Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Rußvorläufermoleküls Propargyl im Stoßwellenrohr

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Stefan Scherer
aus Langen (Hessen)

Hauptberichter:	Prof. Dr. Th. Just
Mitberichter:	Prof. Dr. F. Zabel
Tag der mündlichen Prüfung:	26.02.2001

Institut für Verbrennungstechnik
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart

2001

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **9**

2 Experimenteller Aufbau **15**

2.1 Stoßrohranlage 15

2.2 Mischkessel und Probegasmischungen 18

2.3 Die Nachweistechnik - ARAS 18

2.3.1 Entladungslampen 19

2.3.2 H-Eichkurve 19

2.4 Iodierte Radikalvorläufer 20

2.4.1 Ergebnisse aus den Stoßrohrexperimenten 24

2.4.2 Eichkurven für Iodatome 27

3 Die Propargyl-Pyrolyse **29**

3.1 Der-Iodpropin-Zerfall 29

3.1.1 Einleitung 29

3.1.2 Iod-Absorptions-Profile 30

3.2 Die Propargyl-Pyrolyse 32

3.3 Druckabhängigkeit des Propargylzerfalls 35

3.4 Das Produktmolekül der Dissoziation $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ 36

4 Bimolekulare Reaktionen des C_3H_3 -Radikals **41**

4.1 Restgasanalyse 41

4.2 Restgasanalyse bei der C_6H_6 -Pyrolyse 45

4.2.1 Benzol 45

4.2.2 1,5-Hexadiin 45

4.3 Zusammenfassung der C_6H_6 -Restgasanalyse 47

4.4 Nichtresonante Absorption 50

4.5 Obere Schranke für $k_8 : C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ 53

5 Die Reaktion $C_3H_3 + H \leftrightarrow Produkte$ **59**
5.1 Messung der Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ 59
5.2 Die C_3H_4 –Dissoziation 63
5.3 Aufteilung der Globalreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ 71
5.4 Vergleich mit anderen Arbeiten 74

6 Die Benzol-Dissoziation und $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ **77**
6.1 Dissoziation 77
6.1.1 Berücksichtigung der Phenyl-Dissoziation 78
6.1.2 Konkurrenzkanal zum Zerfall $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ 79
6.1.3 Modellierung der Benzol-Dissoziation $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ 83
6.2 Die Umkehrreaktion $R_{-10} : C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ 84
6.2.1 Experimentelle Bedingungen 87
6.2.2 Modellierung der Profile 87
6.2.3 Konkurrenzreaktionen 91
6.2.4 Ergebnisse der Messung $C_6H_5 + H$ 91
6.3 Zusammenführung der Ergebnisse 93

7 Zusammenfassung **97**

A Berechnung der Zustandsgrößen im Stoßrohrexperiment **101**
A.1 Berechnung 102

B Reaktionskinetik **105**

C Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen **109**

D Reaktionen und Thermodynamik **113**

Literaturverzeichnis **117**

Abkürzungen

A :	Vorfaktor im Arrhenius-Ausdruck
a :	Schallgeschwindigkeit
c :	Konzentration (allgemein auch [...])
c_p :	Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_v :	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
E_a :	Aktivierungsenergie
G :	Gibbsches Potential
GC:	Gaschromatograph
H :	freie Enthalpie
I :	Intensität
K_c :	Gleichgewichtskonstante
k :	Geschwindigkeitskoeffizient
k_B :	Boltzmann-Konstante
L_α :	Lyman_{alpha}
M :	Machzahl
n :	Arrhenius Fitparameter
p_0 :	Einfülldruck
p_5 :	Druck hinter der reflektierten Stoßwelle
R :	Allgemeine Gaskonstante
ρ :	Dichte
S :	Entropie
σ :	Absorptionsquerschnitt
T_5 :	Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle
v :	Geschwindigkeit
V :	Volumen

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Rußvorläufermoleküls Propargyl, C_3H_3 , im Temperatur- und Druckbereich 1000K-2200K und 0,6bar-9bar. Die Messungen wurden hinter reflektierten Stoßwellen mittels Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie durchgeführt. Die Ableitung kinetischer Daten erfolgte durch Vergleich gemessener H-Konzentrationsprofile mit Modellrechnungen.
Für die unimolekulare Dissoziation $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ wurde aus den Messungen ein Reaktions-Geschwindigkeits-Koeffizient abgeleitet:

$$\mathrm{k}_1 = 5{,}1\pm2{,}4\cdot10^{12} \cdot exp(-39456\pm1140/T)s^{-1}; p \geq 1{,}8bar.$$

Durch Einsatz der Radikalvorläufer C_3H_3I und C_2H_5I wurde ein Geschwindigkeitsausdruck für die Reaktion:

$$\mathrm{R}_5 : C_3H_3 + H \rightarrow Produkte \; ; \mathrm{k}_5 = 8{,}7\cdot10^{13} \pm 7\cdot10^{12} cm^3mol^{-1}s^{-1} \text{ bestimmt.}$$

Die Aufteilung dieser Gesamtreaktion auf die Produktkanäle wurde aus Messungen der Umkehrreaktion, der Pyrolyse der beiden C_3H_4-Isomere Allen und Propin, rechnerisch bestimmt.

Die für die Rußvorläuferchemie wichtige Propargyl-Selbstreaktion $C_3H_3 + C_3H_3$ zur Bildung des ersten aromatischen Rings wurde mittels nichtresonanter Absorption und Restgasanalysen des Produktgemisches aus dem Stoßrohrexperiment untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Disproportionierungskanal $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ bei allen untersuchten Bedingungen stets nur 3-6% zur Gesamtreaktion $2C_3H_3 \rightarrow Produkte$ beiträgt.
Aus der nichtresonanten Absorption und aus einer Differenzmodellierung wurden folgende Geschwindigkeitsausdrücke abgeleitet:

$$k_{Disproportionierung} = 3\pm1\cdot10^{11} cm^3mol^{-1}s^{-1} \quad \text{und}$$
$$4{,}5\cdot10^{12} \leq k_{(2C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 - Produkte)} \leq 9\cdot10^{12} cm^3mol^{-1}s^{-1}.$$

Zusätzlich wurden Messungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitsausdrücke für die Benzol-Dissoziation, $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ und die Rekombination $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ durchgeführt.
Die in dieser Arbeit abgeleiteten Daten stellen somit ein C_3-Submodell für die Modellierung der Rußvorläuferchemie dar.

Abstract

This work describes investigations of pyrolytic reactions of the soot precursor molecule propargyl, C_3H_3 in the temperature and pressure range 1000K-2200K and 0,6bar-9bar. Measurements were performed behind reflected shock waves using Atom-Resonance-Absorption-Spectroscopy. Kinetic data was obtained by comparison of measured H-concentration profiles with model calculations.
A rate coefficient for the unimolecular dissociation $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ was obtained from the measurements:

$$k_1 = 5.1 \pm 2.4 \cdot 10^{12} \cdot exp(-39456 \pm 1140/T) s^{-1}; p \geq 1.8 bar.$$

From experiments using radical precursors C_3H_3I and C_2H_5I a rate coefficient for the reaction:

$$R_5 : C_3H_3 + H \rightarrow products \; ; \; k_5 = 8.7 \cdot 10^{13} \pm 7 \cdot 10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1} \text{ was obtained.}$$

The distribution of the total reaction into product channels was calculated from measurements of the reverse reactions, pyrolysis of the C_3H_4-isomers allene and propyne.

The propargyl self reaction leading to formation of the first aromatic ring in models of the soot precursor chemistry was investigated employing nonresonant absorption spectroscopy and residual gas analysis of stable products from the shock tube experiments.
It could be shown that the contribution of the disproportion channel $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ represents always less than 3-6% of the total reaction $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow products$.
From nonresonant absorption and a differential modelling the following rate constants were obtained:

$$k_{disproportion} = 3 \pm 1 \cdot 10^{11} cm^3 mol^{-1} s^{-1} \quad \text{and}$$
$$4.5 \cdot 10^{12} \leq k_{(2C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 - products)} \leq 9 \cdot 10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}.$$

Measurements of the benzene dissociation, $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ and the recombination reaction $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ are also presented.
Thus the data obtained in this work represents a C_3-sub-model for use in soot precursor chemistry.

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit beschreibt die Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten für Reaktionen des Propargylradikals, C_3H_3 , unter Druck- und Temperaturbedingungen, wie sie bei technischen Verbrennungsprozessen herrschen.
Die Untersuchung technischer Verbrennungsprozesse hat im Wesentlichen zwei Ziele. Einerseits soll die Effizienz der Verbrennung aus ökonomischen Gesichtspunkten möglichst optimiert werden, andererseits muss der gleichzeitige Ausstoß von Schadstoffen weitestgehend vermindert werden. Dabei gilt das Hauptaugenmerk der Vermeidung von NO_x, CO und Ruß. Ruß ist ein Nebenprodukt brennstoffreicher Verbrennung, welches zuweilen erwünscht ist, wie bei der durch Rußstrahlung gezielt erhöhten Wärmeübertragung in Heizkesseln. Im Abgas muss dagegen erhöhte Partikelemission wegen der Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Atmosphäre vermieden werden. In der unteren Stratosphäre steht Ruß als Emission aus Flugzeugtriebwerken im Verdacht, zum Ozonabbau beizutragen. Ruß besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff und bis $10mol\%$ Wasserstoff. Daneben kann er je nach Art der Verbrennung und des Brennstoffes Spuren von Sauerstoff und Schwefel und angelagerte Kohlenwasserstoffe enthalten. Die Basisstruktur besteht aus sphärischen Partikeln, den Primärpartikeln mit Durchmessern von $15nm$ bis $50nm$[Kel98].
Die Beschreibung eines technischen Verbrennungsvorganges erfordert neben der detaillierten Kenntnis der ablaufenden chemischen Prozesse auch die Behandlung von Strömungs- und Transportvorgängen. Hinzu kommt, dass die Verbrennung technischer Brennstoffe bei häufig stark inhomogener oder wechselnder Zusammensetzung und typischen Bedingungen hohen Drucks und hoher Temperatur zur ausreichenden Beschreibung leicht ein System von 10^2–10^3 Spezies und ein Vielfaches an möglichen Reaktionen erfordert. Daher ist eine vollständige Beschreibung eines realen Verbrennungsprozesses in einem realen System, wie z. B. einer Brennkammer unter vertretbarem Rechenaufwand zur Zeit nicht möglich. Eine wichtige Vorarbeit besteht folglich darin, das System auf die Betrachtung einiger weniger Kernspezies und die wesentlichen Reaktionen zu reduzieren, ohne gleichzeitig den Verlust der Beschreibbarkeit wichtiger Aspekte, wie Wärmefreisetzung, i.e. Effizienz oder Schadstoffbildung hinnehmen zu müssen. Eine Strategie besteht darin, die komplexe Chemie der einzelnen Spezies voneinander und zusätzlich von den Transportvorgängen zu entkoppeln und einzeln zu untersuchen. Letzteres wird erreicht, indem zunächst Flammen von Modellbrennstoffen mit einfacher oder gut untersuchter Chemie auf ihre thermo-

dynamischen Eigenschaften und Transportvorgänge hin untersucht werden, um so eine unbekannte Größe zu eliminieren und sich anschließend komplexerer Chemie zuwenden zu können. Die Entkopplung der Chemie einzelner Spezies erfolgt durch getrennte Untersuchung und starke Isolierung einzelner Substanzen und Reaktionsschritte. Anwendung großer Verdünnung und empfindliche Messmethoden sind dabei sehr hilfreich.

In der vorliegenden Arbeit werden solche *Schlüsselreaktionen*, die zur Rußbildung in Flammen aliphatischer Brennstoffe führen, in Stoßrohrexperimenten untersucht. Dabei wird dieses Prinzip der starken Isolierung auf die wichtigsten Reaktionen des Ruß-Vorläufermoleküls Propargyl angewendet. Die Methode erlaubt es, die Reaktionspartner bzw. Produkte während der Reaktion hochempfindlich quantitativ zu detektieren und somit die Reaktionsgeschwindigkeit einer einzelnen Reaktion zu bestimmen. Im Zentrum dieser Untersuchungen steht die Chemie der C_3H_x-Verbindungen. Das Propargyl-Radikal C_3H_3 wurde in der jüngsten Vergangenheit in verschiedenen Arbeiten als das wesentliche Vorläufermolekül in Flammen identifiziert, welches zur Bildung des ersten aromatischen Rings und dadurch zur Bildung von Ruß führt [SWSF90], [MM92].
Der erste aromatische Ring, Benzol, bzw. dessen Radikal Phenyl, ist Ausgangspunkt für die Bildung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) durch den sogenannten **HACA**[a]-Mechanismus [FW94]. Durch sukzessive Abstraktion von Wasserstoff und Anlagerung von Acetylen mit anschließender Zyklisierung werden mehrkernige Kohlenwasserstoffe gebildet. In weiteren Schritten findet die Formierung fester Rußteilchen durch Koagulation planarer PAH statt, unter Bildung von Rußkernen mit nachfolgendem Oberflächenwachstum. Abbildung 1.1 zeigt ein Diagramm der wichtigsten Reaktionen der Rußvorläuferchemie unter Einbeziehung der Propargylreaktionen. In dieser Bildungskette wird die Erzeugung des ersten aromatischen Rings als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen [Wal95]. Zudem scheint die korrekte Vorhersage der Konzentration an kleinen PAH eine richtige Vorhersage der endgültigen Rußkonzentration nach sich zu ziehen [DVD00][KSW88]. Vor der Fokussierung der Arbeiten auf Reaktionen des Propargylradikals wurde eine Reihe von Mechanismen vorgeschlagen, um die Bildung dieses ersten Rings zu beschreiben. Westmoreland listet eine Zusammenfassung der anvisierten Pfade vor dem Beginn der letzten Dekade auf [WDHL89]. Darunter befinden sich Untersuchungen zu den Reaktionen:

$$C_4H_5lin + C_2H_2 \xrightarrow{C_6H_7lin} C_6H_6 + \mathrm{H} \qquad \text{[CBLH84]}$$

$$C_4H_3lin + C_2H_2 \longrightarrow \text{Phenyl} \qquad \text{[FCGS84]}$$

$$C_2H_3 + C_4H_4 \longrightarrow C_6H_6 + \mathrm{H} \qquad \text{[Col86]}$$

Die Schwierigkeiten in der Rußmodellierung mit diesen Reaktionen basieren zum Teil auf der hohen Reaktivität dieser Substanzen bei Flammentemperaturen. Die Rückreaktion der gebildeten Spezies wird so schnell, dass diese Bildungspfade nur noch geringen Ein-

[a] **H**-**A**bstraction, a**C**etylene **A**ddition

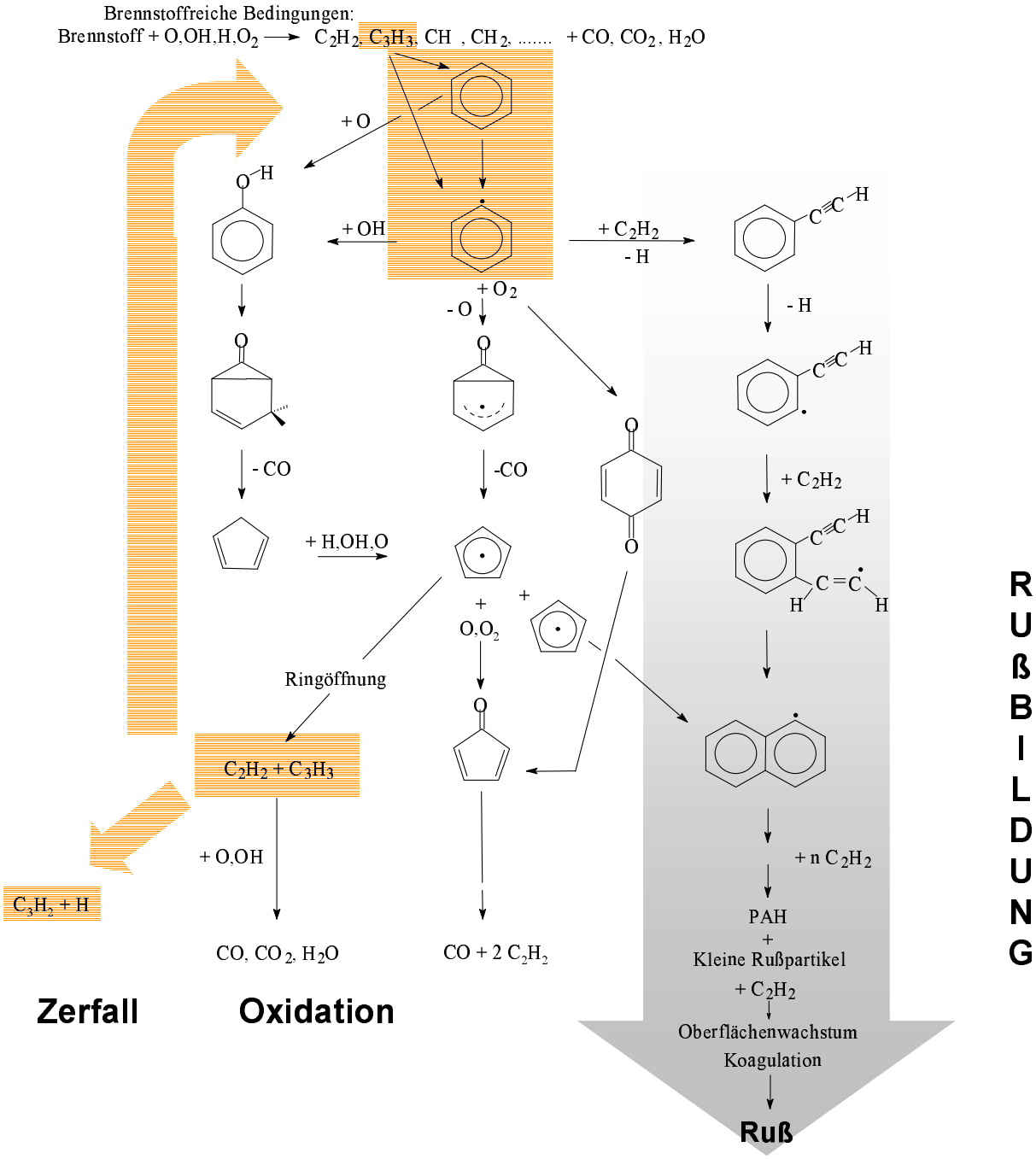
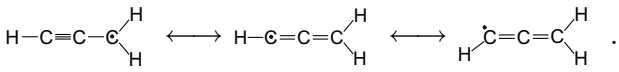


Abbildung 1.1: Übersicht über das Modell der Rußvorläuferchemie aus aliphatischen Brennstoffen. Die Bildung des ersten aromatischen Rings aus Propargyl und die Untersuchung pyrolytischer Reaktionen sind Gegenstand dieser Arbeit.

fluss besitzen [SWSF90].
Kern und Wu [WK87] und Homann [HW83] schlugen daher den Bildungspfad $2C_3H_3 \rightarrow$ *Aromaten* vor, der wegen seiner erheblichen Exothermizität bei entsprechender Stoßstabilisierung in wesentlich geringerem Maß der Reversibilität ausgesetzt ist. Zudem ist das Propargylradikal der einfachste ungesättigte Kohlenwasserstoff mit Resonanzstabilisierung ([Tsa78]):

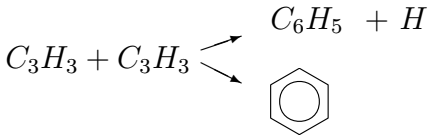


Aus diesem Grund ist das Radikal wenig empfindlich gegen pyrolytische Reaktionen und weist insbesondere nur geringe Reaktivität mit molekularem Sauerstoff auf [SGBG90]. Dadurch und durch die leichte Bildung des Moleküls erreicht das Propargyl in Flammen erhebliche Konzentrationen [WHL86],[BH80].
Die wahrscheinlichsten Bildungspfade in Flammen sind die Reaktionen von *CH* und von Methylen, $CH_2(\tilde{a}\,^1A_1)$, mit Acetylen [BCC$^+$92]. Die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erreichen annähernd die gaskinetische Stoßzahl.

$$\begin{array}{lll} CH(X\,^2\Pi) + C_2H_2 \rightarrow C_3H_3\,^\dagger & \rightarrow & C_3H_3 \text{ (M)} \\ & & C_3H_2 + H \\ & & C_3H + H_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} CH_2(\tilde{a}\,^1A_1) + C_2H_2 & \rightarrow & CH_2(\tilde{X}\,^3B_1) \quad +C_2H_2 \\ & \rightarrow & C_3H_4\,^\dagger \qquad\quad \rightarrow C_3H_4(M) \\ & & \qquad\qquad\quad \rightarrow C_3H_3 + H \\ & & \qquad\qquad\quad \rightarrow C_3H_2 + H_2 \text{ [VPP98]} \end{array}$$

Die Bildung von Benzol aus C_3H_3 wurde seither in verschiedenen Arbeiten belegt [KCKM95] und gilt zur Zeit als der wahrscheinlichste Pfad bei Flammentemperaturen.
Beträchtliche Unsicherheit besteht dagegen bezüglich der für die Modellierung wichtigen *Geschwindigkeit* der entscheidenden Reaktionsschritte und in Bezug auf den wahrscheinlichsten *Reaktionsschritt* zur Bildung des ersten aromatischen Ringes aus aliphatischen Brennstoffen. Verlässliche Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten scheiterten bisher an der Schwierigkeit der Isolation einzelner Reaktionen und der Bereitstellung des Radikals in hochreiner und hochverdünnter Umgebung bei gleichzeitiger hochempfindlicher Messung der Edukt- und Produktkonzentrationen. Solche Messungen sind Gegenstand dieser Arbeit.
Die zentrale Frage nach Produkten und Geschwindigkeit der Propargyl-Selbstreaktion:



wurde bisher nur bei Raumtemperatur [MFA$^+$94],[AH99] bzw. bis 700K [AH89] durch Messungen untersucht. Marinov [MPW$^+$98] und D'Alessio [DVD00] bezeichnen noch in

jüngster Zeit die direkte Bildung von Phenyl als wichtigsten Pfad. In der vorliegenden Arbeit wird dagegen gezeigt, dass dieser Schritt bei Flammentemperaturen gegenüber demjenigen der Bildung linearer C_6H_6 -Spezies und anschließender Zyklisierung in den Hintergrund tritt.

Daneben werden erstmals direkte Messungen der Propargyl-Pyrolyse-Reaktionen vorgestellt, bei denen alle Konkurrenzreaktionen ohne Einfluss auf die Messung bleiben. Gleiches gilt für die Pyrolyse-Messung des wichtigen Propargylvorläufers C_3H_4 und die ersten Messungen der Reaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$, die für die Modellierungen benötigt werden, weil sie die Propargylkonzentration in Flammen begrenzt.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

2.1 Stoßrohranlage

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Stoßrohranlage. Das Stoßrohr besteht aus zwei durch eine Aluminiummembran getrennten Messingrohren der Längen $4m$ (Treibrohr) und $7m$ (Laufrohr) mit einem Innendurchmesser von $75mm$. Durch Einfüllen von Wasserstoff (H_2 99.999%) in den Treibrohrteil wird die Membran zum Bersten gebracht. Dadurch bildet sich im Laufrohr in der dort eingefüllten Gasprobe (typischer Einfülldruck 20-200$mbar$) eine Stoßwelle in Richtung des Endflansches aus und wird an diesem reflektiert. Typische Geschwindigkeiten der Wellenfront sind 500-700$\frac{m}{s}$. Dadurch wird die Probegasmischung hinter der reflektierten Stoßfront innerhalb $t \leq 1\mu s$ auf Temperaturen von 900K$\leq T_5 \leq$ 3500K aufgeheizt und erreicht Drücke von 0,7$bar \leq p_5 \leq 9bar$. Die Längen der Rohrstücke sind so dimensioniert, dass die Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur hinter der reflektierten Stoßfront für mindestens 800μs annähernd konstant bleiben. Dieser Zeitraum steht im Experiment zur Messung des zeitlichen Verlaufs von Gasreaktionen zur Verfügung.

Das Stoßrohr wird zwischen zwei Experimenten mit einer Drehschieberpumpe evakuiert, der Laufrohrteil anschließend mit einer Turbomolekularpumpe auf Enddrücke $p_0 \leq 1 \cdot 10^{-6} mbar$. Die Größe des Einfülldrucks p_1 der zu untersuchenden Gasmischung und die Stärke der Aluminiummembran (40μm bis 240μm) bestimmen die Geschwindigkeit der einlaufenden Stoßwelle und damit die Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur (T_5, p_5) hinter der am Endflansch reflektierten Stoßwelle. Diese Einstellungen sind auf etwa 20K und 0,1bar genau reproduzierbar. Die Bestimmung der Druck- und Temperaturbedingungen hinter der Stoßwellenfront werden aus der Messung der Stoßwellengeschwindigkeit berechnet [a]. Hierzu dienen vier äquidistant angeordnete Platin-Wärmeübertragungssensoren, die das Einlaufen der Stoßfront registrieren und dann jeweils einen Zeitzähler auslösen bzw. stoppen.
Durch ein Ventil im Endflansch können vor und nach dem Experiment Gasproben aus

[a] siehe Anhang A

unmittelbarer Nähe der Messstelle zur Analyse der Ausgangskonzentration bzw. zur Restgasanalyse in einen evakuierten Glaskolben gezogen werden.

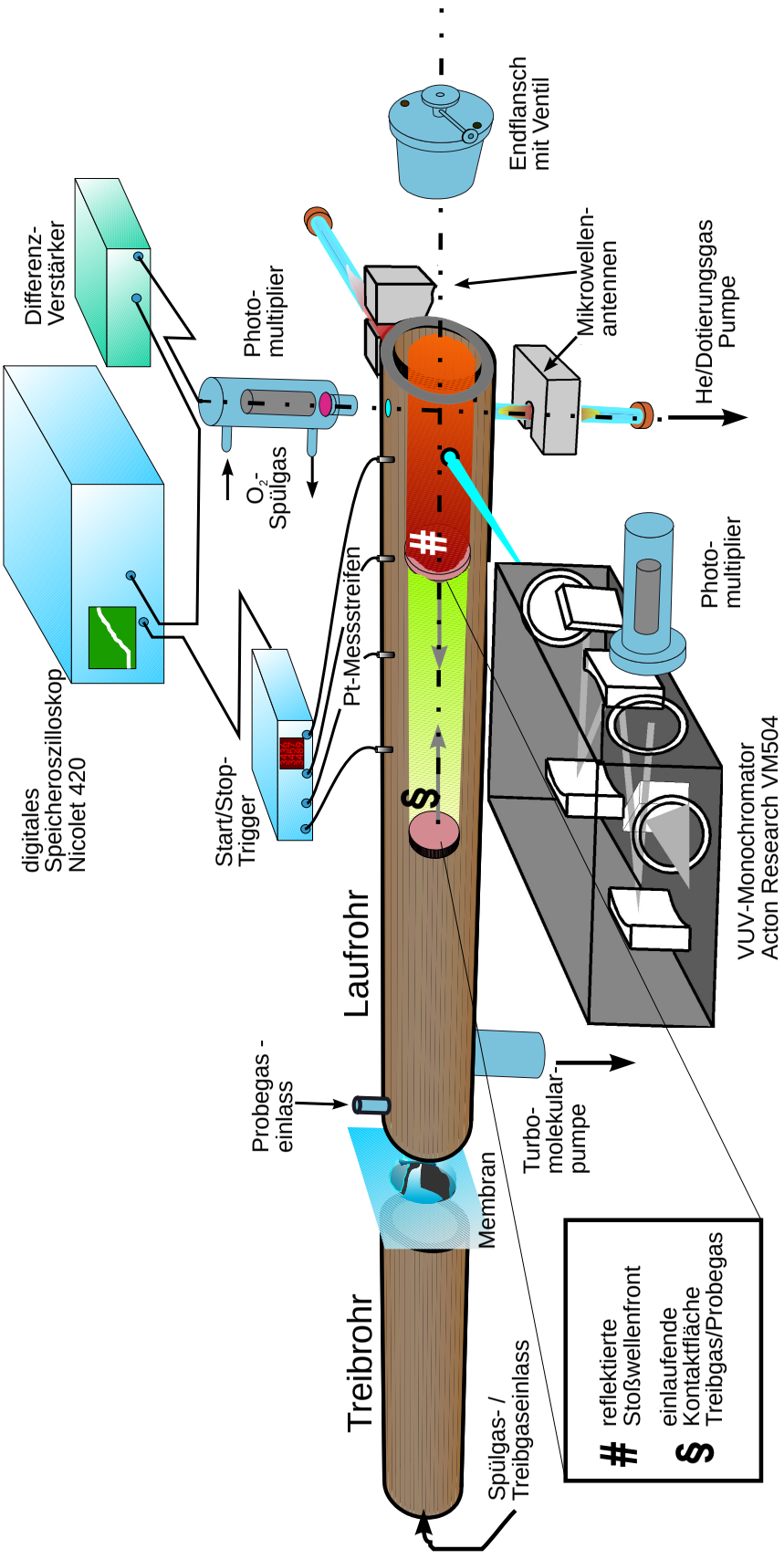


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Stoßrohranlage und der verwendeten Messtechnik

2.2 Mischkessel und Probegasmischungen

Von den für diese Arbeit benötigten Ausgangssubstanzen wurden Verdünnungen in hochreinem Argon (Ar 99,9999%) in einem heizbaren Mischkessel hergestellt. Die Mischapparatur besteht aus einem Kessel von $56l$ Volumen von dem eine Überleitung zum Einlassflansch des Stoßrohrs ausgeht. Zur Vermeidung von Wandadsorption der eingefüllten Substanzen ist das komplette System heizbar bis $120°C$. Zur Herstellung definierter Konzentrationen an Probegasmischung wurden zwei Methoden angewandt:

- *Partialdruckmethode:* Ein heizbares Probevolumen genau bekannter Größe ($V_{PV} = 38{,}34ml \ll V_{Mischkessel} = 56l$) ist durch ein Ventil mit dem Kessel verbunden. Dieses Probevolumen wird mit einer Spiromolekularpumpe auf $p_0 \leq 1 \cdot 10^{-2} mbar$ evakuiert. Die flüssige Reaktionssubstanz wurde in einer angeschlossenen Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Gasraum in wiederholen Pump-/Tau-Zyklen evakuiert. Durch anschließendes Auftauen, bei schwerer flüchtigen Substanzen auch durch Anwärmen der Probe wurde das Probevolumen zu einem auf $\pm 0{,}25 mbar$ genau bestimmten Druck befüllt und anschließend in den Kessel entspannt. Dort wird durch Aufdrücken von Argon (Ar 99,9999%) auf die gewünschte Ausgangskonzentration verdünnt. Prinzipiell ist die so erreichbare Genauigkeit der Konzentration nur durch die Ungenauigkeiten der Druckmessung und der Bestimmung der Volumina begrenzt. Der dadurch entstehende Fehler ist jedoch wesentlich geringer als der Probeverlust durch Wandadsorption im nicht heizbaren Stoßrohr.

- *Einwiegen:* Schwer flüchtige oder feste Substanzen werden in einen Glaskolben eingewogen und durch Erhitzen direkt in den Mischkessel überführt. Flüssige Stoffe können in einen evakuierten und durch Septum verschlossenen Glaskolben mit einer Spritze eingebracht und abgewogen werden. Anschließend wird die so bestimmte Stoffmenge in den evakuierten Mischkessel entspannt und von der kesselabgewandten Seite her mit Argon nachgespült, um die gesamte eingewogene Substanzmenge zu überführen. Feste Stoffe werden durch Anheizen in die Gasphase überführt und so in den Mischkessel gebracht.

2.3 Die Nachweistechnik - ARAS

Die in dieser Arbeit untersuchten Gasreaktionen laufen unter Beteiligung von Radikalen ab. Um Aussagen über die Geschwindigkeit dieser Reaktionen zu treffen, benötigt man eine Methode, die Radikalkonzentration über die Messzeit von $\leq 800 \mu s$ empfindlich zu bestimmen. Zur Aufnahme des zeitlichen Verlaufs der Radikalkonzentration wird die **A**tom **R**esonanz **A**bsorptions **S**pektroskopie, **ARAS** angewendet.

2.3.1 Entladungslampen

In $5mm$ Entfernung vom Endflansch sind am Laufrohr senkrecht zueinander zwei jeweils einander gegenüberliegende Paare von Magnesiumfluorid-Fenstern eingepasst (Abbildung 2.1), die als Ein- und Auslass ultravioletter Strahlung dienen. Lampenseitig ist vor dem Fenster in radialer Richtung ein Quarzglasrohr angebracht, das von dotiertem Helium durchströmt wird (Druck $p \sim$ 5-6$mbar$). Mittels einer Mikrowellenantenne wird in diesem Gasstrom ein elektromagnetisches Feld induziert und so eine gezündete Gasentladung aufrecht erhalten. Die Dotierungsatome bzw. -moleküle werden dadurch energetisch angeregt und emittieren resonante Strahlung im vakuum-ultravioletten Wellenlängenbereich, 100nm–200nm. Es gibt zwei Nachweiseinrichtungen:
Im ersten Fall durchläuft die Strahlung das Gasgemisch im Stoßrohr und wird gegenüber mit einem VUV-Monochromator wellenlängenselektiert und mittels Photomultiplier nachgewiesen. Durch Verwendung entsprechender Dotierungsgase können die Absorptionsprofile von $O-, I-, CO-, C-$ oder Deuterium-Radikalen gemessen werden. Mit dem zweiten Nachweissystem wird gleichzeitig die H-Radikalkonzentration gemessen. Die Dotierung des *Lampengases* Helium besteht hierfür aus 0,1% H_2. Dadurch besteht die emittierte UV-Strahlung zu einem Teil aus Lyman$_\alpha$ $-$ *Licht*(λ = 121,568nm). Diese Komponente wird detektorseitig durch eine Kombination zweier Filter vom übrigen Anteil getrennt. Ein Interferenzfilter (12,5% Transmission @ 122,5nm, FWHM 10nm) filtert die Fremdlichtanteile des Lampenplasmas aus. Darüber hinaus wird der Photomultiplier von einem stetigen Strom von Sauerstoff bei 160$mbar$ umspült. Dieser besitzt zwischen 120nm und 170nm eine starke Absorptionsbande, die jedoch in der Nähe der L_α-Wellenlänge eine "Lücke" aufweist. Dadurch wirkt der etwa 6cm lange O_2-gespülte Zwischenraum zwischen MgF-Fenster und Photomultiplier als Bandpass-Filter für L_α-Licht.

Durch die räumlich ausgedehnte Temperaturverteilung des UV-emittierenden Plasmas der Gasentladungslampen ist die Linienbreite des emittierten Lichtes wesentlich breiter als die Absorptionsbreite der entsprechenden Radikale im Stoßrohr. Außerdem ist durch Selbstabsorption im Lampengas die Emissionslinienform erheblich beeinflusst. Daher kann bei der Umrechnung der Absorption in Teilchendichten nicht das Lambert-Beersche Gesetz angewandt werden, sondern es muss eine Eichkurve erstellt werden. Dabei werden bekannte Radikalkonzentrationen im Stoßrohr der gemessenen UV-Absorption gegenübergestellt und so eine Eichkurve erzeugt.

2.3.2 H-Eichkurve

Die H-Atom-Eichkurve wurde mittels einer vorgemischten Eichmischung aus 202$\pm$5ppm H_2(6.0) und 1,95ppm N_2O(4.0) in Argon(5.7) erzeugt (siehe z.B.[Hor97]).
Die beim Zerfall des N_2O entstehenden O-Atome reagieren mit Wasserstoff: $O + H_2 \rightarrow OH + H$. Die Kinetik dieser Reaktionen ist gut bekannt. Daher kann der zeitliche Verlauf der H-Konzentration für ein vorgegebenes Paar T_5, p_5 berechnet und der gemessenen

Absorption gegenübergestellt werden. Zur Eichung wurden mit der Eichmischung Experimente im Temperaturbereich 1500K–2100K bei Drücken zwischen 1,5-5bar durchgeführt. Bei dieser Art der Eichkurvenerzeugung ist die Bestimmung des Zeitpunktes für das Einlaufen der reflektierten Stoßwelle und damit den Beginn der Reaktion die größte mögliche Fehlerquelle. Daher wurde simultan das Schlierensignal eines *He-Ne*-Lasers aufgenommen, um den Beginn der Reaktion auch bei niedrigen Temperaturen und der damit verbundenen Induktionszeit des H-Anstiegs durch den *langsamen* N_2O-Zerfall richtig zu bestimmen.
Die in der Arbeit zur Bestimmung der H-Konzentration verwendete Eichkurve ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Sie kann durch ein Polynom:

$$log(c(H)) = 10 + 28{,}99 \cdot abs - 199{,}8 \cdot abs^2 + 804{,}5 \cdot abs^3 - \\ -1867 \cdot abs^4 + 2481 \cdot abs^5 - 1752 \cdot abs^6 + 509{,}7 \cdot abs^7$$

beschrieben werden. Die Eichkurve zeigt zwischen 1,5bar und 8,7bar im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit vom Druck. Absorptionsprofile sind sinnvoll auswertbar im Bereich zwischen 10% und 85%. Im Experiment wird durch geeignete Wahl der Ausgangskonzentration angestrebt, Absorptionen zwischen 20% und 80% "einzustellen".

2.4 Iodierte Radikalvorläufer

Zur Herstellung reproduzierbarer C_xH_y -Radikal-Ausgangskonzentrationen bietet sich bei einer Vielzahl von Substanzen die entsprechende iodierte Substanz als Vorläufermolekül an. Das Iodatom wird wegen der im Vergleich zu den H-Bindungen geringeren Bindungsenergie leichter durch thermische Anregung aus dem Molekül abgespalten. Daher liegen oberhalb einer spezifischen Temperaturschwelle nach Zeiträumen, die unterhalb der experimentellen Zeitauflösung des optischen Aufbaus liegen, nur noch Iodatome und der Radikalrest vor. Aus der Iod-Atomkonzentration kann man folglich die Radikalkonzentration zu $t = 0$ bestimmen. Daher wurde in dieser Arbeit eine Iod-Eichkurve benötigt.
Iodierte Vorläufermoleküle sind problemlos jedoch nur dann zu verwenden, wenn die iodierte Substanz vollständig nach dem Schema:

$$RI \rightarrow R + I \quad (R = \text{Molekül- oder Radikalrest der Form } C_xH_y\ )$$

zerfällt und ein möglicher zweiter Kanal:

$$RI \rightarrow R' + HI \quad (\ R' = \text{Molekül-/Radikalrest } C_xH_{y-1}\ )$$

keinen nennenswerten Einfluss besitzt. In diesem Fall ist die gemessene Iodkonzentration zwar immer noch gleich der Molekülrest-Konzentration, es liegt aber außerdem eine der Verzweigung in den HI -Kanal entsprechende Anfangskonzentration an R' und HI vor. Letzteres entzieht durch die Reaktion

$$\mathrm{R}_2 : HI + H \rightarrow H_2 + I$$

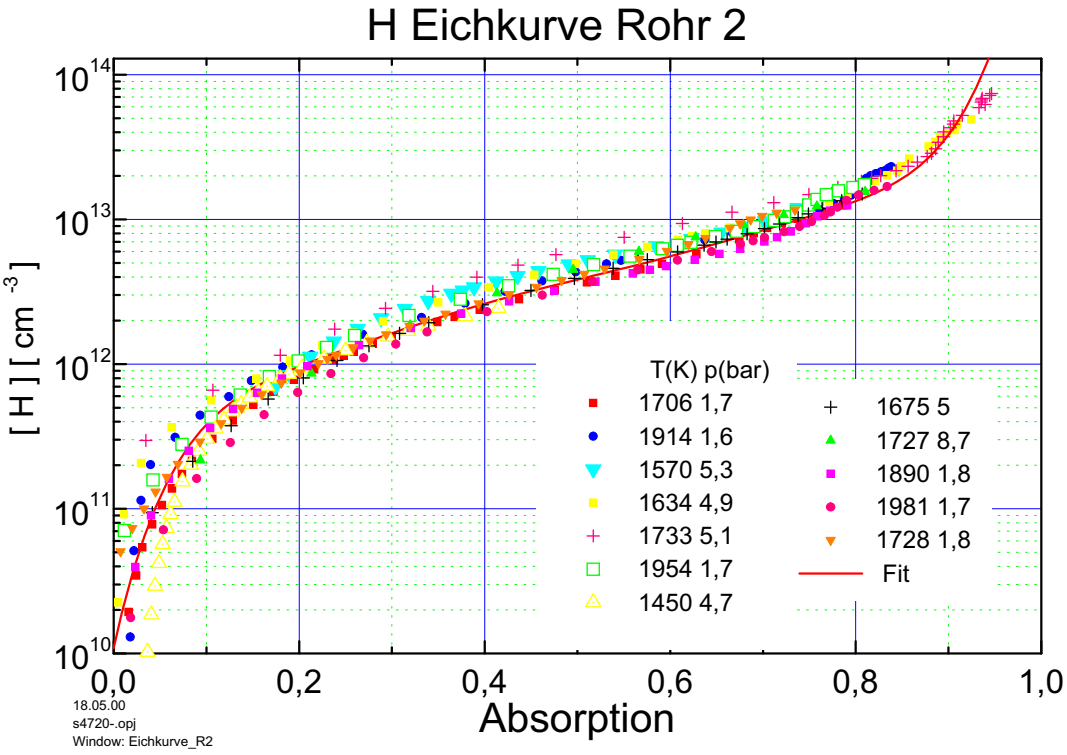


Abbildung 2.2: Eichkurve zur Bestimmung der H-Konzentration. Symbole: Gegenüberstellung von gemessener Absorption und Modellrechnung. Kurve: Fit. Experimentelle Bedingungen: Lampengas: 5,8$mbar$ 0,1%H_2/He; MW-Leistung: 80W; p_{O_2}(L_α-Filter)=160$mbar$

dem untersuchten System Wasserstoffradikale. Das kann die Ableitung kinetischer Aussagen stören.

