beitrag zu einem vertieften Verständnis der dazu geeigneten Herangehensweise erarbeitet.

9 Anhang

9.1 Parameter zur Berechnung der Zustandsgrößen des Freistrahls

Tabelle 9.1: Parameter zur Berechnung der Machzahl auf der Strahlachse gemäß der Gleichungen 3.38 und 3.39 für Gasmischungen mit einem Adiabatenkoeffizienten von 5/3. Die Werte sind Tabelle 2.2 in Ref. [70] entnommen.

Düse	Parameter							
	j	γ	C_1	C_2	C_3	C_4	А	В
3D	1	5/3	3,232	-0,7563	0,3937	-0,0729	3,337	-1,541

Tabelle 9.2: Parameter zur Berechnung der Winkelabhängigkeit der Zustandsgrößen der Überschallexpansion Gl. 3.46 für Gasmischungen mit einem Adiabatenkoeffizienten von 5/3. Die Werte sind Tabelle 2.1 in Ref. [70] entnommen.

γ	ϕ	$\frac{x}{d}_{min}$
5/3	1,365	2,5

9.2 Kalibrierungen



Abbildung 9.1: Kalibriergerade für 1,1,1-Trifluorethan gemessen bei einer kinetischen Energie der ionisierenden Elektronen von 30 eV.



Abbildung 9.2: Kalibriergeraden für verschiedene Kohlenwasserstoffe gemessen bei einer kinetischen Energie der ionisierenden Elektronen von 45 eV. Grün: Ethin; blau: Benzol; rot: Iodbenzol; schwarz: Phenylacetylen; orange: Biphenyl.

9.3 Spektrometereinstellungen

Tabelle 9.3: Betriebsparameter des TOF-MS für die Messungen zur Trifluorethanpyrolyse.

Reflektron	
Parameter	V
Liner	-2000
Linse	5000
Mittelnetz	1200
Endnetz	1300
Ionenquelle	
Parameter	
Repeller	1500 V
Heizstrom	2,4 A
Ionisierungsenergie	30 eV
Detektor	
Parameter	V
MCP	2700
Reflektron	
---------------------	--------
Parameter	V
Liner	-2000
Linse	5000
Mittelnetz	1900
Endnetz	1300
Ionenquelle	
Parameter	
Repeller	1500 V
Heizstrom	2,4 A
Ionisierungsenergie	45 eV
Detektor	
Parameter	V
MCP	2700

Tabelle 9.4: Betriebsparameter des TOF-MS für die Messungen zur Iodbenzolpyrolyse.

Tabelle 9.5: Betriebsparameter des TOF-MS für die Messungen zur Reaktion Phenyl+ $\rm C_2H_2$ (bzw. + $\rm C_2D_2).$

Reflektron	
Parameter	V
Liner	-2000
Linse	5000
Mittelnetz	1900
Endnetz	1300
Ionenquelle	
Parameter	
Repeller	1500 V
Heizstrom	2,4 A
Ionisierungsenergie	45 eV
Detektor	
Parameter	V
MCP	2700

9.4 Thermochemische Daten

$\textbf{9.4.1} \hspace{0.1in} \textbf{C}_2 \textbf{H}_3 \textbf{F}_3 \textbf{-} \textbf{Zerfall}$

Tabelle 9.6: Thermochemische Daten für die Modellierungen zum thermischen Zerfall des 1,1,1-Trifluorethans. Die Daten sind im Chemkinformat tabelliert. Die Daten sind Ref. [119] entnommen.

Spezies	T/K				Parameter			
		a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
TFE	200-1000	$1,752606E{+}0$	3,043957E-2	-1,497886E-5	-5,707757E-9	5,662253E-12	-9,502222E+4	$1,\!624014\mathrm{E}{+1}$
	1000-6000	$1,\!005409\mathrm{E}{+1}$	1,025159E-2	-3,701721E-6	5,998637E-10	-3,601175E-14	-9,502222E+4	$-2,723306E{+}1$
DFE	200-1000	$1,283018E{+}0$	2,319038E-2	-9,700952E-6	-4,409739E-9	3,388264E-12	-4,177984E+4	$1,823786\mathrm{E}{+1}$
	1000-6000	$8,951897E{+}0$	7,146411E-3	-2,795054E-6	4,77439E-10	-2,971914E-14	-4,42669E+4	$1,\!823786\mathrm{E}{+1}$
CHCF	200-1000	$1,306493E{+}0$	2,779245E-2	-4,862687E-5	4,259569E-8	-1,426758E-11	$3,741759E{+}3$	$1,\!393468\mathrm{E}{+1}$
	1000-6000	$6,209498 \text{E}{+0}$	$3,\!695849E-3$	-1,299736E-6	2,068309E-10	-1,225783E-14	$2,\!857494\mathrm{E}{+3}$	$-8,935251E{+}0$
HF	200-1000	$3,\!481148E{+}0$	2,133411E-4	-6,898528E-7	8,59668E-10	-2,354909E-13	-3,391313E+4	$1,025957E{+}0$
	1000-6000	$2,\!92043\mathrm{E}{+0}$	8,57961E-4	-1,630681E-7	1,378036E-11	-2,902124E-16	-3,368588E+4	$4{,}214407\mathrm{E}{+}0$
Ar	200-1000	$2,5\mathrm{E}{+0}$	0	0	0	0	-7,45375E+2	$4,379675E{+}0$
	1000-6000	$2,5\mathrm{E}{+0}$	0	0	0	0	-7,45375E+2	$4{,}379675\mathrm{E}{+0}$
Ne	200-1000	$2,5\mathrm{E}{+0}$	0	0	0	0	-7,45375E+2	$3,355323E{+}0$
	1000-6000	$2,5\mathrm{E}{+0}$	0	0	0	0	-7,45375E+2	$3,355323E{+}0$

