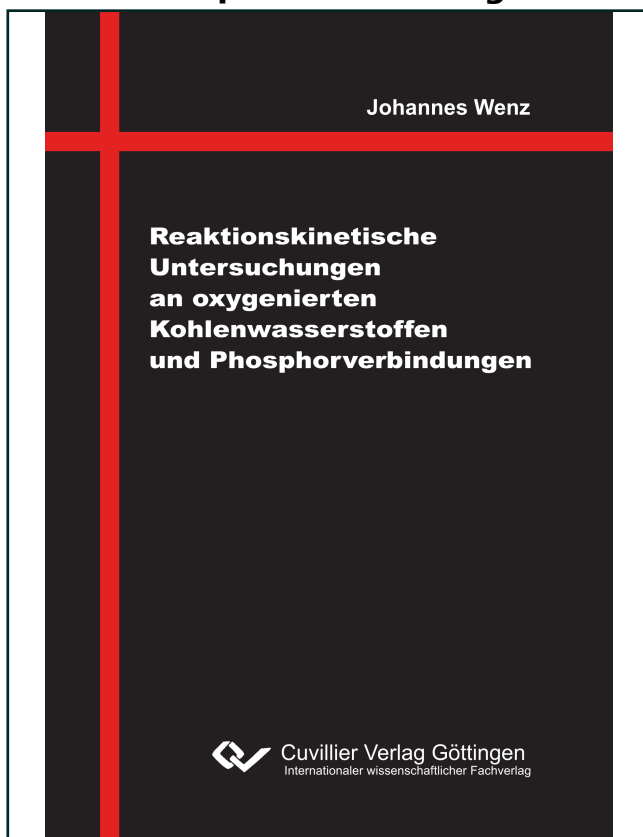




Johannes Wenz (Autor)
**Reaktionskinetische Untersuchungen an
oxygenierten Kohlenwasserstoffen und
Phosphorverbindungen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8995>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
Zusammenfassung	IX
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Stoßwellenexperimente	5
2.2 Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (ARAS).....	10
2.2.1 H-ARAS Lampe	10
2.2.2 Das Detektionssystem	11
2.2.3 Kalibrierung	13
2.3 Massenspektrometrie	15
2.3.1 Elektronenstoßionisation	15
2.3.2 Flugzeitmassenspektrometrie	17
2.3.3 Detektion / Mikrokanalplatten	18
2.3.4 Massenspektrometrie hinter Stoßwellen	20
2.4 Einführung in die Reaktionskinetik	22
2.4.1 Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten	24
2.4.2 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten	25
2.4.3 Reaktionsmechanismen.....	28
2.4.4 Analyse komplexer Reaktionsmechanismen.....	29
2.4.5 Experimentelle Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	31
3 Experiment.....	33
3.1 Das Stoßrohr	33
3.1.1 Stoßrohr mit optischer Detektion	33
3.1.2 Stoßrohr mit Massenspektrometrischer Detektion.....	35
3.2 Atomresonanzabsorptionsspektroskopie	37
3.3 Massenspektrometrie	40
3.3.1 Aufbau	40
3.3.2 Die Messelektronik und das Messprogramm <i>TOFfive</i>	42
3.3.3 Auswertung der TOF-MS Daten	46
3.4 Programmpaket <i>OpenSMOKE++</i>	51
4 Kinetische Untersuchungen zu Dimethylcarbonat	53
4.1 Einleitung.....	53
4.2 Der unimolekulare Zerfall von DMC	58
4.2.1 Stoßrohr/H-ARAS-Experimente	58
4.2.2 Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	58
4.2.3 Theoretische Untersuchungen	64

4.3	Die bimolekulare Reaktion von DMC mit Wasserstoffatomen	66
4.3.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente	66
4.3.2	Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten...	67
4.4	Modifizierung eines Literaturmechanismus	70
4.5	Pyrolyse von DMC	73
4.5.1	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente	73
4.5.2	Mechanistische Untersuchungen.....	73
4.6	Oxidation von DMC	80
4.6.1	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente	80
4.6.2	Mechanistische Untersuchungen.....	80
4.7	Zusammenfassung und Ausblick.....	88
5	Oxidation von oxygenierten Kohlenwasserstoffen	91
5.1	Oxidation von Methylformiat.....	91
5.1.1	Einleitung	91
5.1.2	Modifikation eines Literaturmechanismus.....	93
5.1.3	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente	100
5.1.4	Mechanistische Untersuchungen.....	101
5.2	Zusammenfassung und Ausblick.....	107
5.3	Oxidation von Dimethoxymethan	108
5.3.1	Einleitung	108
5.3.2	Der Mechanismus.....	111
5.3.3	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente	113
5.3.4	Mechanistische Untersuchungen.....	114
5.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	122
6	Kinetische Untersuchungen von Phosphin	123
6.1	Einleitung	123
6.2	Der unimolekulare Zerfall von PH ₃	127
6.2.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente	127
6.2.2	Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.	127
6.3	Die bimolekulare Reaktion von PH ₃ mit Wasserstoffatomen	133
6.3.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente	133
6.3.2	Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.	134
6.4	Trends innerhalb der fünften Hauptgruppe	138
6.5	Verunreinigungen des Stoßrohres	141
6.6	Zusammenfassung und Ausblick.....	143
7	Fazit.....	145
A	Anhang	147
A.1	Verwendete Chemikalien	147
A.2	Einstellungen Flugzeitmassenspektrometer	148

A.3 Kalibrierfaktoren	149
A.4 Experimentelle Bedingungen	150
A.4.1 DMC Stoßrohr/H-ARAS	150
A.4.2 DMC+H Stoßrohr/H-ARAS	152
A.4.3 DMC Stoßrohr/TOF-MS	153
A.4.4 DMC Oxidation Stoßrohr/TOF-MS	155
A.4.5 MeFo Oxidation Stoßrohr/TOF-MS	157
A.4.6 DMM Oxidation Stoßrohr/TOF-MS	159
A.4.7 PH ₃ Stoßrohr/H-ARAS	161
A.4.8 PH ₃ +H Stoßrohr/H-ARAS	162
A.5 Reaktionsmechanismen	164
A.5.1 DMC	164
A.5.2 MeFo	166
A.5.3 DMM	168
Literaturverzeichnis	171