Um die Iodkonzentrationen zu bestimmen, wurde die Gasentladungslampe mit einer Gasmischung aus 1% Methyliodid, CH_3I , in Helium betrieben. Das Lampenspektrum weist im VUV zahlreiche Resonanzlinien von Iod, Helium, CO und C auf (Abbildung 2.3). Um eine Eichkurve zu erhalten, muss eine bekannte Konzentration an Iodatomen der entsprechenden Absorption einer der Resonanzlinien der Lampe gegenübergestellt werden. Herzler [Her94] verwendete hierfür hergestellte Mischungen von Methyliodid in Argon, deren Konzentration er mittels GC-ECD überprüfte.
Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Ethyliodid, C_2H_5I , welches nach folgendem Schema zerfällt:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{R}_3 & C_2H_5I \rightarrow C_2H_5 + I \quad \text{mit anschließendem Zerfall:} \\ \mathrm{R}_4 & C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H \end{array}$$

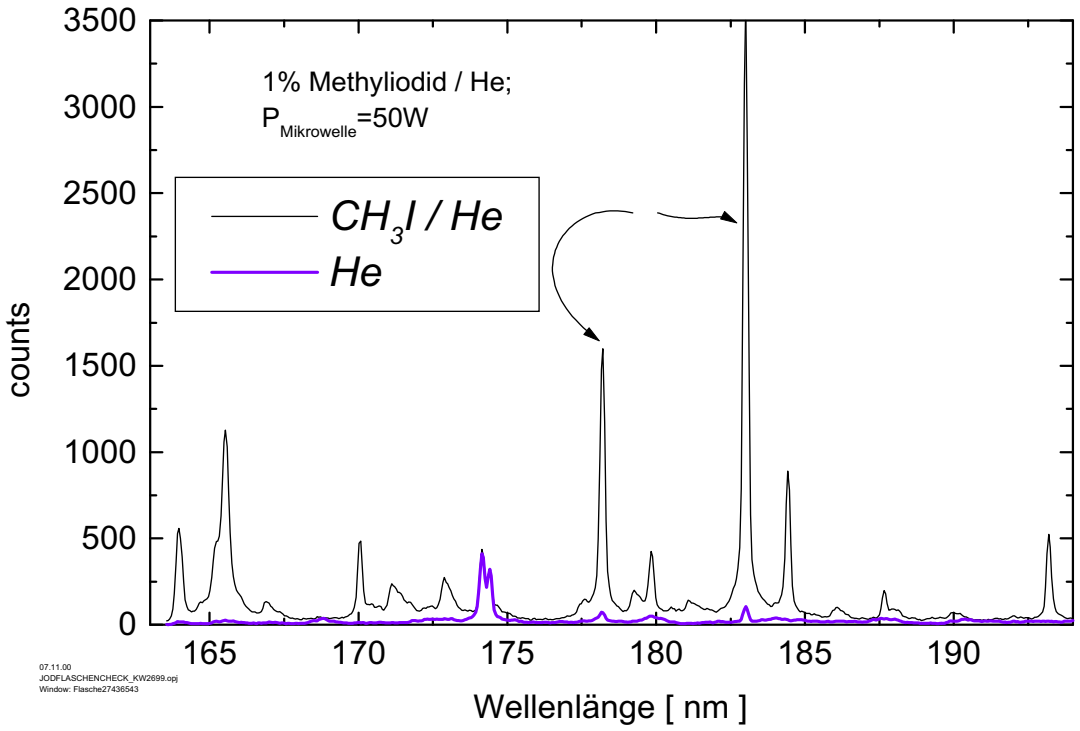


Abbildung 2.3: Spektrum der Gasentladungslampe $3mbar(1\%CH_3I/He)$; Aufgenommen mit einem optischen Vielkanal-Analysator; Monochromator-Spaltbreite: $100\mu m$; Mikrowellenleistung $50W$. Das darunterliegende Spektrum (starke Linie) stammt vom Trägergas He, nach Abschalten der CH_3I -Beimischung. Für die beiden gekennzeichneten Iod-Resonanzlinien bei 183,038 und bei 178,275nm wurden Eichkurven erstellt.

Nach [Her94] laufen beide Reaktionsschritte des Ethyliodidzerfalls bei Temperaturen $\geq$ 1200K so schnell ab, dass innerhalb der experimentellen Zeitauflösung beide Prozesse abgeschlossen sind und gleiche Ausgangskonzentrationen an I- und H-Atomen vorliegen. Daher bietet es sich an, durch Einfüllen mittels GC-bestimmter Konzentrationen an C_2H_5I und der vorhandenen Wasserstoff-Eichkurve aus Abschnitt 2.3.2 eine Iodeichung zu erstellen. Die so bestimmte Eichung wäre durch die GC-Analyse und die H-Konzentrationsbestimmung zweifach abgesichert.
Diese Vorgehensweise basiert jedoch auf der Annahme, dass Ethyliodid tatsächlich vollständig nach obengezeigtem Schema zerfällt. Diese Annahme ist nicht unumstritten. Michael et al. [KSLM96] leiteten aus Stoßrohrmessungen ein Verzweigungsverhältnis für die beiden Kanäle:

$$C_2H_5I + M \begin{cases} \mathrm{R}_3 : C_2H_5 + I + M \;; \Delta H^0_{r,298K} = 55{,}9 kcal/mol & (87\pm11\%) \\ \mathrm{R}_{3'} : C_2H_4 + HI + M \;; \Delta H^0_{r,298K} = 20{,}8 kcal/mol & (13\%) \end{cases} \quad \text{ab.}$$

#	Reaktion	A	n	E_A/R	Ref.
R_6	$HI + Ar \rightarrow H + I + Ar$	$5{\cdot}10^{15} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	0	41000	[Win93]
R_{-6}	$H + I + Ar \rightarrow HI + Ar$	$2{,}05{\cdot}10^{10} cm^6 mol^{-2} s^{-1}$	0,5	22000	[CF58]
R_2	$H + HI \rightarrow H_2 + I$	$4{,}5{\cdot}10^{13} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	0	290	[LWZ79]
R_7	$I + HI \rightarrow I_2 + H$	$8{\cdot}10^{14} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$	0	18685	[GT79]

Tabelle 2.1: Verwendete Geschwindigkeitskoeffizienten zur Berechnung des Einflusses einer Verzweigung nach HI auf die H- bzw. I-Profile

Eine solche Verzweigung hätte zur Folge, dass die entstandenen I- und H-Radikale nach dem Schema aus Tabelle 2.1 weiterreagieren müssten. Insbesondere die Reaktion $H + HI \rightarrow H_2 + I$ sollte unter den herrschenden Bedingungen, $T \geq 1200K, p \sim 2bar$, einen merklichen Beitrag zur Absorption der entsprechenden ARAS-Profile liefern. Es müsste das Iodprofil ansteigen und das H-Profil abfallen.

Ziel der im folgenden beschriebenen Untersuchungen war es, eine Eichkurve für den Zusammenhang zwischen Absorption und Iodatom-Konzentration zu erhalten. Darüber hinaus wurde die Unsicherheit einer Verzweigung des C_2H_5I -Zerfalls in den Kanal $R_{3'}$ innerhalb der experimentellen Möglichkeiten eingegrenzt. Um diese Ziele zu verfolgen, wurden drei unabhängige Wege gegangen und die Ergebnisse verglichen:

- Für Ethyliodid und Methyliodid wurde jeweils eine quantitative Eichung für Gasproben an der **GC-FID-Apparatur** hergestellt. Dazu wurden Gasmischungen mittels Partialdruckmethode in einem geheizten Mischkessel hergestellt und das GC-Signal mit dem eines "inneren Standards" (n-Butan für C_2H_5I und Ethyliodid für CH_3I) verglichen.

- Stoßrohrexperimente mit **Ethyliodid** /Ar-Mischungen lieferten gleichzeitig Absorptionsprofile von H-Atomen und I-Atomen gleicher Anfangs-Konzentration. Dies gilt auch, wenn eine Verzweigung in den Kanal $R_{3'}$ $C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$ einen merklichen Einfluss zeigen sollte. In diesem Fall dürfen jedoch die Absorptionsprofile zeitlich nicht konstant sein, da R_2 einen Einfluss ausübt.

- Stoßrohrexperimente mit **Methyliodid** wurden durchgeführt. Für dieses Molekül gilt:

$$\begin{array}{lll} R_{29} & CH_3I \rightarrow CH_3 + I & \Delta H^0_{r,298K} = 57{,}1 kcal/mol \\ R_{10'} & CH_3I \rightarrow {}^1CH_2 + HI & \Delta H^0_{r,298K} = 104{,}3 kcal/mol \ . \end{array}$$

  Beim Zerfall des Methyliodids ist ein merklicher Einfluss des HI -Kanals wegen der großen Reaktionsenthalpie unwahrscheinlich. Die im Stoßrohr-Experiment auftretende Iodatom-Konzentration entspricht also der im Stoßrohr vorhandenen Ausgangskonzentration $[CH_3I]_0$.

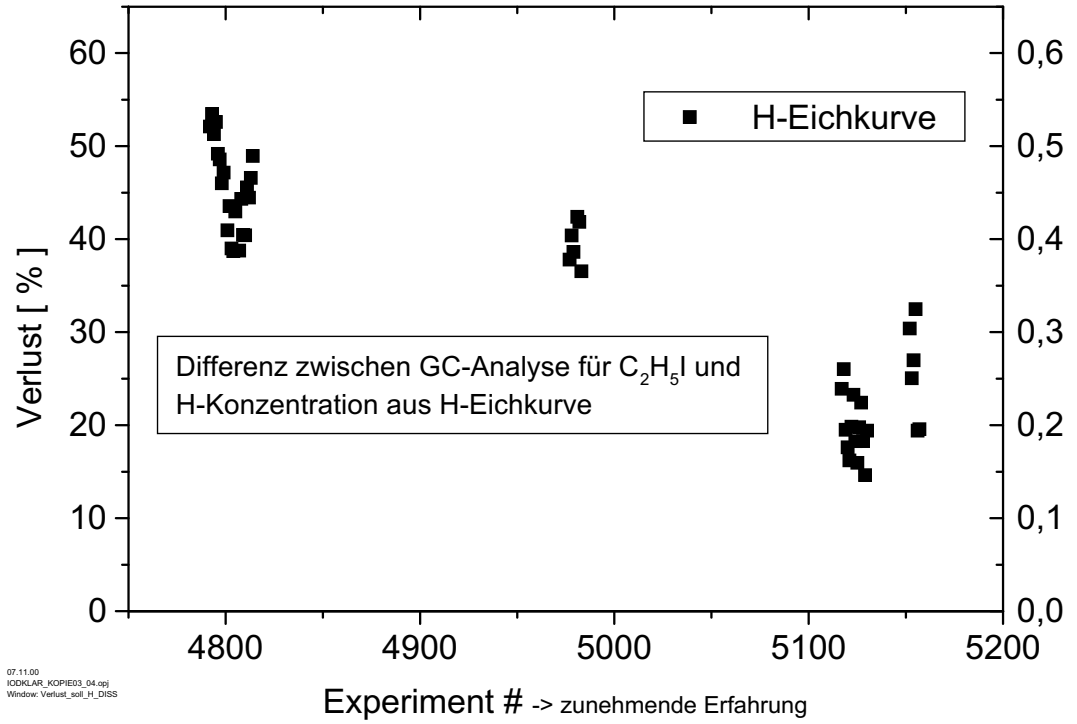


Abbildung 2.4: Der Vergleich zwischen der lt. GC-Analyse eingefüllten Konzentration an C_2H_5I und der gefundenen H-Konzentration zeigt stark schwankende Verluste zwischen 20 und 50% der Sollmenge. Die Abweichungen werden nicht vollständig aufgehoben, wenn man die Unsicherheit der H-Eichkurve von etwa 20% ausschöpft. Durch Verbesserung der Probenahmetechnik verringerte sich die Differenz, der Verlust von 20-25% muss auf Adsorption im ungeheizten Stoßrohr zurückgeführt werden.

2.4.1 Ergebnisse aus den Stoßrohrexperimenten

Ethyliodid

Im auf $80℃$ geheizten Mischkessel wurden mittels Partialdruckmethode vier Mischungen $[C_2H_5I]_0 = 1{-}3\,ppm/Ar$ hergestellt. In Experimenten im Temperatur- und Druckbereich $1250K \leq T_5 \leq 1750K$ und $1{,}6 \leq p_5 \leq 2bar$ wurden jeweils gleichzeitig H- und I-Profile aufgenommen. Am Endflansch des **ungeheizten** Stoßrohres wurden Gasproben entnommen und am GC-FID quantitativ analysiert. Gleichzeitig wurde die H-Konzentration aus der H-Absorption mittels der Eichkurve aus Abbildung 2.2 bestimmt.
Dabei lag die gefundene H-Konzentration systematisch unter der am Gaschromatographen bestimmten Menge an Ethyliodid. Der Absolutwert dieser Differenz schwankte zwischen 20 und 50% in allen Experimenten, schwankte aber bei Proben aus der gleichen Mischung nur innerhalb 10% (Abbildung 2.4). Die Unsicherheit der H-Eichkurve von 20% kann diese Diskrepanz zwischen $[H]_{Exp}$ und $[C_2H_5I]_{GC}$ nicht vollständig aufheben.

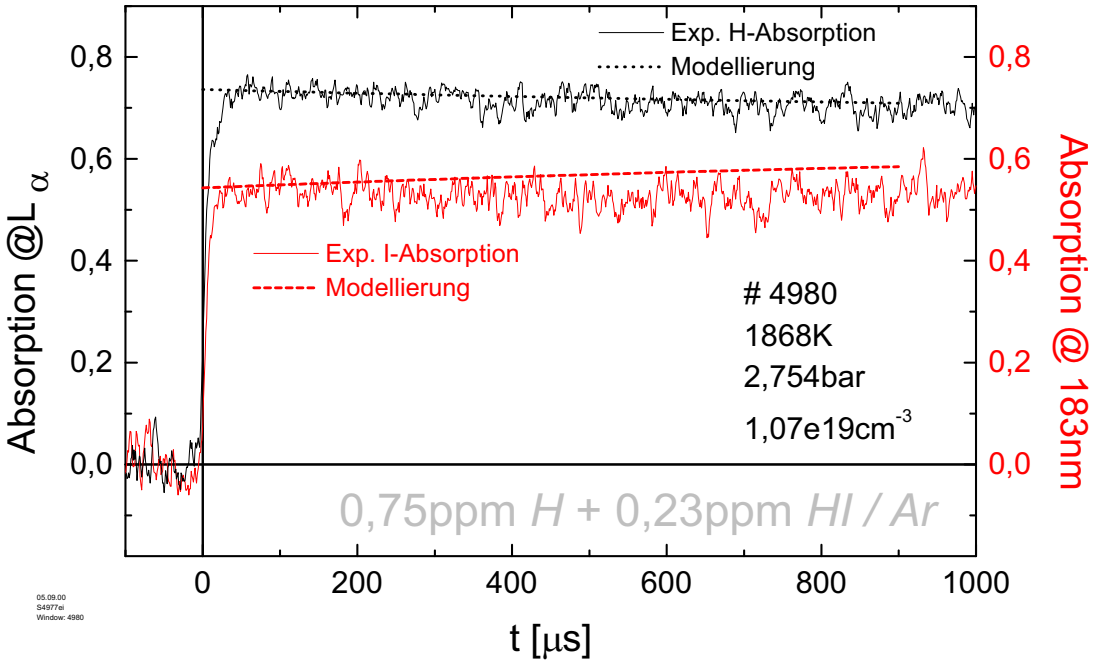


Abbildung 2.5: Typisches Paar aus H- und I-Absorptionsprofilen. Experimentelles Profil und Modellierung mit 0,75ppm H und I sowie 0,25ppm HI . Mechanismus aus Tabelle 2.1, bei einem angenommenen Verzweigungsverhältnis von 30% in den HI-Kanal. Eingefüllte Menge: 0,98ppm C_2H_5I (GC-Analyse)

Modellierung unter Annahme einer Verzweigung nach $R_{3'}$

Abbildung 2.5 zeigt die Modellierung der korrespondierenden H- und I-Profile eines Experiments. Dabei wurde angenommen, dass eine Verzweigung des Ethyliodidzerfalls in den HI -Kanal $R_{3'}$ von 30% stattfindet und so die gefundene Differenz zwischen H-Konzentration und C_2H_5I -Konzentration verursacht. Neben der Anfangskonzentration von 0,75ppm H wären demnach zu t =0 auch 0,23ppm HI im System. Zur Modellierung wurde das Reaktionssystem nach Tabelle 2.1 verwendet. Aufgrund des Einflusses der Reaktion $H + HI \rightarrow H_2 + I$ zeigt die Modellierung folglich einen Anstieg auf dem Iodabsorptionsprofil. Dies wird vom gemessenen Iodprofil jedoch nicht wiedergegeben. Im Experiment wird kein Anzeichen einer Zunahme der Iodatom-Konzentration gefunden. Die in der GC-Analyse gefundene Menge an C_2H_5I , die sich nicht in der H-Ausgangskonzentration wiederfindet, kann also höchstens zu einem hier nicht messbaren Anteil $\leq$ 10% in den Kanal $C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$ geflossen sein. Es muss davon ausgegangen werden, dass der Verlust an Ethyliodid (in Abbildung 2.5 etwa 25%) gegenüber der eingefüllten Konzentration durch Wandadsorption im ungeheizten Stoßrohr verursacht wird. Dabei ist die GC-Analyse lediglich auf $\pm$ 20% genau.

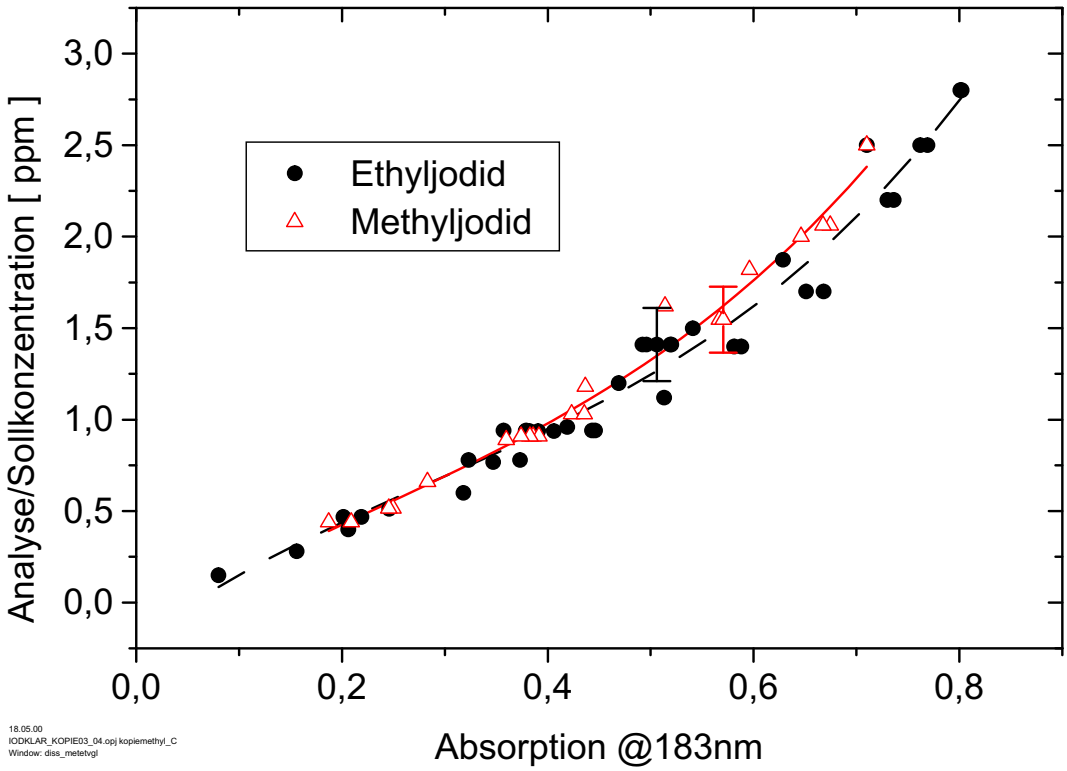


Abbildung 2.6: Zugeordnete Absorption zu der am Gaschromatographen gemessenen Konzentration an Ethyliodid (Kreise) und Methyliodid (offene Dreiecke) über der Absorption in Stoßrohrexperimenten auf der Iod-Resonanzlinie 183nm. Experimentelle Bedingungen: T≤1700K ± 50K, p: 1,6-1,8bar. Linien: Polynomfits an die Experimente: *durchgezogen:* CH_3I ; *gestrichelt:* C_2H_5I . Die Ausbeute an Iodatomen ist bei beiden iodierten Substanzen praktisch gleich groß.

Methyliodid

Für die Stoßrohrmessungen wurden Mischungen von $[CH_3I]_0 = 2-2{,}5\,ppm/Ar$ in der gleichen Weise mittels Partialdruckmethode hergestellt wie die Ethyliodidmischungen des vorangegangenen Abschnitts. Es wurden Gasproben vom Endflansch entnommen und mit der GC-Apparatur und der dafür vorhandenen Eichung überprüft. Gleichzeitig wurden in den Experimenten I-Absorptionsprofile aufgenommen. Diese Größe der Absorption wurde mit den Daten aus den Ethyliodidexperimenten verglichen. Das bedeutet, die jeweils am GC bestimmte Konzentration wurde der im Experiment gefundenen Absorption bei 183nm gegenübergestellt (siehe Abbildung 2.6). Die vollen Kreise in Abbildung 2.6 stellen Messpunkte aus Ethyliodidexperimenten dar, die offenen Symbole Messpunkte aus Methyliodidexperimenten. Durch beide Datensätze wurden Ausgleichskurven gelegt. Die Abweichung zwischen diesen Kurven ist deutlich geringer als die Streuung der Einzelex-

perimente. Das bedeutet dass die Iodabspaltung aus gleichen Mengen CH_3I und C_2H_5I im Rahmen der Messgenauigkeit von 20% gleich ist. Folglich ist das Verzweigungsverhältnis beim Ethyliodidzerfall in den HI -abspaltenden Kanal gleich groß wie beim Zerfall des Methyliodids. Bei CH_3I ist eine solche Verzweigung jedoch unwahrscheinlich (s.o.). Folglich kann auch für C_2H_5I dieser Kanal im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr als 10% des gesamten Zerfalls ausmachen. Würde C_2H_5I um mehr als 10% nach C_2H_4 + HI zerfallen, so müsste in den Experimenten mit CH_3I eine entsprechend größere Menge an Iodatomen und somit eine größere Absorption gefunden werden. Dies ist nicht der Fall. Bei höheren Ausgangskonzentrationen wurde im Gegenteil bei C_2H_5I sogar eine größere Absorption gefunden (Abb. 2.6). Ethyliodid wurde daher in dieser Arbeit als Vorläufermolekül für H-Radikale eingesetzt, ohne eine Ausgangskonzentration von HI zu berücksichtigen.

2.4.2 Eichkurven für Iodatome

Da die gaschromatographische Analyse der Konzentration von CH_3I und C_2H_5I starken Schwankungen ausgesetzt war und die H-Konzentration in den Experimenten nicht befriedigend wiedergeben konnte, wurde für die Herstellung einer Iod-Atom-Eichkurve diese Analyse nicht herangezogen und stattdessen die H-Konzentration aus den C_2H_5I -Stoßrohrexperimenten verwendet. Selbst wenn dieses Molekül zu den als Fehler angegebenen 20% in den HI -produzierenden Kanal zerfällt, ist am Anfang die H-Konzentration gleich der I-Konzentration. Auch die Ableitung kinetischer Aussagen wird nicht gestört, wie die Modellrechnung aus Abbildung 2.5 zeigt. Aus den Stoßrohrexperimenten mit Ethyliodid wurden die Eichkurven für die Resonanzlinien $183nm$ und $178{,}2nm$ abgeleitet (Abbildung 2.7).

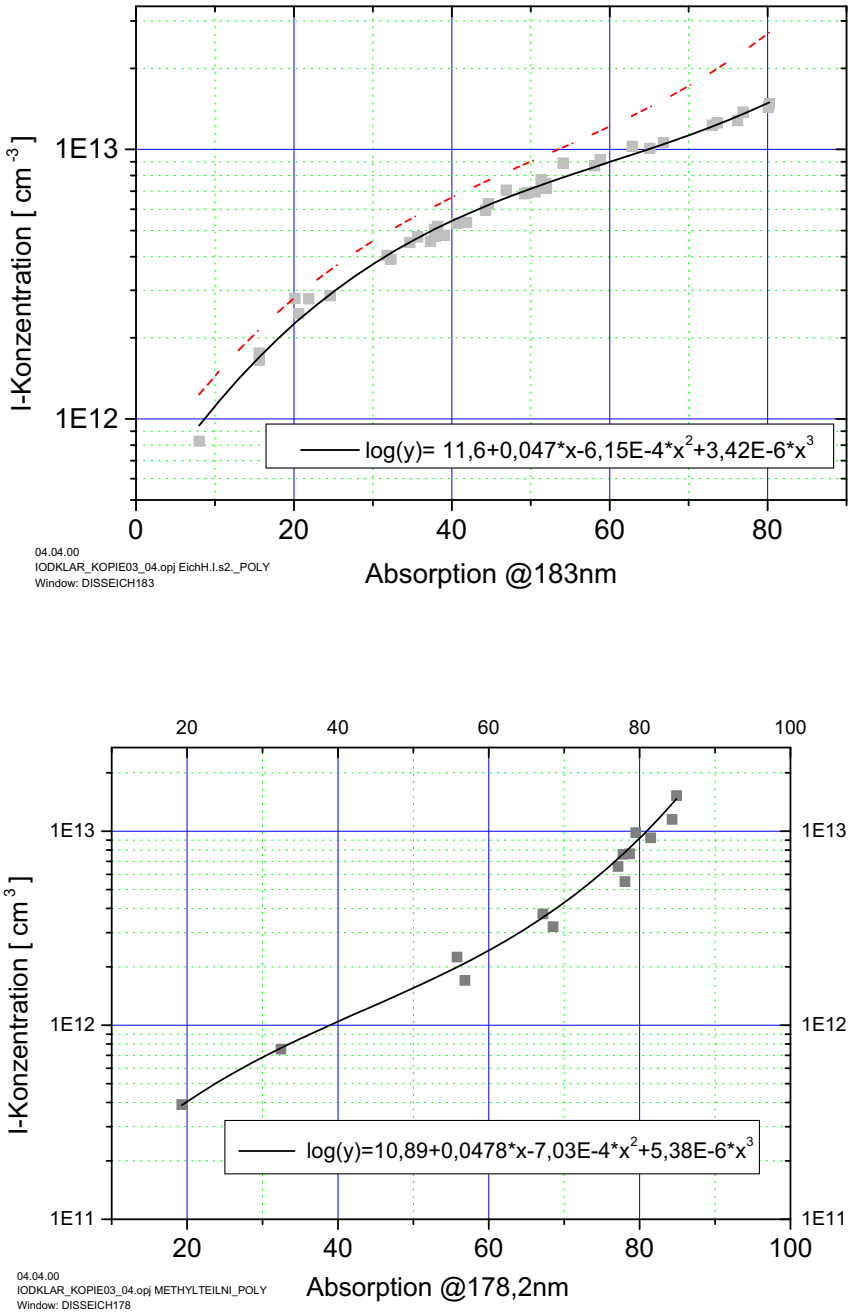


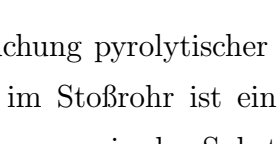
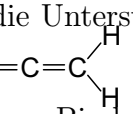
Abbildung 2.7: I-Atomeichkurven für die Resonanzwellenlängen $\lambda = 183nm$ (oberes Bild) und $178,2nm$ (unten) Die Eichkurven wurden aus der H-Konzentration beim Ethyliodidzerfall mit der Eichkurve aus Abbildung 2.2 erzeugt. Die gestrichelte Linie im oberen Bild erhält man, wenn man die I-Konzentration aus der Einfüllmenge von C_2H_5I (GC-Analyse) bestimmt und nicht aus der gleichzeitig gemessenen H-Konzentration (siehe Text).

Kapitel 3

Die Propargyl-Pyrolyse

3.1 Der-Iodpropin-Zerfall

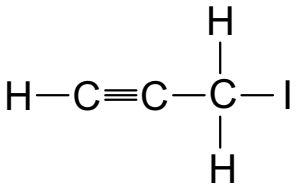
3.1.1 Einleitung

Für die Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Propargylradikals  ↔  im Stoßrohr ist ein geeigneter Radikalvorläufer notwendig. Wegen der geringen Bindungsenergie des Substituenten sind hierfür halogenierte Verbindungen geeignet. Alkemade und Homann [AH89] benutzten für ihre Untersuchungen im Strömungsreaktor bei Temperaturen bis 700K C_3H_3Br und C_3H_3Cl und erzeugten C_3H_3 durch Reaktion mit NaX[a].
Kern, Kiefer et al. [KCKM95] benutzten ebenfalls C_3H_3Br und C_3H_3Cl als Radikalquelle in Stoßrohrexperimenten. Sie nutzten dabei gezielt aus, dass für die beiden Substituenten unterschiedliche Verzweigungsverhältnisse der Reaktionskanäle:

$$C_3H_3X + M \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} C_3H_3 + X + M \\ \\ C_3H_2 + HX + M \end{array} \qquad (X = \text{Halogen } Br, Cl)$$

auftreten.
Untersuchungen mit einigen iodierten Substanzen zeigten, dass das Verzweigungsverhältnis bei typischen Stoßrohrbedingungen innerhalb der experimentellen Genauigkeit vollständig auf der Seite des Kanals $RI + M \longrightarrow R + I + M$ liegt. Im Falle des in dieser Arbeit als H–Radikalvorläufer verwendeten Ethyliodids zeigten Herzler [Her94] und Wintergerst [Win93], dass der Anteil des Kanals $RI \longrightarrow R' + HI < 20\%$ beträgt.
Roy [Roy99] verwendete iodsubstituiertes Cyclopentadien als Vorläufer für C_5H_5 –Radikale und zeigte ebenfalls ein Verzweigungsverhältnis in den HI–abspaltenden Kanal von <20%, beschränkt durch die experimentelle Genauigkeit.

[a] $X = Br$ bzw. Cl, $k_{Na+C_3H_3Cl} = 1,6 \times 10^{13} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$, $k_{Na+C_3H_3Br} = 7,8 \times 10^{13} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$

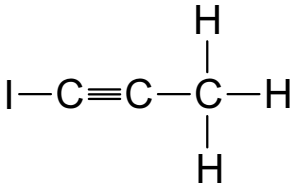


3–Iodpropin

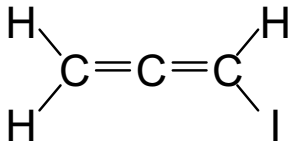
Für die Bereitstellung reproduzierbarer Konzentrationen von Propargylradikalen wurde daher in einer Finkelsteinreaktion aus Propargylbromid das 3-Iodpropin synthetisiert. Die Substanz neigt zur Wandadsorption, weshalb die Apparatur während der Experimente moderat beheizt werden musste ($T \leq 50°C$).

Darüber hinaus zeigt die GC-Analyse, dass sich dieses Vorläufermolekül nach 24h Standzeit im Mischkessel zu etwa 5% in eine andere Substanz umlagert, welche im Gaschromatograph gerade noch von 3–Iodpropin zu trennen ist. Auch nach einigen Tagen Standzeit der Mischung und entsprechender Umlagerung von bis zu 30% der Ausgangssubstanz konnte

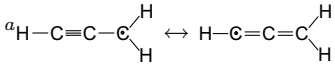
jedoch in den Experimenten keinerlei Veränderung in den resultierenden H-Absorptionsprofilen des so "gealterten" Gemischs beobachtet werden.
Sicher ist in diesem Zusammenhang lediglich, dass es sich bei diesem Umwandlungsprodukt nicht um 1–Iodpropin handelt. Dieses Molekül wurde getrennt synthetisiert und unter gleichen GC-Bedingungen untersucht. Es weist eine deutlich kürzere Retentionszeit auf und ist daher gut zu unterscheiden. Denkbar ist jedoch, dass durch H-Migration das nebenstehende Iodallen entsteht, welches durch I-Abspaltung das Resonanzhybrid des Propargylradikals erzeugt[a] und somit die Untersuchungen nicht stört.



1–Iodpropin



Iodallen

[a] 

3.1.2 Iod-Absorptions-Profile

Die I-ARAS-Profile des 3-Iodpropin wurden mit der $183nm$ Absorptionslinie der Methyliodid / He-Entladungslampe aufgenommen. Die experimentellen Bedingungen waren Temperaturen zwischen 900K und 2000K bei einem Druck von 1,8 bis $2bar$.
Abbildung 3.1 zeigt zwei Iod-Absorptionsprofile bei 900K und 1100K hinter der reflektierten Stoßwelle. Während bei 1100K die Absorption innerhalb der experimentellen Auflösung von $20\mu s$ auf ein konstantes Plateau ansteigt, ist bei 900K noch die schnelle Kinetik des Propargylzerfalls zu erkennen, bevor auch hier ein konstantes Plateau erreicht wird.
Der Nachweis der Eignung als Vorläufermolekül folgt den vergleichbaren Beispielen aus [Win93] und [Roy99]:

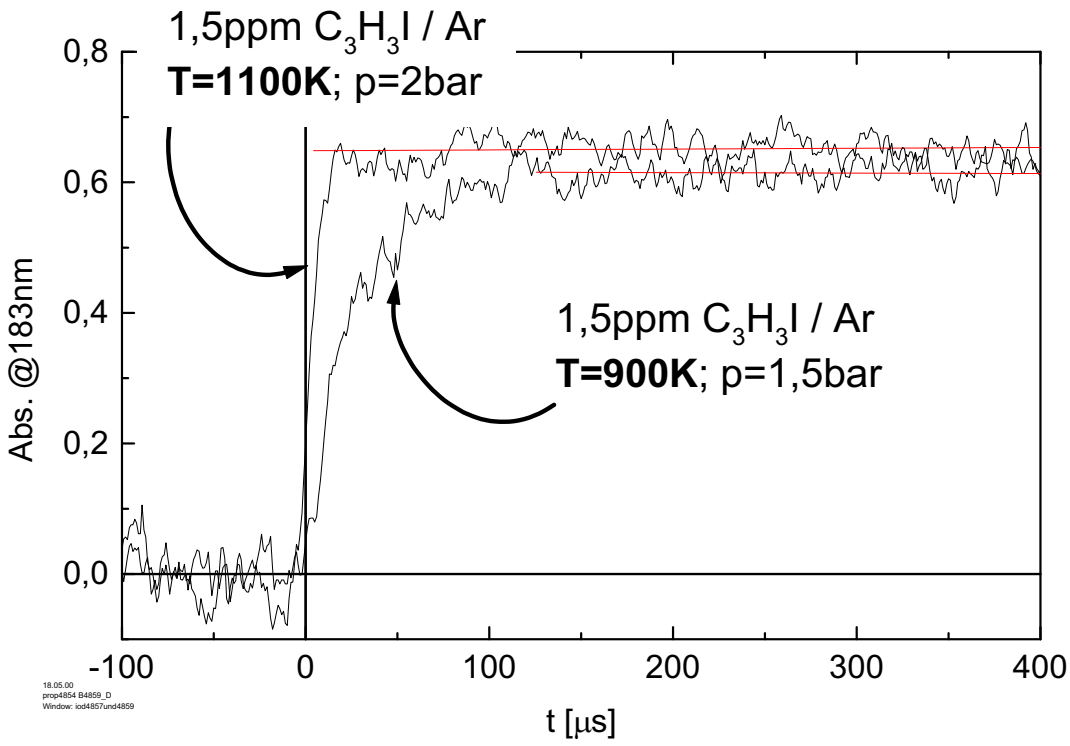


Abbildung 3.1: Absorptionssignal auf 183nm (Iodresonanz) beim Zerfall des Propargylvorläufers C_3H_3I bei verschiedenen Temperaturen zur Ermittlung einer Mindesttemperatur für die Annahme *instantaner* Radikalbildung.

- Die Iodabsorption erreicht oberhalb der Mindesttemperatur 1000K ein über die Messzeit konstantes Niveau. Dies schließt Einflussnahme der entstandenen Iodatome auf die ablaufenden Reaktionen aus, welche in einer Abnahme der Iodkonzentration resultieren müsste.

- Das konstante I-Absorptionssignal schließt ebenso aus, dass ein wesentlicher Anteil des Vorläufermoleküls zu C_3H_2 und HI zerfällt. Letzteres Produkt würde über die schnelle Reaktion:

$$H + HI \rightarrow H_2 + I$$

weitere Iodatome freisetzen, die wiederum zu Abweichungen von konstanten I-ARAS-Profil führen müssten. Es wurden Modellrechnungen durchgeführt, die analog zur Argumentation beim Ethyliodid in Kapitel 2.4 zeigen, dass innerhalb der expe-

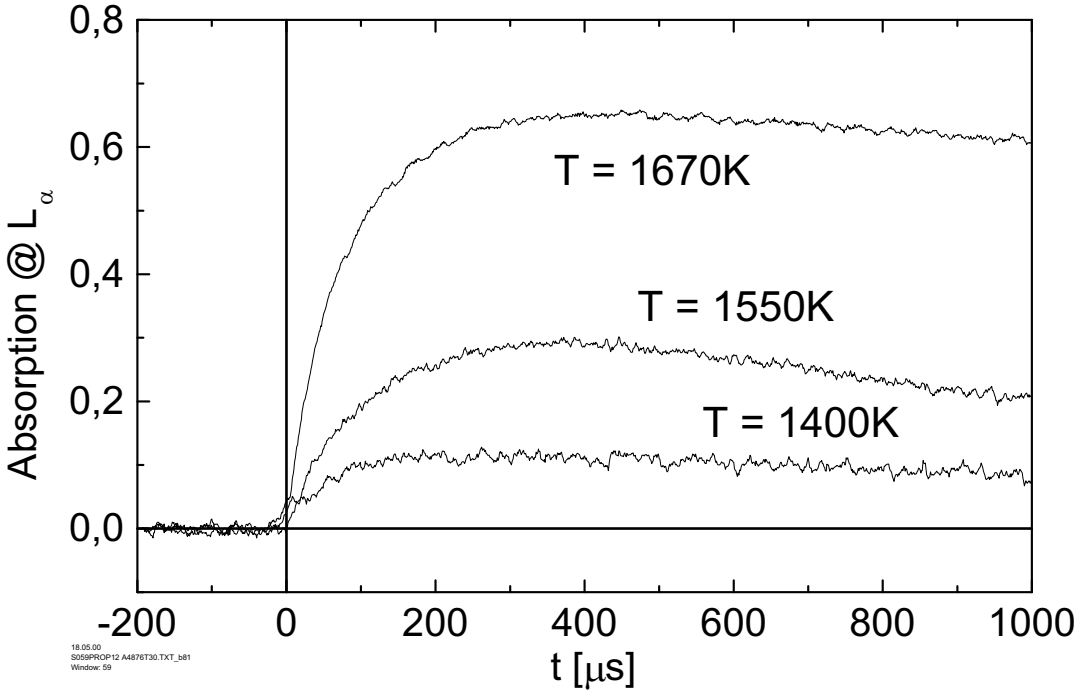


Abbildung 3.2: Absorption von Lyman$_\alpha$-Licht bei verschiedenen Temperaturen hinter der reflektierten Stoßwelle. $[C_3H_3]_0 = 16\,ppm/Ar$; p_5=1,8bar.

rimentellen Genauigkeit eine Verzweigung in den HI-Kanal keine wesentliche Rolle spielt.

3.2 Die Propargyl-Pyrolyse

Zur Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Propargylradikals wurden im geheizten Mischkessel durch Einwaage Mischungen von 15–30ppm C_3H_3I in Argon hergestellt. Diese Konzentration ist experimentell gut zu handhaben, da die Einwaagemenge genügend groß ist und die GC–Eichung auf diese Größenordnung abgestimmt ist. Zur Bestimmung der Ausgangskonzentration wurden am Endflansch des Stoßrohrs Proben in einen 1l-Glaskolben gezogen und am GC analysiert. Bei den Experimenten dieser Ausgangskonzentration wurden H-ARAS-Profile im Temperaturbereich zwischen 1400K und 1700K aufgenommen. Darüber geht die Absorption in Sättigung. Abbildung 3.2 zeigt einige H-Absorptionsprofile bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Absorption durchläuft durch schnelle H–Produktion und anschließenden H–Verbrauch ein Maximum. Um die Quelle der H-Produktion zu identifizieren, wurde die Ausgangsmischung mehrmals um einen Faktor 2 verdünnt. Der Vorgang der Verdünnung ist deutlich

weniger fehlerbehaftet, als die absolute Konzentrationsangabe, da er nur von der Ablesegenauigkeit eines Druckaufnehmers abhängt.
Die Anstiege der Profile im Konzentrations / Zeit–Diagramm sinken linear mit der Konzentration des Ausgangsmoleküls, siehe Abbildung 3.3.