Zur Erklärung der Parameter siehe Fußnote. 1

$${}^{1}c_{p}(T) = a_{1} + a_{2}T + a_{3}T^{2} + a_{4}T^{3} + a_{5}T^{4}.$$

$$\frac{\Delta H^{0}(T)}{RT} = a_{1} + \frac{a_{2}}{2}T + \frac{a_{3}}{3}T^{2} + \frac{a_{4}}{4}T^{3} + \frac{a_{5}}{5}T^{4} + \frac{a_{6}}{T}.$$

$$\frac{S^{0}(T)}{R} = a_{1}ln(T) + a_{2}T + \frac{a_{3}}{2}T^{2} + \frac{a_{4}}{3}T^{3} + \frac{a_{5}}{4}T^{4} + a_{7}$$

9.4. Thermochemische Daten

9.4.2 Iodbenzol-Zerfall

Tabelle 9.7: Thermochemische Daten für die Modellierungen zum thermischen Zerfall des Iodbenzols. Die Daten sind im Chemkinformat tabelliert. Die Daten sind Ref. [119] entnommen. Die Daten für Biphenylen stammen aus Ref. [160].

Spezie	s T/K				Parameter			
		a ₁	a_2	a_3	a_4	a_5	a ₆	a_7
C_6H_5I	200-1000	1,88711965	2,81975868E-2	3,97228339E-5	-7,87332375E-8	3,52679092E-11	$1,78168785E{+4}$	19,9622616
_	1000-6000	$1,33706566\mathrm{E}{+1}$	1,87659285E-2	-6,84320341E-6	1,11613300E-9	-6,73026482E-14	$1,36758829E{+}4$	-44,4311783
C_6H_5	200-1000	2,10306633E-1	2,04745507E-2	5,89743006E-5	-1,01534255E-7	4,47105660E-11	$3,95468722E{+}4$	25,2910455
	1000-6000	$1,08444762E{+}1$	1,73212473E-2	-6,29233249E-6	1,02369961E-9	-6,16216828E-14	$3,55598475E{+4}$	-35,3735134
Ι	200-1000	2,50041683	-4,48046831E-6	1,69962536E-8	-2,67708030E-11	1,48927452E-14	$1,20582790E{+}4$	7,49816581
	1000-6000	2,61667712	-2,66010320E-4	1,86060150E-7	-3,81927472E-11	2,52036053E-15	$1,20582790E{+}4$	6,87896653
$\mathrm{cC}_{6}\mathrm{H}_{4}$	200-1000	7,21604591E-1	2,47976151E-2	3,16372209E-5	-6,53230986E-8	2,96082142E-11	$5,39797980\mathrm{E}{+4}$	21,6733825
	1000-6000	$1,05707063E{+}1$	1,56860613E-2	-5,68267148E-6	9,22956737E-10	-5,54966417E-14	$5,04976657E{+}4$	-33,2563927
HI	300-1000	3,6963722	-1,4224755E-3	3,0131188E-6	-1,2666403E-9	-3,5098765E-14	$2,\!1073581\mathrm{E}{+3}$	4,08812111
	1000-5000	2,9104008	1,5688188E-3	-5,9227632E-7	1,0537094E-10	-7,0375116E-15	$2,\!2508659\mathrm{E}{+3}$	7,86447051
$C_{12}H_{10}$	200-1000	1,94600056E-1	5,35259888E-2	8,55000841E-5	-1,63903525E-7	7,29975666E-11	1,90021492E+4	27,2148992
	1000-6000	$2{,}28963620\mathrm{E}{+1}$	3,68453189E-2	-1,35016357E-5	2,20802787E-9	7,29975666E-11	$1,07395923E{+}4$	-100,509573
C_6H_6	200-1000	5,04818632E-1	1,85020642E-2	7,38345881E-5	-1,18135741E-7	5,07210429E-11	$8,55247913E{+}3$	21,6412893
	1000-6000	$1,\!10809576\mathrm{E}{+1}$	2,07176746E-2	-7,52145991E-6	1,22320984E-9	-7,36091279E-14	$4,\!30641035\mathrm{E}{+3}$	-40,041331
Н	200-1000	2,50000000	0	0	0	0	$2,54736600E{+}4$	-44,668285
	1000-6000	2,50000000	0	0	0	0	$2,54736600E{+}4$	-44,668285
C_2H_2	200-1000	8,08679682E-1	2,33615762E-2	-3,55172234E-5	2,80152958E-8	-8,50075165E-12	$2,57594042E{+}4$	-3,99838194
	1000-6000	4,65878489	4,88396667E-3	-1,60828888E-6	2,46974544E-10	-1,38605959E-14	$2{,}57594042\mathrm{E}{+4}$	-3,99838194

142

Spezie	s T/K				Parameter			
		a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
C_8H_6	200-1000	-2,74707918	7,78284438E-2	-6,69709932E-5	2,37972496E-8	-8,43279765E-13	3,61131008E+4	35,4221257
	1000-6000	$1{,}63582907\mathrm{E}{+1}$	2,11974105E-2	-7,65817215E-6	1,24134505E-9	-7,45327960E-14	$3,\!10375340\mathrm{E}{+4}$	-62,2520227
$C_{12}H_8$	300-1000	-4,0532464	7,9472708E-2	-2,8287014E-6	-5,530034E-8	2,67476720E-11	$1,\!85308620\mathrm{E}{+4}$	34,949959
	1000-5000	$1,8524863E{+}1$	3,8695827E-2	-1,5966713E-5	2,9938902E-9	-2,09774830E-13	$1,\!1538463\mathrm{E}{+4}$	-86,360256
$\mathrm{C}_{4}\mathrm{H}_{2}$	200-1000	-5,84768273E-1	5,33506727E-2	-9,50805952E-5	8,37959674E-8	-2,80912179E-	$5,3611116E{+4}$	20,9878997
						11		
	1000-6000	8,6897813	6,69732229E-3	-2,34774865E-6	3,72759231E-10	-2,20554548E-14	$5,\!19942624\mathrm{E}{+4}$	-22,0010465
I_2	300-1000	4,1670013	1,4456721E-3	-2,2818415E-6	1,7076469E-9	-4,7899533E-13	$6,2206616E{+}3$	7,2552216
	1000-5000	4,471082	1,002043E-4	-1,4380573E-8	2,7741939E-12	-1,966964E-16	$6,1639529E{+}3$	5,8150347
Ar	200-1000	2,5	0	0	0	0	-7,45375E+2	4,3796749
	1000-6000	2,5	0	0	0	0	-7,45375E+2	4,3796749
Ne	200-1000	2,5	0	0	0	0	-7,45375E+2	3,3553227
	1000-6000	2,5	0	0	0	0	-7,45375E+2	3,3553227

Zur Erklärung der Parameter siehe Fußnote. 2

- $$\begin{split} \frac{^2\mathbf{c}_p(\mathbf{T}) = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2\mathbf{T} + \mathbf{a}_3\mathbf{T}^2 + \mathbf{a}_4\mathbf{T}^3 + \mathbf{a}_5\mathbf{T}^4.}{\frac{\Delta H^0(T)}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T}.}{\frac{S^0(T)}{R}} = a_1ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \end{split}$$

Literaturverzeichnis

- Kiefer, J. H.; Katopodis, C.; Santhanam, S.; Srinivasan, N. K.; Tranter, R. S. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 2443–2450.
- [2] Wolfrum, J. Symp. (Internat.) Combust. 1998, pages 1–41.
- [3] Bellomo, R. V. J. Human Evol. **1994**, 27, 173–195.
- [4] Warnatz, J.; Maas, U. Technische Verbrennung Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellbildung, Schadstoffentstehung; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1993.
- [5] Olah, G. A.; Goeppert, A.; Prakash, G. K. S. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [6] Murr, L. E. Mat. Charact. 2009, 60, 261–270.
- [7] Hueper, W. C. Am. J. Med. **1950**, *8*, 335–371.
- [8] Dasenbrock, C.; Peters, L.; Creutzenberg, O.; Heinrich, U. Tox. Lett. 1996, 88, 15–21.
- [9] Gerde, P.; Muggenburg, B. A.; Lundborg, M.; Dahl, A. R. Carcinogenesis 2001, 22, 741–749.
- [10] Mauderly, J. L. Environ. Health Perspect. **1994**, 102, 165–171.
- [11] Nauss, K. M. Critical issues in the carcinogenicity of diesel exhaust: a synthesis of current Knowledge. In T.H.D.W. Group (eds) Diesel Exhaust: A Critical Analysis of Emissions, Exposure, and Health Effects; Health Effects Institute: Cambridge MA, 1995.
- [12] Liberman, M. A. Introduction to Physics and Chemistry of Combustion Explosion, Flame, Detonation; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2008.
- [13] Glassman, I. Proc. Combust. Inst. 1989, 22, 295–311.