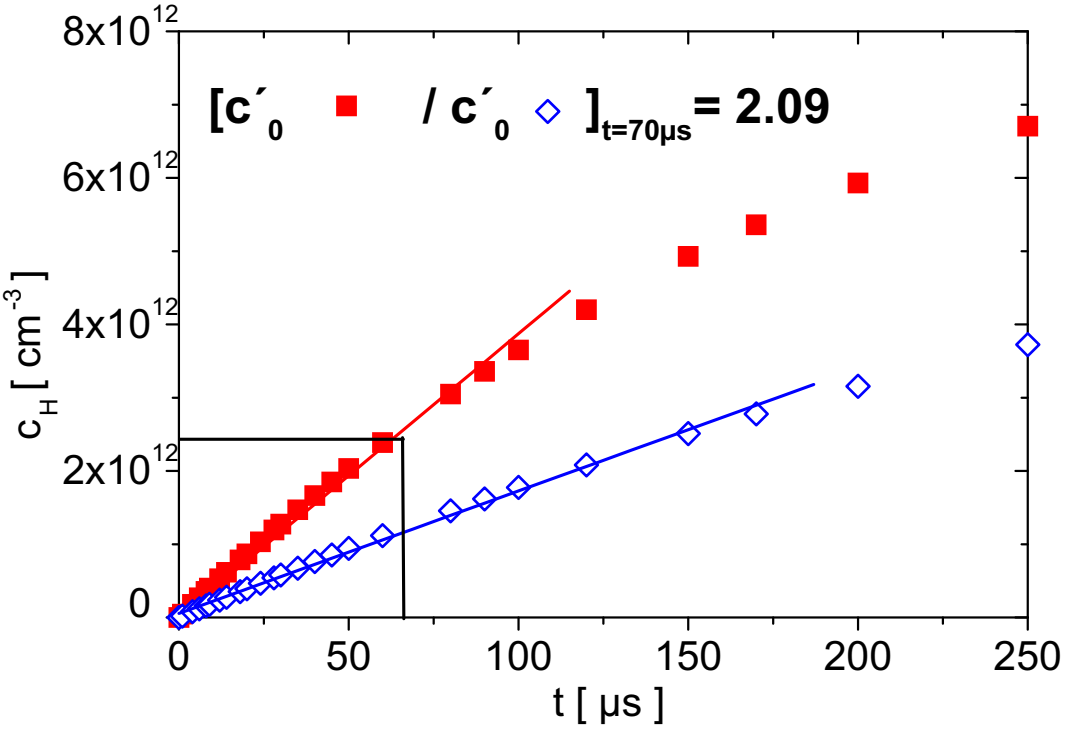


Abbildung 3.3: H–Absorptionssignal bei Halbierung der Ausgangskonzentration. Der Anstieg der Konzentrations–Zeit–Profile hängt deutlich linear von der Ausgangskonzentration $[C_3H_3I]_0$ ab. Im gezeigten Beispiel, bei der Verdünnung von 14,4ppm C_3H_3I / Argon auf 7,2ppm ist H_0/H_0'=2,09. Der Anstieg der H–Produktion kann daher bis zu dieser Ausgangskonzentration mit der unimolekularen Zerfallsreaktion $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ modelliert werden, ohne dass bimolekulare Reaktionen berücksichtigt werden müssen.

Daher können bimolekulare Reaktionen als Ursprung der schnellen Wasserstoffproduktion bei diesen experimentellen Bedingungen keinen wesentlichen Beitrag liefern. Dies gilt insbesondere für die Reaktion $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$. Wäre sie Quelle der beobachteten Wasserstoffatombildung, so müsste die H–Konzentration quadratisch von der C_3H_3I –Konzentration abhängen.
Als mögliche H–Quelle kommt daher nur der unimolekulare Zerfall des Ausgangsradikals C_3H_3 in Frage:

$$\mathrm{R}_1 \; C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$$

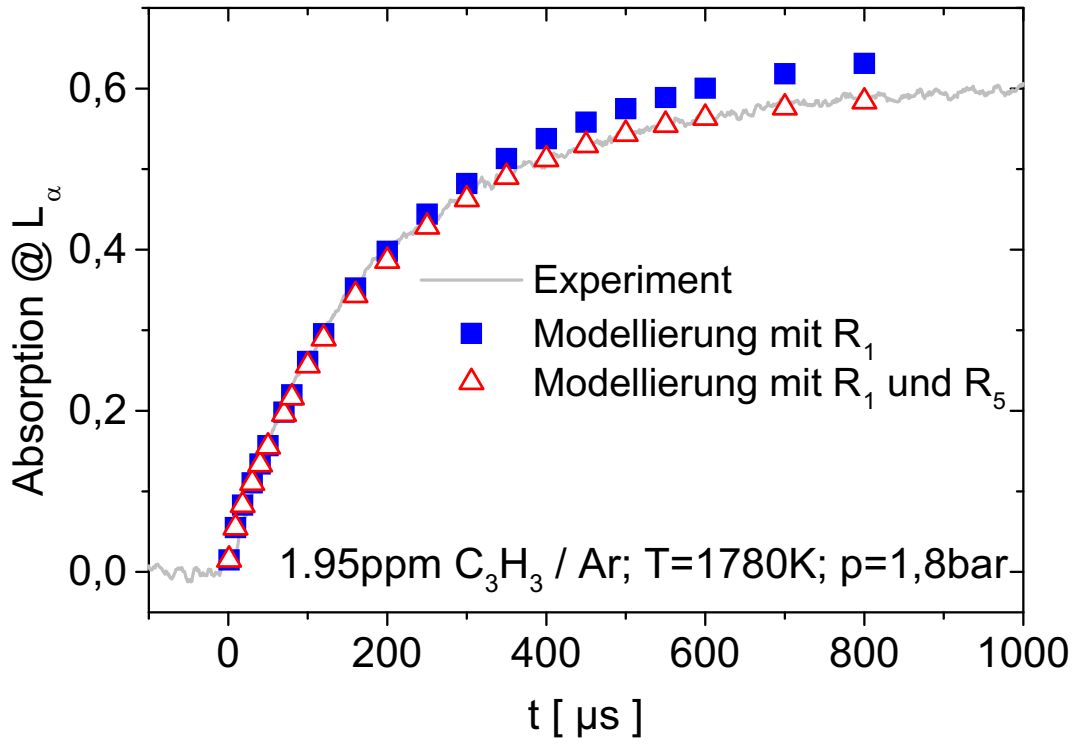


Abbildung 3.4: Modellierung eines H-ARAS–Profils durch die Reaktion $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ und durch Hinzunahme von $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$. Experimentelle Bedingungen: $[C_3H_3]_0 = 1,95\,ppm/Ar$, p=1,8bar, T=1780K

Um diese Reaktion unter isolierten Bedingungen zu untersuchen, wurde die Ausgangskonzentration schrittweise im Bereich zwischen $[C_3H_3I]_0 = 4-0{,}3 ppm/Ar$ reduziert. Der Temperaturbereich der Experimente wurde soweit ausgedehnt, dass die H-Absorptionsprofile für die jeweilige Ausgangskonzentration im maximalen Konfidenzbereich der Eichkurve lagen. Damit konnte bei Drücken zwischen 1,8 und 2bar das Temperaturintervall von 1500K bis 2000K abgedeckt werden.
Die Wasserstoffatombildung erfolgt ohne Induktionszeit, daher kann der Anstieg der Profile mit dem unimolekularen Zerfall des Ausgangsradikals modelliert werden. Nach etwa 300μs wird die Wasserstoffatombildung in der Modellierung durch den unimolekularen Zerfall überschätzt (Abbildung 3.4. Konkurrenzreaktionen des Ausgangsradikals mit den entstandenen Wasserstoffatomen gewinnen an Einfluss. Denkbar ist auch, dass die Selbstreaktion des Ausgangsmoleküls zu einer Verarmung der Propargylradikalkonzentration führt und dadurch Einfluss auf das H–Profil nimmt.

Zur Modellierung wurde der Reaktionsmechanismus aus Tabelle 3.1 verwendet: Die Sensitivitätsanalyse bezüglich der Reaktionen aus Tabelle 3.1 für das Beispielprofil aus Abbildung 3.4 sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Zur Modellierung des unimolekularen Zerfalls

#	Reaktion	A	n	E_A/R	Ref.
R_1	$C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$	$5{,}1{\cdot}10^{12}$ [b]	0	39456	d.A. , Abschnitt 3.2
R_5	$C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$	$8{,}7{\cdot}10^{13}$ [a]	0	0	d.A. , Abschnitt 5.1
R_9	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$	$7{,}5{\cdot}10^{12}$ [a]	0	0	d.A. , Abschnitt 4.4
R_8	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$	$3{\cdot}10^{11}$ [a]	0	0	d.A. , Abschnitt 4.5
R_{10}	$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$	$1{,}6{\cdot}10^{15}$ [b]	0	52060	d.A. , Kapitel 6

Tabelle 3.1: Reaktionen zur Modellierung der Propargylpyrolyse. (d.A. = Ableitung in dieser Arbeit)

[a] $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
[b] s^{-1}

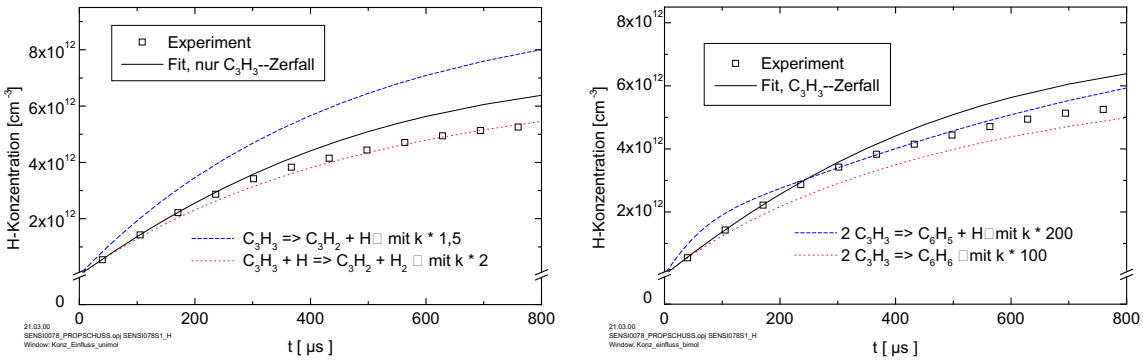


Abbildung 3.5: Sensitivitätsanalyse für die Reaktionen aus Tabelle 3.1. Für Modellierung der H–Produktion bei Konzentrationen $[C_3H_3]_0 \leq 3ppm/Ar$ genügt es, die Reaktionen $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ für $t \leq 300\mu s$ und $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ für $t \geq 300\mu s$ zu berücksichtigen (linke Seite). Die bimolekularen Propargylreaktionen zeigen verschwindenden Einfluss auf die H-Produktion.

reicht es aus, die Anstiege der H-Produktion während der ersten $300\mu s$ lediglich durch Anpassen der Reaktionsgeschwindigkeit von $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ zu modellieren.

Aus den Experimenten bei 1,8 bis $2bar$ wurde der folgende Arrheniusausdruck abgeleitet:

$$k_1 = 5{,}1 \pm 2{,}4 \cdot 10^{12} \cdot exp(-39456 \pm 1140/T) s^{-1}$$

3.3 Druckabhängigkeit des Propargylzerfalls

Um eine etwaige Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für den Propargylzerfall zu untersuchen, wurde der Druckbereich in den Experimenten bei hoher Verdünnung (1-3ppm) des Ausgangsradikals zwischen 0,6bar und 5,1bar variiert. Dabei zeigt sich, dass unter den experimentellen Bedingungen des vorigen Abschnitts von $\sim 2bar$, bzw. Dichten von $8{\cdot}10^{18} cm^{-3}$–$1{\cdot}10^{19} cm^{-3}$ die Reaktion bereits in der Nähe des Hochdrucklimits

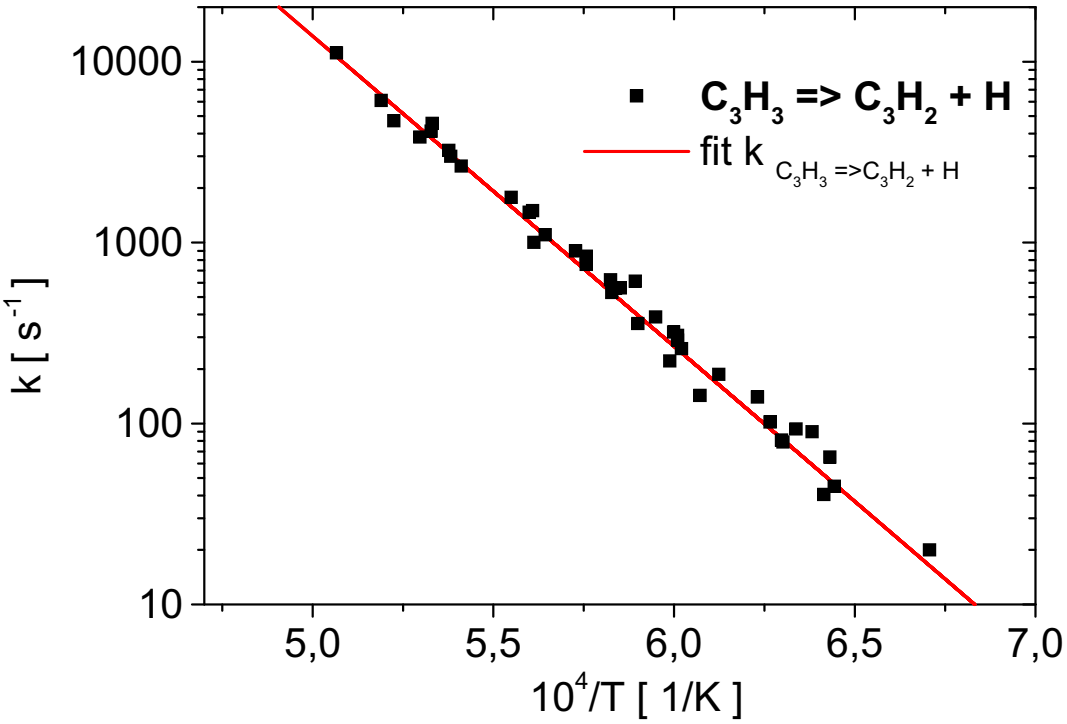


Abbildung 3.6: Arrheniusdiagramm für die Dissoziationsreaktion $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ für $p \geq 1{,}8bar$.

verläuft. Weitere Erhöhung des Drucks hat keine Auswirkung auf den Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 . In der Abbildung 3.7 sind in das Arrheniusdiagramm aus Abbildung 3.6, das bei $\sim 2bar$ abgeleitet ist, die Ergebnisse der Modellierung von k_1 für die Experimente bei veränderlichem Druck eingezeichnet.

Bei diesen Experimenten wurde mit derselben Mischung gearbeitet. Für jede Verdünnungsstufe wurden Experimente in mehreren Druckbereichen ausgeführt, um die Fehler der absoluten Quantifizierung auszuschalten. Die Experimente bei p=0,7*bar* sind mit $k_1 \times 0{,}8$ zu modellieren, während bei p=1,2*bar* bereits $k_1 \times 0{,}95$ verwendet wurde. Der Arrheniusausdruck für k_1 kann also als Wert für das Hochdrucklimit bestätigt werden.

3.4 Das Produktmolekül der Dissoziation $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$

Aus thermodynamischen Gesichtspunkten kommen als Produktmoleküle des unimolekularen Zerfalls $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ folgende Radikale in Frage:

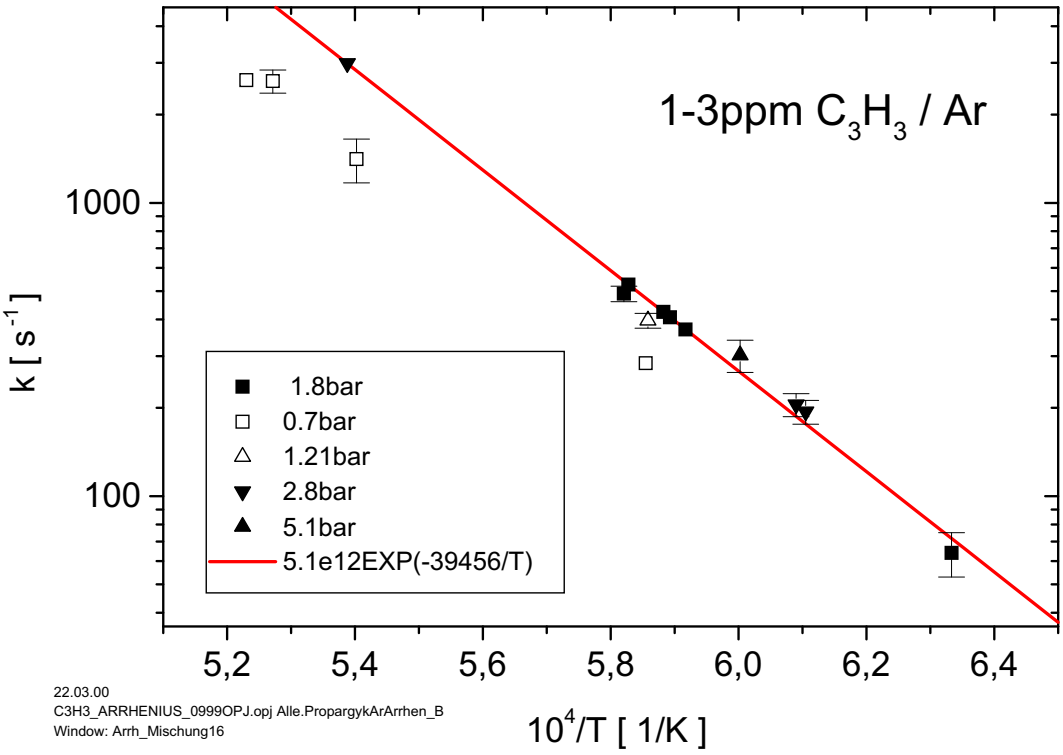


Abbildung 3.7: Arrheniusdiagramm aus Abbildung 3.6. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Modellierung von k_1 für Experimente im gesamten Druckbereich 0,6–5,8bar eingezeichnet. Die eingezeichneten Fehlerintervalle repräsentieren die Unsicherheit in der Modellierung der Absorptionsprofile.

$C_3H_3 \rightarrow$	$^3C_3H_2 + H$	$\Delta H_r^0 = 92,8 kcal/mol$	Triplet $C_{2v}(^3B)$
$C_3H_3 : \Delta H_f^0 = 83,6 \pm 5,8 kcal/mol$ [Mel97]			$\Delta H_f^0 = 124,7 kcal/mol$[VPP98]
$\Delta H_f^0 = 82,9 kcal/mol$ [KMS$^+$97, HYP87]			$\Delta H_f^0 = 120,1 kcal/mol$[CMC92]
$\rightarrow$	$c\,C_3H_2 + H$	$\Delta H_r^0 = 87,7 kcal/mol$	Singlet Cyclopropenyliden
			$\Delta H_f^0 = 119,6 kcal/mol$[VPP98]
			$\Delta H_{f,298K}^0 = 114 \pm 4 kcal/mol$[CMC92]
$\rightarrow$	$^1C_3H_2 + H$	$\Delta H_r^0 = 107,8 kcal/mol$	Singlet $C_{2v}(^1A_1)$
			$\Delta H_f^0 = 139,8 kcal/mol$[VPP98]
außerdem wäre ein $C-C$-Bindungsbruch möglich:			
$\rightarrow$	$C_2H_2 + CH$	$\Delta H_r^0 = 118 kcal/mol$	

Die möglichen Produkte der Reaktion wurden in [VPP98] ausführlich beschrieben. Die Unsicherheit in der Kenntnis der thermodynamischen Größen des Propargylradikals und insbesondere der C_3H_2 -Spezies ist noch erheblich. Daher ist auch die Berechnung der Reaktionsenthalpien stark fehlerbehaftet. Das ringförmige $c\,C_3H_2$ wird über eine Um-

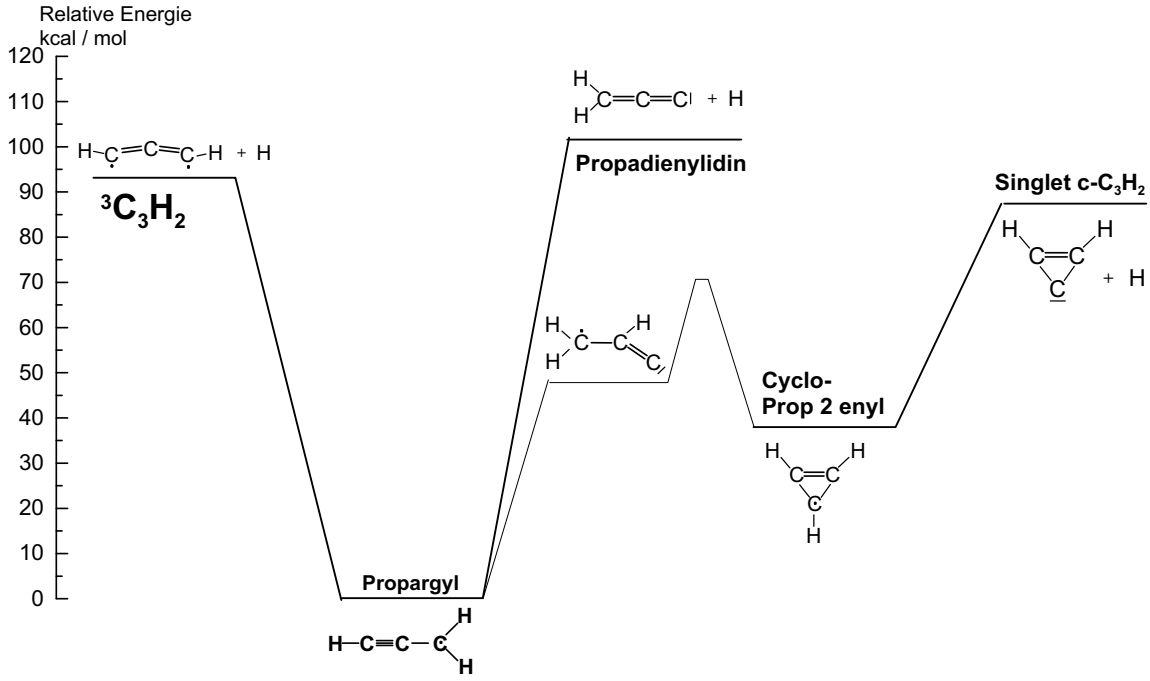


Abbildung 3.8: Ausschnitt des schematischen Profils der Potentialoberfläche der Reaktion von C_3H_3 mit CH. Dargestellt sind die relativen Energien der beim Zerfall des Propargyls möglichen Übergangszustände und Produktradikale. Abbildung reproduziert aus [VPP98].

lagerung zum Cycloprop-2-enyl gebildet und stellt das energetisch günstigste mögliche Produktmolekül dar. Dennoch ist das Biradikal Triplet Propargylen, $^3C_3H_2$ das wahrscheinlichste Produkt des Propargylzerfalls ([VPP98], siehe auch: Kiefer et al. [KMS$^+$97]). Dessen Standard-Bildungsenthalpie ist mit $124{,}7 kcal/mol$ zwar um $5{,}1 kcal/mol$ höher als die des cyclo-Radikals, seine weniger starre Struktur führt jedoch zu einer höheren Zustandsdichte und daher *bei hohen Drücken* zur höheren spezifischen Geschwindigkeitskonstante $k(E, J)$ für die Bildung dieses Radikals. Abbildung 3.8 zeigt einen Ausschnitt aus der in [VPP98] dargestellten Potentialoberfläche der Reaktion von Acetylen mit CH zur Verdeutlichung der energetischen Verhältnisse der möglichen Produktmoleküle des Propargylzerfalls.

Abbildung 3.9 zeigt die Arrheniusdarstellung der Dissoziation aus Abbildung 3.6 mit dem Ergebnis einer Fall-off-Rechnung von Just [Jus99]. Die Berechnung geht von einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H^0_{r,298K} = 92,4 kcal/mol$ aus. Die Übereinstimmung ist deutlich besser als das Intervall der Unsicherheit aus Messung und Eingabegrößen für die Rechnung.

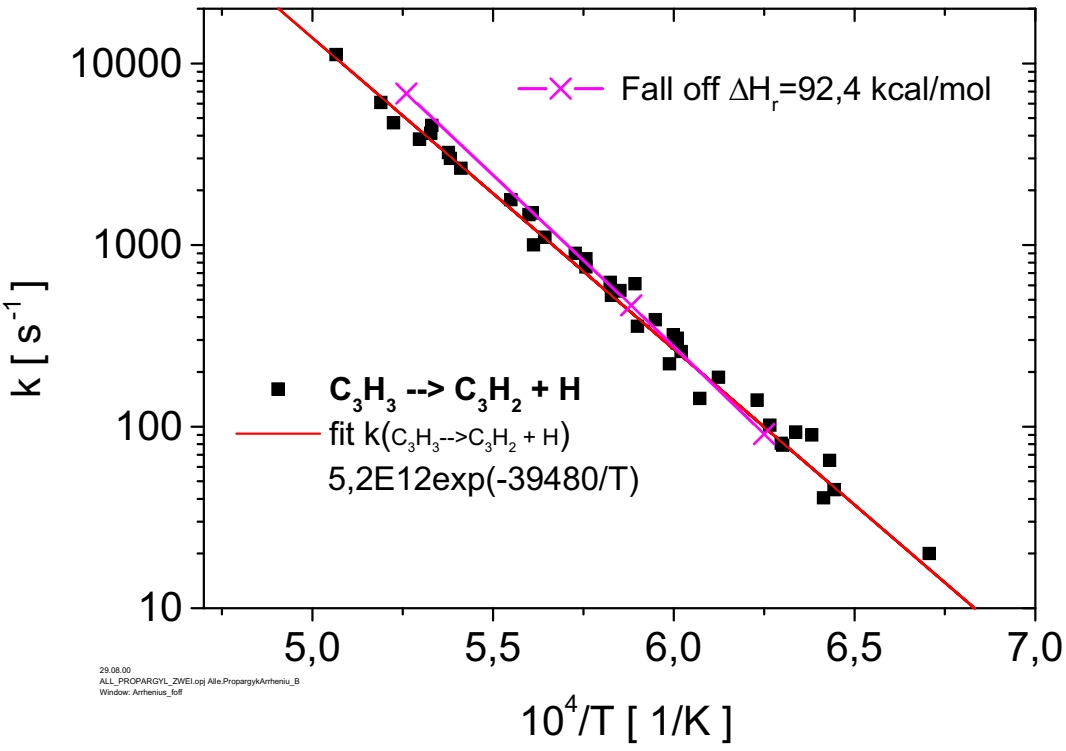


Abbildung 3.9: Arrheniusdiagramm für die Dissoziationsreaktion $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ aus Abbildung 3.6 im Vergleich mit einer Fall-off-Rechnung von Just [Jus99]

Kapitel 4

Bimolekulare Reaktionen des C_3H_3 -Radikals

Oberhalb von $10ppm$ C_3H_3 / Ar steigt die Häufigkeit von Stößen zwischen den C_3H_3 -Radikalen soweit an, dass die bimolekularen Prozesse:

$$\begin{aligned} \mathrm{R}_9: &\quad C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 \\ \mathrm{R}_8: &\quad C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H \end{aligned}$$

innerhalb der Beobachtungszeit berücksichtigt werden müssen.
Während bei den kleinen Konzentrationen des vorigen Abschnitts die Reaktion R_8 keinen merklichen Einfluss auf den Anstieg der H-Profile hat, könnte sie bei höheren Konzentrationen zusammen mit der Rekombination $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ eine Rolle spielen. Für die Reaktion $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$ steht in den ARAS-Experimenten keine direkte Observable zur Verfügung. Zu diesem Zeitpunkt ist folglich ungeklärt, ob unter den gewählten Bedingungen überhaupt bimolekulare Reaktionen in wesentlichem Maße stattfinden. Daher wurde zunächst durch Probenahme aus dem Produktgemisch nach dem Experiment bei verschiedenen Temperaturen hinter der reflektierten Stoßwelle eine Produktanalyse durchgeführt.

4.1 Restgasanalyse

Restgasproben, bestehend aus dem Gemisch aus Reaktionsprodukten, Treibgas, Badgas Argon und nicht abreagiertem Vorläufermolekül wurden nach dem Stoßrohrexperiment über das Ventil im Endflansch in einen $6l$-Glaskolben gezogen. Die Probe wird durch eine LN_2-Kühlfalle gepumpt. Die Kohlenwasserstoffe frieren aus und werden dadurch von Argon und dem Treibgas H_2 getrennt. So wird eine Anreicherung um etwa einen Faktor 60 erzielt. Für die anschließende GC-Analyse besteht jedoch keine quantitative Eichung. Außerdem ist über die "*Vorgeschichte*" der Probe bezüglich $p_5(t)$ und $T_5(t)$ im Stoßrohr keine Information zugänglich. Insbesondere kann nicht davon ausgegangen werden, dass die **gesamte** Probe über einen gleich langen Zeitraum dem gleichen Druck und der

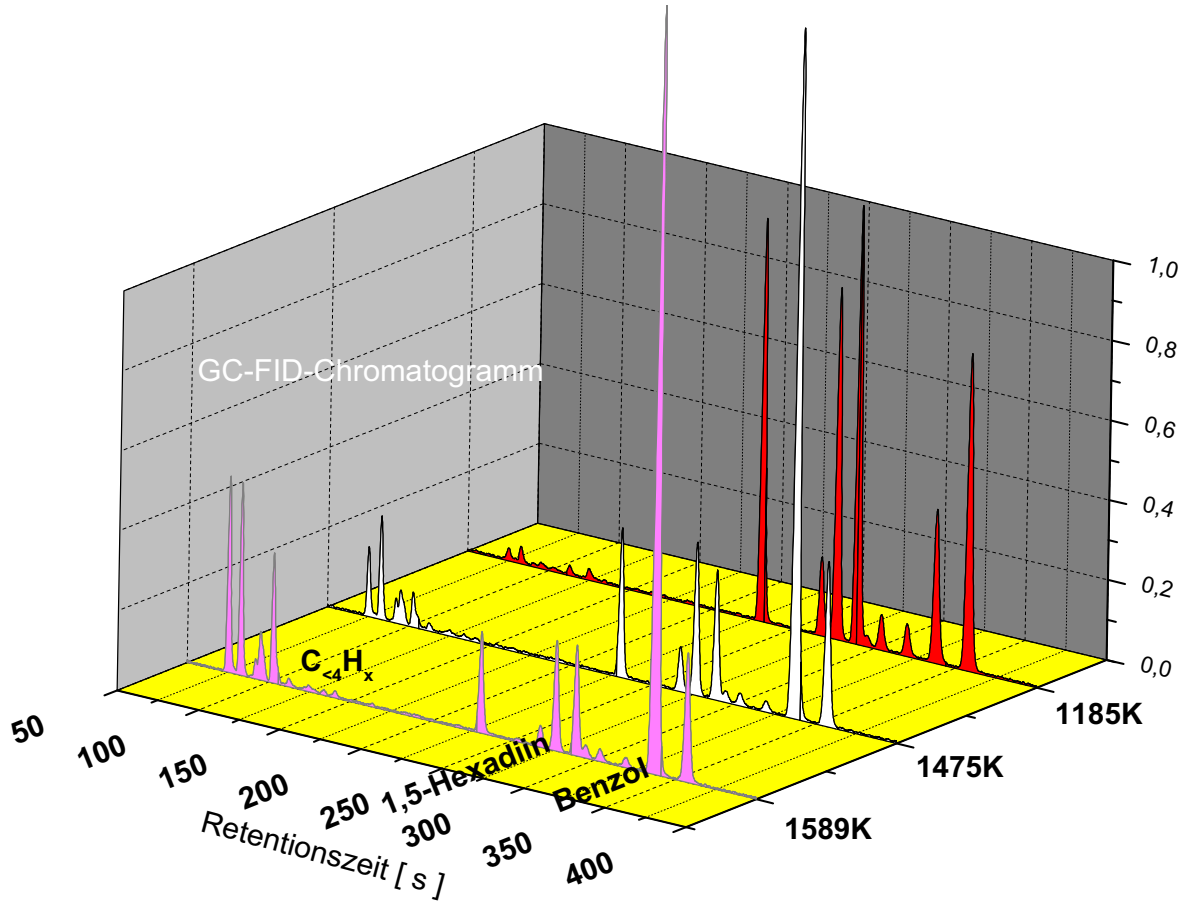


Abbildung 4.1: GC-FID-Analyse von Proben aus dem Restgas von Propargyl-Pyrolyse-Experimenten bei unterschiedlicher Temperatur T_5 und ansonsten gleichen Bedingungen im Stoßrohr. $[C_3H_3]_0 = 19{,}2\,ppm/Ar$; p_5=1,8bar

gleichen Temperatur ausgesetzt war. Im Unterschied zu einem *Single Pulse Stoßrohr* ist das Gasgemisch hinter der reflektierten Stoßfront nicht einer bekannten rapiden Abkühlgeschwindigkeit ausgesetzt. Die Restgasanalyse kann jedoch qualitative Aussagen und Vergleiche zwischen Experimenten bei unterschiedlichen Bedingungen bzgl. Temperatur, Druck und Ausgangskonzentration treffen. So ist es beispielsweise möglich, Änderungen in der Produktverteilung per Restgasanalyse zu bestimmen, wenn die Temperatur im Stoßrohr-Experiment erhöht wird.
Abbildung 4.1 zeigt die Chromatogramme von drei angereicherten Proben aus verschiedenen Stoßrohrexperimenten. Bei gleicher Ausgangskonzentration von $[C_3H_3]_0 = 19{,}2\,ppm/Ar$ und unverändertem Druck wurde die Temperatur von Experiment zu Experiment zwischen 1190K und 1600K gesteigert. In den Chromatogrammen erkennt man bis zu Retentionszeiten von 200s zahlreiche von der verwendeten Säule nicht aufgetrennte Signale von Substanzen mit bis zu vier C-Atomen[a]. Von den Konstituenten der Probe mit Re-

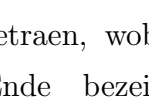
[a] Analyse durch "Gegenprobe" mit einer Alkan-Standard-Mischung

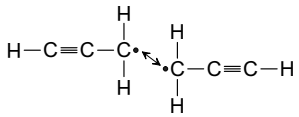
tentionszeiten $\geq 250s$ wurden in einer gleichzeitigen GC-Analyse mit angeschlossenem Massenspektrometer fünf Komponenten aufgetrennt und als Substanzen mit $m/e = 78$, also C_6H_6 -Spezies identifiziert. Von diesen konnten wiederum Benzol und 1,5-Hexadiin durch Einspritzen der Reinsubstanz im GC-FID den entsprechenden Signalen im Chromatogramm aus Abbildung 4.1 zugeordnet werden. Darüber hinaus wurde mittels GCMS auch Acetylen, Diacetylen und C_3H_4 (Allen und/oder Propin) identifiziert. Unter den C_6H_6 -Spezies ist möglicherweise auch 1,3-Hexadien-5-in, die geringen Unterschiede in den Massenspektren lassen jedoch keine sichere Identifizierung zu.
Die Restgasanalyse von Proben unterschiedlicher "experimenteller Vorgeschichte" führt zu folgenden qualitativen Ergebnissen (siehe Abbildung 4.1):

- Die Restgasprobe aus Experimenten mit T=1200K hinter der reflektierten Stoßwelle weisen fast ausschließlich offensichtliche Rekombinationsprodukte des Propargyls mit mehr als vier Kohlenstoffatomen auf. Mit steigender Temperatur im Stoßrohrexperiment steigt der Anteil an kürzerkettigen Produkten stark an.

- Es zeigt sich ebenso bei den Stoßrohrexperimenten mit niedriger Temperatur T_5, dass Benzol innerhalb der C_6H_6 -Spezies nur einen untergeordneten Anteil der gesamten Menge an Produkten ausmacht. Mit zunehmender Temperatur verändert sich jedoch die Produktverteilung stark zugunsten von Benzol; bei der Probe des 1600K-Experiments wird neben den $C \leq 4$-Produkten fast ausschließlich Benzol als stabiles Reaktionsprodukt gefunden.

In Abbildung 4.2 wurde dem Gaschromatogramm aus Abbildung 4.1 das H-ARAS-Profil aus dem jeweils zugehörigen Stoßrohrexperiment gegenübergestellt. Offensichtlich geht die Bildung der Rekombinationsprodukte C_6H_6 nicht mit einer starken H-Radikalbildung einher. Der maximalen Absorption von Lyman$_\alpha$-Licht von <10% entspricht eine Konzentration von $3{\cdot}10^{11} cm^{-3}$ H-Atomen, die der C_3H_3 -Ausgangskonzentration von $\sim 2{\cdot}10^{14} cm^{-3}$ in diesem Experiment gegenübersteht. Dies entspricht einem maximalen Anteil von < 0,1% für den Reaktionskanal $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ bei 1185K.
Selbst in Experimenten mit T=1600K beträgt die Menge an H-Radikalen weniger als 5% der Ausgangskonzentration an C_3H_3 . Dies führt zu der Annahme, dass der dominierende Kanal für die Propargyl-Selbstreaktion zunächst die Bildung von C_6H_6lin -Spezies ist.

Miller und Melius [MM92] schlugen als Reaktionspfad für die Selbstreaktion von C_3H_3 die Bildung zweier möglicher C_6H_6lin -Produkte vor.
Die so bezeichnete "head-head"-Rekombination liefert das nebenstehende 1,5-Hexadiin sowie 1,2,4,5-Hexatetraen, wobei als "head" des  das CH_2-Ende bezeichnet wird. Entsprechend führt die "tail"-Rekombination zu 1,2-Hexadien-5-in. Die Veröffentlichung [MM92] stellt Ergebnisse von BAC-MP4-Rechnungen für die Aktivierungsenergien und



1,5-Hexadiin als Produkt der *head-on*-Rekombination zweier C_3H_3 -Radikale

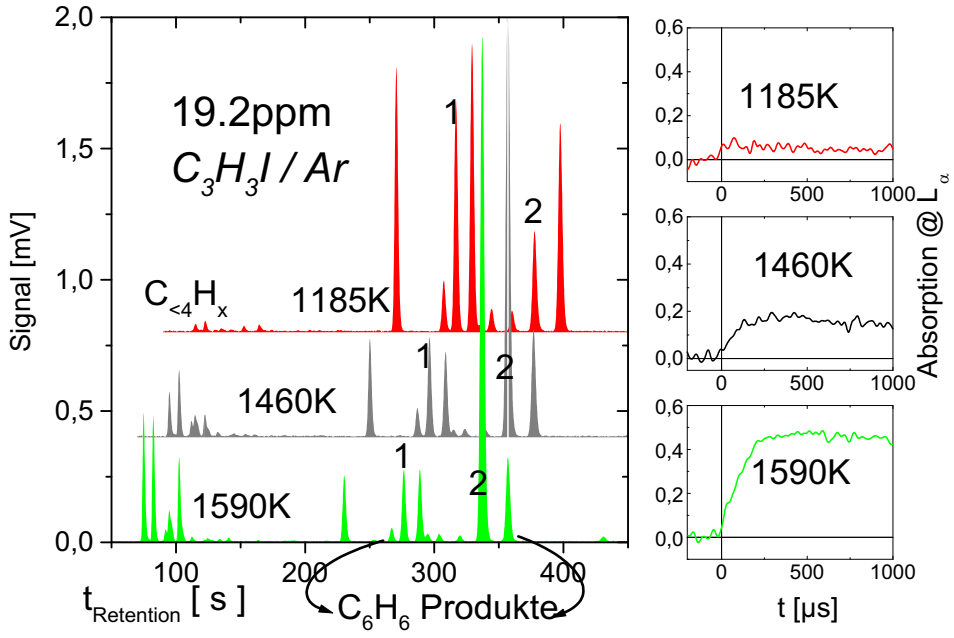


Abbildung 4.2: Vergleich zwischen der Produktverteilung im Restgas der Propargyl-Stoßrohrexperimente aus Abbildung 4.1 und dem zugehörigen H-ARAS-Profil. "**1**" markiert 1,5-Heaxdiin, "**2**" markiert Benzol.

Standardbildungsenthalpien der Zwischenprodukte für die Isomerisierung zu Benzol vor. Die C_6H_6lin isomerisieren demnach weiter zu 1,2-Dimethylen-3-cyclobuten, Fulven und schließlich Benzol. Ausgehend von zwei Propargylradikalen ist die Dissoziation von chemisch aktiviertem Benzol zu Phenyl + H dabei noch immer ein exothermer Prozess, was deren Bedeutung für die Rußvorläuferchemie unterstreicht.
Die in der vorliegenden Arbeit gefundene Produktverteilung mit mindestens 5 C_6H_6 -Spezies und das gleichzeitige Ausbleiben signifikanter Mengen an H-Radikalen im Stoßrohrexperiment unterstützt die Annahme dieser Bildungspfade. Demnach beginnt die Rekombination der C_3H_3 -Radikale durch Bildung kettenförmiger C_6H_6lin -Spezies, die beim Vorhandensein der entsprechenden inneren Energie zum energetisch günstigeren Produkt Benzol isomerisieren. Der Ringschluss der linearen Spezies erfolgt demnach ebenfalls ohne H-Produktion.
Um diese Bildungsreihenfolge in der Propargyl-Selbstreaktion zu bestätigen, wurden die beiden verfügbaren Isomere 1,5-Hexadiin und Benzol im Stoßrohr und ihre Pyrolyse-Produktverteilung durch Restgasanalyse verglichen.

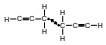
4.2 Restgasanalyse bei der C_6H_6 -Pyrolyse

4.2.1 Benzol

Für die Untersuchung der Pyrolyse-Produkte der verfügbaren C_6H_6 -Spezies wurden Mischungen von 20*ppm* Benzol in Argon und anschließend 20*ppm* 1,5-Hexadiin in Argon hergestellt. In den Stoßrohrexperimenten wurde im Falle des Benzols die H-Radikalbildung durch Aufnahme von ARAS-Profilen gemessen. Im Kapitel 6 wird die Ableitung eines Geschwindigkeitsausdrucks für die Reaktion $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ aus diesen Daten beschrieben.

Abbildung 4.3 zeigt zwei ARAS-Profile aus der Benzolpyrolyse und die GC-Chromatogramme der zugehörigen Restgasanalysen. Die beobachtete Wasserstoffatombildung zeigt, dass dem Benzol genügend Energie zugeführt wird, um einen C-H-Bindungsbruch zu ermöglichen. Gleichwohl liefern die entsprechenden Gaschromatogramme keinerlei Hinweise auf Bildung anderer C_6H_6 -Isomere. Neben dem großen Signal des nicht abreagierten Benzols sind lediglich kleine Bruchstücke zu finden. Die Konzentration der Reaktionsprodukte nimmt mit steigender Temperatur im Experiment zu, parallel zur im Stoßrohrexperiment beobachteten Bildung von H-Atomen.

4.2.2 1,5-Hexadiin



Im Falle des 1,5-Hexadiin findet man bei der Restgasanalyse aus Stoßrohrexperimenten bei Temperaturen von ∼1400K zwei weitere C_6H_6lin -Substanzen, die auch bei der Propargylpyrolyse gefunden werden, sowie einen großen Anteil an Benzol (Abbildung 4.4). Mit steigender Temperatur im Experiment nimmt zunächst der Benzolanteil unter den gebildeten Isomeren zu. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur steigt dann schnell der Anteil an Dissoziationsprodukten gegenüber den Isomeren. Nicht alle bei der Restgasanalyse der Propargylpyrolyse als C_6H_6 -Spezies identifizierten Spezies werden auch bei der 1,5-Hexadiinpyrolyse gebildet.