- [14] Frenklach, M.; Wang, H. Proc. Combust. Inst. 1991, 23, 1559.
- [15] Bockhorn, H. Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models; Springer-Verlag: Heidelberg, 1994.
- [16] Richter, H.; Howard, J. B. Prog. Energ. and Combust. Sci. 2000, 26, 565–608.
- [17] Frenklach, M. Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 2028–2037.
- [18] Miller, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J. Proc. Combust. Inst. 2005, 30, 43–88.
- [19] Frenklach, M.; Clary, D. W.; Gardiner, W. C.; Stein, J.; Stein, S. E. Proc. Combust. Inst. 1985, 20, 887.
- [20] Frenklach, M.; Clary, D. W.; Gardiner, W. C.; Stein, J.; Steing, S. E. Proc. Combust. Inst. 1986, 21, 1067.
- [21] Frenklach, M.; Clary, D. W.; Yuan, T.; Gardiner, W. C.; Stein, J.; Steing, S. E. Combust. Sci. Technol. 1986, 50, 79.
- [22] Frenklach, M.; Warnatz, J. Combust. Sci. Technol. 1987, 51, 265.
- [23] Frenklach, M.; Yuan, T.; Ramachandra, M. K. Energy Fuels 1988, 2, 462.
- [24] Bittner, J. D.; Howard, J. B. Proc. Combust. Inst. 1981, 18, 1105.
- [25] Kern, R. D.; Xie, K. Prog. Energy. Combust. Sci. 1991, 17, 191.
- [26] Stein, S. E.; Walker, J. A.; Suryan, M. M.; Fahr, A. Proc. Combust. Symp. 1991, 23, 85.
- [27] Miller, J. A.; Melius, C. F. Combust. Flame 1992, 91, 21.
- [28] Alkemade, U.; Homann, K. H. Z. Phys. Chem. N. F. 1989, 161, 19.
- [29] Hansen, N.; Miller, J. A.; Kasper, T.; Kohse-Höinghaus, K.; Westmoreland, P. R.; Wang, J.; Cool, T. A. Pro. Combust. Inst. 2009, 32, 623–630.
- [30] Hansen, N.; Klippenstein, S. J.; Taatjes, C. A.; Miller, J. A.; Wang, J.; Cool, T. A.; Yang, B.; Yang, R.; Wei, L.; Huang, C.; Wang, J.; Qi, F.; Law, M. E.; Westmoreland, P. R. J. Phys. Chem. A 2006, 112, 925–933.

- [31] Lifshitz, A.; Tamburu, C.; Dubnikova, F. J. Phys. Chem. A 2009, 113, 10446– 10451.
- [32] Croce, A. E.; Henning, K.; Luther, K.; Troe, J. Phys Chem. Chem. Phys. 1999, 1, 5354–3551.
- [33] Lifshitz, A.; Tamburu, C.; Dubbikova, F. J. Phys. Chem. A 2008, 110, 3670–3678.
- [34] Gebert, A. Stoßwellenuntersuchungen des thermischen Zerfalls und der Oxidation alkylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe; Dissertation: Universität Karlsruhe, Cuvillier Verlag: Göttingen, 2001.
- [35] Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. Chemical Kinetics and Dynamics second edition; Prentice Hall: Upper Saddle River, NY, 1999.
- [36] Houston, P. L. Chemical Kinetics and Reaction Dynamics; McGraw-Hill: New York, 2001.
- [37] Forst, W. Unimolecular Reactions. A Concise Introduction; Cambridge University Press: Cambridge, 2003.
- [38] Gilbert, R. G.; Smith, S. C. Theory of Unimolecular and Recombination Reactions; Blackwell Scientific: Oxford, 1990.
- [39] Warnatz, J. HOMREA Version 2.5; Universität Heidelberg (IWR), 2002.
- [40] Bentz, T. VisHom Version 2.0; Universität Karlsruhe, 2008.
- [41] Eyring, H. J. Chem. Phys. 1935, 3, 107.
- [42] Evans, M. G.; Polanyi, M. Trans. Faraday Soc. 1935, 31, 875.
- [43] Arrhenius, S. A. A. Z. Phys. Chem. 1889, 4, 226.
- [44] Greene, E. F.; Toennies, J. P. Chemische Reaktionen in Stoßwellen; Dr. D. Steinkopff Verlag: Darmstadt, 1959.
- [45] Oertel, H. Stoßrohre; Springer-Verlag: Wien, New York, 1 ed., 1966.
- [46] Ben-Dor, G.; Igra, O.; Elperim, T.; Lifshitz, A. Handbook of Shock Waves; Academic Press: San Diego, 1 ed., 2001.
- [47] Vogel, H. Gerthsen Physik; Springer-Verlag: Heidelberg, 18 ed., 1995.