Die H-ARAS-Spektren (Abb. 4.5) der zugehörigen Experimente zeigen erwartungsgemäß schon bei wesentlich geringeren Temperaturen schnellen Anstieg der H-Absorption wegen der geringeren Bindungsstärke der C-H-Bindung, als das in den Benzolexperimenten der Fall ist. Die Dissoziation des Ausgangsmoleküls ist bei den gewählten Temperaturbedingungen bereits zu schnell, um im Experiment aufgelöst zu werden. Die ARAS-Profile fallen über die Dauer der Messzeit langsam ab. Die entstandenen H-Radikale reagieren mit verbliebenen 1,5-Hexadiinmolekülen und mit den Produkten der Isomerisierung, C_6H_6lin und Benzol:

$$C_6H_6lin + H \rightarrow C_6H_5lin + H_2 \quad \text{und}$$
$$C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_5 + H_2 \ .$$

Oberhalb 1700K dissoziiert auch das durch Isomerisierung gebildete Benzol und trägt zum H-Signal bei. Konsequenterweise steigt der Anteil an *kleinen* Zerfallsprodukten, $C \leq 4$,

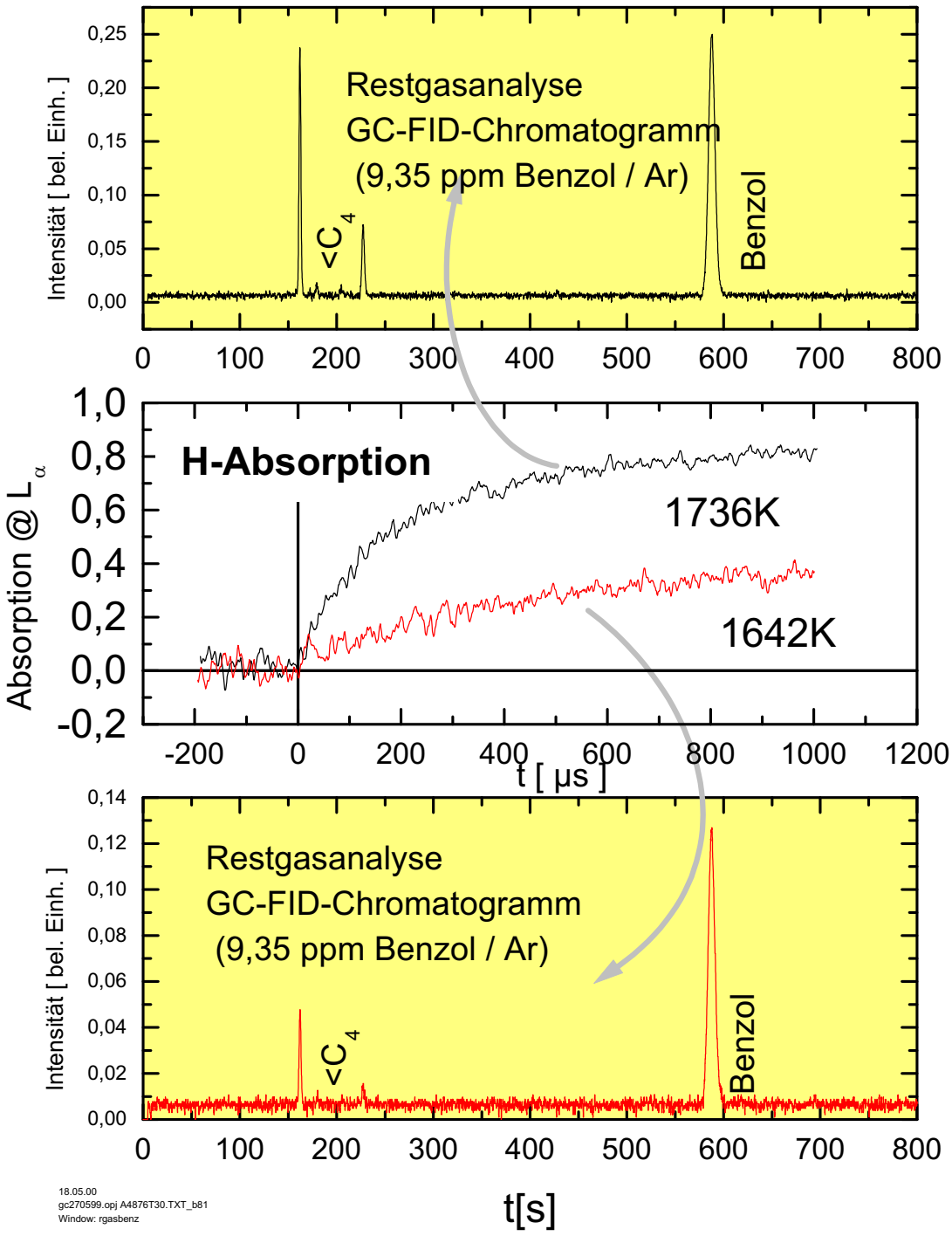


Abbildung 4.3: H-Absorptionsprofile bei der pyrolytischen Reaktion von Benzol (Mittleres Diagramm). Darüber und darunter sind die Gaschromatogramme der Restgasanalyse für die beiden Experimente dargestellt. Die Vielfalt an C_6H_6 -Spezies wie bei der C_3H_3 -Pyrolyse ist nicht vorhanden. Neben Benzol finden sich lediglich kleine Reaktionsprodukte, deren Konzentration mit steigender Temperatur im Experiment zunimmt. Die GC-Bedingungen wurden bei dieser Analyse auf die Trennung der C_6H_6 -Isomere optimiert.

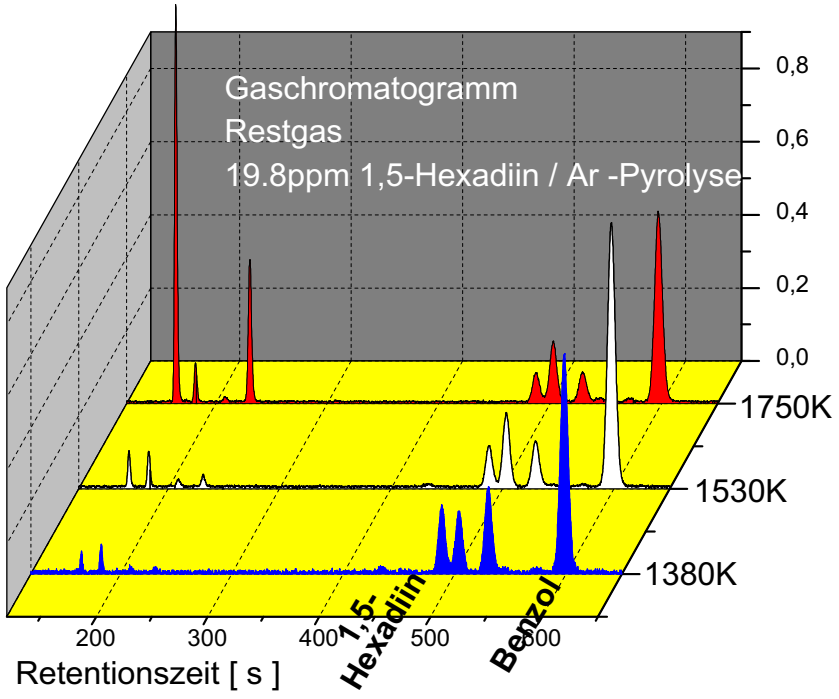


Abbildung 4.4: Veränderung in der Zusammensetzung der Produktverteilung in Pyrolyseexperimenten von 1,5-Hexadiin. Unter ansonsten gleichen Stoßrohrbedingungen, $[1{,}5-Hexadiin]_0 = 19{,}8\,ppm/Ar$; p=1,9bar, wurde die Temperatur T_5 variiert. Die Komponenten mit $t_R > 450s$ wurden auch bei der C_3H_3 -Pyrolyse gefunden und als $\frac{m}{e} = 78$-Spezies identifiziert.

die dann in der Restgasanalyse gefunden werden, stark an.

4.3 Zusammenfassung der C_6H_6 -Restgasanalyse

Die kombinierten Pyrolyse/Restgasanalyse-Untersuchungen bestätigen die in [MM92] berechneten Rekombinationspfade für C_3H_3 -Radikale (Siehe Abbildung 4.6). Zum einen wurde direkt nachgewiesen, dass Propargyl als Hauptrekombinationsprodukte C_6H_6 -Spezies liefert. Bis zu Grenztemperaturen von 1400K bestehen die Produkte der Selbstreaktion hauptsächlich aus kettenförmigen und zyklischen C_6H_6 -Spezies, nicht aber Benzol. Durch die Restgasanalyse in den C_6H_6 -Pyrolyse-Experimenten (lin. und zykl.) wurde gezeigt, dass durch Isomerisierung von Hexadiin zwar Benzol und andere C_6H_6lin entstehen, nicht aber der umgekehrte Fall auftritt. Außerdem finden sich genau drei C_6H_6 Produkte im Restgas der 1,5-Hexadiin-Experimente. Das durch die obengeschriebene *head to*

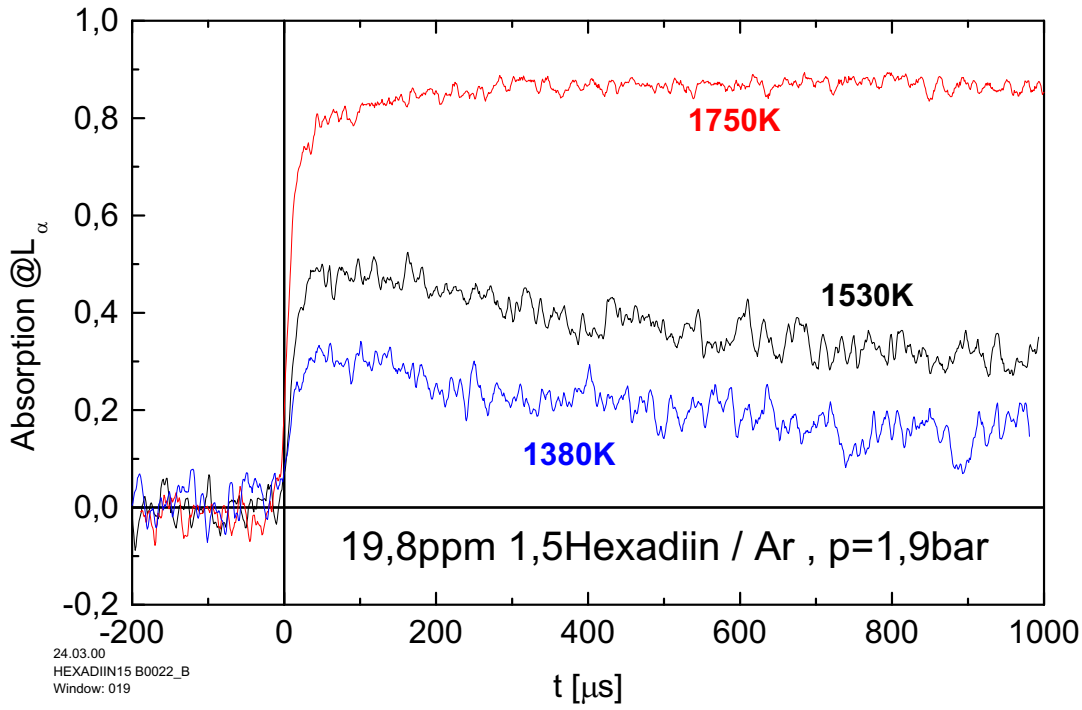


Abbildung 4.5: H-ARAS-Spektren der 1,5-Hexadiin-Pyrolyse. Die Analyse des Restgases aus dem jeweiligen Experiment ist in Abb. 4.4 gezeigt.

head-Rekombination entstehende 1,5-Heaxdiin liefert also möglicherweise neben Benzol die Isomere 1,2-Dimethylen-3-cyclobuten und Fulven. Die im C_3H_3 -Pyrolyse-Restgas (Abbildung 4.1) zusätzlich gefundenen Substanzen stammen aus der *tail to tail*-Rekombination oder aus 1,2,4,5-Hexatetraen.

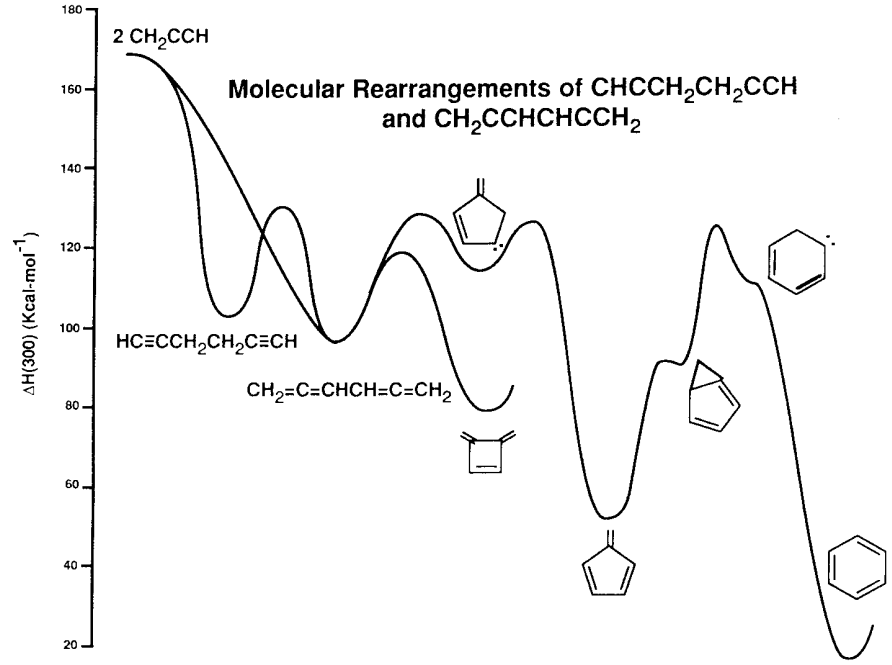


Fig. 10. Reaction coordinate diagram for head-to-head and tail-to-tail recombination of propargyl radicals (the CH_2 end of propargyl is called the head, the CH end the tail).

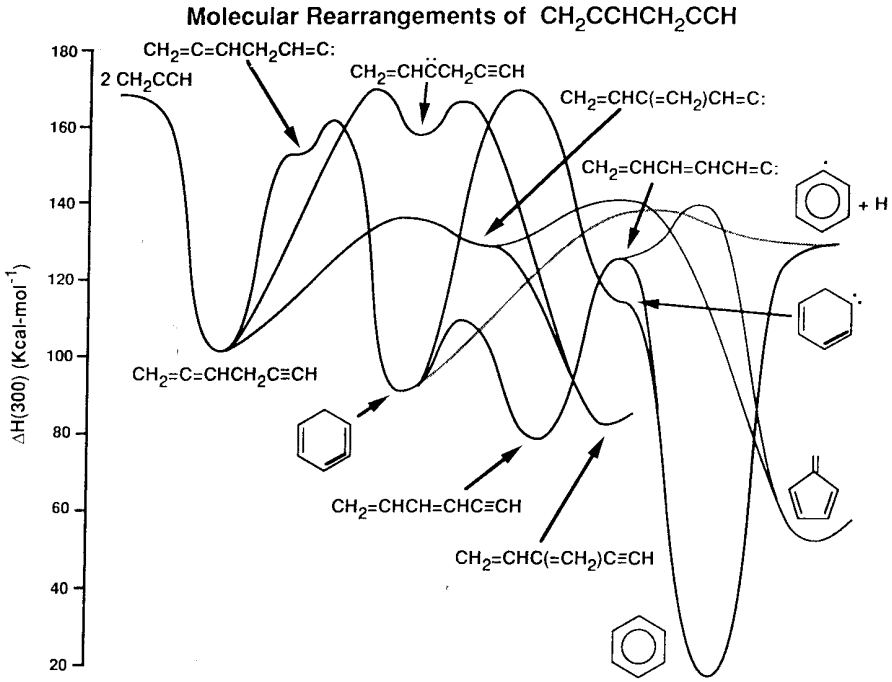


Fig. 11. Reaction coordinate diagram for head-to-tail recombination of propargyl radicals (the CH_2 end of propargyl is called the head, the CH end the tail).

Abbildung 4.6: Diagramme der Reaktionspfade für die Propargylrekombination aus [MM92]. **O**beres Bild: *head to head*- und *tail to tail*-Rekombination, **u**nteres Bild: Produkte der *tail to tail* - Rekombination

4.4 Nichtresonante Absorption

Während die H-ARAS-Profile in den Experimenten bei Ausgangskonzentrationen $\leq 10 ppm$ von bimolekularen Propargyl-Selbstreaktionen weitgehend unbeeinflusst bleiben, muss der Effekt der Verarmung des Ausgangsradikals durch die Reaktion $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$ bei höheren Ausgangskonzentrationen berücksichtigt werden. Da keine direkte Observable für diese Reaktion zur Verfügung steht, kommt für eine Quantifizierung der Reaktionsgeschwindigkeit nur nichtresonante Absorption in Frage.
Hierfür wurden Experimente mit $[C_3H_3]_0 = 200\,ppm/Ar$ bei Temperaturen von 1000-1350K durchgeführt. Die Bildung von H-Radikalen aus R_1 und R_8 ist unter diesen Bedingungen im Stoßrohr noch so gering, dass die resonante Absorption durch Wasserstoff gering bleibt und das ARAS-Signal nicht gesättigt wird. Um den möglichen resonanten Anteil der Absorption von nichtresonanter Absorption durch das Ausgangsradikal C_3H_3 und die Produkte zu unterscheiden, wurden in Experimenten bei unveränderten Bedingungen jeweils ARAS-Profile auf L_α und D_α aufgenommen. Das von der Deuterium/He-Mischung emittierte Licht wird von C_3H_3 -Radikalen und den Reaktionsprodukten nicht resonant absorbiert [b]. Folglich stellt die Absorption des D_α-Lichts ein Maß für die nichtresonante Absorption in unmittelbarer Nähe der L_α-Emission dar. Abbildung 4.7 zeigt den Vergleich zweier Absorptions-Profile aus Experimenten bei $\sim$ 1200K mit unterschiedlichen ARAS-Lampengasen, H_2/He und D_2/He. Die Absorption ist über den Messzeitraum innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit für beide Absorptionswellenlängen gleich. Das bedeutet, dass die Absorption auf beiden Wellenlängen vollständig nichtresonanter Natur ist und kein messbarer Anteil an H-Radikalen beteiligt ist. Das Ausbleiben von resonanter Absorption durch H-Radikale setzt eine obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante k_8 der Disproportionierungsreaktion $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ bei diesen Bedingungen zu

$$k_8 \leq 1{\cdot}10^9\ cm^3 mol^{-1} s^{-1} \text{ fest},$$

entsprechend der unteren Detektionsgrenze der Anlage für H-Atome.
Der Kaltgas-Absorptionsquerschnitt des Radikalvorläufers wird zu

$$\sigma_{(C_3H_3I,300K,@121nm)} = 1{,}05 \pm 0{,}12{\cdot}10^{-17} cm^2.$$

bestimmt. Aus der Extrapolation der nichtresonanten Absorption nach $t = 0$ und Anwendung des Beerschen Absorptionsgesetzes erhält man aus diesen Profilen den Absorptionsquerschnitt des Propargylradikals auf 121,3-6nm: $\sigma_{(C_3H_3,1200K,@121nm)} = 5{,}71 \pm 0{,}41{\cdot}10^{-17} cm^2$.
Die Absorptionsprofile zeigen im gemessenen Temperaturintervall sämtlich eine rapide Abnahme innerhalb der ersten 200μs und erreichen nach etwa 300μs eine Plattform konstanter Absorption. Der Zerfall des Ausgangsradikals , Reaktion R_1 , liefert bei

[b] bis auf einen Restanteil an L_α-Licht $< 10\%$, der aus H_2-"Verschmutzung" im Deuterium stammt und von H-Radikalen resonant absorbiert wird.

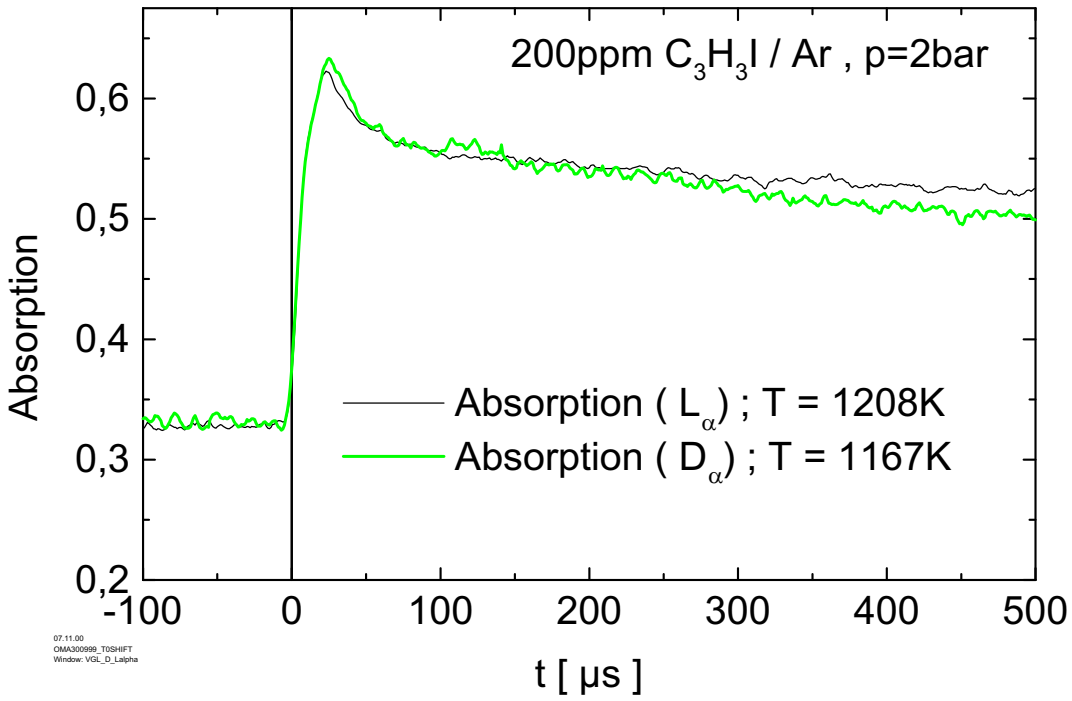


Abbildung 4.7: Vergleich der Absorption von L_α- und D_α- Licht bei der C_3H_3 -Pyrolyse.

den niedrigen Temperaturen keinen messbaren Beitrag. Daher ist zu vermuten, dass die schnelle Änderung im nichtresonanten Absorptionssignal auf die bimolekularen Reaktionen:

$$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 \qquad (C_6H_6 = C_6H_6lin \text{ und } -cycl., \text{ ohne Benzol})$$

und die Isomerisierung : $C_6H_6 \rightleftharpoons$ zurückzuführen ist. Die konstante nichtresonante Absorption nach $\geq 300\mu s$ Reaktionszeit wird demnach durch ein Produktgemisch aus C_6H_6 -Substanzen verursacht in einer Gesamtkonzentration, die der Hälfte der Ausgangskonzentration an Propargyl entspricht. Diese Annahme ist durch die Auswertung der Restgasanalyse aus Abschnitt 4.1 gerechtfertigt, die bei Temperaturen unter 1200K fast ausschließlich C_6H_6lin -Produkte zeigt (siehe Abbildung 4.1).
Man erhält unter der Annahme vollständiger Umsetzung für den mittleren Absorptionsquerschnitt der gebildeten Reaktionsprodukte:

$$\sigma_{(C_6H_6-Produkte,1200K,@121nm)} = 8{,}7 \pm 0{,}9{\cdot}10^{-17} cm^2.$$

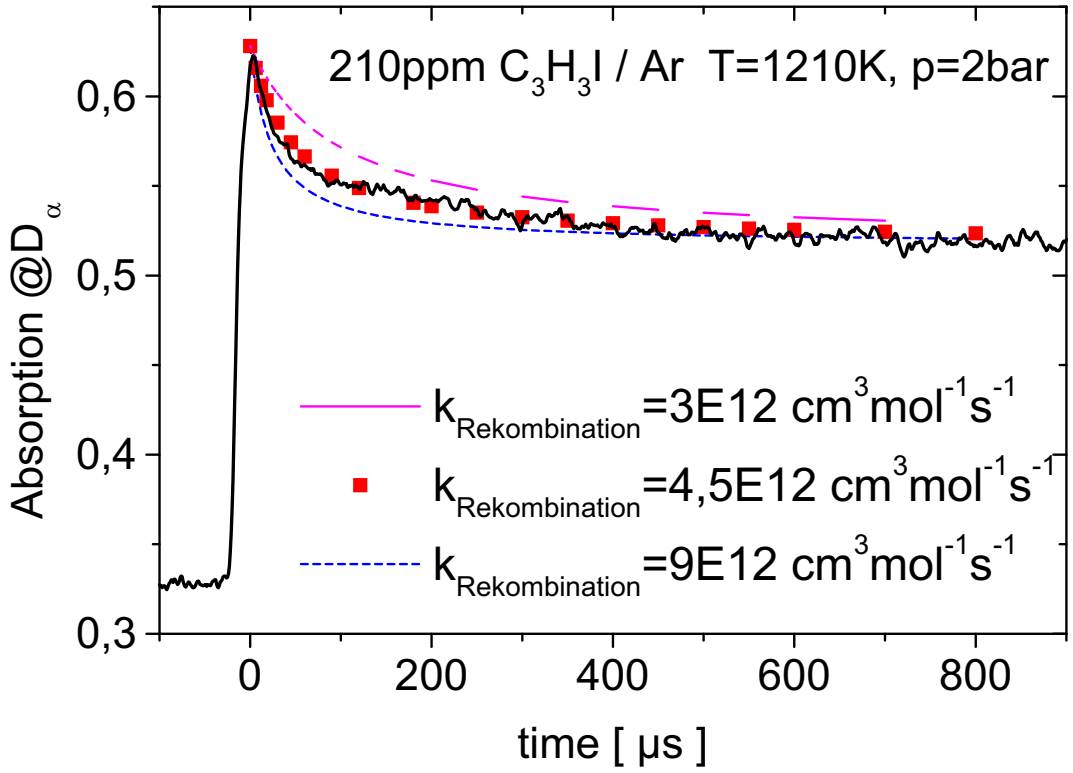


Abbildung 4.8: Modellierung eines Beispielprofils für die nichtresonante Absorption. An die abfallende Flanke $\leq 300\mu s$ wurde die Geschwindigkeit der bimolekularen Selbstreaktion der Propargyl-Radikale zu einem Gemisch aus C_6H_6 -Spezies angepasst: $k_9 : C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$

Unter Annahme dieser Absorptionsquerschnitte kann aus den nichtresonanten Absorptionsprofilen ein grober Wert für die Geschwindigkeit der Propargyl-Selbstreaktion abgeleitet werden.

Die Auswertung aller Experimente im Temperaturbereich 1000-1200K im Druckintervall 2-3bar liefert einen k-Wert:

$$4{,}5{\cdot}10^{12} \leq k_{(2C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 - Produkte)} \leq 9{\cdot}10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$$

4.5 Obere Schranke für k_8 : $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$

Im Abschnitt 3.2 wurde in der Modellierung der Pyrolyse-Experimente bei kleinen Propargylkonzentrationen $[C_3H_3]_0 \leq 10ppm$ gezeigt, dass die H-Produktion ausschließlich auf den unimolekularen Zerfall des Ausgangsradikals zurückzuführen ist und ein k-Wert k_1 für diese Reaktion abgeleitet. Im Abschnitt 4.1(Restgasanalyse) wurde aus der Maximal-Absorption von L_α-Licht in den Experimenten bei $[C_3H_3]_0 = 20\,ppm/Ar$ und T_5 ≤1600K eine Obergrenze für den Anteil an Propargylradikalen in den Produktkanal R_8 zu $\leq 5\%$ bestimmt. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_8 könnte jedoch wesentlich größer sein, wenn gleichzeitig die bimolekulare Konkurrenzreaktion $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$ die Propargylkonzentration "*verarmt*".

Für die H-ARAS-Profile aus Experimenten mit $[C_3H_3]_0 \geq 10ppm$ / Ar kann der im Abschnitt 4.4 erhaltene Geschwindigkeitsausdruck für die Propargyl-Rekombination benutzt werden, um abzuschätzen, welchen Effekt die Verarmung der Ausgangskonzentration

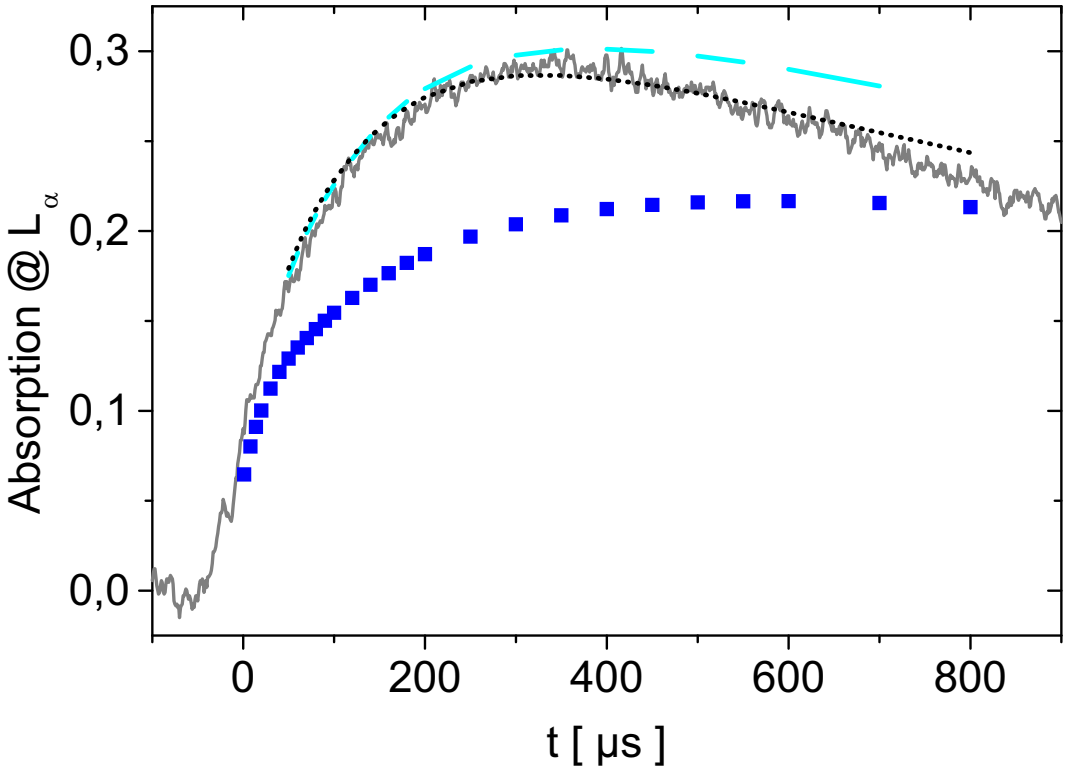


Abbildung 4.9: Modellierung der H-Absorption unter Einschluss bimolekularer Rekombination. Exp. Bedingungen: $[C_3H_3]_0 = 16\,ppm/Ar$, T=1550K, p=2bar. **Quadrate:** Modellierung mit R_1 und $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$. **Gestrichelt:** Hinzunahme von $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ mit $k_8 = 3{\cdot}10^{11}\ cm^3mol^{-1}s^{-1}$. **Gepunktet:** zusätzlich H-Verbrauch durch $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$.

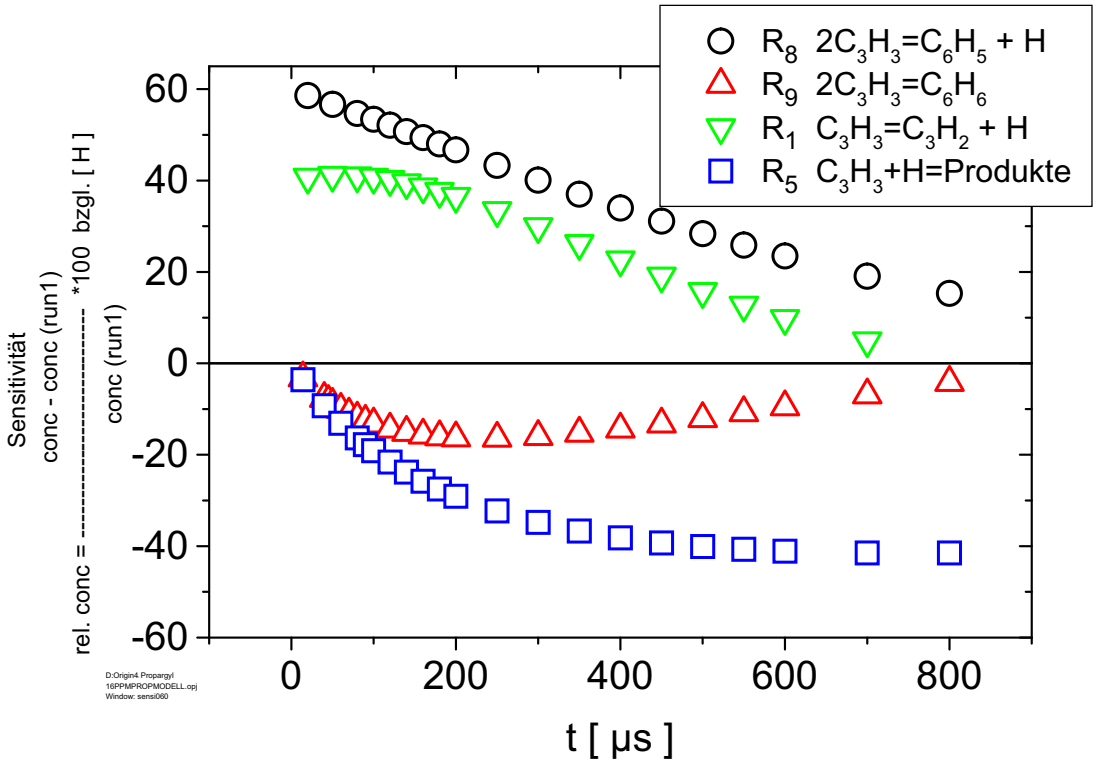


Abbildung 4.10: Sensitivitätsanalyse für das Experiment aus Abbildung 4.9: Reaktion der H-Konzentration auf Verdopplung der Geschwindigkeitskoeffizienten. Änderungen in Prozent

auf die H-Profile bewirkt. Eine auftretende Diskrepanz zwischen den H-Atomen aus der Zerfallsreaktion R_1 und den gemessenen Profilen kann dann als Obergrenze für Wasserstoffbildung aus der bimolekularen Quelle $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ verstanden werden. Dadurch erhält man eine Obergrenze für die Verzweigung in die Produktkanäle:

$$C_3H_3 + C_3H_3 \begin{cases} \nearrow & C_6H_5 + H \\ \searrow & \bigcirc\!\!\!\!\bigcirc\!\!\!\!\bigcirc\!\!\!\!\

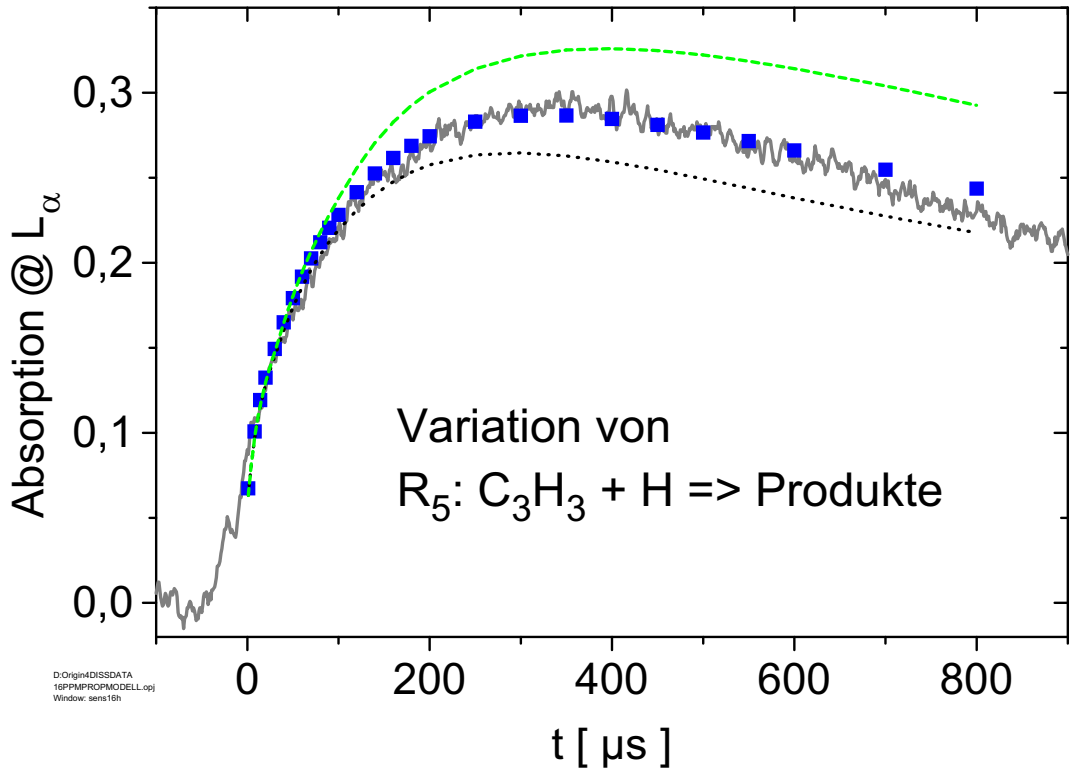


Abbildung 4.11: Sensitivität des Experiments aus Abbildung 4.9 und 4.12 auf Variation des Geschwindigkeitskoeffizienten für die H-Verbrauchsreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ um ±30%. Die k-Werte für die bimolekularen Reaktionen wurden wie in Abbildung 4.12 angegeben festgehalten.

Abbildung 4.9). Die Differenz zwischen der so berechneten und der experimentellen Konzentration an H stellt die Obergrenze für die Reaktion R_8 : $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ dar.

Abbildung 4.10 zeigt die Reaktion des H-Profils auf Verdopplung des k-Werts für die wesentlichen Reaktionen. Während der ersten $200\mu s$ werden die Profile hauptsächlich durch die H-Bildungsreaktionen R_1 und die hier interessierende R_8 bestimmt. Der Anteil der H-Produktion aus dem Zerfall, R_1 ist bekannt. Damit lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient für R_8 aus diesem Zeitraum der ARAS-Profile ableiten. Die durch H-Verbrauch konkurrierende Reaktion R_5 : $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ gewinnt nach etwa $200\mu s$ großen Einfluss (Abbildung 4.11). Er könnte durch Modellierung der ARAS-Profile für $t \geq 500\mu s$ abgeschätzt werden. Wegen der damit verbundenen Unsicherheit wurde stattdessen die Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ in Kapitel 5 unter starker Verdünnung der Reaktanden C_3H_3 und H gesondert bestimmt.

Um die Lücke zwischen der Modellierung mit lediglich R_1 und R_9 ($C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ bzw.

$C_3H_3+C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$) und der experimentellen H-Absorption zu schließen, muss der bimolekulare Kanal $C_3H_3+C_3H_3 \rightarrow C_6H_5+H$ mit $k_8 = 3{\cdot}10^{11}\ cm^3mol^{-1}s^{-1}$mit einbezogen werden. Abbildung 4.12 zeigt die Auswirkung einer Variation der beiden bimolekularen Selbstreaktionen des Propargyl auf das Beispielprofil aus Abbildung 4.9. Durch die Hinzunahme der H-Verbauchsreaktionen $C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$ (Kapitel 5) und die schnelle Rückreaktion von $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ wird der H-Verbrauch zu späteren Reaktionszeiten richtig wiedergegeben.

Die Modellierung der Experimente in diesem Konzentrationsbereich ergibt einen Beitrag von $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$:

$$k_8 = 3{\pm}1{\cdot}10^{11} cm^3mol^{-1}s^{-1}.$$

Damit beträgt der Anteil des Disproportionierungskanals für Propargylradikale an der gesamten bimolekularen Reaktion bei Temperaturen zwischen 1300 und 1600K stets weniger als 3-6%. Der dominante Reaktionsweg ist die Bildung linearer und zyklischer C_6H_6 -Spezies und deren Umlagerung zu Benzol. Oberhalb von 1600K dominiert dagegen der Zerfall des Ausgangsradikals die Profile.