- [48] Tranter, R. S.; Giri, B. R. Rev. Sci. Inst. 2008, 79.
- [49] Giri, B. R.; Kiefer, J. H.; Xu, H.; Klippenstein, S. J.; and, R. S. T. Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 6266–6273.
- [50] Rankine, W. J. M. Phil. Trans. Roy. Soc. 1870, 160, 277–288.
- [51] Hugoniot, P. H. J. Ecole Polytech 1887, 57, 3–97.
- [52] Hugoniot, P. H. J. Ecole Polytech 1889, 58, 1–125.
- [53] McQuarrie, D.; Simon, J. D. Physical Chemistry; University Science Books: Sausalito, 1997.
- [54] Tsang, W.; Lifshitz, A. Int. J. Chem. Kinet. 1998, 30, 621–628.
- [55] Fernandez, R. X. Shock tube investigations of the reaction kinetics of small unsaturated hydrocarbon species; Dissertation: Universität Karlsruhe, Cuvillier Verlag: Göttingen, 2003.
- [56] Delbé, M. Diplomarbeit; Universität Karlsruhe: Karlsruhe, 2009.
- [57] Kienitz, H. Massenspektrometrie; Verlag Chemie GmbH: Weinheim/Bergstr., 1968.
- [58] de Hoffmann, E.; Stroobant, V. Mass Spectrometry Principles and Applications Second Edition; John Wiley and Sons: Chichester New York Weinheim Brisbane Singapur Toronto, 2002.
- [59] Budzikiewicz, H. Massenspektrometrie; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [60] Cotter, R. J. Time-of-Flight Mass Spectrometry; American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- [61] Bleakney, W. Phys. Rev. 1929, 34, 157.
- [62] Nier, A. O. Rev. Sci. Instrum. 1947, 18, 415.
- [63] Stephens, W. Phys. Rev. **1946**, 69, 691.
- [64] Wiley, W. C.; McLaren, J. B. Rev. Sci. Instrum. 1955, 16, 1150.
- [65] Mamyrin, B. A.; Karataev, V. I.; Schmikk, D. V. Sov. Phys.-JETP 1972, 16, 1172.

- [66] Kaesdorf. Dokumentation Minireflektron mit Energiefokussierung 2. Ordnung und zweistufiger Ionenextraktion.
- [67] Faubel, M.; Hess, S. in Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik Band
 5 Gase Nanosysteme Fluessigkeiten; de Gruyter: Berlin, 2 ed., 2006.
- [68] Knudsen, M. Annalen der Physik **1909**, 28, 999–1016.
- [69] Wutz, M.; Adam, H.; Walcher, W. Handbuch Vakuumtechnik Theorie und Praxis; Vieweg: Braunschweig, 1997.
- [70] Scoles, G.; Bassi, D.; Buck, U.; Lainé, D. Atomic and Molecular Beam Methods Vol. 1; Oxford University Press: New York, Oxford, 1988.
- [71] Ashkenas, H.; Sherman, F. S. NASA Report NASA-CR-60423 1965.
- [72] Murphy, H. The effects of Source Geometry on Free Jet Expansions, PhD thesis University of California; 1984.
- [73] Kistiakowsky, G. B.; Bradley, J. N. J. Chem. Phys. 1961, 35, 256.
- [74] Kistiakowsky, G. B.; Bradley, J. N. J. Chem. Phys. 1961, 35, 264.
- [75] Bradley, J. N. Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 1750.
- [76] Diesen, R. W.; Felmlee, W. J. J. Chem. Phys. 1963, 39, 2115.
- [77] Diesen, R. W. J. Chem. Phys. 1963, 39, 2121.
- [78] Diesen, R. W. J. Chem. Phys. 1966, 44, 3662–3667.
- [79] Dove, J. E.; Moulton, D. M. Proc. Roy. Soc. 1965, 283, 216.
- [80] Modica, A. P. J. Phys. Chem. 1965, 69, 2111.
- [81] Voldner, E. C.; Trass, O. J. Chem. Phys. 1980, 73, 1601–1611.
- [82] Kern, R. D.; Singh, H. J. Combust. Flame 1983, 54, 49–59.
- [83] Kern, R. D.; Singh, H. J.; Wu, C. H. Int. J. Chem. Kinet. 1987, 19, 975–996.
- [84] Kern, R. D.; Singh, H. J.; Wu, C. H. Int. J. Chem. Kinet. 1988, 20, 731–747.