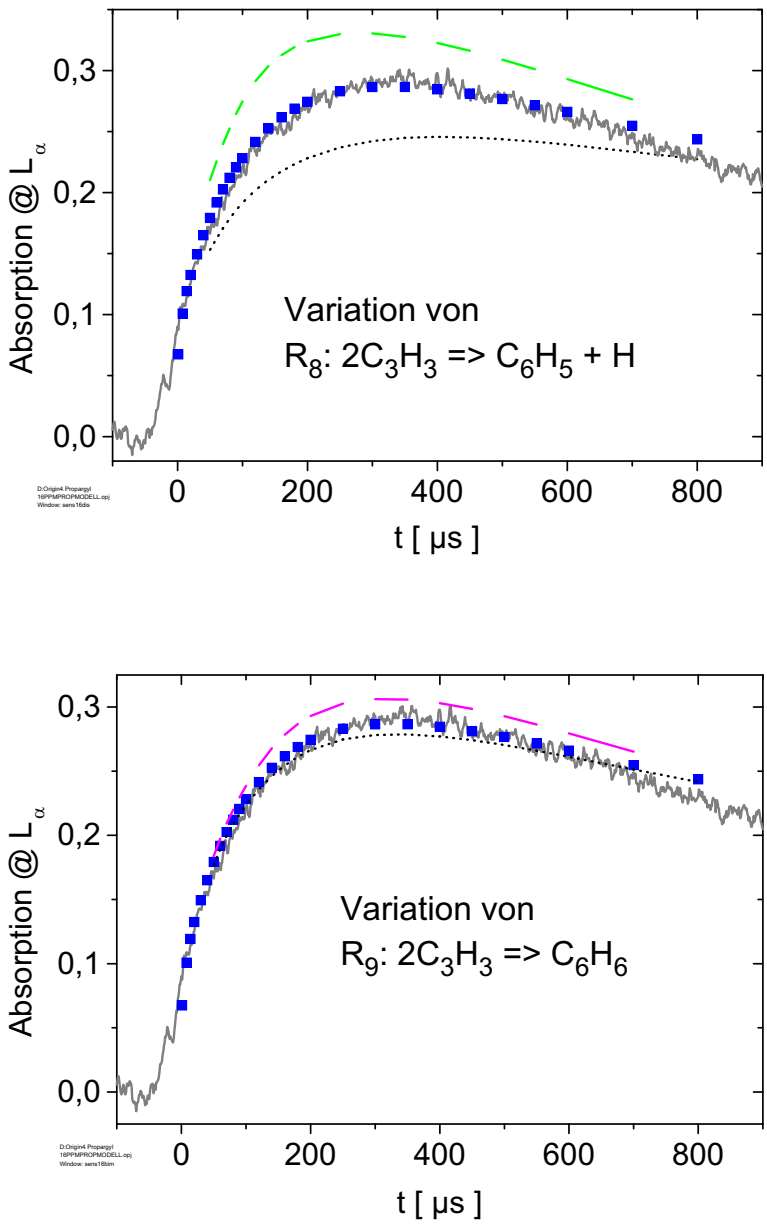


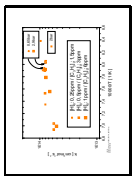
Abbildung 4.12: Sensitivität des Absorptionssignals auf Variation der bimolekularen Reaktionen R_8 (oben) und R_9 (unten). $[C_3H_3]_0 = 16\,ppm/Ar$, T=1550K; p=2bar

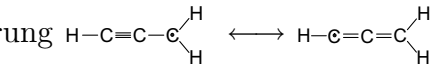
oberes Bild	Variation von R_8 (R_9 =7,5·10^{12}, fest)	gestrichelt Quadrate gepunktet	k_8 =1,5·10^{11} [a] k_8 =3·10^{11} k_8 =4,9·10^{11}
unteres Bild	Variation von R_9 (R_8 = 3·10^{11}, fest)	gestrichelt Quadrate gepunktet	k_9 = 4,5·10^{12} k_9 =7,5·10^{12} k_9 =9·10^{12}

[a] Einheiten: $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$

Kapitel 5

Die Reaktion $C_3H_3 + H \leftrightarrow Produkte$



Aufgrund der Resonanzstabilisierung  des Propargyls ist das Radikal wenig empfindlich gegen die Weiterreaktion mit Sauerstoff O_2 und O [SGBG90] und kann daher in brennstoffreichen Flammen große Konzentrationen aufbauen. Als wirksame Abbaureaktion kommt die Reaktion mit H-Radikalen in Frage. Marinov et al. [MPW+98] bezeichnen den Verbrauch von Propargylradikalen durch H als wichtigste Begrenzung für die Propargylkonzentration in Flammen und damit die Bildung von Benzol, Naphthalin und Phenanthren in Flammen. Mangels direkter Messungen benutzen die Autoren dort Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit aus [MM92].
Auch in der Modellierung der Propargyl-Pyrolyse (Kapitel 3), insbesondere bei der Untersuchung bimolekularer Reaktionen (4.4, 4.5) und der damit verbundenen höheren C_3H_3 -Konzentration muss diese Reaktion einbezogen werden.

5.1 Messung der Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$

In dieser Arbeit wurde der Geschwindigkeitskoeffizient k_5 der Reaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ erstmals direkt gemessen. Die Radikale C_3H_3 und H wurden durch ihre Radikalvorläufer C_3H_3I und C_2H_5I bereitgestellt. Um die Sensitivität für die interessierende Reaktion zu maximieren, wurden die Ausgangssubstanzen im Verhältnis C_3H_3I / $C_2H_5I \approx 6$ eingewogen und anschließend soweit mit Argon verdünnt, bis das anfängliche H-Absorptionssignal im verlässlichen Bereich der Eichkurve $10\% \leq 70\%$ lag. Dies entspricht Ausgangskonzentrationen im Experiment von $[H]_0 = 0{,}25{-}1{,}3 ppm$ und $[C_3H_3]_0 = 1{,}5 - 7{,}5 ppm$. Der Temperaturbereich im Experiment lag zwischen 1200K (Untergrenze für die " quasi-instantane Bildung von H aus C_2H_5I) und 1500K (Obergrenze wegen des beginnenden Einflusses durch die C_3H_3 -Zerfallsreaktion), bei Drücken zwischen 1,3 und $5 bar$.

Abbildung 5.1 zeigt Absorptionsprofile für drei Experimente bei unterschiedlicher Tempe-

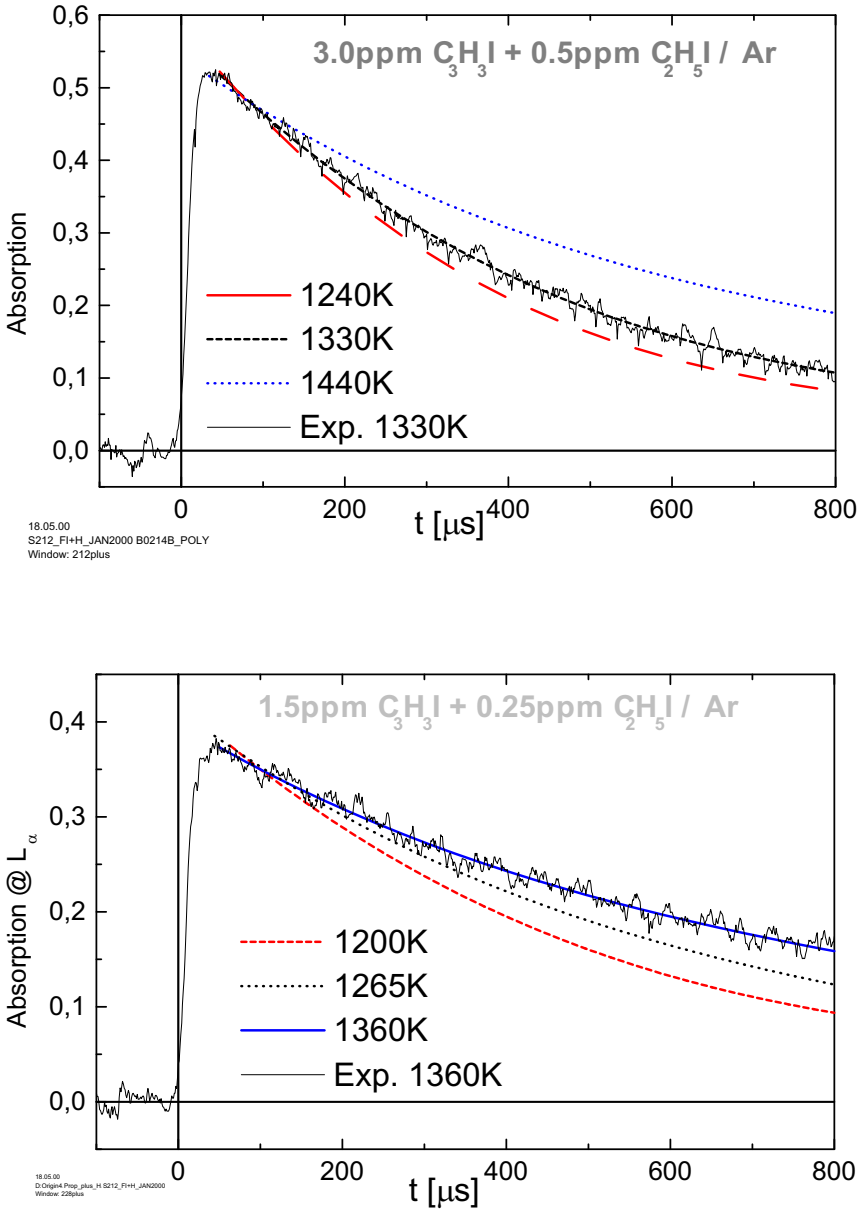


Abbildung 5.1: Absorption von Lyman$_\alpha$-Licht. Experimente bei verschiedenen Temperaturen, $p \sim 2bar$; Ausgangskonzentration oben: $[H]_0 = 0{,}5ppm$ und $[C_3H_3]_0 = 3ppm$. Unten: $[H]_0 = 0{,}25ppm$ und $[C_3H_3]_0 = 1{,}5ppm$.

#	Reaktion	A	n	E_A/R [c]	Ref.
R_5	$C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$	$8{,}7{\cdot}10^{13}$	0	0	
R_9	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$	$7{,}5{\cdot}10^{12}$ [a]	0	0	Kapitel 4.4
R_8	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$	$3{\cdot}10^{11}$ [a]	0	0	Kapitel 4.5
R_{10}	$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$	$3{,}3{\cdot}10^{15}$ [b]	0	52200	Kapitel 6
R_1	$C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$	$5{,}1{\cdot}10^{12}$ [b]	0	39456	Kapitel 3.2

Tabelle 5.1: Reaktionen zur Modellierung der $C_3H_3 + H$ - Experimente

[a] $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
[b] s^{-1}
[c] K

ratur T_5 hinter der reflektierten Stoßwelle. Die Geschwindigkeit des H-Verbrauchs nimmt mit abnehmender Temperatur bis zum unteren Ende des vermessenen Temperaturbereiches zu. Die H-Konzentration zum Zeitpunkt des Eintreffens der reflektierten Stoßwelle $[H]_0$ wurde durch Extrapolation des Absorptionssignals nach t=0 bestimmt. Die Ausgangskonzentration $[C_3H_3]_0 = 1{,}5ppm$ wurde aus dem Einfüllverhältnis berechnet. Bei Gesamtkonzentrationen $[C_3H_3]_0 + [H]_0 \leq 2ppm$ konnte die Propargylkonzentration zusätzlich aus der Gesamt-Iod-Absorption bestimmt werden.
Aus den Absorptionsprofilen wurde eine Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ über den vermessenen Temperaturbereich bestimmt. Für die Modellierung wurde der Reaktionsmechanismus von Tabelle 5.1 verwendet, der die bimolekularen Reaktionen des Propargyl berücksichtigt.

Die mit dem Reaktionsschema aus Tabelle 5.1 abgeleiteten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ sind in Abbildung 5.2 gegen $1/T$ aufgetragen. Die Tendenz einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ist erkennbar. Der Effekt ist bei kleinerer Ausgangskonzentration geringer (kleine Symbole in Abbildung 5.2). Für eine solche Temperaturabhängigkeit gibt es zwei mögliche Ursachen:

- Eine temperaturabhängige H-Produktionsreaktion könnte in Tabelle 5.1 nicht berücksichtigt worden sein, bzw. eine der als temperaturunabhängig angenommenen bimolekularen Verarmungsreaktionen könnte eine solche Abhängigkeit besitzen. Die H-Produktion aus R_1 und R_{10} ist bei den gewählten Temperaturen noch viel zu gering.

- Der mit zunehmender Temperatur langsamere H-Abbau im Experiment kann außerdem daraus resultieren, dass sich das Gleichgewicht einer der möglichen Rückreaktionen $Produkte \rightarrow C_3H_3 + H$ auf die Seite der Radikale C_3H_3 und H verschiebt.

Nimmt man an, dass die leichte Temperaturabhängigkeit der Gesamtreaktion durch Nichtberücksichtigung einer Konkurrenzreaktion zustande kommt, so kann man die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch Mittelung und Standardabweichung der Ergebnisse für die

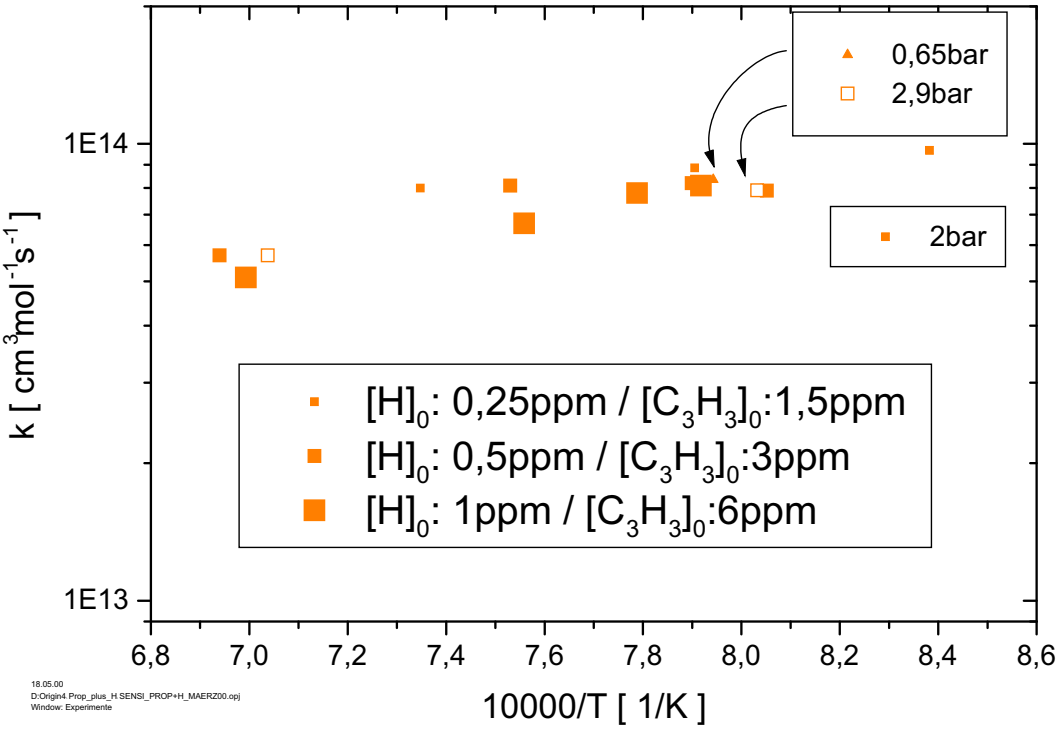


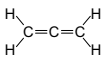
Abbildung 5.2: k-Werte für die Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$. Die Größe der Symbole steht für die Ausgangskonzentration der Reaktionspartner im jeweiligen Experiment. Die offenen Quadrate stehen für Experimente bei $p \sim 2{,}9bar$;, volle Quadrate: $p \sim 2bar$, Dreieck: $p = 0{,}65bar$

größte Verdünnung der Reaktionspartner abschätzen, wo der konkurrierende Einfluss am geringsten ist. Die Mittelung dieser Werte ergibt:

$$\mathrm{R}_5 : C_3H_3 + H \rightarrow Produkte \; ; \; \mathrm{k}_5 = 8{,}7{\cdot}10^{13} \pm 7{,}3{\cdot}10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}.$$

Als mögliche Konstituenten der Gesamtreaktion kommen folgende Reaktionen in Frage:

A-C_3H_4 :



P-C_3H_4 :

R_{12}	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$
R_{-11A}	$C_3H_3 + H \rightarrow A\text{-}C_3H_4$
R_{-11P}	$C_3H_3 + H \rightarrow P\text{-}C_3H_4$

Eine quantitative Aufteilung der Globalreaktion auf diese Pfade wird im nächsten Abschnitt abgeleitet.

5.2 Die C_3H_4 –Dissoziation

Um die Globalreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ quantitativ auf die konkurrierenden Pfade R_{12} und R_{-11A} /R_{-11P} aufzuteilen, wurde in einer Reihe von Experimenten die Pyrolyse der Produkte aus R_{-11A} , Allen (A-C_3H_4) und R_{-11P} , Propin (P-C_3H_4) gemessen. Bei genauer Kenntnis der thermodynamischen Größen ΔH_r und ΔS_r lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktionen, in diesem Fall R_{-11A} und R_{-11P} berechnen.
Für die Pyrolyseexperimente wurden Mischungen von jeweils $10ppm$ A-C_3H_4 bzw. P-C_3H_4 in Argon hergestellt und deren Reinheit ($\geq 95\%$) mittels GC-FID kontrolliert[c]. Die Experimente wurden im Temperaturbereich zwischen 1400K-1680K (P-C_3H_4) und 1300K-1700K (A-C_3H_4) bei Drücken zwischen 1,6 und $2bar$ durchgeführt. Zusätzlich wurden Experimente von Dreyer und Naumann [DSN00] bei Bedingungen $1ppm \leq c \leq 30ppm; T = 1200 - 1700K; p = 1,3 - 2,8bar$ mit in die Auswertung einbezogen.
Um den C-H Bindungsbruch und die damit verbundene H-Bildung modellieren zu können, müssen eine Reihe weiterer Reaktionen mit einbezogen werden. Dabei bedarf insbesondere die Isomerisierung der C_3H_4 -Moleküle genauerer Betrachtung. Über die Geschwindigkeit dieser Reaktion besteht in der Literatur einige Unsicherheit, die vorhandenen Daten sind in Tabelle 5.2 und Abbildung 5.3 gezeigt. Mit etwa ($10^4 s^{-1}$) bei 1550K ([HNM$^+$89]) ist die Isomerisierung schnell gegenüber der zu bestimmenden Zerfallsreaktion $C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$. Dies hat zur Folge, dass oberhalb einer zu bestimmenden Grenztemperatur die Isomerisierung innerhalb der experimentellen Auflösung von $\sim 20\mu s$ vollständig im Gleichgewicht ist. Es liegt dann ein der Temperatur entsprechendes Isomerengemisch vor, gleichgültig, welches Isomer durch den Experimentator vorgelegt wurde. Die Angabe einer getrennten Dissoziationsgeschwindigkeit für Allen und Propin ist dann nicht mehr möglich.

Setzt man die Isomerisierungsgeschwindigkeit nach Hidaka et al. [HNM$^+$89] voraus, so ist die Isomerisierung gegenüber der Dissoziation um etwa zwei Größenordnungen schneller. Die experimentellen Gegebenheiten lassen jedoch bis zu Temperaturen von 1650K noch immer die getrennte Ableitung einer Reaktionsgeschwindigkeit für das jeweilige Isomer zu. Bei der Auswertung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen lediglich aus dem Anstieg der Profile bis zu $t = 100\mu s$ abgeleitet. Wegen des geringen Unterschieds in der Standard-Bildungsenthalpie der Isomere ($\sim$1,4–1,9$kcal \cdot mol^{-1}$) bevorzugt das chemische Gleichgewicht keine Seite der Reaktion sehr stark. Die jeweilige Rückreaktion der Isomerisierung verhindert, dass sich das chemische Gleichgewicht zu schnell einstellt.
Abbildung 5.4 zeigt Modellrechnungen zum Fortschritt der Isomerisierung bei verschiedenen Temperaturen. Dargestellt sind die Konzentrationen beider C_3H_4 -Isomere über der Reaktionszeit. In der oberen Reihe der Abbildung ist das Ausgangsmolekül der Rechnung Propin ($[P\text{-}C_3H_4]_0 = 10ppm/Argon$). Darunter ist jeweils die entsprechende Rechnung

[c] 5% Allen in Propin; bei der Allensynthese keine Verschmutzung innerhalb der GC-FID-Empfindlichkeit nachweisbar.

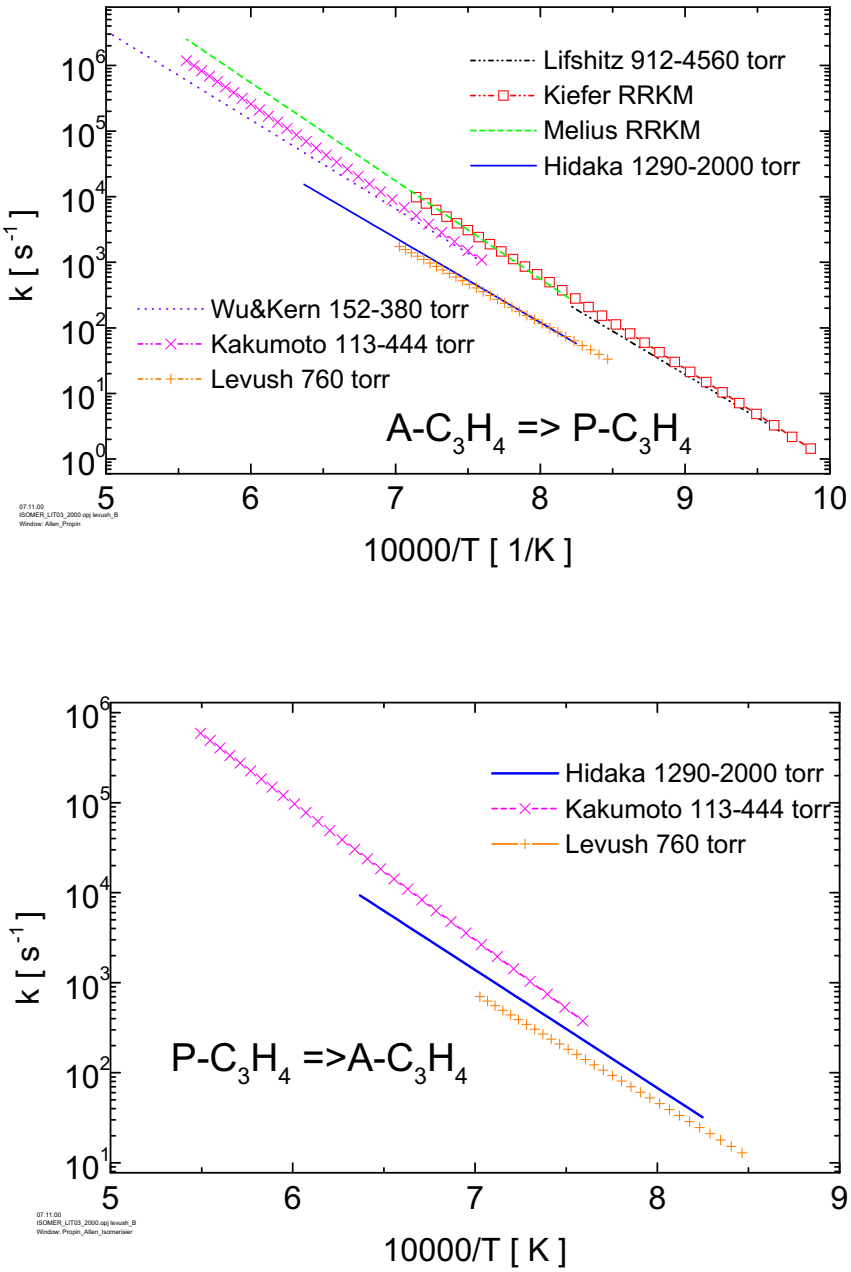


Abbildung 5.3: Vergleich der in Tabelle 5.2 genannten Literaturdaten für die Isomerisierungsgeschwindigkeit $A\text{-}C_3H_4 \rightarrow P\text{-}C_3H_4$(oben) und $P\text{-}C_3H_4 \rightarrow A\text{-}C_3H_4$(unten)

Reaktion	A[a]	n	E_A/R[b]	p-Bereich	Ref.
R_{16P} P-$C_3H_4 \rightarrow A$-C_3H_4	$1{,}38{\cdot}10^{14}$	0	35075	113-444torr	[KUSI87]
	$2{,}1{\cdot}10^{12}$	0	30194	1290-2000torr	[HNM+89]
	$2{,}1{\cdot}10^{11}$	0	27777	760torr	[LAS69]
R_{16A} A-$C_3H_4 \rightarrow P$-C_3H_4	$2{,}19{\cdot}10^{14}$	0	34270	113-444torr	[KUSI87]
	$2{,}5{\cdot}10^{12}$	0	29691	1290-2000torr	[HNM+89]
	$2{,}0{\cdot}10^{13}$	0	31200	152-380 torr	[WK87]
	$1{,}48{\cdot}10^{13}$	0	30395	912-4560torr	[LFB75]
	$5{,}01{\cdot}10^{14}$	0	34398	-	[MME92]
	$1{,}07{\cdot}10^{14}$	0	32362	-	[KKM94]
	$4{,}4{\cdot}10^{11}$	0	27526	760torr	[LAS69]

Tabelle 5.2: Literaturdaten zur Isomerisierungsgeschwindigkeit von C_3H_4

[a] Einheit: s^{-1}
[b] Einheit: K

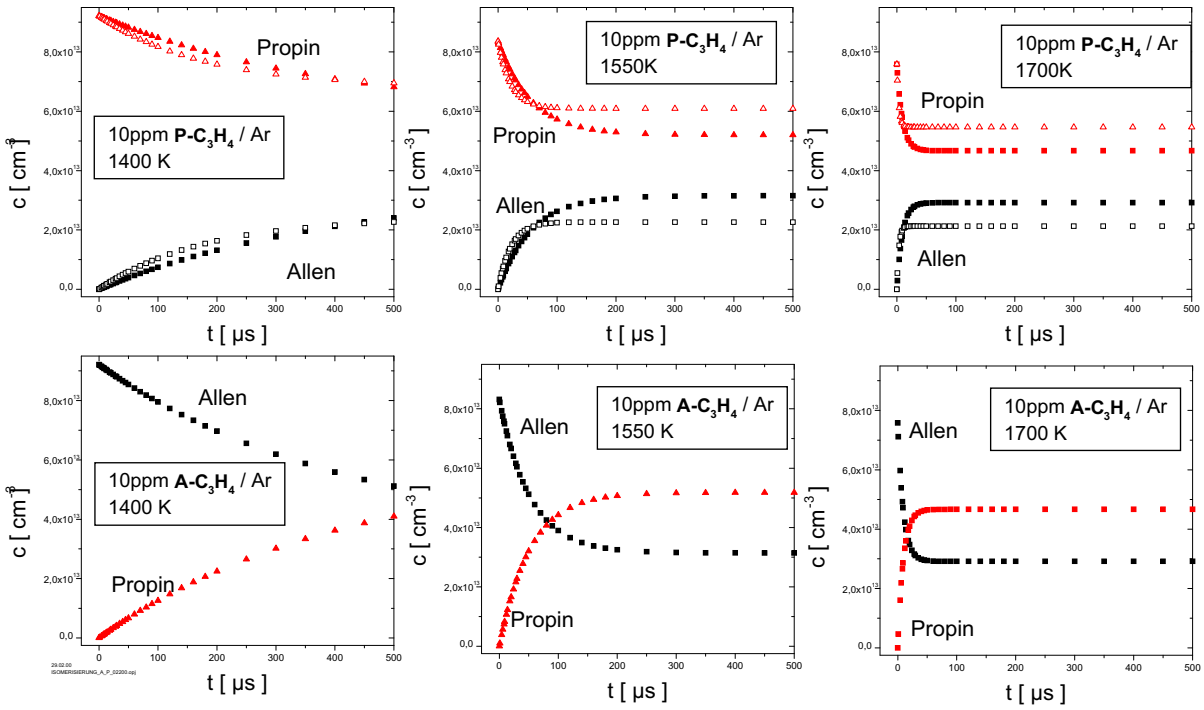


Abbildung 5.4: Fortschritt der Isomerisierung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Beispielrechnungen mit $[Propin]_0 = 10ppm/Argon$ (obere Reihe) und $[Allen]_0 = 10ppm/Argon$ (darunter). Offene Symbole (nur Propin-Experimente, obere Reihe): k-Wert für die Isomerisierung aus Wu&Kern ([WK87]); geschlossene Symbole: k_{iso}(Hidaka) ([HNM+89]).

für Allen als Ausgangsmolekül gegenübergestellt. Im Beispiel für 1550K (Mittlere Spalte in Abb. 5.4) ist das chemische Gleichgewicht nach $t = 200\mu s$ zwar bereits eingestellt, es ist aber klar zu erkennen, dass während der für die Auswertung maßgeblichen ersten 50-100μs unterschiedliche Bedingungen vorliegen, je nach Wahl des zu $t = 0$ alleine vorliegenden Isomers. Damit stehen für die Evaluierung der beiden Dissoziationsreaktionen zwei unabhängige Observable zur Verfügung. Die Abbildung 5.4 zeigt Rechnungen mit k_{16P} und k_{16A} nach Hidaka et al. ([HNM$^+$89]). Für Propin als Ausgangsmolekül wurden zum Vergleich zusätzlich Rechnungen mit k_{16P} nach Wu&Kern ([WK87]) dargestellt. Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts erfolgt nur unwesentlich schneller. Die Lage des Gleichgewichtswertes wird nach [HNM$^+$89] durch die getrennte Messung von k_{16P} und k_{16A} bestimmt, bei [WK87] dagegen aus den thermodynamischen Daten berechnet und ist daher unterschiedlich.

Zur Auswertung der H-Absorptionsprofile wurde folgender iterative Prozess verwendet:
Zunächst wird der Anstieg eines Absorptionsprofils bei T=1400K und $c_0 = 10ppm\, Propin\, /Ar$ durch den reinen Propinzerfall modelliert. Weil hierbei die schnelle Isomerisierung und der anschließende schnellere Allenzerfall vernachlässigt sind, ist der so für den Propinzerfall gefundene k-Wert zu groß und stellt eine **obere** Schranke dar. Nun wird ein Experiment mit $c_0 = 10ppm\, Allen\, /\, Ar$ bei der gleichen Temperatur ebenso ausgewertet, ohne die Isomerisierung und den langsameren Propinzerfall zu berücksichtigen. Der so gefundene k-Wert für den Allenzerfall, k_{11A} , stellt eine **untere** Schranke dar.
Im zweiten Schritt wird nun die Isomerisierung, A-$C_3H_4 \leftrightarrow P$-C_3H_4 mit dem k_{iso} von Hidaka [d] zugelassen, und der Zerfall des durch Isomerisierung zusätzlich gebildeten C_3H_4 -Moleküls mit dessen im ersten Schritt gefundenen k-Wert einbezogen. Als Folge muss bei der Auswertung der Propinexperimente der Propinzerfall und die damit verbundene H-Bildung gegenüber dem ersten Schritt verlangsamt werden, um das Absorptionsprofil wieder zu treffen. Konsequenterweise muss der Allenzerfall in der Modellierung schneller werden. Die so gefundenen verbesserten Werte werden im nächsten Schritt in die Modellierung des jeweils komplementären Experiments eingesetzt. Dieser Prozess wird fortgesetzt, bis innerhalb des experimentellen Signal-Rausch-Verhältnisses die Profile beider Experimente mit dem **gleichen Satz** von Geschwindigkeitskoeffizienten k_{11P} , k_{11A} wiedergegeben werden können.
Wegen des geringen Unterschieds in der Zerfallsgeschwindigkeit der beiden Isomere ist dieser Zustand zumeist nach zwei Schritten erreicht. Durch diese Iteration ist die Angabe getrennter Geschwindigkeitsausdrücke bis zu einer Temperatur von etwa 1650K möglich. Darüber bedeutet die schnelle Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen den Isomeren den oben beschriebenen Verlust einer Observablen. Gleichgültig, welches Isomer zu $t = 50\mu s$ vorliegt, wird immer der gemeinsame Zerfall des Isomerengemischs beobachtet.

Der Auswertungsprozess wird anhand von Abbildung 5.5 verdeutlicht. Für ein korrespondierendes Paar von Experimenten mit $[P\text{-}C_3H_4]_0 = 10ppm/Argon$ bzw. $[A\text{-}C_3H_4]_0 =$

[d] k_{iso} aus Hidaka [HNM$^+$89], weil p, T-Bedingungen in deren Experimenten ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit

$10 ppm/Argon$ bei $\sim$ 1570K ist jeweils das Absorptionssignal dargestellt. Die Quadrate zeigen den Fit an dieses Signal, die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Modellierung aus dem jeweils ersten Schritt, der noch keine Isomerisierung berücksichtigt. Die lang gestrichelte Linie zeigt die Modellierung unter Einbeziehung der Isomerisierung. Dabei wurde jeweils die Dissoziation des Isomerisierungsprodukts nicht zugelassen. Daher kann aus dieser Rechnung der Anteil des entstandenen Wasserstoffs aus dem jeweils anderen Isomer abgeschätzt werden. Erwartungsgemäß ist dieser Anteil in den Allenexperimenten größer, weil $k_{16A} > k_{16P}$ ist. Der nächste Schritt der Iteration, Einbeziehung des Zerfalls des Isomers, führt bereits zu einer deutlichen Annäherung an den "besten Fit". Diese Rechnungen übertreffen das beobachtete Signal im Propinexperiment und liegen unter dem experimentellen Signal im Allenfall. Man sieht aber auch, dass das mäßige Signal-Rausch-Verhältnis die Methode limitiert. Bereits die erste Iteration stellt einen akzeptablen Fit für das gemessene Signal dar. Die Iteration wurde jedoch fortgeführt, bis - wie oben beschrieben - die "besten Fits" für beide Experimente mit dem gleichen Satz von k_{11P} und k_{11A} beschrieben werden konnten.

Abbildung 5.6 zeigt die aus den Messungen abgeleiteten Arrheniusausdrücke. Das Ergebnis der beschriebenen iterativen Auswertung ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die gestrichelten Linien in der Abbildung zeigen die abgeleiteten Arrheniusausdrücke, die ohne Berücksichtigung der Isomerisierungsreaktion $A\text{-}C_3H_4 \leftrightarrow P\text{-}C_3H_4$ gefunden werden. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis des bestmöglichen Fits mit der oben beschriebenen Auswertemethode. Im unteren Temperaturbereich weichen diese Ergebnisse nur geringfügig bzw. gar nicht voneinander ab, da hier die R_{16P} , R_{16A} kaum eine Rolle spielen. Oberhalb von 1500K wird das "Zusammenrücken" der Werte infolge der schnellen Isomerisierung durch die iterative Auswertung aufgehoben. Die beträchtlichen Fehlerintervalle in Abbildung 5.6 berücksichtigen exemplarisch verschiedene Effekte: Im unteren Temperaturbereich dominiert das mäßige Signal-Rausch-Verhältnis und die Unsicherheit der Wasserstoff-Eichkurve bei geringer Absorption. Im oberen Temperaturbereich steigt dagegen die Unsicherheit durch die stärkere Kopplung der Experimente: Die Dissoziation des jeweils durch Isomerisierung entstehenden C_3H_4 -Moleküls spielt eine zunehmend stärkere Rolle in der Gesamtabsorption. Die korrespondierenden Experimente sind nicht mehr völlig unabhängig.

Folgende Punkte sind bei den beschriebenen Messungen bemerkenswert:

- Die Größenordnung der abgeleiteten Zerfallskonstanten ist im Einklang mit den veröffentlichten Werten aus den erwähnten Referenzen:

    1. [HNM$^+$89] Hidaka et al. leiten ihre Werte aus einer Kombination von Single - Pulse - Stoßrohruntersuchungen und Infrarotemissionsspektren ab. Ihr Temperatur-Messbereich entspricht mit 1200-1570K etwa dem unseren. Die direkte Messung der Observablen Allen in Experimenten mit Propin als Ausgangsmolekül ermöglicht in deren Arbeit die Messung der Isomerisierungsgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich. Die Ableitung von k-Werten für

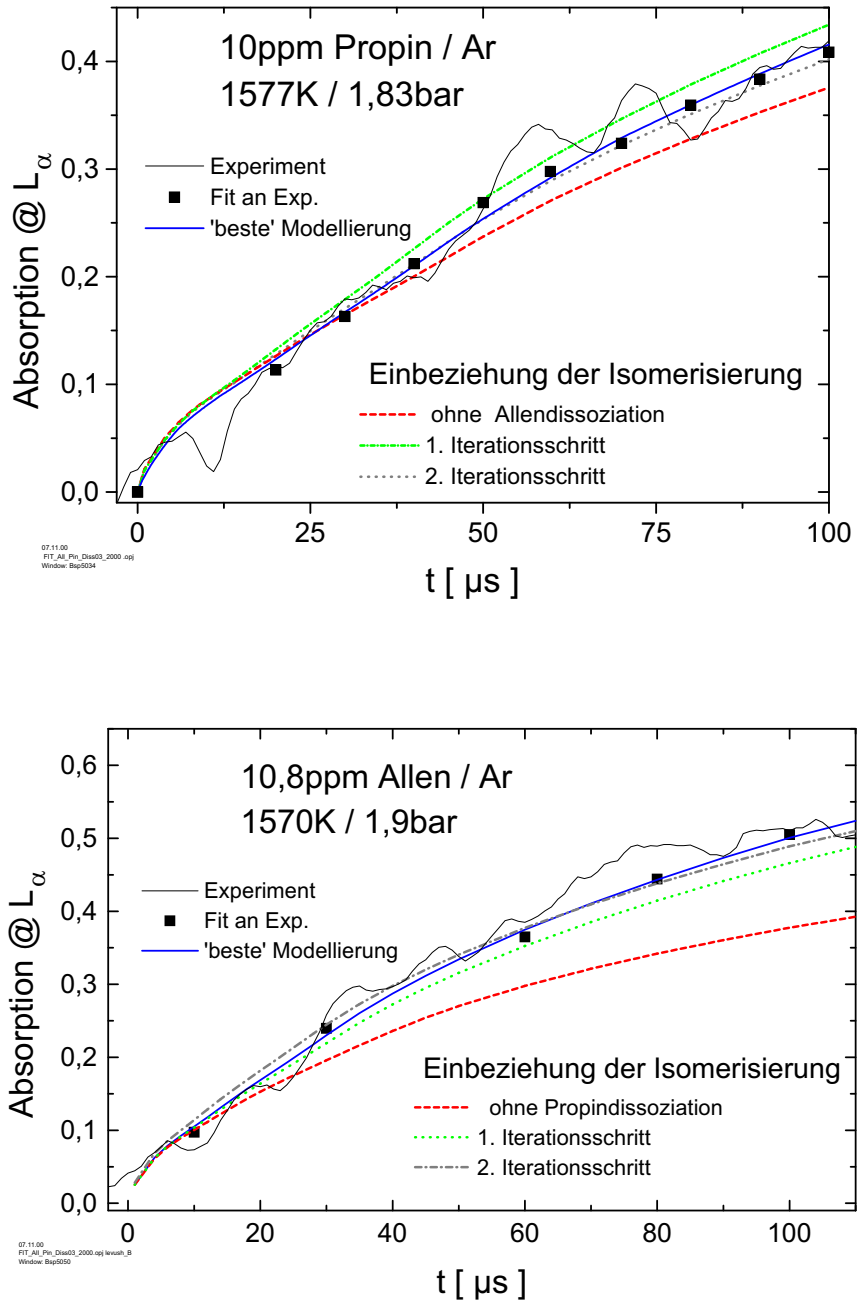


Abbildung 5.5: Iterationsschritte in der Auswertung der k-Werte für R_{11A} und R_{11P} . Korrespondierendes Paar von Experimenten (siehe Text). Gezeigt sind die experimentellen Profile (schwache Linie), der Fit an das Signal (Punkte) und die "beste Modellierung" durch R_{11P} und R_{11A} . Die gestrichelten Linien zeigen die weiteren Iterationsschritte unter Einbeziehung der Isomerisierung mit dem jeweils abgeleiteten k_{11P} und k_{11A} . k_{iso} nach Hidaka [HNM+89].

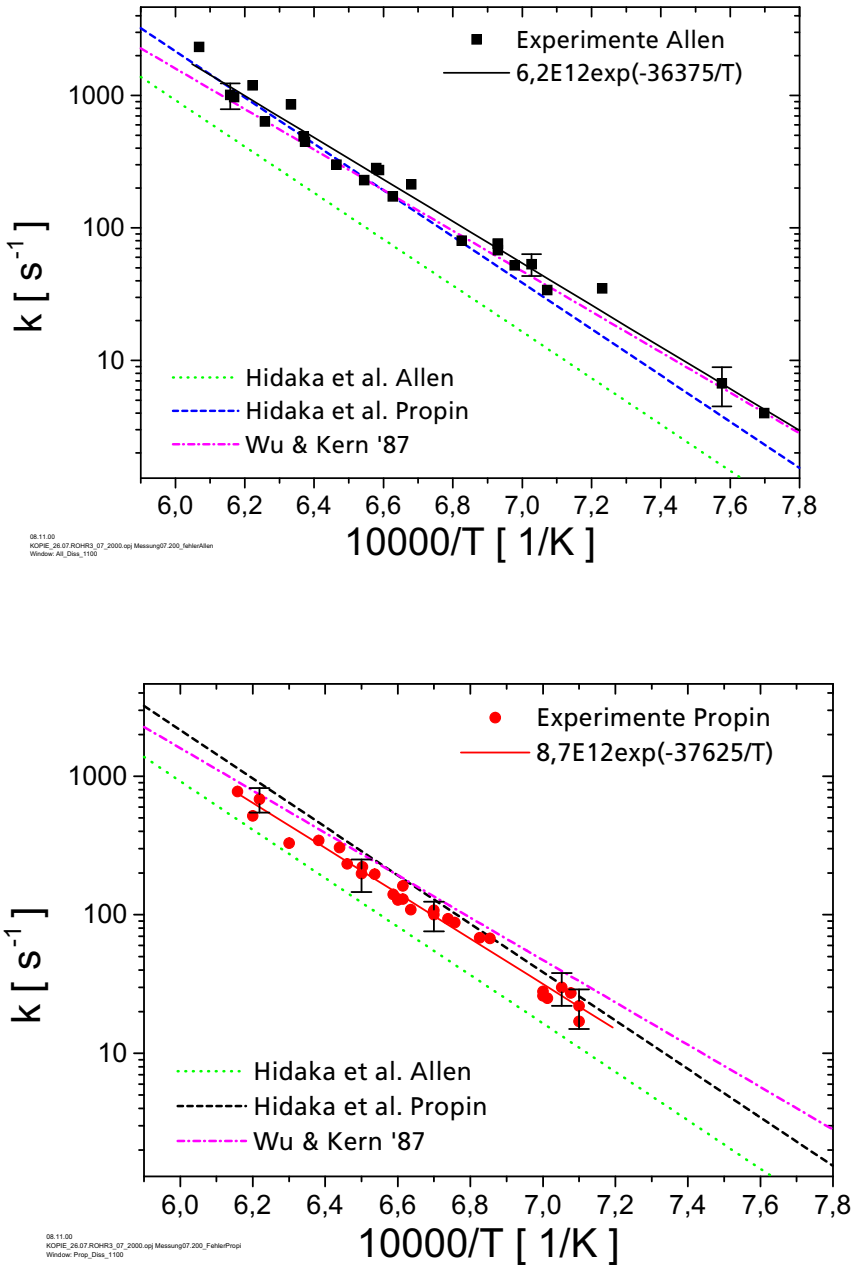


Abbildung 5.6: Geschwindigkeitskoeffizienten für die Dissoziationsreaktionen von Allen $A\text{-}C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$ **(oben)** und Propin $P\text{-}C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$ **(unten)**.