- [85] Kern, R. D.; Jursic, B. S.; Xie, K.; Chen, H.; Kiefer, J. H.; Mudipalli, P. S.; Sidhu,
 S. S. J. Phys. Chem. A 1997, 101, 4057–4071.
- [86] Dürrstein, S. H.; Bentz, T.; Striebel, F.; Hippler, H.; Olzmann, M. Publikation in Vorbereitung.
- [87] Tranter, R. S.; Giri, B. R. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 1585–1592.
- [88] Tranter, R. S.; Giri, B. R. Rev. Sci. Inst. 2007, 78.
- [89] Bentz, T. Stoßwellenuntersuchungen zur Reaktionskinetik ungesättigter und teiloxidierter Kohlenwasserstoffe; Dissertation: Universität Karlsruhe, Universitätsverlag Karlsruhe: Karlsruhe, 2007.
- [90] Dürrstein, S. H.; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe: Karlsruhe, 2005.
- [91] Wray, K. L.; Feldman, E. V. Sym. Int. Combust. Proc. 1973, 14.
- [92] Bott, J. F.; Jacobs, T. A. J. Chem. Phys. 1969, 50, 3850-3855.
- [93] Lyman, J. L. J. Chem. Phys. 1977, 67, 1868–1876.
- [94] Emanuel, G. Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. 1969, 7, 1208–1209.
- [95] Lide, D. R. Handbook of Chemistry and Physics 74. Aufl.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1993-1994.
- [96] Ferziger, J. H.; Peric, M. Numerische Strömungsmechanik; Springer: Berlin Heidelberg, 2008.
- [97] Spalart, P. R.; Allmaras, S. R. La Recherche Aérospatiale 1994, 1, 5–21.
- [98] Bentz, T.; Brands, H. massdetect; Universität Karlsruhe, 2008.
- [99] Bentz, T. Integration wizzard Version 2.1; Universität Karlsruhe, 2008.
- [100] Giles, R. D.; Whittle, E. Trans. Faraday Soc. 1965, 61, 1425–1436.
- [101] Pritchard, G. O.; Perona, M. J. Int. J. Chem. Kinet. 1970, 2, 281–297.
- [102] Chang, H. W.; Craig, N. L.; Setser, D. W. J. Phys. Chem. 1972, 76, 954–963.
- [103] Sianesi, D.; Nelli, G.; Fontanelli, R. Chim. Ind. (Milan) 1968, 50, 619–627.

- [104] Cadman, P.; Day, M.; Kirk, A. W.; Trotman-Dickenson, A. F. Chem. Commun. 1970, page 203.
- [105] Tschuikow-Roux, E.; Quiring, W. J. J. Phys. Chem. 1971, 75, 295–300.
- [106] Tschuikow-Roux, E.; Simmie, J. M. J. Phys. Chem. 1970, 74, 4075–4079.
- [107] Cadman, P.; Day, M.; Trotman-Dickenson, A. F. J. Chem. Soc. (A) 1971, pages 1356–1360.
- [108] Tsang, W. Int. J. Chem. Kinet. 1973, 5, 643–649.
- [109] Rodgers, A. S.; Ford, W. G. F. Int. J. Chem. Kinet. 1973, 5, 965–975.
- [110] O'Neal, H. E.; Benson, S. W. J. Phys. Chem. 1970, 71, 2903–2921.
- [111] Mitin, P. V.; Barabanov, V. G.; Volkov, G. V. Kinetika i Kataliz 1988, 29, 1468– 1470.
- [112] Tsang, W. Comparative Rate Single Pulse Shock Tube in the Thermal Stability of Polyatomic Molecules in Shock Tubes in Chemistry, Editor: A. Lifshitz; Marcel Dekker Inc, 1981.
- [113] Tranter, R. S.; Sivaramakrishnan, R.; Srinivasan, N.; Brezinsky, K. Int. J. Chem. Kinet. 2001, 33, 722–731.
- [114] Barker, J. R.; Stimac, P. J.; King, K. D.; Leitner, D. M. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 2944–2954.
- [115] Barker, J. R.; Stimac, P. J. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 6851–6859.
- [116] Takahashi, K.; Harada, A.; Horigome, S.; Cho, R.; Inomata, T. Combust. Sci. and Tech. 2007, 179, 1417–1432.
- [117] Atkins, P. W. Physikalische Chemie 2. Auflage; VCH: Weinheim, 1996.
- [118] Stein, S. E. Mass Spectra in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69; NIST Mass Spec Data Center, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 2009.
- [119] Burcat, Ruscic, В. Ideal Gas Thermochemical Da-A.; tabase with updates from Active Thermochemical Tables; <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>; Mai 2009.

- [120] Tranter, R. S. persönliche Mitteilung 2009.
- [121] Olzmann, M. Zur Reaktionskinetik der chemisch aktivierten Intermediate in komplexbildenden bimolekularen Reaktionen; Habilitationsschrift: Universität Halle-Wittenberg, 1999.
- [122] Baer, T.; Hase, W. L. Unimolecular Reaction Dynamics; Oxford University Press: New York, 1996.
- [123] Stumpf, M.; Dobbyn, A. J.; Mordaunt, D. H.; Keller, H.-M.; Fluethmann, H.; Schinke, R.; Werner, H.-J.; Yamashita, K. Faraday Discuss. Chem. Soc. 1995, 102, 193.
- [124] Schinke, R.; Beck, C.; Grebenshchikov, S. Y. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998, 102, 593.
- [125] Hippler, H.; Krasteva, N.; Striebel, F. Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 3383– 3388.
- [126] Giri, B. R.; Kiefer, J. H.; Xu, H.; Klippenstein, S. J.; Tranter, R. S. Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 6266–6273.
- [127] Frank, P.; Herzler, J.; Just, T.; Wahl, C. Twenty-Fifth Symposium (Int.) on Combustion 1994, 25, 833–840.
- [128] Giri, B. R. Kinetic Investigation of Gas Phase Reactions Relevant to the Formation and Degradation of Aromatic Hydrocarbons; Dissertation: Universität Karlsruhe, Cuvillier Verlag: Göttingen, 2005.
- [129] Giri, B. R.; Bentz, T.; Hippler, H.; Olzmann, M. Z. Phys. Chem. 2009, 223, 539– 549.
- [130] Rao, V. S.; Skinner, G. B. J. Phys. Chem. 1984, 88, 5990–5995.
- [131] Rao, V. S.; Skinner, G. B. J. Phys. Chem. 1988, 92, 2442–2448.
- [132] Heckmann, E.; Hippler, H.; Troe, J. Proc. Combust. Inst. 1997, 26, 543–550.
- [133] Butler, E. T.; Polanyi, M. Trans. Faraday Soc. 1943, 39, 19–36.
- [134] Kominar, R. J.; Krech, M. J.; Price, S. J. Can. J. Chem. 1976, 54, 2981–2984.
- [135] Robaugh, D.; Tsang, W. J. Phys. Chem. 1986, 90, 5363–5367.

- [136] Kumaran, S. S.; Su, M.-C.; Michael, J. V. Chem. Phys. Lett. 1997, 269, 99–106.
- [137] Troe, J. J. Chem. Phys. 1977, 66, 4745.
- [138] Troe, J. J. Chem. Phys. 1977, 66, 4748.
- [139] Troe, J. J. Phys. Chem. **1977**, 83, 114.
- [140] Troe, J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983, 87, 161.
- [141] Gilbert, R. G.; Luther, K.; Troe, J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983, 87, 169.
- [142] Herzler, J. Dissertation; 1994.
- [143] Baulch, D. L.; Duxbury, J.; Grant, S. J.; Montague, D. C. J. Phys. Chem. Ref. Data 1981, 10.
- [144] Sommerer, J.; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe: Karlsruhe, 2006.
- [145] Porter, G.; Steinfeld, J. I. J. Chem. Soc. (A) **1968**, 4, 877–878.
- [146] Fahr, A.; Stein, S. E. Symp. Int. Combust. Proc 1989, 22.
- [147] Wang, H.; Laskin, A.; Moriarty, N. W.; Frenklach, M. Proc. Combust. Inst. 2000, 28, 1545–1555.
- [148] Rodgers, A. S.; Golden, D. M.; Benson, S. W. J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 4578– 4583.
- [149] Barthel, R. persönliche Mitteilung 2009.
- [150] Schafer, M. E.; Berry, R. S. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 4497–4501.
- [151] Xu, C.; Braun-Unkhoff, M.; Naumann, C.; Frank, P. Proc. Combust. Inst. 2007, 31, 231–239.
- [152] Sasse, K.; N'Guimbi, J.; Jose, J.; Merlin, J. C. Thermocimica Acta 1989, 146, 53-61.
- [153] Fahr, A.; Mallard, W. G.; Stein, S. E. 21st Symp. (Int.) Combust. 1986, page 825.
- [154] Fahr, A.; Stein, S. E. 22nd Symp. (Int.) Combust. 1988, page 1023.
- [155] Frank, P.; Herzler, J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1992, 96, 1333–1338.