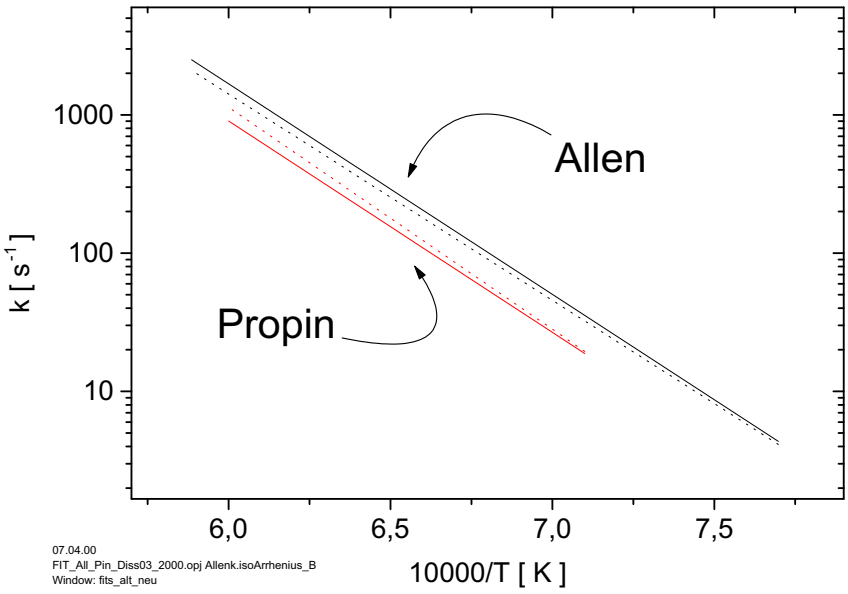


Abbildung 5.7: Auswirkung der im Text beschriebenen iterativen Auswertung der k-Werte für R_{11A} und R_{11P} . Durchgezogene Linie: mit R_{16P} und R_{16A} (A-$C_3H_4 \leftrightarrow P$-C_3H_4); gestrichelt: ohne

die Dissoziationsreaktionen werden dort jedoch ebenfalls aus den ersten 50μs der Messung abgeleitet und sind damit gleichermaßen von der Isomerisierung gestört. Zudem verlangt die experimentelle Vorgehensweise Konzentrationen im Prozentbereich, was vier Größenordnungen über den Konzentrationen der vorliegenden Arbeit liegt.

2. [WK87] Die gezeigten Daten von Wu&Kern et al. sind die Ergebnisse aus Stoßrohruntersuchungen mit Flugzeit-Massenspektrometer-Analyse der Produkte. Die Ausgangskonzentration des untersuchten Allens lag im Prozentbereich und die k-Werte sind das Ergebnis von Anpassungen eines Mechanismus an die Produktverteilung.
3. [KMS+97] Die bisher veröffentlichten Daten mit dem geringsten Einfluss durch Isomerisierung sind diejenigen von Kiefer, Kern et al, die durch Laser-Schlieren Messungen und Flugzeit-Massenspektrometer-Messungen erhalten wurden. Auch hier liegt jedoch die Ausgangskonzentration im Prozentbereich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind im Vergleich mit der bisher empfindlichsten Messtechnik des Reaktionsprodukts H und unter der weitestgehenden Isolation gegenüber Konkurrenzprozessen gemessen.

- Die Ableitung thermodynamischer Daten aus den Arrheniusausdrücken für k_{11P} und k_{11A} dieser Arbeit ist wegen der großen experimentellen Unsicherheit und des geringen überdeckten Temperaturintervalls unsicher.

- Durch die Messung der Pyrolyse beider C_3H_4 -Isomere im gleichen Temperatur- Druck- und Konzentrationsbereich unterliegen die *Vergleiche zwischen* den k_i für den Zerfall der Isomere geringeren Fehlerintervallen als deren Absolutwert. Insbesondere im unteren untersuchten Temperaturbereich (1400-1500K) ist daher der experimentelle Befund des schnelleren Allen- als Propinzerfalls gut abgesichert. Diese Beobachtung ist bemerkenswert, da sie im Widerspruch zur Veröffentlichung von [HNM+89] steht. Die Autoren argumentieren dort mit der stärkeren vinylischen *C-H*-Bindung des Allens gegenüber der Bindung im Propin. Dagegen geben die Daten der vorliegenden Arbeit die geringere Bildungsenthalpie des Propins qualitativ richtig wieder. Die Extrapolation der RRKM-Rechnung aus [KMS+97] in unseren (und Hidakas) Temperaturbereich zeigt ebenfalls[a] einen größeren k-Wert k_{11A} als k_{11P} . Daher stellt die Angabe getrennter Arrheniusausdrücke für beide Isomere trotz der Störung durch R_{16A} und R_{16P} einen wichtigen experimentellen Befund dar.

Die iterative Auswertung der Allen / Propin-Dissoziationsexperimente liefert folgende k-Werte:

			T-Bereich	p-Bereich
R_{11P}	$P\text{-}C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$	$8{,}7{\cdot}10^{12}{\cdot}exp(-37625/T)$	1400-1680K	1,6-2,8bar
R_{11A}	$A\text{-}C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$	$6{,}2{\cdot}10^{12}{\cdot}exp(-36375/T)$	1300-1700K	1,3-2,8bar

[a] k_{11A} ([KMS+97]@1430K)=$1 \times 10^6 cm^3 mol^{-1} s^{-1}$; k_{11P} ([KMS+97]@1430K)=$4 \times 10^5 cm^3 mol^{-1} s^{-1}$

5.3 Aufteilung der Globalreaktion C_3H_3+$H \rightarrow Produkte$

Mit den im vorigen Abschnitt abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten für die Zerfallsgeschwindigkeiten von Allen und Propin kann aus den thermodynamischen Daten dieser Spezies die jeweilige Gleichgewichtskonstante und damit die Geschwindigkeit der Rückreaktionen R_{-11P} und R_{-11A} berechnet werden. Die Differenz zwischen der Summe dieser Reaktionen und den in Abschnitt 5.1 gezeigten Messwerten kann so der Reaktion $C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$ zugeordnet werden.
Für eine Modellierung der C_3H_3 +H–Profile wurde der vollständige Mechanismus aus Tabelle 5.3 verwendet. Die Rückreaktionen der C_3H_4 –Zerfälle wurden in der Modellierung mit thermodynamischen Daten aus [BM00] berechnet.

Abbildung 5.8 zeigt eine Sensitivitätsanalyse für diesen Mechanismus für verschiedene Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner. Dargestellt ist die Auswirkung einer Verdopplung des jeweiligen k-Werts der Reaktionen auf das H-Absorptionssignal. Es zeigt sich, dass bis zu Ausgangskonzentrationen von $[H]_0 = 1ppm$ und $[C_3H_3]_0 = 6ppm$ dieses Profil in den ersten $400\mu s$ der Beobachtungszeit stark von den zu bestimmenden H-Verbrauchsreaktionen dominiert wird. Die bimolekularen "Verarmungsreaktionen" für das Propargylradikal nehmen erst bei deutlich höheren Ausgangskonzentrationen (im Bild unten) Einfluss. Daher ist die Ableitung von Reaktionsgeschwindigkeiten aus dem Profilanstieg mit dieser Messung gut durchführbar.

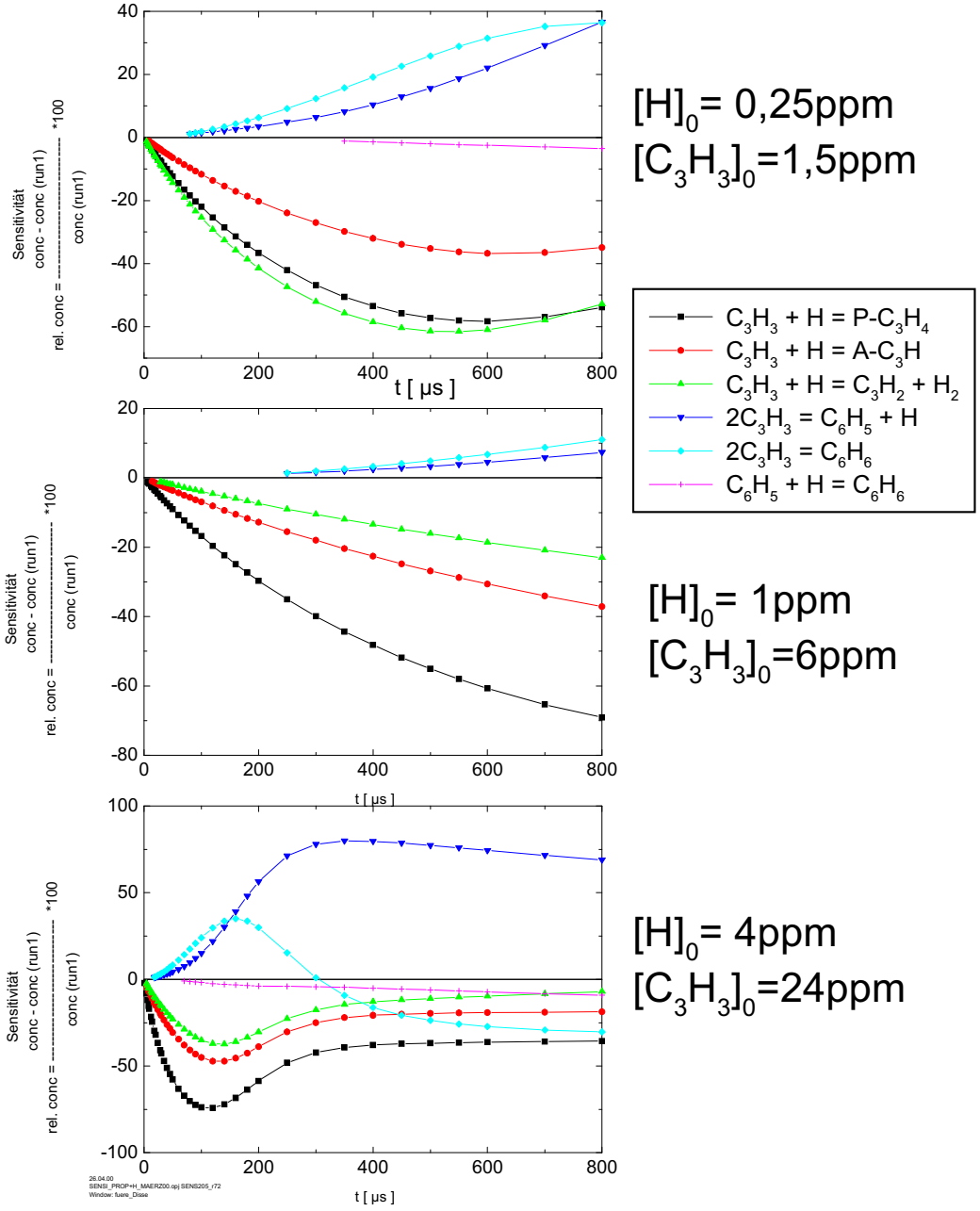


Abbildung 5.8: Sensitivitätsanalyse für den Mechanismus aus Tabelle 5.3. Berechnete Reaktion des Absorptionssignals auf Verdopplung des k-Wertes der jeweiligen Reaktion. Ausgangskonzentrationen: oben:$[H]_0 = 0,25ppm$ und $[C_3H_3]_0 = 1,5ppm$: mitte: $[H]_0 = 1ppm$ und $[C_3H_3]_0 = 6ppm$; unten: $[H]_0 = 4ppm$ und $[C_3H_3]_0 = 24ppm$

#	Reaktion	A	n	E_A/R [c]	Ref.
R_5	$C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$	$8{,}7{\cdot}10^{13}$ [a]	0	0	Abschnitt 5.1
R_9	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$	$3{\cdot}10^{12}$ [a]	0	0	Kapitel 4
R_8	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$	$1{\cdot}10^{11}$ [a]	0	0	Kapitel 4.4
R_{10}	$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$	$3{,}1{\cdot}10^{15}$ [b]	0	52089	Kapitel 6
R_1	$C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$	$5{,}1{\cdot}10^{12}$ [b]	0	39456	Kapitel 3
R_{11A}	$A\text{-}C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$	$6{,}2{\cdot}10^{12}$ [b]	0	36375	Abschnitt 5.2
R_{11P}	$P\text{-}C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$	$8{,}7{\cdot}10^{12}$ [b]	0	37625	Abschnitt 5.2
R_{16P}	$P\text{-}C_3H_4 \rightarrow A\text{-}C_3H_4$	$2{,}1{\cdot}10^{12}$ [b]	0	30194	[HNM+89]
R_{16A}	$A\text{-}C_3H_4 \rightarrow P\text{-}C_3H_4$	$2{,}5{\cdot}10^{12}$ [b]	0	29691	[HNM+89]
R_{17P}	$P\text{-}C_3H_4 + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	$1{\cdot}10^{12}$ [a]	0	755	[HNM+89]
R_{17A}	$A\text{-}C_3H_4 + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	$1{\cdot}10^{12}$ [a]	0	755	[HNM+89]
R_{12}	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$	$5{\cdot}10^{13}$ [a]	0	1510	[MM92]
	diese Arbeit: Vorfaktor × 1,5				

Tabelle 5.3: Reaktionen zur Modellierung der $C_3H_3 + H$ - Experimente. Aufteilung der Globalreaktion.

[a] $cm^3mol^{-1}s^{-1}$
[b] s^{-1}
[c] K

Nach Berechnung der Anteile: $C_3H_3 + H \nearrow A\text{-}C_3H_4$ / $\searrow P\text{-}C_3H_4$ aus der Gleichgewichtskonstanten

kann die Reaktion R_{12} $C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$ unter Einbeziehung des Mechanismus aus Tabelle 5.3 modelliert werden. Abbildung 5.9 zeigt das Ergebnis der "Aufteilung" der Gesamtreaktion.

Die Reaktion $C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$ wird in [MM92] temperaturabhängig angegeben. Mit steigender Temperatur wird die Bildung des Biradikals C_3H_2 bevorzugt. Die Rekombination des Propargylradikals mit H zu Allen und Propin wird dagegen langsamer, wenn deren Geschwindigkeit aus k_{11P} bzw. k_{11A} und der Gleichgewichtskonstanten berechnet wird. Dadurch gewinnt der Biradikal-Bildungskanal ab 1470K ein Übergewicht. Durch Multiplikation des Vorfaktors k_{12} aus [MM92] mit einem Faktor 1,5 kann die Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ mit dem Mechanismus aus Tabelle 5.3 modelliert werden. Für die weitere Modellierung in den übrigen Kapiteln dieser Arbeit wurde der in Abschnitt 5.1 angegebene Gesamt-k-Wert von $8{,}7{\cdot}10^{13}$ $cm^3mol^{-1}s^{-1}$für die Reaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ verwendet, wo immer die Art der Produkte für die Modellierung nicht ausschlaggebend war.

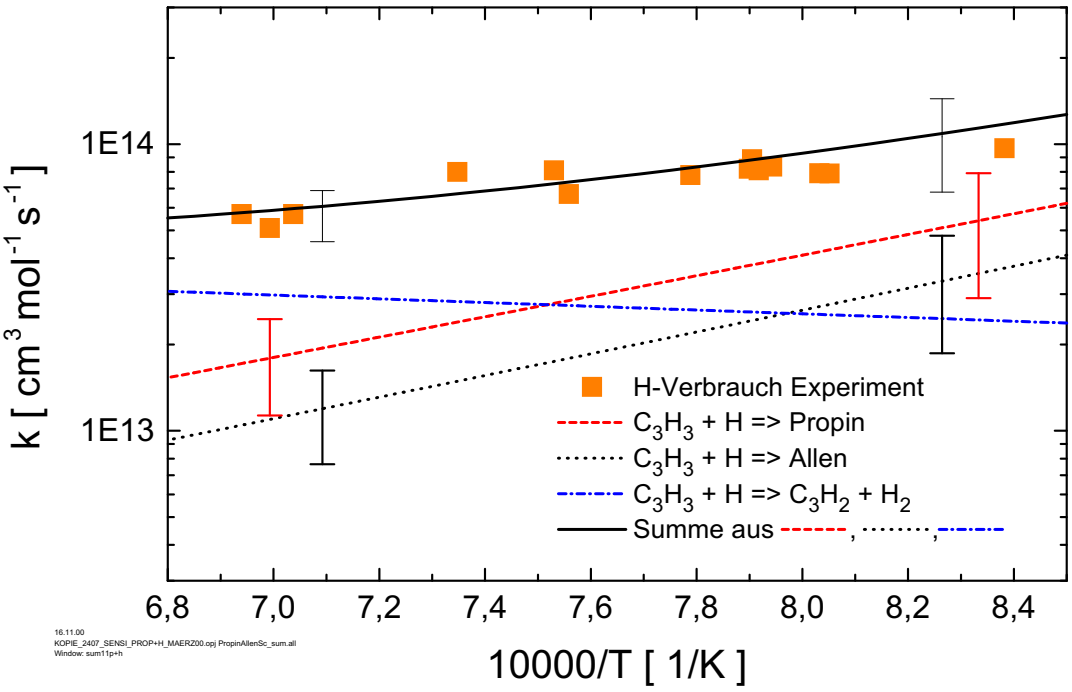


Abbildung 5.9: Aufteilung der Globalreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ auf die Kanäle R_{-11P} (gestrichelt) R_{-11A} (gepunktet) und R_{12} (strichpunktiert). Die Quadrate zeigen die Messwerte aus Abschnitt 5.1. Die Berechnung der Beiträge der einzelnen Kanäle beruht auf Berechnungen der jeweiligen Gleichgewichtskonstanten K_c mit thermodynamischen Daten aus [BM00]. Die Fehlerbalken zeigen die Auswirkung auf die Beiträge der Bildungskanäle für C_3H_4 , wenn zur Berechnung von K_c die Standardbildungsenthalpie des Propargylradikals um $\pm 1 kcal/mol$ geändert wird. Thermodynamische Daten: siehe Tabelle Seite 75

5.4 Vergleich mit anderen Arbeiten

Die Messung der Reaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ in dieser Arbeit stellt die erste *direkte* Messung dieser Reaktion bei hoher Temperatur dar. Es gibt Ableitungen einer Reaktionsgeschwindigkeit für diese Reaktion aus komplexeren Systemen von zwei weiteren Autoren ([HW83], 300-1000K und [AH99], Raumtemperatur). Harding et al. [HK00] stellen quantenchemische Rechnungen für die Reaktion von H-Radikalen mit Propargyl und Allyl im Temperaturbereich 200-2000K vor. Abbildung 5.10 zeigt den Vergleich deren Ergebnisse mit dieser Arbeit. Harding et al. berücksichtigen bei der Gesamtreaktion nicht die mögliche Reaktion in den molekularen Kanal $C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$. Dennoch liegt die Summe der beiden C_3H_4 -Bildungsreaktionen in deren Rechnung bereits über der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Gesamtreaktion. Die Aufteilung auf die möglichen Reaktionspfade in Abschnitt 5.3 hängt sehr empfindlich von den verwendeten thermodynamischen Daten ab. Für die Berechnung der Beiträge der möglichen Reaktionskanäle

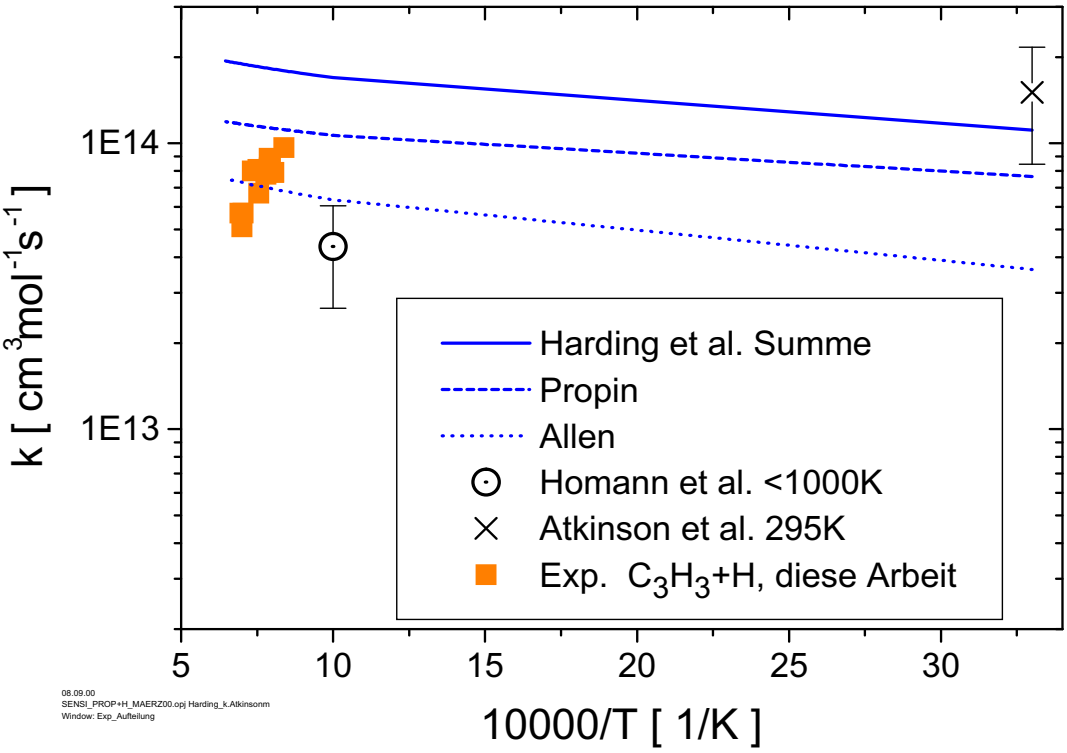


Abbildung 5.10: Vergleich zweier Messungen und einer quantenchemischen Rechnung mit dem Ergebnis dieser Arbeit für die Globalreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$.

zur Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ wurden die Gleichgewichtskonstanten K_c mit thermodynamischen Daten aus [BM00] bestimmt:

	$\Delta H^0_{f,298}\ [kcal/mol]$	$\Delta S^0_{f,298K} [cal/K \cdot mol]$
C_3H_3	82,7	61,3
P-C_3H_4	44,3	59,3
A-C_3H_4	45,6	58,2

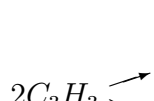
Die Auswirkung der Unsicherheit der Werte für die ΔH^0_{f298K} des Propargylradikals ist in Abbildung 5.9 dargestellt. In [Tsa96] wird ein Fehler für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie von $\pm 1 kcal/mol$ angegeben. Diese Differenz in $\Delta H^0_{f,298K}$ führt zu k-Werten für die Reaktionen zur Bildung von C_3H_4 -Spezies, die unterhalb von 1300K bereits über den Messwerten für die Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ liegen. Erst oberhalb dieser Temperatur würde der Abstraktionskanal R_{12} benötigt, um die Messwerte für die Gesamtreaktion richtig wiederzugeben. Die von Melius et al. in [Mel97] angegebene Unsicherheit für die Standardbildungsenthalpie des Propargyls $\Delta H^0_{f,298K} = 83{,}06 \pm 4{,}5 kcal/mol$

verursacht eine Änderung in der Berechnung der Rückreaktion des Allenzerfalls um einen Faktor 5.
Die Messungen der vorliegenden Arbeit grenzen dieses Fehlerintervall somit wesentlich ein, da die Gesamtreaktion $C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$ mit deutlich geringerem Fehler gemessen wurde. Bei der im vorigen Abschnitt durchgeführten Berechnung mit den derzeit akzeptierten thermodynamischen Daten aus [BM00] hat der molekulare Kanal R_{12} entsprechenden Anteil. Erhöht man jedoch $\Delta H_{f,298}$ des Propargylradikals um $2kcal/mol$, so übertrifft die berechnete Summe der beiden C_3H_4 -Kanäle bereits die Messung.

Kapitel 6

Die Benzol-Dissoziation und $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Klärung der Frage nach den Produkten der Selbstreaktion von Propargyl als wichtigste Reaktion bei der Bildung von Rußvorläufern. Da sowohl die Bildung von Benzol als auch die Bildung von Phenyl und H - ausgehend von zwei Propargylradikalen - exotherme Reaktionspfade darstellen, kommen beide als Produkte in Frage.



$$2C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H \qquad \mathrm{R}_8\ \Delta H^0_{r,298K} = -32{,}5 kcal/mol^{\mathrm{a}}.$$

$$\mathrm{R}_9\ \Delta H^0_{r,298K} = -145{,}6 kcal/mol$$

In beiden Fällen spielt dann die Weiterreaktion der Produkte für die Modellierung der H-ARAS-Profile eine Rolle, insbesondere die Umwandlung der Produkte ineinander, also:

$$\mathrm{R}_{10} : C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H\ , \qquad \text{sowie die Rekombination:}$$

$$\mathrm{R}_{-10} : C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6 \qquad \Delta H^0_{r,298K} = -113(112{,}5) kcal/mol^{\mathrm{a}}$$

Um den Einfluss dieser Reaktionen auf die Modellierung der Propargylexperimente abschätzen zu können, wurden beide Reaktionen in separaten Stoßrohrexperimenten gemessen.

6.1 Dissoziation

Die Dissoziationsgeschwindigkeit von Benzol im Hochtemperaturbereich wurde bereits in einigen Arbeiten untersucht (siehe Tabelle 6.1). Im Unterschied zu diesen Experimenten und Abschätzungen wurde in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit der Messung

[a] mit $\Delta H^0_{f,298K} = 80,78 \pm 0{,}5 kcal/mol$ für Phenyl[Hec95].

A[a]	n	E_A/R [b]	T [K]	p [bar]	Ref.	Methode
$7{,}08{\cdot}10^{14}$	0	53341	1200-1700	2-8	Asaba&Fujii [AF71]	Stoßrohr
$5{,}15{\cdot}10^{15}$	0	54300	1600-2300	1,9-2,7	Hsu&Lin [HLL84]	Stoßrohr
$7{,}75{\cdot}10^{16}$	0	58344	"	"	"	RRKM-Rechnung
$4{,}57{\cdot}10^{13}$	0	44787	1515-2500	0,2-3	Wu&Kern [KWS$^+$84]	Stoßrohr
$2{\cdot}10^{17}$	0	59429	1810-2450	0,2-1	Kiefer et al. [KMPW85]	Stoßrohr
$9{,}29{\cdot}10^{14}$	0	53342	1500-1900	0,4	Rao&Skinner [RS88]	Stoßrohr
siehe Text			1540-1850	1,8-2	diese Arbeit	Stoßrohr

Tabelle 6.1: Literaturwerte für die Dissoziation $\rightarrow C_6H_5 + H$ aus [NIS98]

[a]Einheit: s^{-1}
[b]Einheit: K

an Mischungen mit sehr geringer Benzolkonzentration ausgenutzt. Die direkte Messung des Reaktionsprodukts H bietet darüberhinaus die Möglichkeit, zu prüfen, ob Benzol vollständig nach $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ zerfällt, oder ob ein weiterer Produktkanal beteiligt ist.

Für die Messungen wurden durch Einwaage vier Mischungen von Benzol in Argon im Mischkessel hergestellt und im Laufe der Experimente mehrmals verdünnt auf Konzentrationen $1ppm \leq [Benzol]_0 \leq 18{,}8ppm/Ar$. Die Benzolkonzentration wurde für jede Mischung mittels GC-Analyse durch Vergleich mit einem inneren Standard (n-Butan) kontrolliert. Dazu wurden Gasproben aus dem Mischkessel und vom Endflansch des ungeheizten Rohres entnommen. Letztere zeigten systematisch Benzolkonzentrationen von 65-70% der Konzentration im Mischkessel, was auf Adsorption im ungeheizten Rohr zurückzuführen ist. Für die Modellierung wurde die am Endflansch gemessene Ausgangskonzentration angenommen. Die im Experiment entstehende Wasserstoffatomkonzentration erlaubt ein Temperaturintervall zwischen 1550-1930K für die Messung. Der Druck wurde zwischen 1,7 und $5bar$ variiert. Für die Auswertung der Profile wurde der Anstieg des ARAS-Signals während der ersten 100-200μs nach dem Einlaufen der reflektierten Stoßwelle in der Modellierung durch den gewählten Mechanismus wiedergegeben.

6.1.1 Berücksichtigung der Phenyl-Dissoziation

Das durch die Reaktion $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ gebildete Phenyl zerfällt im untersuchten Temperaturbereich oberhalb 1550K sehr schnell unter Bildung weiterer H-Atome. Diese Reaktion muss folglich in die Modellierung der ARAS-Profile mit einbezogen werden, um k_{10} nicht zu überschätzen. In [BU90, BUFJ90, BUFJ88] wurden direkte Messungen der H-Bildung bei der Phenylpyrolyse durchgeführt. Dort wird der Zerfallsmechanismus aus Tabelle 6.2 diskutiert.

Als Einleitungsschritt der Phenylpyrolyse wurde die Linearisierung, $R_{18} : C_6H_5 \rightarrow C_6H_5lin$, wegen der im Experiment abgeleiteten Aktivierungsenergie von etwa $70kcal/mol$ als wahrscheinlicher angesehen als ein direkter Zerfall. Insbesondere die Bildung von Benz-

#	Reaktion	A	n	E_A/R [b]	
R_{18}	$C_6H_5 \rightarrow C_6H_5lin$	$5{\cdot}10^{13}$ [c]	0	36485	Linearisierung
R_{19}	$C_6H_5lin \rightarrow C_4H_3 + C_2H_2$	$4{\cdot}10^{62}$ [a]	-14,7	28937	Zerfall ohne H-Bildung
R_{20}	$C_6H_5lin \rightarrow C_6H_4 + H$	$2{,}5{\cdot}10^{58}$ [a]	-13,8	25062	H-Bildung
R_{21}	$C_4H_3 \rightarrow C_4H_2 + H$	$3{,}2{\cdot}10^{61}$ [c]	-13,9	30900	”
R_{-10}	$C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$	$7{,}94{\cdot}10^{13}$ [a]	0	0	H-Verbrauch
	C_6H_5 -Zerfall nach Wang [WLMF00]				
R_{22}	$C_6H_5 \rightarrow o\,C_6H_4 + H$	$2{,}2{\cdot}10^{13}$ [c]	0	35376	H-Bildung
	für $1450K \leq T \leq 1730K; p \geq 1,5bar$; Fall-off Ausdruck siehe [WLMF00]				
R_{-10}	$C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$	$1{\cdot}10^{14}$ [a]	0	0	k_∞
		$6{,}6{\cdot}10^{75}$ [a]	-16,3	3523	k_0
			$a = 1,0; T^{***} = 696; T^{*} = 358; T^{**} = 6113$		
R_{31}	$o\,C_6H_4 \rightarrow C_4H_2 + C_2H_2$	$1{,}2{\cdot}10^{18}$ [a]	-0,34	44200	

Tabelle 6.2: Reaktionen zur Modellierung der C_6H_5 -Dissoziations-Experimente nach [BUFJ88] und nach [WLMF00]

[a] Einheit: $cm^3mol^{-1}s^{-1}$
[b] Einheit: K
[c] Einheit: s^{-1}

1,2-diyl ($o\,C_6H_4$), $R_{22} : C_6H_5 \rightarrow o\,C_6H_4 + H$, wurde ausgeschlossen. Eine neuere Berechnung ([WS94]) der Bildungsenthalpie des $o\,C_6H_4$ von 106,6 $kcal/mol$ ergibt jedoch ein $\Delta H_r^0 = 77{,}9kcal/mol$ für den Kanal R_{22} , gegenüber 92-95$kcal/mol$ in [BUFJ88]. Wang et al. [WLMF00] leiteten für die Reaktion R_{22} einen Fall-off- Ausdruck ab, dem eine Modellierung der Messungen aus [BUFJ88] zugrunde liegt. Abbildung 6.1 zeigt das Ergebnis der Modellierung der H-Konzentration aus den Experimenten von [BU90] unter Annahme eines Phenylzerfalls nach R_{22} und den weiteren Reaktionen aus [WLMF00] nach Tabelle 6.2.

Bei der Modellierung der Benzol-Dissoziation in dieser Arbeit wird die H-Produktion aus der Weiterreaktion des beim Benzolzerfall gebildeten Phenyls mit dem k-Wert k_{22} aus Tabelle 6.2 berücksichtigt. Für die Ableitung einer Geschwindigkeitskonstanten für den Benzolzerfall, $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$, spielt die **Art** des Zerfallsprodukts des Phenylzerfalls keine Rolle, sofern die gesamte Wasserstoffatom-Produktion aus dem entstandenen Phenyl **quantitativ** richtig berücksichtigt wird.

6.1.2 Konkurrenzkanal zum Zerfall $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$

In [KWS+84] wurde neben der Dissoziation $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ noch ein Konkurrenzkanal $R_{27} : C_6H_6 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ berücksichtigt. Wenn ein solcher Kanal beteiligt ist, führt er zu einer Verarmung der Ausgangskonzentration $[C_6H_6]_0$. Durch Messung der Konzentration des Produktes H besteht bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit, die Existenz eines solchen Konkurrenzkanals zu überprüfen.

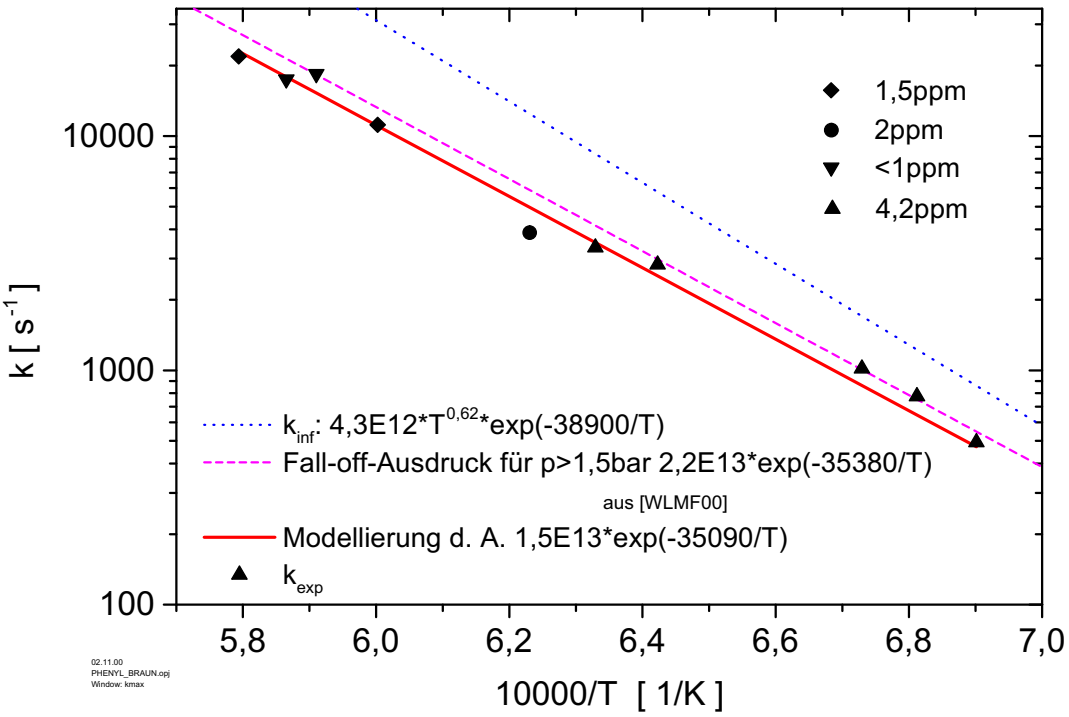


Abbildung 6.1: Arrheniusausdruck für die H-Bildung aus der Reaktion $C_6H_5 \rightarrow o\,C_6H_4 + H$. Experimente aus [BU90]. $[C_6H_5]_0 = 0{,}7 - 4{,}6\,ppm/Ar$, $1450K \leq T \leq 1730K, 1{,}6bar \leq p \leq 2{,}2bar$. Durchgezogene Linie: Modellierung, diese Arbeit, mit dem Einleitungsschritt R_{22} und den Reaktionen aus Tabelle 6.2 für das Zerfallsmodell nach Wang; gestrichelte Linie: Fall-off Ausdruck aus [WLMF00] für $p \geq 1{,}5bar$; gepunktet: Hochdrucklimit aus der gleichen Arbeit.

Das $[H](t)$-Signal erreicht im Experiment für hohe Temperaturen $T_5(\sim 2000K)$ durch vollständige Umsetzung des anfänglich vorhandenen Benzols ein Plateau. Die der konstanten Absorption entsprechende Konzentration $[H]$ wird zur Ausgangskonzentration des Benzols ins Verhältnis gesetzt. Bei vollständiger Umsetzung nach $R_{10} : C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ mit anschließendem Phenylzerfall nach $R_{22} : C_6H_5 \rightarrow o\,C_6H_4 + H$ sollte dieses Verhältnis gegen 2 konvergieren. Eine Abweichung von diesem Grenzwert belegt die Existenz eines weiteren Zerfallskanals.
Solche Messungen wurden bei Ausgangskonzentrationen $[C_6H_6]_0 = 1 - 2\,ppm/Ar$ (GC-Analyse), bei $T_5 \sim 1900 - 2000K; p_5 \sim 1{,}1 - 1{,}7bar$ durchgeführt. Abbildung 6.2 zeigt das Verhältnis $[H]/[C_6H_6]_0$ für ein solches Experiment. In allen Versuchen konvergierte dieses Verhältnis gegen $1{,}2 \pm 0{,}14$. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit der H-Eichkurve von 20% bedeutet dies, dass 40% $\pm$20% der anfänglichen Benzolkonzentration nicht in den Dissoziationskanal $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ fließen.
Abbildung 6.2 zeigt auch die Auswirkungen auf die Modellierung der Dissoziationsexperimente bei dieser Temperatur (1981K). Modelliert man die ersten $100\mu s$ der Reaktion

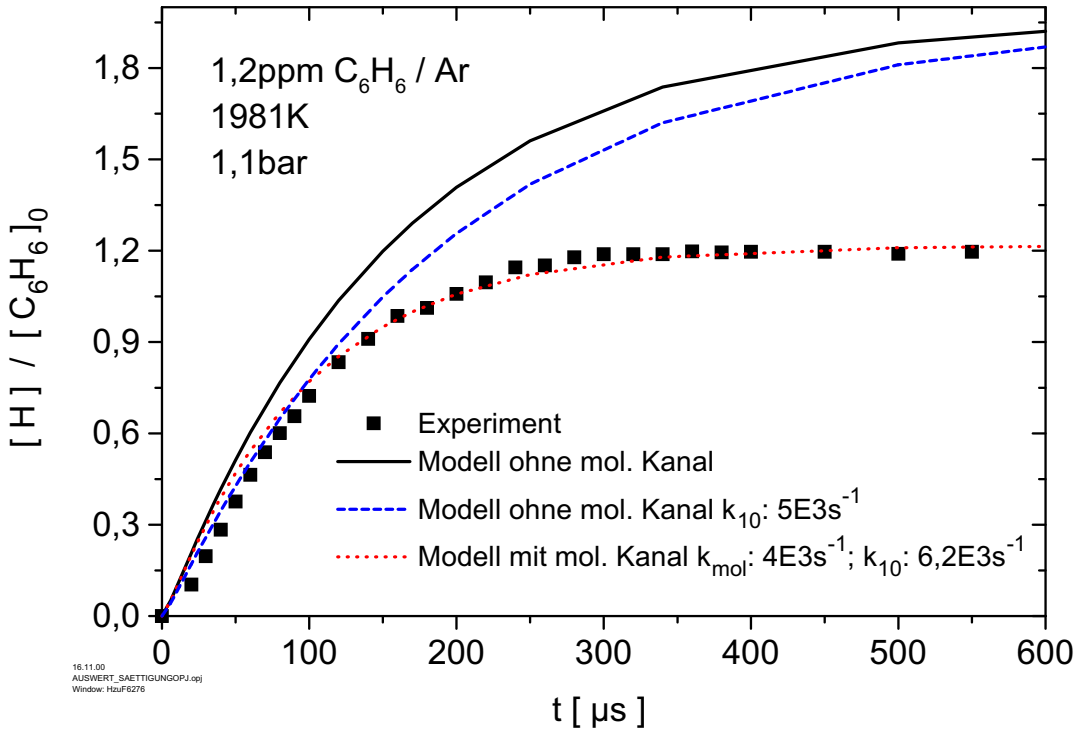


Abbildung 6.2: Verhältnis der Produktkonzentration $[H]$ zur Ausgangskonzentration $[C_6H_6]_0$ für ein Experiment bei geringer Ausgangskonzentration und hoher Temperatur. Das Ergebnis weicht deutlich vom der Modellierung durch den Einkanalzerfall R_{10} ab. Das gezeigte Beispiel kann durch Beteiligung eines molekularen Kanals mit 40% modelliert werden.

durch den Einkanalzerfall R_{10} , so erhält man einen um etwa 20% zu niedrigen Wert für diesen Kanal wegen der fehlenden Berücksichtigung der gleichzeitig ablaufenden Verarmungsreaktion (molekularer Kanal).