- [156] Lin, M. C.; Melius, C. F.; Yu, T. Int. J. Chem. Kinet. 1994, 26, 1095.
- [157] Tokmakov, I. V.; Lin, M. C. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 11397–11408.
- [158] Klopper, W.; Aguilera-Iparraguirre, J. J. Chem. Theory Comput. 2007, 3, 139–145.
- [159] Richter, H.; Benish, T. G.; Mazyar, O. A.; Green, W. H.; Howard, J. B. Proc. Combust. Inst. 2000, 28, 2609–2618.
- [160] Comandini, A. persönliche Mitteilung 2008.

Publikationsliste

Vorträge

 S. H. Dürrstein, "Massenspektrometrische Untersuchungen stoßwelleninduzierter Reaktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe", Seminarvortrag, Institut für Verbrennung und Gasdynamik, Universität Duisburg-Essen (Deutschland), 2008

Posterpräsentationen

- Dürrstein, S. H.; Bentz, T.; Hippler, H.; Striebel, F.; Olzmann, M., "Shock-tube investigations with time-resolved mass spectrometry", 105. Bunsentagung, Erlangen (Deutschland), 2006
- Dürrstein, S. H.; Bentz, T.; Hippler, H.; Striebel, F.; Szöri, M.; Olzmann, M., "Shock-tube investigations with time-resolved mass spectrometry", 19th International Symposium on Gas Kinetics, Orléans (Frankreich), 2006
- Dürrstein, S. H.; Bentz, T.; Hippler, H.; Striebel, F.; Olzmann, M., "Shock-tube investigations with time-resolved mass spectrometry", International Workshop on Gas Kinetics, Karlsruhe (Deutschland), 2006
- 4. Dürrstein, S. H.; Comandini, A.; Brezinsky, K., "Aromatic Radicals Acetylene Particulate Matter Chemistry", SERDP meeting, Washington D.C. (USA), 2007
- Dürrstein, S. H.; Comandini, A.; Bentz, T.; Hippler, H.; Olzmann, M., "A shock tube TOF-MS study of reactions of aromatic hydrocarbons and radicals: An in situ investigation of PAH formation", 20th International Symposium on Gas Kinetics, Manchester (GB), 2008
- Dürrstein, S. H.; Comandini, A.; Brezinsky, K.; Olzmann, M., "STUDY OF PHE-NYL RADICAL PYROLYSIS IN THE PRESENCE OF ACETYLENE",32nd International Symposium on Combustion, Montreal (Kanada), 2008

- Dürrstein, S. H.; Comandini, A.; Brezinsky, K.; Olzmann, M., "PYROLYTIC RE-ACTIONS OF THE PHENYL RADICAL IN THE PRESENCE OF ACETYLE-NE",SERDP meeting, Washington D.C. (USA), 2008
- Dürrstein, S. H.; Bentz, T.; Olzmann, M., "Studying complex reaction mechanisms by time-resolved mass spectrometry behind reflected shock waves", Internationale Bunsen Diskussionstagung: Molecular Transformations and Dynamics in Complex Systems, Leipzig (Deutschland), 2009

Publikation in Vorbereitung

 Dürrstein, S. H.; Bentz, T.; Striebel, F.; Hippler, H.; Olzmann, M., "Time-of-Flight Mass Spectrometry behind Reflected Shock Waves: An Experimental and Modeling Study of Propyne/Allene Pyrolysis and the Reaction Propyne + H"

Lebenslauf

Name:	Steffen H. Dürrstein
Geburtstag:	27.07.1979
Geburtsort:	Karlsruhe
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet mit Julia Dürrstein, geb. Reichert
1986 - 1990	Pestalozzi Grundschule Ettlingen
1990 - 1999	Albertus-Magnus-Gymnasium Ettlingen
06/1999	Abitur
07/1999 - $06/2000$	Zivildienst, AWO Karlsruhe
10/2000 - $08/2005$	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH), Ab-
	schluss: Diplom
02/2005 - $08/2005$	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie,
	Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie der Uni-
	versität Karlsruhe (TH), Thema: "Massenspektrometri-
	sche Untersuchungen stoßwellen induzierter Reaktionen" $$
seit $09/2005$	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physika-
	lische Chemie, Lehrstuhl für Molekulare Physikalische
	Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
Stipendium	
2003 - 2005	Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes
Auslandsaufenthalt	
09/2007 - 12/2007	University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois, USA
	(Department of Mechanical and Industrial Engineering)
	(2 opartment of moontainear and industrial Englecting)