Abbildung 6.3 zeigt die Auswirkung eines molekularen Kanals $R_{27} : C_6H_6 \rightarrow C_4H_4+C_2H_2$ auf die Modellierung der H-Profile im Temperaturbereich der durchgeführten Experimente. Leitet man den k-Wert für $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ aus dem Anstieg der Profile während der ersten $200\mu s$ der Reaktion ab, so beträgt der Fehler durch die Nichtberücksichtigung der molekularen Verarmungsreaktion bis zu einer Temperatur von ∼1850K weniger als 5%. Darüber muss jedoch ein zweiter, keine Wasserstoffatome produzierender Kanal im Modell berücksichtigt werden, um den Grenzwert für das Verhältnis $[H]/[C_6H_6]_0$ von ∼1,2 richtig wiederzugeben, d. h. die Absorptionsprofile für $t \geq 300\mu s$ modellieren zu können. Der in [KWS+84] angegebene k-Wert für $C_6H_6 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_2$:

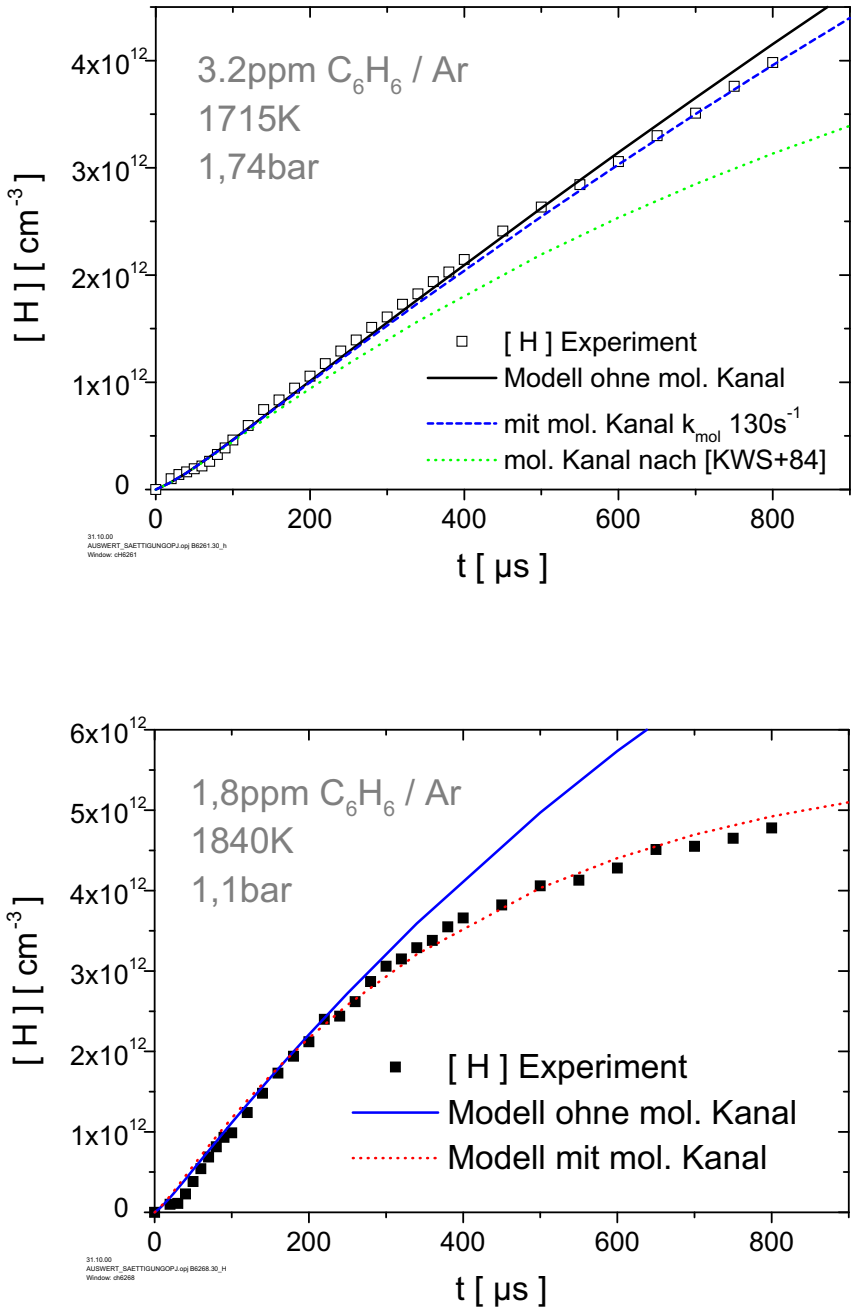


Abbildung 6.3: Auswirkung der Existenz eines molekularen Konkurrenzkanals zur Dissoziation $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ auf die Modellierung von k_{10} für zwei Beispiele. **Oben:** Bei $T_5 \sim 1700K$ bleibt die H-Konzentration bis etwa $500\mu s$ nahezu unbeeinflusst vom molekularen Kanal. Der in [KWS$^+$84] angegebene k-Wert für $C_6H_6 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ ist erheblich zu groß (gepunktete Linie). **Unten:** Bei 1840K gewinnt der molekulare Kanal ab $200\mu s$ merklich an Einfluss. Durch dessen Einbeziehung wird der aus der Modellierung abgeleitete Wert für k_{10} um etwa 5% größer.

$$k_{27} = 1{,}3{\cdot}10^{14} \cdot exp(-44280/T)s^{-1}$$

ist für die Modellierung etwa um einen Faktor 10 zu groß (siehe Abbildung 6.3 oben). Um das Profil unter Verwendung dieses k-Werts für R_{27} zu großen Reaktionszeiten richtig wiederzugeben, müßte gleichzeitig k_{10} so stark vergrößert werden, dass die anfängliche H-Produktion stark überschätzt wird.
Wichtig für die Einbeziehung eines molekularen Konkurrenzkanals ist, dass die Produkte dieser Verarmungsreaktion selbst keine oder in nur vernachlassigbarem Maße H-Atome produzieren. Pyrolytische Reaktionen des Vinylacetylen, C_4H_4 , des Produkts des hier in der Modellierung berücksichtigten Einleitungsschritts:

$$R_{27} : C_6H_6 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_2 \ ,$$

wurden von Frank et al. [BUKF89] untersucht. Dort wird eine Verzweigung in folgende Produktkanäle angegeben:

		A	n	E_A/R [c]
R_{28}	$C_4H_4 \rightarrow 2C_2H_2$	$3{,}4{\cdot}10^{13}$ [b]	0	38820
R_{32}	$C_4H_4 \rightarrow C_4H_2 + H_2$	$1{,}3{\cdot}10^{15}$ [b]	0	47670
R_{33}	$C_4H_4 + Ar \rightarrow C_4H_3 + H + Ar$	$1{,}1{\cdot}10^{20}$ [a]	0	49990
	mit anschließender Weiterreaktion:			
R_{21}	$C_4H_3 \rightarrow C_4H_2 + H$	$3{,}1{\cdot}10^{60}$ [a]	-13,9	30900

[a] Einheit: $cm^3mol^{-1}s^{-1}$
[b] Einheit: s^{-1}
[c] Einheit: K

Eine Modellrechnung mit Einschluss dieses Reaktions-Subsystems für das Beispielexperiment aus Abbildung 6.2 zeigt jedoch, dass R_{33} , die einzige H-Atom-produzierende Reaktion des C_4H_4 -Dreikanalzerfalls, keinen messbaren Einfluss auf die Absorptionsprofile hat. Die Modellrechnung liefert unter diesen Bedingungen eine Maximalkonzentration an C_4H_3 von $\leq 6{\cdot}10^{10}cm^{-3}$. Die aus diesem Kanal stammenden H-Atome tragen also weniger als 2% Absorption von L_α-Licht in den experimentellen ARAS-Profilen bei.
Der angenommene Konkurrenzkanal zur Benzoldissoziation $R_{27} : C_6H_6 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ und dessen gezeigte Folgereaktionen stellen mithin eine schlüssige Annahme für einen solche Verarmungsreaktion dar.

6.1.3 Modellierung der Benzol-Dissoziation $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$

Zur Modellierung der Experimente zum Benzolzerfall wurde der Mechanismus aus Tabelle 6.3 verwendet, der den Phenyl-Submechanismus aus Abschnitt 6.1.1 einschließt. Bei den Experimenten mit höherer Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle ($T_5 \geq$1800K) wurde - entsprechend den Ergebnissen des vorigen Abschnitts - darüberhinaus die Verarmungsreaktion R_{27} einbezogen. Die aus der Modellierung der ersten 200μs der Experimente abgeleiteten Werte für k_{10} sind in Abbildung 6.4 gegen 1/T aufgetragen. In der

#	Reaktion	A	n	E_A/R [c]	Ref.
R_{10}	$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$	$2{,}2{\cdot}10^{15}$	0	52345	
R_{22}	$C_6H_5 \rightarrow o\,C_6H_4 + H$	$2{,}2{\cdot}10^{13}$ [b]	0	35380	[WLMF00] / d. A.
R_{23}	$C_6H_5 + H \rightarrow o\,C_6H_4 + H_2$	$1{\cdot}10^{14}$ [a]	0	3000	[Hor97]
R_{24}	$C_6H_5 + C_6H_5 \rightarrow C_{12}H_{10}$	$1{,}39{\cdot}10^{13}$ [a]	0	56	[PDL97]
R_{25}	$C_{12}H_{10} + H \rightarrow C_{12}H_9 + H_2$	$7{,}08{\cdot}10^{14}$ [a]	0	51837	[Hor97]
R_{26}	$C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_5 + H_2$	$2{,}5{\cdot}10^{14}$ [a]	0	8050	[WF97][d]
	oder	$6{,}0{\cdot}10^{8}$ [a]	1,8	8230	[MLYM97][e]
zusätzliche Verbrauchsreaktion für $t \geq 300\mu s$, siehe Abschnitt 6.1.2					
R_{27}	$C_6H_6 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ (für Modellierung: k-Wert x 0,1)	$1{,}3{\cdot}10^{14}$ [b]	0	44280	[KWS+84]
R_{28}	$C_4H_4 \rightarrow 2C_2H_2$	$1{\cdot}10^{13}$ [b]	0	40260	[KWS+84]

Tabelle 6.3: Reaktionen zur Modellierung der C_6H_6 -Dissoziations-Experimente

[a] Einheit: $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$
[b] Einheit: s^{-1}
[c] Einheit: K
[d] $1{,}6{\cdot}10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$@1600K
[e] $2{\cdot}10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$@ 1600K

Abbildung sind die abgeleiteten Daten nach Druck- und Ausgangskonzentration der Experimente unterschieden. Durch die Variation des Drucks p_5 zwischen 1,7 und 5*bar* konnte keine signifikante Änderung der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet werden. Als Arrheniusausdruck für die Messwerte der Reaktionsgeschwindigkeit k_{10} erhält man:

$$k_{10} = (2{,}2{\cdot}10^{15} \pm 9{,}5{\cdot}10^{14}) \cdot exp(-(52345 \pm 3620)/T).$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie von $104 kcal\,mol^{-1} \pm 7{,}2 kcal\,mol^{-1}$ ist jedoch zu niedrig, um die Reaktionsenthalpie $\Delta H^0_{r,298K} = 113 kcal/mol$ für R_{10} richtig wiederzugeben. Nach Fall-off Rechnungen von Just [Jus00] liegt die Dissoziation bei den vorliegenden Bedingungen, 1800K und 1,8*bar*, bei etwa 57% des Hochdrucklimits noch deutlich im Fall-off Bereich. Bei einem Druck von $\sim$3*bar* ist eine leichte Erhöhung des k-Werts zu erkennen, der Effekt verschwindet aber vollständig bei 5*bar* (siehe Abbildung 6.5). Offenbar nähert sich der k-Wert im Experiment im betrachteten Druckintervall 1,7 - 5*bar* für eine eindeutige Beobachtung zu langsam dem Hochdruckwert an.

6.2 Die Umkehrreaktion R_{-10} : $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$

Für die Messung der Rekombinationsreaktion $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ mussten beide Reaktionspartner in reproduzierbaren Ausgangskonzentrationen zur Verfügung gestellt werden. Im Falle des Wasserstoffradikals wurde daher der bereits vorher verwendete Radikalvorläufer Ethyliodid, C_2H_5I , verwendet. Die H-Atom-Ausgangskonzentration konnte

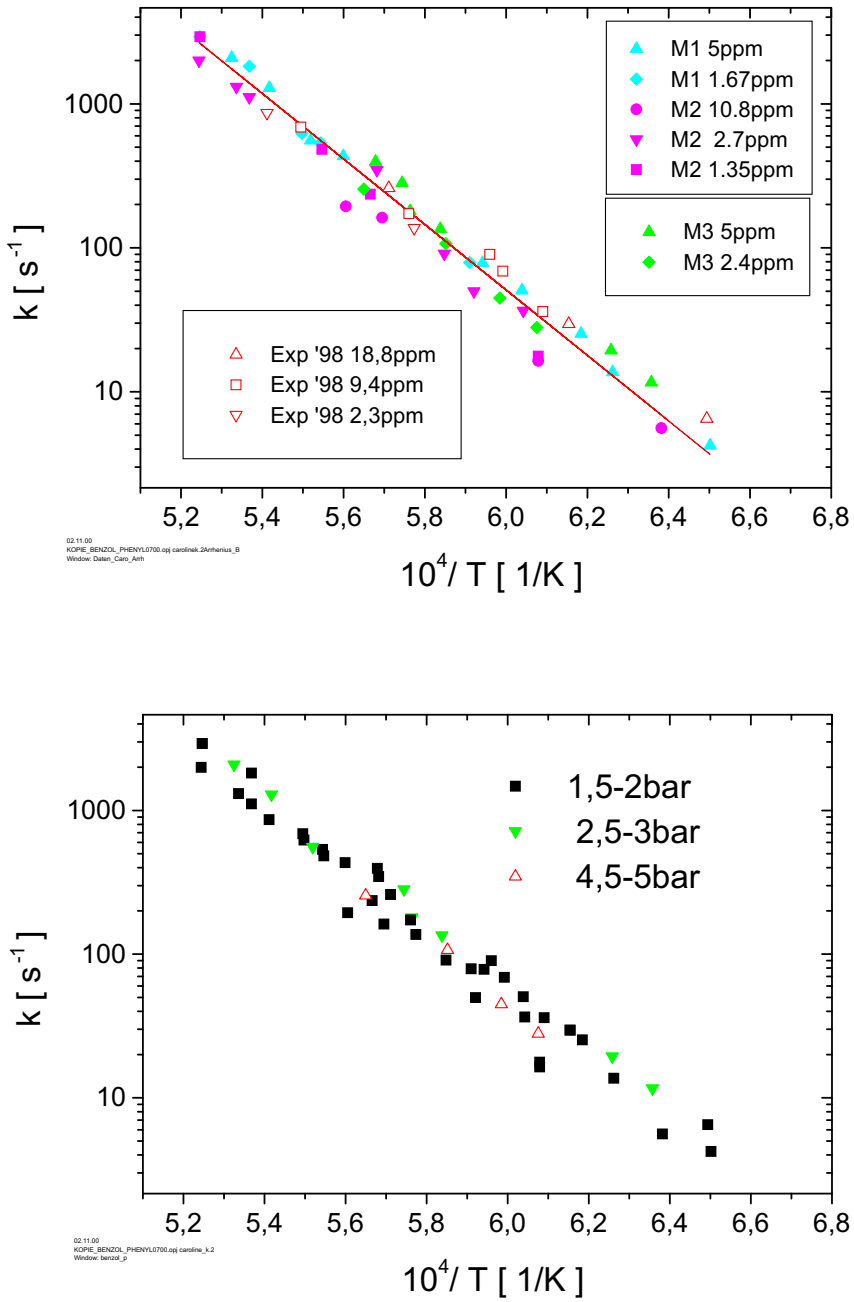


Abbildung 6.4: Arrheniusdiagramm für die Dissoziationsreaktion $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$. **Oben:** Experimente dieser Arbeit [MS00]. **Unten:**Unterscheidung der Einzelexperimente zur Benzoldissoziation nach dem Druck p_5

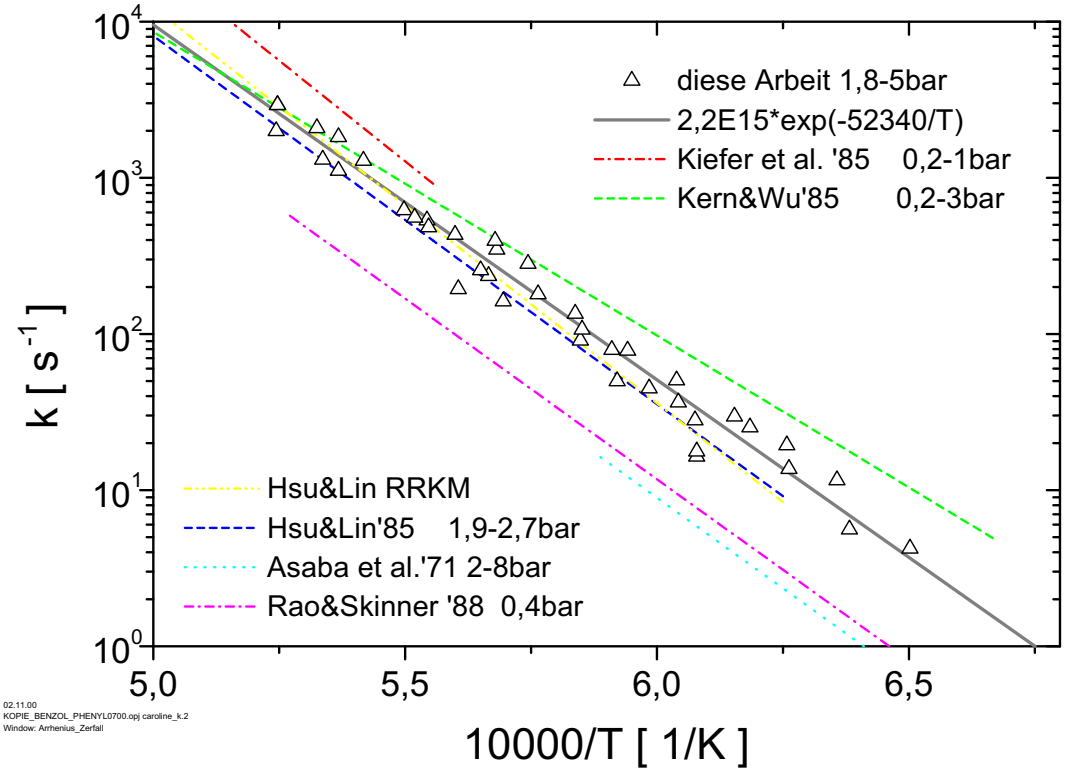


Abbildung 6.5: Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 6.4 mit den Literaturangaben aus Tabelle 6.1.

somit aus dem gleichzeitig aufgenommenen Iod-ARAS-Signal und aus der Extrapolation der L_α-Absorption zu t=0 bestimmt werden. Als Vorläufermolekül für Phenylradikale diente das Nitrosobenzol, C_6H_5NO , das nach Horn [Hor97] über die Reaktion

$$\mathrm{R}_{30} : C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5 + NO \; ; \; \mathrm{k}_{30} = 2{,}3{\cdot}10^{15} \cdot exp(-24300/T)(0{,}9bar \leq p \leq 4{,}4bar)$$

oberhalb von 1000K quasi-instantan vollständig in Phenylradikale und NO zerfällt. Bei den experimentellen Bedingungen der Rekombinationsexperimente spielen Reaktionen des gebildeten NO keine Rolle.
Das Nitrosobenzol wurde für die Experimente in einen Glasfinger eingewogen und durch langsames Erhitzen in den temperierten Mischkessel überführt. Da das Molekül Neigung zur Wandadsorption besitzt, wurden während des Einfüllvorgangs ins Stoßrohr am Endflansch Gasproben in einen evakuierten Glaskolben (V=6l) gezogen. Die Proben wurden mit Ethanol ausgewaschen und in einem geeichten Verfahren photometrisch analysiert.

6.2.1 Experimentelle Bedingungen

Um die instantane, d.h. innerhalb der experimentellen Zeitauflösung abgeschlossene Bereitstellung der Reaktionspartner C_6H_5 und H zu gewährleisten, muss die Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle oberhalb von 1200K liegen, um bei der Modellierung von $[Radikal]_0 = [Radikalvorläufer]_0$ auszugehen. Andererseits ist bei einer Radikal-Radikal-Reaktion keine starke Abhängigkeit von der Temperatur zu erwarten. Um Konkurrenzreaktionen der Ausgangsradikale und der Rekombinationsprodukte zu vermeiden, wurde daher die Temperatur nicht weit über das untere Limit von 1200K ausgedehnt.
Für die Auswertung der H-ARAS-Profile müssen folgende Punkte berücksichtigt werden, die Unsicherheiten zur Evaluierung der Geschwindigkeitskoeffizienten beitragen:

- $\mathbf{[C_6H_5NO]_0}$: Die Ausgangskonzentration an Phenylradikalen wird wie oben beschrieben nasschemisch/photometrisch bestimmt und ist mit einem Fehler von etwa 20% behaftet, der aus der Ungenauigkeit der Eichung des photometrischen Verfahrens resultiert.

- $\mathbf{[H]_0}$: Die H-Ausgangskonzentration ist mit der im Kapitel 2 angegebenen Unsicherheit der H-Eichkurve von 20% behaftet. Darüberhinaus trägt bei höheren Ausgangskonzentrationen die nichtresonante Absorption der reaktionsbeteiligten Moleküle zur Gesamtabsorption bei. (siehe nächste Punkte)

- **Nichtresonante Absorption:** Benzol, Phenyl und Biphenyl, $C_{12}H_{10}$, weisen Absorptionskoeffizienten bei der H-Atom-Resonanzwellenlänge L_α auf, die bei Konzentrationen oberhalb $5 ppm$ berücksichtigt werden müssen, um die ARAS-Profile zu interpretieren. Die Absorptionsquerschnitte wurden in [Hor97] bestimmt:

	$\sigma_{121nm,1250K} = 3{,}5{\cdot}10^{-17} cm^2$
Biphenyl	$\sigma_{121nm,1100K} = 1{\cdot}10^{-16} cm^2$
Phenyl	$\sigma_{121nm,1100K} \geq 5{\cdot}10^{-17} cm^2$

  Insbesondere der schwer zu bestimmende Absorptionskoeffizient des Phenylradikals stellt eine Ungenauigkeit dar, die sich auf die Bestimmung der H-Konzentration auswirkt.

- **Reaktionsgeschwindigkeiten:** Neben der untersuchten Rekombination der Ausgangsradikale sind die oben genannten Reaktionen zu berücksichtigen. Sie wurden in die Modellierung einbezogen und in einer Sensitivitätsanalyse auf ihren Einfluss untersucht.

6.2.2 Modellierung der Profile

Abbildung 6.6 zeigt ein Beispiel für ein ARAS-Profil aus einem Experiment mit $[C_6H_5NO]_0 = 6{,}8\, ppm/Ar$ und $[H]_0 = 1{,}6\, ppm/Ar$ bei 1215K und 1,8bar. Das experimentelle Profil kann durch die Modellierung mit R_{-10} (k_{-10} =$6{,}6{\cdot}10^{13} cm^3 mol^{-1} s^{-1}$) und R_{24} (k_{24} =$1{,}85{\cdot}10^{13}$

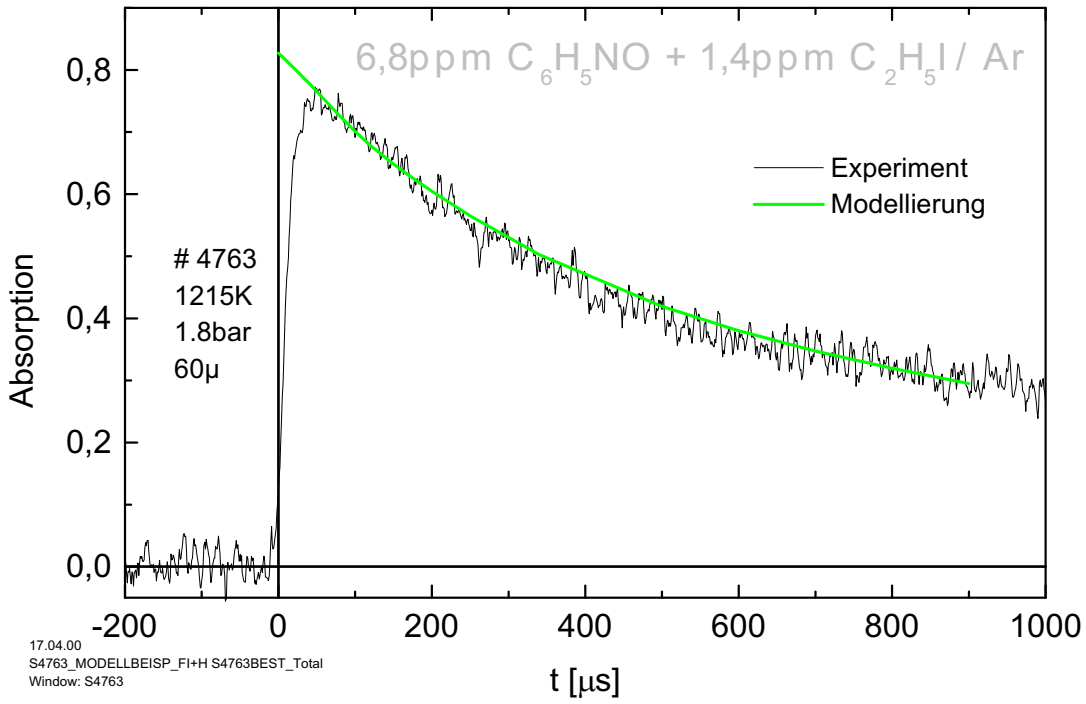


Abbildung 6.6: H-ARAS-Profil eines Beispielexperiments für die Rekombination $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$. Exp. Bedingungen: T=1215K, p=1,8bar; $[C_6H_5NO]_0 = 6,8\,ppm/Ar$ und $[H]_0 = 1,4\,ppm/Ar$ Die Linie zeigt die Modellierung des Profils mit den Daten aus Tabelle 6.3.

$cm^3mol^{-1}s^{-1}$) wiedergegeben werden. Die übrigen Reaktionen aus Tabelle 6.3 zeigen bei dieser Ausgangskonzentration noch keinen nennenswerten Einfluss.

Abbildung 6.7 zeigt die Reaktion des Absorptionsprofils auf Variation der Anfangskonzentrationen und der k-Werte der beiden sensitiven Reaktionen R_{-10} und R_{24} . Bei Anfangskonzentrationen von 6,8ppm C_6H_5NO bzw. 1,4ppm H spielt hauptsächlich die nichtresonante Absorption von Biphenyl für die Modellierung eine Rolle. Die Absorption durch Phenyl beträgt bei dem von [Hor97] angegebenen Absorptionsquerschnitt etwa 5%. Eine Variation in sinnvollen Grenzen hat daher bei dem hohen resonanten Beitrag von H bei $t = 0$ geringen Einfluss. Die nichtresonante Absorption durch das gebildete Biphenyl muss jedoch berücksichtigt werden, um das Profil zu Reaktionszeiten $t \geq 300\mu s$ noch modellieren zu können. Da die Absorptionsquerschnitte von Horn mit einer breitbandigen Lichtquelle und optischem Vielkanalanalysator bestimmt wurden, ist es sinnvoll, die angegebenen Werte bei der L_α-Wellenlänge nochmals gesondert zu bestimmen. Hierfür wurde eine Anzahl von Experimenten bei Ausgangskonzentrationen $[C_6H_5NO]_0 = 43,5\,ppm/Ar$ und Bedingungen: $1150K \leq T_5 \leq 1300K, p_5 \sim 2bar$ durchgeführt. Als Lichtquelle wurde in diesen Experimenten der ARAS-Aufbau mit 1% Deuterium $/He$ als Lampengas verwendet, um resonante Absorption durch etwaige Bildung von H-Atomen zu vermeiden.

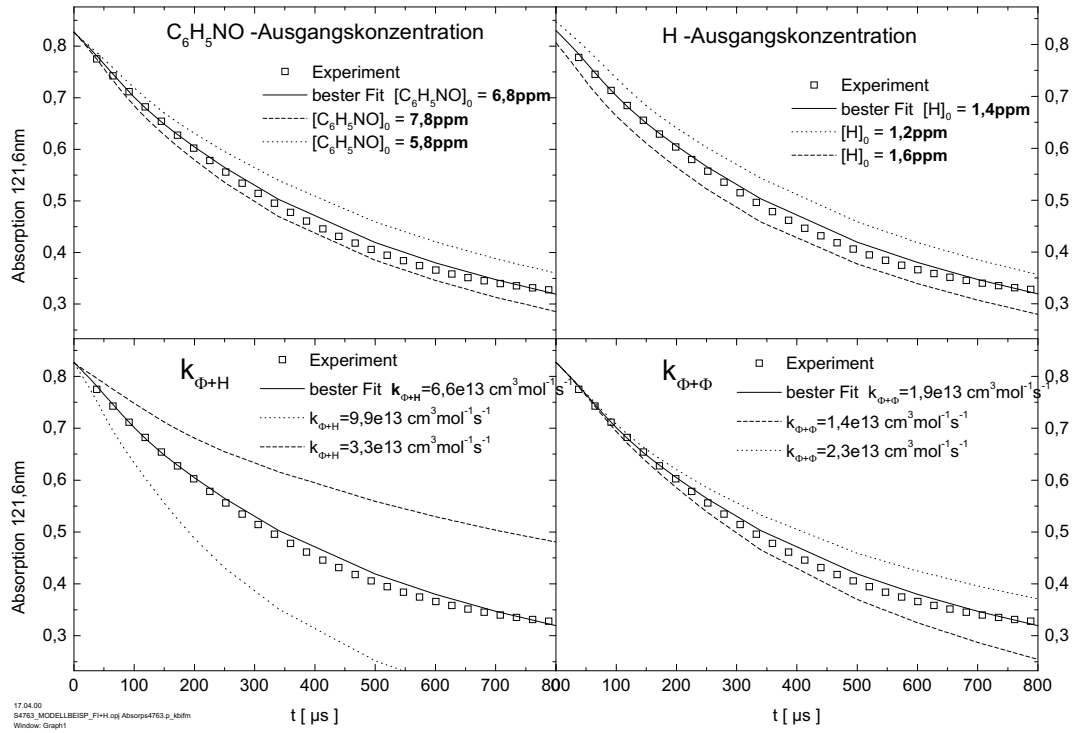


Abbildung 6.7: Sensitivität des ARAS-Profils aus Abbildung 6.6 auf Variation der experimentellen Bedingungen innerhalb ihrer Unsicherheit. *offene Symbole:* gemessenes Profil; *durchgezogene Linie:* Modellierung mit experimentellen Bedingungen: T=1215K, p=1,8bar; $[C_6H_5NO]_0 = 6{,}8\,ppm/Ar$ und $[H]_0 = 1{,}4\,ppm/Ar$; k_{10} =6,7·10^{13} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$; k_{24} =1,85·10^{13} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$. ($\Phi = Phenyl$)

Abbildung 6.8 zeigt ein solches Absorptionsprofil und eine Modellrechnung für die erwartete Konzentration der Absorber, Phenyl und Biphenyl. Dabei wurde der Mechanismus aus Tabelle 6.3 verwendet. Wegen der geringen Temperatur T_5 berücksichtigt die Rechnung zusätzlich den C_6H_5NO -Zerfall mit k_{30} aus [Hor97], anstatt vom vollständigen Zerfall des Radikalvorläufers zu $t = 0$ auszugehen. Die Experimente liefern zwei Ergebnisse:

- Die in oben angegebenen Absorptionsquerschnitte aus [Hor97] werden von allen Experimenten° innerhalb ±10% bestätigt.
- Der Wert der nichtresonanten Absorption ist nahezu konstant. Daher kann die Messung keine Aussage über die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante k_{24} der Reaktion $C_6H_5 + C_6H_5 \rightarrow C_{12}H_{10}$ liefern. In Abbildung 6.8 ist zusätzlich eine Modellrechnung gezeigt, bei der für k_{24} der um einen Faktor 2 kleinere Geschwin-

°12 Experimente, 2 GC-Proben

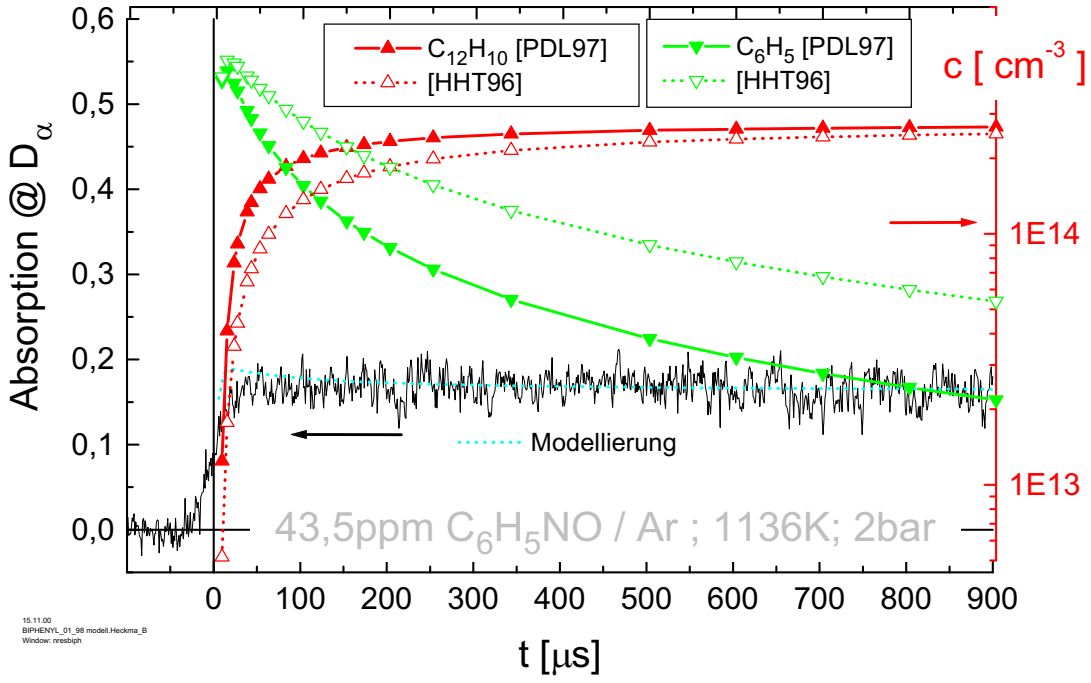


Abbildung 6.8: Nichtresonante Absorption von D_α-Licht. Beispiel eines Experiments mit $[C_6H_5NO]_0 = 43{,}5\,ppm/Ar$ zur Überprüfung der Absorptionsquerschnitte von Phenyl und Biphenyl. Die Symbolkurven zeigen das Ergebnis von Modellrechnungen für die Spezieskonzentration. Dabei wurde der Mechanismus aus Tabelle 6.3 verwendet, jedoch mit: *Volle Symbole:* k_{24} =1,5·10^{13} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$[PDL97]; *Offene Symbole:* k_{24} =8,7·10^{12} $cm^3mol^{-1}s^{-1}$[HHT96]. Die mit *Modellierung* bezeichnete Kurve ist das Ergebnis einer Modellrechnung mit $\sigma(\Phi) = 5{,}5{\cdot}10^{-17}cm^2; \sigma(\Phi\Phi) = 9{\cdot}10^{-17}cm^2$ und dem kleineren Wert für k_{24} aus [HHT96].

digkeitskoeffizient für die Biphenylbildung von $8,7{\cdot}10^{12}$ $cm^3mol^{-1}s^{-1}$aus [HHT96] verwendet wurde. In beiden Fällen ist die Biphenylbildung so schnell, dass eventuelle Abweichungen vom Verhältnis $\sigma(\Phi\Phi)/\sigma(\Phi) \sim 2$ innerhalb der experimentellen Zeitauflösung und des Signal / Rausch-Verhältnisses nicht auszumachen sind. Das konstante Plateau der Absorption lässt beide Interpretationen zu: Der Wert k_{24} könnte so groß sein, dass zu $t = 0$ innerhalb der Zeitauflösung lediglich Biphenyl vorliegt. Ebenso könnte jedoch die Abweichung vom Verhältnis $\sigma(\Phi\Phi)/\sigma(\Phi) \sim 2$ so gering sein, dass ein wesentlich langsamerer Fortschritt der Rekombination nicht im Profil sichtbar wird.

Trotz des Beitrags verschiedener Spezies zur Absorption hat die Modellierung der Reaktion R_{-10} den größten Einfluss auf das Profil.

6.2.3 Konkurrenzreaktionen

Wie oben erwähnt wurde die Temperatur in den Experimenten nicht wesentlich über die durch den instantanen Zerfall der Radikalvorläufer vorgegebenen 1200K ausgedehnt, um Konkurrenzreaktionen zu vermeiden. Insbesondere der Zerfall des Phenylradikals kann bei höheren Temperaturen die ARAS-Profile stören. Für diesen Beitrag wurde wiederum der Zerfall unter Bildung des $o\,C_6H_4$ -Biradikals angenommen, mit dem im vorigen Kapitel die Phenylexperimente aus [BUFJ88] modelliert werden konnten.

$$\mathrm{R}_{22}: \quad C_6H_5 \rightarrow o\,C_6H_4 + H \;; \quad \mathrm{k}_{22} = 2{,}2{\cdot}10^{13} \cdot exp(-35380/T)$$

Der Kanal R_{22} trägt in diesem Fall durch H-Bildung direkt zum ARAS-Signal bei. Bei 1300K beträgt $\mathrm{k}_{22} \sim 30s^{-1}$, und spielt in der Modellierung der Profile eine untergeordnete Rolle.
Daneben sind noch die konkurrierenden Reaktionen der Ausgangsradikale zu berücksichtigen:

$$\begin{array}{lll} \mathrm{R}_{23}: & C_6H_5 + H \rightarrow o\,C_6H_4 + H_2 \;; & \mathrm{k}_{23} = 1{\cdot}10^{14} \cdot exp(-3000/T) \quad \text{[Hor97]} \\ \mathrm{R}_{24}: & C_6H_5 + C_6H_5 \rightarrow C_{12}H_{10} \;; & \mathrm{k}_{24} = 1{,}39{\cdot}10^{13} \cdot exp(-56/T) \quad \text{[PDL97]} \end{array}$$

Der Kanal R_{23} wurde in der Arbeit [Hor97] abgeschätzt. Der dort angegebene Wert bei 1200K beträgt $8{,}2{\cdot}10^{12}\ cm^3mol^{-1}s^{-1}$und trägt damit leicht zur Abnahme des H-Signals bei. Die Reaktionsenthalpie für diesen Kanal liegt mit $\Delta H^0_{r,298K} = -27{,}1kcal/mol$ deutlich über der des Rekombinationskanals R_{10} mit $\Delta H^0_r = -113kcal/mol$.
Die Weiterreaktion des gebildeten Benzols mit Wasserstoffradikalen $C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_5 + H_2$ spielt wegen der geringen Benzolkonzentration während der ersten 200-300μs eine vernachlässigbare Rolle.

6.2.4 Ergebnisse der Messung $C_6H_5 + H$

Abbildung 6.9 zeigt das Resultat der Auswertung der Rekombinationsexperimente. Die Schwankung ist aufgrund der genannten experimentellen Unsicherheiten relativ groß. Die abgeleiteten Geschwindigkeitskoeffizienten bewegen sich zwischen $2\text{-}4{\cdot}10^{13}\ cm^3mol^{-1}s^{-1}$ und liegen damit im unteren Bereich der in der Literatur angegebenen Spanne [NIS98]. Eine signifikante Abhängigkeit vom Druck kann aus den Daten nicht abgeleitet werden. Nach Rechnungen von Just [Jus00] sollte die Reaktion bei diesen Bedingungen noch im Fall-off-Bereich liegen. Tatsächlich ist bei einzelnen Experimenten bei gleicher Ausgangskonzentration eine Steigerung des gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten zu beobachten, diese Änderung liegt aber innerhalb der Streuung aller Experimente. Die Datenbasis ist für eine gesicherte Aussage zu gering. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen sind weitere Messungen erforderlich.

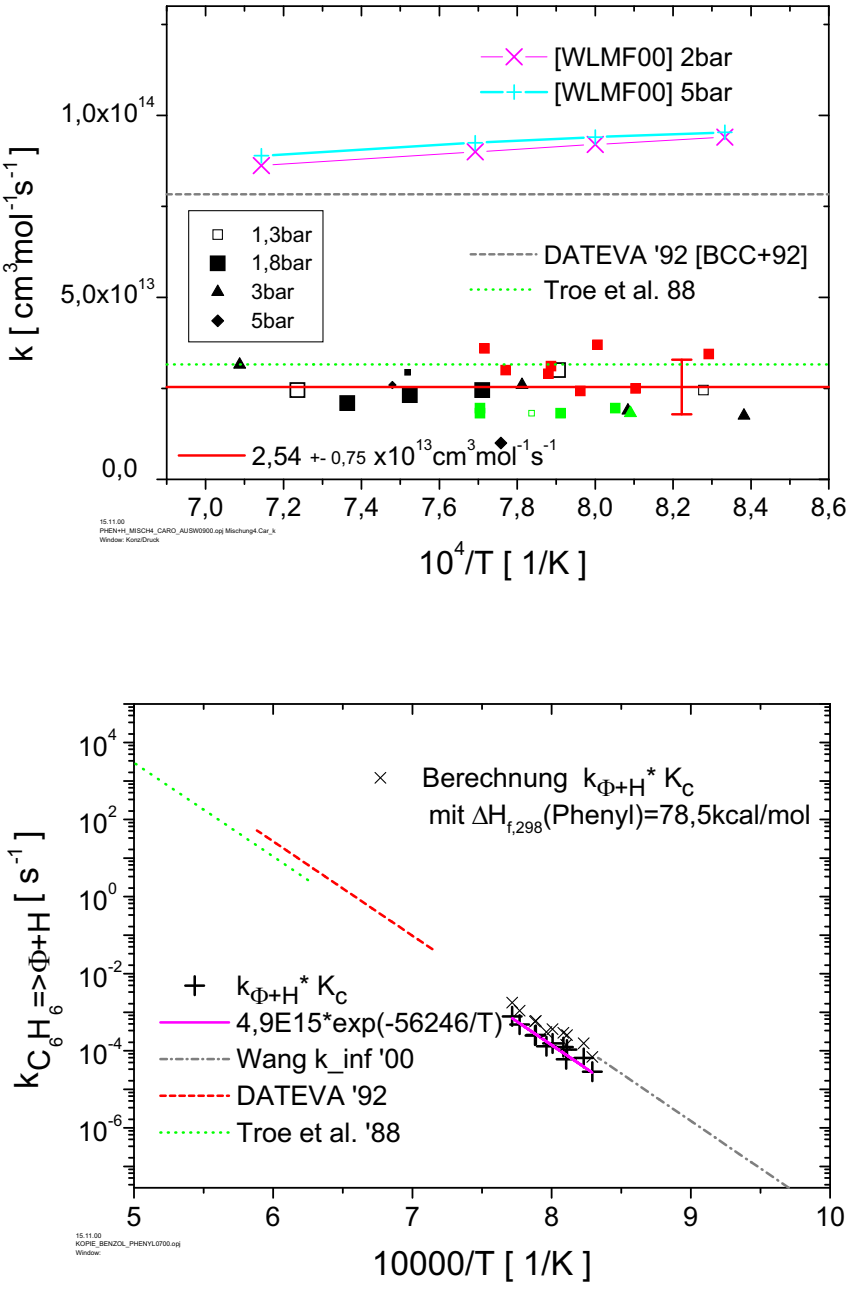


Abbildung 6.9: *Oben:* Ergebnisse der Modellierung von k_{-10} und Vergleich mit Literaturdaten aus [NIS98] (Wang et al. = [WLMF00]; DATEVA = [BCC$^+$92]). *Unten:* Berechnete Werte für die Rückreaktion: $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5+H$ aus k_{-10} und der Gleichgewichtskonstanten aus [Jus00] (Symbole:+) für die Messdaten dieser Arbeit und die im linken Bild eingezeichneten Literaturdaten. Die Symbole: x stammen aus der Berechnungvon R_{10} mit der Gleichgewichtskonstanten aus [BU90].

6.3 Zusammenführung der Ergebnisse

Aus den gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Rekombination $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ kann über die Gleichgewichtskonstante K_c der Reaktion die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziationsreaktion $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ berechnet werden. In [BU90] wurde aus der Thermodynamik ein Ausdruck für K_c angegeben, der sich auf die Standardbildungsenthalpie von Phenyl $\Delta H^0_{f,298K} = 78{,}5 kcal/mol$ aus [BM00] stützt:

$$K_c = 5{,}46{\cdot}10^5 \cdot T^{-0{,}98} \cdot exp(-56683/T) cm^3 mol^{-1} \text{ für } 1000K \leq T \leq 2000K.$$

In einer neueren Arbeit von Troe und Heckmann [HHT96] wird die Standardbildungsenthalpie von Phenyl zu $\Delta H^0_{f,298K} = 80{,}78 kcal/mol$ angegeben. Damit ergibt sich:

$$K_c = 5{,}65{\cdot}10^5 \cdot T^{-0{,}9763} \cdot exp(-57821/T) cm^3 mol^{-1} \text{ [Jus00]}.$$

Die Berechnung von k_{10} aus der Rekombination setzt voraus, dass auf der Produktseite der Reaktion $C_6H_5 + H \rightarrow Produkte$ ausschließlich Benzol entsteht und insbesondere der Kanal $C_6H_5 + H \rightarrow o\,C_6H_4 + H_2$ vernachlässigbar ist. Die so gefundenen Werte stellen also lediglich eine Obergrenze für k_{10} dar. In Abbildung 6.10 sind die experimentellen Daten für Dissoziation und Rekombination, verbunden über die Gleichgewichtskonstante, in gemeinsamen Arrheniusauftragungen für R_{10} dargestellt. Zum Vergleich sind die in [NIS98] angeführten Literaturdaten eingetragen. Alle Daten wurden über den gemeinsamen Temperaturbereich der komplementären Experimente $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$ und $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ extrapoliert. Nach Rechnungen von Just [Jus00] befinden sich beide Reaktionen im jeweiligen Temperaturbereich noch deutlich im Fall-off-Bereich. Die Rekombination sollte bei 1200K etwa 80% des Hochdruckwertes erreicht haben. Die Dissoziation liegt bei 1800K bei 57% des Hochdruckwertes. Abbildung 6.11 zeigt den Vergleich der Dissoziationsexperimente und der aus der Messung der Rekombination berechneten Werte für k_{10} mit der Fall-off Rechnung aus [Jus00]. Dabei wurde angenommen, dass der gemessene Wert bei 1800K dem berechneten Fall-off Wert von 57% des Hochdrucklimits entspricht. Just berechnet 75% des Hochdrucklimits für $T = 1500K$. Die Experimente geben diesen Bereich der Berechnung sehr gut wieder. Die aus der Messung der Rekombination R_{-10} berechneten Werte für den Temperaturbereich um 1200K liegen jedoch erheblich zu tief gegenüber der Fall-off Rechnung, die 80% des Hochdrucklimits vorhersagt. Die Erniedrigung der Standardbildungsenthalpie auf den kleineren Wert $\Delta H^0_{f,298K} = 78{,}5 kcal/mol$ geht in die richtige Richtung, bringt jedoch keine befriedigende Übereinstimmung mit der Rechnung.

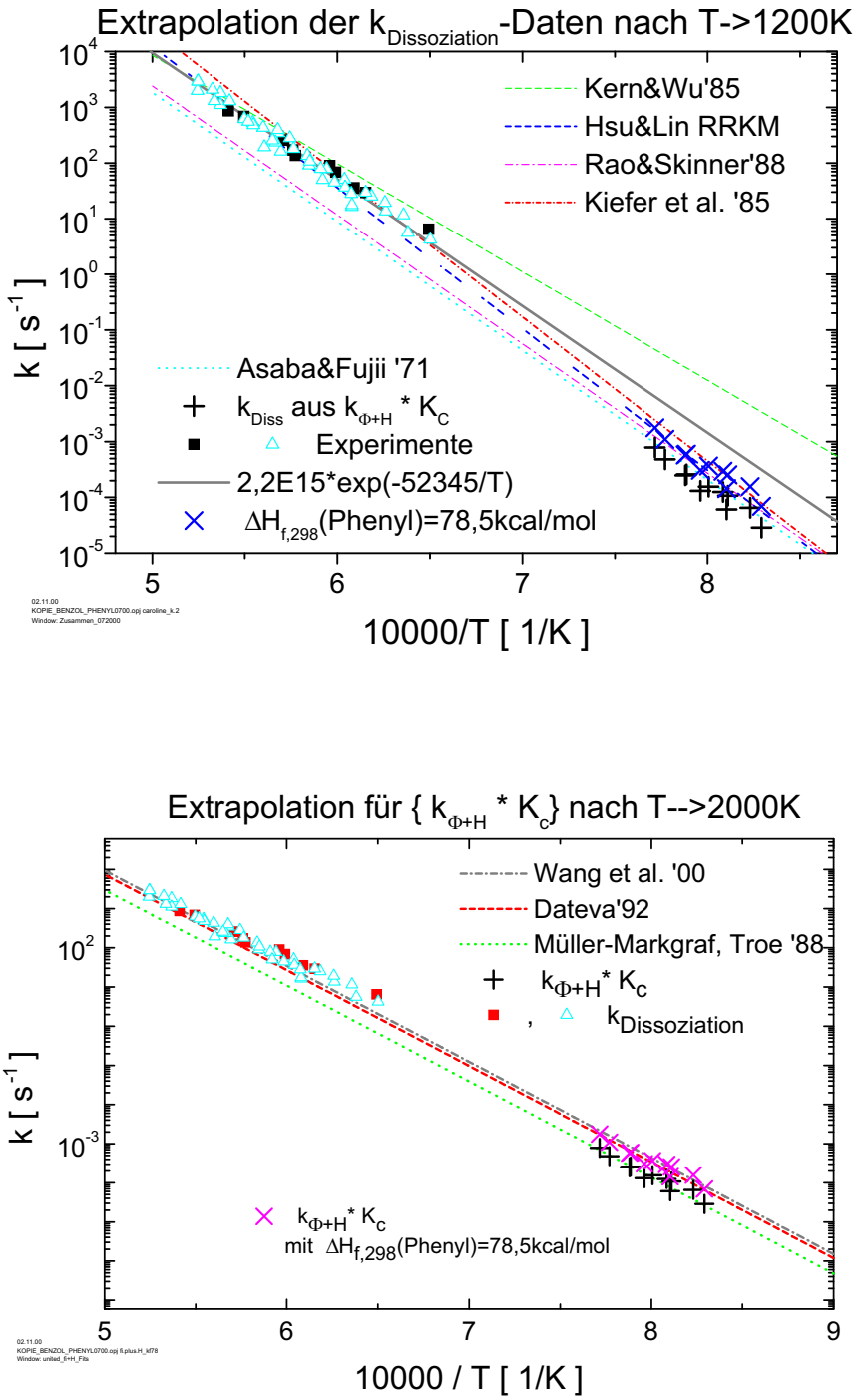


Abbildung 6.10: Arrheniusauftragung der experimentell ermittelten Werte für k_{10} . Aus den Messwerten für die Rückreaktion und dem Gleichgewichtsausdruck wurden entsprechende Werte für den Temperaturbereich 1200-1300K berechnet. Das obere Bild zeigt die Extrapolation der Daten aus dem Zerfall (k_{10}) in den Bereich bis 1200K. Das untere Bild zeigt den umgekehrten Fall, die Extrapolation der aus den Rekombinationsdaten berechneten Werte für k_{10} in den Temperaturbereich der Dissoziationsexperimente. Zusätzlich sind die Extrapolationen der vorhandenen Literaturdaten [NIS98] für die jeweilige Reaktion dargestellt.

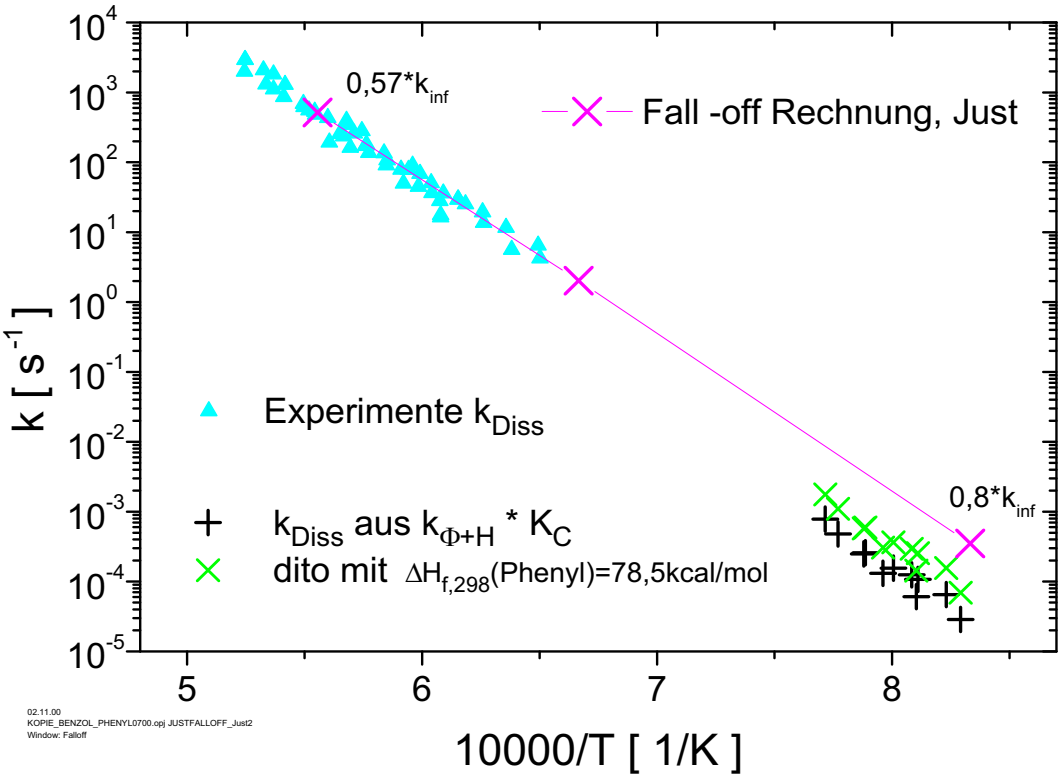


Abbildung 6.11: Vergleich der gemessenen Daten zur Benzoldissoziation und der aus der Rekombinationsmessung berechneten Werte für den unteren Temperaturbereich mit einer Fall-off Rechnung ([Jus00]).

Kapitel 7

Zusammenfassung

Abbildung 7.1 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Arbeit. Ziel dieser Arbeit war es, die für die Rußvorläuferchemie relevanten pyrolytischen Reaktionen des Propar-

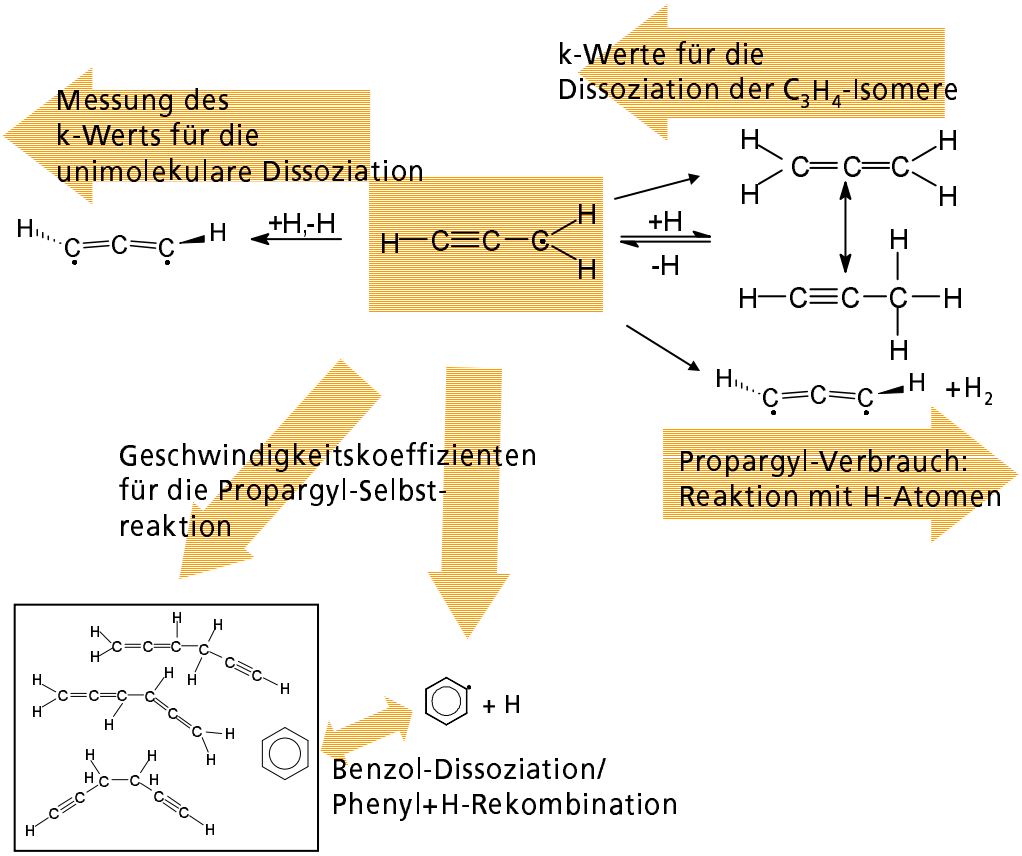


Abbildung 7.1: Untersuchte Reaktionspfade in der vorliegenden Arbeit.

gylradikals unter Druck- und Temperaturbedingungen zu untersuchen, wie sie in realen Verbrennungssystemen herrschen.
Die Eignung von Propargyliodid C_3H_3I als Radikalvorläufer wurde untersucht und bestätigt. Propargyliodid dissoziiert im Stoßrohrexperiment oberhalb 1100K innerhalb der experimentellen Zeitauflösung vollständig zu I-Atomen und C_3H_3 -Radikalen. In Experimenten mit großer Verdünnung des Radikalvorläufers wurde als Quelle der beobachteten H-Atom-Bildung eine rein unimolekulare Reaktion identifiziert. Im Temperaturbereich 1500-2000K wurde ein Arrheniusausdruck für k_1 der unimolekularen Dissoziation $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$ abgeleitet:

$$k_1 = 5{,}1 \pm 2{,}4 \cdot 10^{12} \cdot exp(-39456 \pm 1140/T) s^{-1}; p \geq 1{,}8 bar.$$

H-ARAS Experimente von Propargyl-Stoßrohrexperimenten bei mittleren Konzentrationen ($\sim 20 ppm$) wurden durch Restgasanalysen ergänzt. Dabei zeigt sich, dass Propargyl in einer Selbstreaktion unter Bildung zahlreicher $C_6H_6 lin$ -Spezies rekombiniert, ohne nennenswerte Produktion von H-Atomen. Bei Erhöhung der Temperatur im Stoßrohrexperiment verschiebt sich die Produktverteilung dahingehend, dass der Anteil an Benzol, dem Potentialminimum auf der Reaktionsoberfläche $2C_3H_3 \rightarrow Produkte$, gegenüber allen anderen Spezies stark zunimmt. Um zu bestätigen, dass die Propargyl-Selbstreaktion tatsächlich mit einer linearen Rekombination beginnt und anschließend zum Ringschluss führt, wurden Stoßrohrexperimente mit Benzol und 1-5Hexadiin durchgeführt und das Restgas untersucht. Durch diese Experimente wurden die BAC-MP4-Rechnungen von Melius et al. [MM92] bezüglich der Art und der Vielfalt der möglichen Produkte experimentell bestätigt.

Um die Propargyl-Selbstreaktion zu quantifizieren, wurde in Experimente bei hoher Radikalkonzentration ($\sim 200 ppm$) nichtresonante Absorption durch das Ausgangsradikal und das Produktgemisch gemessen und so ein grober Wert für den k-Wert der Rekombination abgeleitet:

$$4{,}5 \cdot 10^{12} \leq k_{(2C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 - Produkte)} \leq 9 \cdot 10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}.$$

Diese Reaktion wurde als Verarmungsreaktion für das Propargylradikal in die Modellierung der H-ARAS-Profile bei Radikalkonzentrationen von $[C_3H_3]_0 = \sim 20\, ppm/Ar$ mit einbezogen. Aus dieser Modellierung wurde eine Obergrenze für die Disproportionierungsreaktion $C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$ gefunden:

$$k_8 = 3 \pm 1 \cdot 10^{11} cm^3 mol^{-1} s^{-1}.$$

Damit beträgt der Anteil des Disproportionierungskanals für Propargylradikale an der gesamten bimolekularen Reaktion bei Temperaturen zwischen 1300 und 1600K stets weniger als 3-6%.

Aufgrund der Resonanzstabilisierung des Propargylradikals ist dessen Reaktivität gegenüber O_2 vergleichbar gering. Dagegen stellt die Reaktion mit Wasserstoffradikalen eine wichtige Verbrauchsreaktion dar. Die Reaktion wurde in dieser Arbeit erstmals bei Flammentemperaturen direkt gemessen:

$$\mathrm{R}_5 : C_3H_3 + H \rightarrow Produkte \; ; \; \mathrm{k}_5 = 8{,}7{\cdot}10^{13} \pm 7{\cdot}10^{12} cm^3 mol^{-1} s^{-1}.$$

Um diese Gesamtreaktion auf die möglichen Produkte zu verteilen, wurde die Dissoziation der beiden stabilen Produkte, Allen und Propin separat gemessen. Diese Experimente wurden unter um drei Größenordnungen höherer Verdünnung als alle früheren Messungen durchgeführt. Aus diesen Messungen und der aus der Thermodynamik berechneten Gleichgewichtskonstanten konnten die Anteile der C_3H_4 -Bildungspfade an R_5 bestimmt werden. Die Aufteilung auf die beiden Bildungskanäle und der Anteil eines möglichen bimolekularen Kanals $C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$ hängt dabei stark von den verwendeten thermodynamischen Daten ab, bei denen noch große Unsicherheiten bestehen. Bei einer Verbesserung der Kenntnis dieser Größen kann mit den Messungen dieser Arbeit das Verteilungsverhältnis neu bestimmt werden.

Der Ursprung des Rußbildungspfades nach dem HACA-Modell (siehe Kapitel 1, Abbildung 1.1) ist das Phenylradikal. Durch Anlagerung von Acetylen kommt es zur Bildung größerer PAH. In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass die Propargylrekombination zunächst zu C_6H_6lin -Spezies führt. Als letzter Baustein in der Rußvorläuferchemie des Propargyls wurde daher die Dissoziation des Benzols, $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$, untersucht. Zusätzlich wurde das komplementäre Experiment, die Rekombination $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$ gemessen und deren Druckabhängigkeit untersucht, wobei die Benzol-Dissoziation und die Rekombination bisher zu keinem einfachen konsistenten Zusammenhang geführt werden konnten. Die in dieser Arbeit abgeleiteten kinetischen Daten stellen somit ein vollständiges Subsystem für die Modellierung der Bildung aromatischer Spezies aus dem Propargylradikal dar.

Anhang A

Berechnung der Zustandsgrößen im Stoßrohrexperiment

Der Vorteil in der Verwendung von Stoßrohren zur Untersuchung chemischer Kinetik besteht in der Möglichkeit, die Zustandsgrößen Temperatur, Druck und Dichte nahezu beliebig einstellen und deren Größe leicht berechnen zu können. Die folgende Darstellung dieser Berechnung folgt im Wesentlichen der Vorlage aus [GT59].
Das betrachtete Stoßrohr besteht aus einem Zylinder mit konstantem Innendurchmesser, der durch eine Membran in einen Hoch- und einen Niederdruckteil getrennt ist (siehe Abbildung 2.1). Durch Bersten der Membran breitet sich eine Druckwelle aus dem Hochdruckteil in das ruhende Gas im Niederdruckteil aus. Diese Druckwelle verursacht einen Anstieg des Drucks, der Dichte und der Temperatur im durchlaufenen Gas. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle ist eine Funktion der Temperatur des durchlaufenen Mediums. Der Wellenfront nachfolgende Teile der Welle bewegen sich folglich in einem heißeren Medium und damit schneller als die Wellenfront selbst und holen diese schließlich ein. Nach einer bestimmten Laufstrecke hat sich daher im idealisierten Fall eine ebene Wellenfront vernachlässigbarer Stärke ausgebildet, die sich mit Überschallgeschwindigkeit in Richtung des Endflansches ausbreitet. Hinter dieser *einfallenden Welle* strömt das Gas mit konstanter Geschwindigkeit. Am ebenen Endflansch wird die Stoßwelle reflektiert. Die durch den einfallenden Stoß auf das Gas übertragene Geschwindigkeit wird durch den *reflektierten Stoß* kompensiert, das Gas befindet sich nun wieder in Ruhe. Gleichzeitig werden Druck und Temperatur durch den erneuten Stoß nochmals etwa verdoppelt. Die Messungen in dieser Arbeit wurden am ruhenden Gas hinter dieser reflektierten Wellenfront durchgeführt. Die durch die Stoßwelle induzierten Zustände an Druck und Temperatur bleiben für eine Messzeit von etwa $1ms$ konstant.
Gleichzeitig mit der Verdichtungswelle in den Niederdruckteil des Stoßrohres breitet sich in der Gegenrichtung, in den Hochdruckteil ein *Verdünnungsfächer* aus, der das dort befindliche Gas abkühlt. Auch diese Verdünnungswellen werden am dortigen Endflansch reflektiert. Abbildung A.1 zeigt die prinzipiellen Vorgänge im Stoßrohr in einem Wellendiagramm und die Druckverhältnisse zu einem Zeitpunkt t_1 nach dem Bersten der Membran.

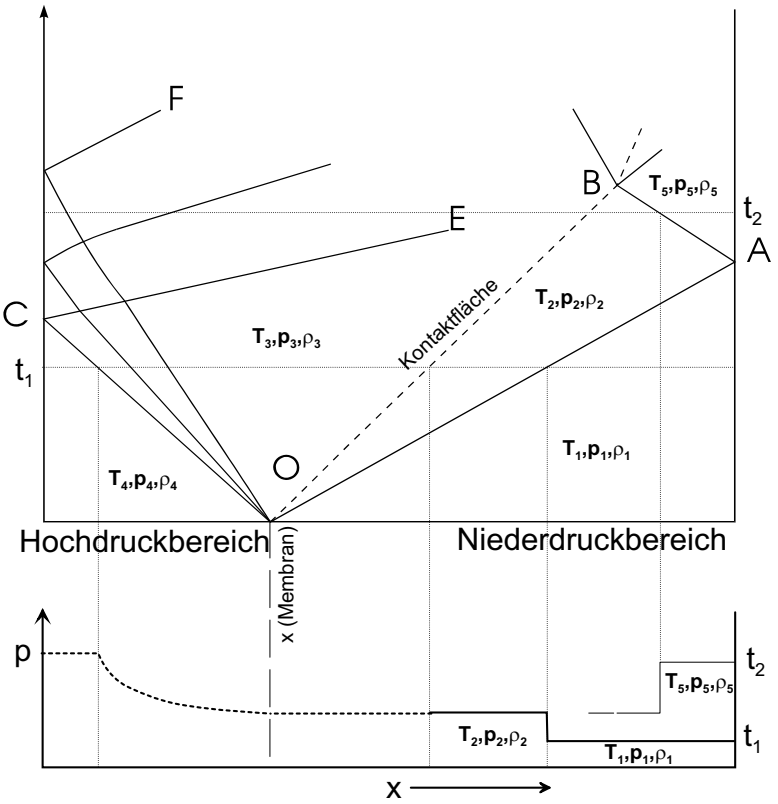


Abbildung A.1: Wellendiagramm der Vorgänge in einem Stoßrohr. Die Abbildung wurde modifiziert [Wri61] entnommen. OA kennzeichnet den Verlauf der Bewegung der Stoßfront, OE bis OF den Fächer der Verdünnungswellen. Im Punkt B trifft die Kontaktfläche zwischen Treibergas und Testgas auf die reflektierte Stoßwellenfront. Im unteren Teil: Verlauf des Drucks im Stoßrohr zum Zeitpunkt t_1 nach dem Bersten der Membran und zu t_2 nach der Reflektion der Stoßwelle am Endflansch (nur Ausschnitt).

A.1 Berechnung

Zur Berechnung der Zustandsgrößen T_5, p_5 und ρ_5 benutzt man die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie. Unter der Näherung, dass sich die Stoßwelle mit konstanter Geschwindigkeit in Richtung des Endflansches bewegt, kann man die Navier-Stokes Gleichungen für stationäre Strömungen verwenden (siehe [GT59]). Nichtlineare Glieder treten nicht auf, die Gleichungen sind einfach zu integrieren. Man vergleicht die Zustände vor (Index 1) und hinter (Index 2) der Stoßfront, wenn ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Die Erhaltungsgleichungen in dieser Form heißen *RANKINE-HUGONIOT-Gleichungen*:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \Phi_m \; (Massenstrom) \tag{A.1}$$

$$\rho_1 u_1^2 + p_1 = \rho_2 u_2^2 + p_2 = \Phi_p \; (Impulsstrom) \tag{A.2}$$

$$\frac{1}{2}u_1^2 + H_1 = \frac{1}{2}u_2^2 + H_2 = \Phi_e \; (Energiestrom) \; mit H = E + \frac{p}{\rho} \; (Enthalpie) \tag{A.3}$$

Man nimmt die kalorische Zustandsgleichung und die ideale Gasgleichung hinzu:

$$H_2 - H_1 = c_p(T_2 - T_1) \tag{A.4}$$

c_p: konstant angenommene molare Spezifische Wärme

$$p = \rho R T \tag{A.5}$$

R: molare Gaskonstante

Damit kann man die Energieerhaltung A.3 schreiben als:

$$u_1^2 + \frac{2\kappa}{\kappa - 1}\frac{p_1}{\rho_1} = u_2^2 + \frac{2\kappa}{\kappa - 1}\frac{p_2}{\rho_2} \tag{A.6}$$

$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$

Wenn man die Zustandsgrößen vor der Stoßwellenfront (Einfülldruck im Niederdruckteil, Temperatur, Innere Energie und Dichte) kennt, so stellen die Gleichungen A.1, A.2 und A.6 ein System von drei Gleichungen mit vier Unbekannten (u_1, u_2, ρ_2 und p_2) dar.
Im Experiment wird daher die Geschwindigkeit der Stoßfront (u_1) gemessen. Mit der Schallgeschwindigkeit a, $a_1 = \sqrt{\kappa R T_1}$ und der *MACH-Zahl* M, $M_1 = u_1/a_1$, kann man die Temperatur- und Druckverhältnisse vor und hinter der Stoßwelle in Beziehung setzen:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{2\kappa\, M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1}\right] \cdot \left[\frac{(\kappa - 1)\, M_1^2 + 2}{(\kappa + 1)\, M_1^2}\right] \tag{A.7}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\kappa\, M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \tag{A.8}$$

Durch das Auftreffen auf das feste Ende, den Rohr-Endflansch, wird die Stoßwelle reflektiert und läuft in das sich aufstauende Gas zurück. Hinter der reflektierten Stoßfront tritt ein erneuter Druck- und Temperatursprung auf. Die durch den einfallenden Stoß induzierte Geschwindigkeit wird durch den reflektierten Stoß kompensiert, das dahinter befindliche Gas ist wieder in Ruhe. Die Verhältnisse von Temperatur und Druck berechnen sich nun zu:

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left[\frac{3\kappa - 1}{\kappa - 1}\, M_1^2 - 2\right] \cdot \left[2M_1^2 + \frac{3 - \kappa}{\kappa - 1}\right]}{\left(\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}\right)^2 M_1^2} \tag{A.9}$$

$$\frac{p_5}{p_1} = \left[\frac{\frac{3\kappa - 1}{\kappa - 1}\, M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa - 1}}\right] \cdot \left[\frac{\frac{2\kappa}{\kappa - 1}\, M_1^2 - 1}{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}}\right] \tag{A.10}$$

Die Berechnung der experimentellen Daten nach diesen Formeln wurde mit einem Code von [Nau98] durchgeführt.

Anhang B

Reaktionskinetik

Um den zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen beschreiben zu können, ist es notwendig, den Reaktionen einzelner Spezies und der Spezies untereinander eine Reaktionsgeschwindigkeit zuordnen zu können. Diese Größe ist in den meisten Fällen eine Funktion des Druckes und der Temperatur. Sind in einem System die temperatur- und druckabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten k_i aller denkbaren chemischen Reaktionen bekannt und sind weiterhin die herrschenden Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur zu allen Zeiten bekannt, so ist das System vollständig beschreibbar. Vorhersagen über die zu erwartenden Produkte sind ebenso möglich, wie eine Vorhersage der Reaktion des Systems auf Veränderung des zeitlichen Druck- oder Temperaturverlaufs.
Eine einzelne Reaktion der Form:

$$A + B + M \underset{k_{\leftarrow}}{\overset{k_{\rightarrow}}{\rightleftharpoons}} C + D + M,$$

mit den Edukten A und B, dem Stoßpartner M und den Produkten C und D wird durch ein Differentialgleichungssystem beschrieben:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}[A(t)] &= -k_{\rightarrow}(T,[M]) \cdot [A(t)] \cdot [B(t)] \cdot [M] + \\
&\qquad k_{\leftarrow}(T,[M]) \cdot [C(t)] \cdot [D(t)] \cdot [M] && \text{(B.1)} \\
&= \frac{d}{dt}[B(t)] && \text{(B.2)} \\
&= -\frac{d}{dt}[C(t)] && \text{(B.3)} \\
&= -\frac{d}{dt}[D(t)] && \text{(B.4)}
\end{aligned}$$

Wenn immer in dieser Arbeit von *Modellierung* eines Absorptions/Zeit-Profils gesprochen wird, handelt es sich um die Variation der Koeffizienten $k_{\rightarrow}$, um die Lösung eines solchen Gleichungssystems an die experimentell gefundenen Größen $[A(t)] \ldots [D(t)]$ anzupassen. In technischen Verbrennungsprozessen ist ein solches Gleichungssystem sehr schnell so umfangreich, dass einerseits die Kenntnis aller möglichen Koeffizienten nicht

vorhanden ist und andererseits der Rechenaufwand für eine vollständige Bestimmung des Systems unvertretbar wird. Selektion ist notwendig, sowohl in Bezug auf die Auswahl der betrachteten Reaktionen als auch auf die geforderte Kenntnis der entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten. Im Falle der theoretischen Vorhersage bemüht man sich um die Identifikation wichtiger Schlüsselreaktionen, welche eine hinreichend genaue Vorhersage aller interessierender Produkte, beispielsweise Schadstoffe, des Reaktionssystems ermöglichen und gleichzeitig den Aufwand vertretbar halten.
Will man, wie im Falle der vorliegenden Arbeit solche Schlüsselreaktionen identifizieren und die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten messen, so muss man diese im Experiment isolieren. Hierfür eignet sich die Stoßrohrtechnik ideal. Einerseits ist ein hoher Grad an Isolation einzelner Reaktionen möglich, häufig kann durch die extreme Verdünnung der Reaktanden die Ableitung von Ergebnissen aus der Messung einer einzigen Observablen und der Modellierung einer einzigen Reaktion erfolgen. Andererseits sind die interessierenden Bedingungen bezüglich Druck und Temperatur, bei denen man die Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten benötigt, um Verbrennung zu beschreiben, leicht und genau einzustellen. Die Messgröße muss für den Einsatz in der Modellierung realer Verbrennung nicht aus dem experimentell vermessenen Bereich extrapoliert werden.

Der Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten aus den Gleichungen B.1 bis B.4 ist gegeben durch die Gleichung:

$$K_c(T) = \frac{k_{\rightarrow}(T)}{k_{\leftarrow}(T)}\,. \tag{B.5}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c ist eine Funktion der thermodynamischen Daten der Reaktion und damit der beteiligten Spezies. Bei Reaktionen in der Gasphase kann man die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion $aA + bB \ldots \rightleftharpoons mM + nN \ldots$ als Beziehung zwischen den Partialdrücken der Spezies darstellen:

$$K_p(T) = \frac{p_M^m \cdot p_N^n \cdots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdots}\,. \tag{B.6}$$

Die druckabhängige Gleichgewichtskonstante K_p lässt sich nun aus der Thermodynamik der an der Reaktion beteiligten Spezies berechnen:

$$K_p(T) = exp(\frac{-\Delta G_{r,T}^0}{RT})\,. \tag{B.7}$$

$\Delta G_{r,T}^0$ ist die *Gibbssche Freie Enthalpie* der Reaktion. Diese Größe wird aus der *Reaktionsenthalpie* und der *Entropie* berechnet:

$$\Delta G_{r,T}^0 = \Delta H_{r,T}^0 - T \cdot \Delta S_{r,T}^0\,. \tag{B.8}$$

Der Zusammenhang mit der Gleichgewichtskonstanten K_c ist gegeben durch:

$$K_c(T) = \frac{K_p(T)}{(RT)^{\Delta\nu}}\,. \tag{B.9}$$

Dabei ist $\Delta\nu$ die Differenz zwischen den stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion: $\Delta\nu = (m + n + \ldots) - (a + b + \ldots)$. [a]

Der für die Modellierung der Chemie eingesetzte Code nutzt diese Zusammenhänge, um aus den thermodynamischen Daten aller beteiligten Spezies für eine gegebene Reaktionsgeschwindigkeit in Vorwärtsrichtung die Gleichgewichtskonstante und damit die Geschwindigkeit der Rückreaktion zu bestimmen. Die Wärmekapazität $c_p(T)$, Bildungsenthalpie $H(T)$ und die Entropie $S(T)$ werden als Eingabeparameter für diese Rechnung benötigt. Um die Temperaturabhängigkeit zu beschreiben, genügt es, zwei Sätze von je sieben sogenannten JANAF-Koeffizienten für die Berechnung der folgenden Polynome im Bereich $T \leq 1000K(a_{1-7}$ und $T \geq 1000K(a_{8-14})$ anzugeben:

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \tag{B.16}$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \tag{B.17}$$

$$\frac{S}{R} = a_1 lnT + a_2T + \frac{a_3T^2}{2} + \frac{a_4T^3}{3} + \frac{a_5T^4}{4} + a_7 \tag{B.18}$$

[a] Bei der Berechnung von K_c aus thermodynamischen Daten gilt es, die Konversion der Einheiten zu beachten: Die Einheit der Gleichgewichtskonstanten hängt von der Ordnung $\Delta\nu$ der Reaktion ab: Allgemein gilt:

$$K_c = \frac{k_{\rightarrow}(T)}{k_{\leftarrow}(T)} \Rightarrow [K_c] = \frac{[k_{\rightarrow}]}{[k_{\leftarrow}]} \tag{B.10}$$

Daher gilt:

$$A + B \rightarrow C \quad \Delta\nu = -1 \quad [K_c] = \frac{[k_{\rightarrow}]}{[k_{\leftarrow}]} = cm^3 \cdot mol^{-1} \tag{B.11}$$

$$A \rightarrow B + C \quad \Delta\nu = +1 \quad [K_c] = cm^{-3} \cdot mol \tag{B.12}$$

$$A + B \rightarrow C + D \quad \Delta\nu = 0 \quad [K_c] = [-] \tag{B.13}$$

Aus Gleichung B.6 ist ersichtlich, dass K_p für den Fall $\Delta\nu = +1$ (Dissoziation) die Einheit eines Druckes erhält:

$$[K_p] = \frac{[p_B] \cdot [p_C]}{[p_A]} = \frac{(Nm^{-2})^2}{Nm^{-2}} = \frac{N}{m^2} \tag{B.14}$$

Will man nun über Gleichung B.9 die Gleichgewichtskonstante K_c aus der Thermodynamik berechnen, so gilt für den Fall $\Delta\nu = +1$:

$$K_p(T) = (p^0)^{\Delta\nu} exp(\frac{-\Delta G^0_{r,T}}{RT}), \tag{B.15}$$

wobei p^0 der Standarddruck ist. In Gleichung B.7 ist dieser Vorfaktor weggelassen, weil der Standarddruck gleich einer Atmosphäre, also gleich eins gesetzt wurde. Setzt man $p^0 = 1atm$, so muss auch in Gleichung B.9 die allgemeine Gaskonstante R in atm ausgedrückt werden. Es gilt: $R = 82{,}05\, atm\, cm^3 mol^{-1} K^{-1}$ und $R = 8{,}314\, J\, mol^{-1} K^{-1}$, was einen Fehler für K_c von einer Größenordnung ausmacht.

Anhang C

Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen

Die Geschwindigkeitskonstante k unimolekularer Reaktionen zeigt neben einer starken Temperaturabhängigkeit auch eine Abhängigkeit vom Druck, bzw. der Dichte der Stoßpartner [M] bei der Reaktion. Dabei ist eine Änderung des Zeitgesetzes der Reaktion mit dem Druck zu beobachten.
Bei niedrigem Druck ist die Geschwindigkeitskonstante dem Druck proportional:

$$k(T, [M]) = k_0(T) \cdot [M] \,. \tag{C.1}$$

Im Grenzfall hohen Drucks ist die Geschwindigkeitskonstante dagegen vom Druck unabhängig:

$$k(T, [M]) = k_\infty(T) \,. \tag{C.2}$$

Der dazwischenliegende Bereich wird Fall-off-Bereich genannt. Er verschiebt sich mit zunehmender Molekülgröße zu niedrigeren Drücken. Das bedeutet, ein größeres Molekül erreicht bereits bei niedrigeren Drücken bzw. Dichten eines inerten Stoßpartners das Hochdrucklimit. Fall-off-Effekte müssen in einem Mechanismus nicht berücksichtigt werden.
Nach dem Modell von Lindemann und Hinshelwood zur Beschreibung teilt man den Einzelschritt einer unimolekularen Reaktion in zwei unabhängige Prozesse auf:

$$A + M \underset{\text{Aktivierung}}{\overset{\text{Desaktivierung}}{\leftrightarrows}} A^* + M$$

$$\downarrow$$

$$Produkte$$

Das Molekül wird zunächst durch Energieübertrag bei einem Stoß mit dem inerten Stoßpartner M angeregt. Das angeregte Molekül A^* verfügt über genügend Energie, um ohne weiteren Stoß weiterzureagieren. Bei einem weiteren Stoß mit M verliert es seine Anregung.
Der Geschwindigkeitskoeffizient im Übergangsbereich berechnet sich dann zu:

$$k(T,[M]) = \frac{k_0(T)\cdot[M]}{1+\frac{k_0(T)}{k_\infty(T)}\cdot[M]} \tag{C.3}$$

Diese Berechnung gibt die Breite des Übergangsbereichs jedoch zu gering an.
Nach der Methode von Troe [Tro83] und [GLT83] wird dieser Mangel durch Multiplikation mit einem *Verbreiterungsfaktor* verbessert:

$$k(T,[M]) = k_{LH}\cdot F \tag{C.4}$$

wobei gilt:

$$F = F^{sc}\cdot F^{wc} \tag{C.5}$$

F^{sc} = Korrekturfaktor für die Einflüsse starker Stöße (Energieabhängigkeit von $k(E,J)$)
F^{wc} = Korrekturfaktor für die Einflüsse schwacher Stöße

Damit läßt sich nach Troe die Geschwindigkeitskonstante im Übergangsbereich als Funktion der Hoch- und Niederdruck-k-Werte ausdrücken:

$$\frac{k_{Fall-Off}}{k_\infty} = \frac{\frac{k_0}{k_\infty}}{1+\frac{k_0}{k_\infty}}\cdot F(\frac{k_0}{k_\infty}) \tag{C.6}$$

Die beiden Korrekturfaktoren berechnen sich wie folgt:
Troe drückt den Faktor F^{sc} im Verhältnis zu seinem Zentralwert
$F^{sc}_{cent} = F^{sc}(\frac{k_0}{k_\infty} = 1)$ aus:

$$\frac{logF^{sc}}{logF^{sc}_{cent}} = \frac{1}{1+[log(\frac{k_0}{k_\infty})/N^{sc}]^2} \tag{C.7}$$

$N^{sc} \simeq 0,75 - 1,27log(F^{sc}_{cent})$

Der Ausdruck für F^{sc}_{cent} wird aus den *Kassel*-Parametern S_K und B_K bestimmt:

$$-logF^{sc}_{cent} = \frac{(1,06logS_K)^{2,2}}{(1+C_1S_K^{C_2})} \tag{C.8}$$

mit:

$$C_1 = 0,1\cdot exp(2,5B_T^{-1} - 0,22B_T - 6\cdot10^{-10}B_T^6) \tag{C.9}$$
$$C_2 = 1,9 + 4,6\cdot10^{-5}B_T^{2,8} \tag{C.10}$$
$$B_T = [(S_K-1)/(s-1)]^{0,6}\cdot B_K \tag{C.11}$$

und den Kassel-Parametern:

$$S_K = \frac{U_{vib}^{\ddagger}}{RT} \tag{C.12}$$

$$B_K = \frac{S_K - 1}{s - 1} \cdot \frac{E_0 + a(E_0) \cdot E_z}{RT} \tag{C.13}$$

$a(E_0)$: Whitten-Rabinovitch Korrekturfaktor
$U_{vib}^{\ddagger}$: mittlere Vibrationsenergie des Übergangszustands
E_0 : Schwellenenergie
E_z : Nullpunktsenergie aller s Oszillatoren

Der Korrekturfaktor für schwache Stöße berechnet sich nach:

$$logF_{cent}^{wc} \simeq 0,14 \cdot log(\beta_c) \tag{C.14}$$

mit der Stoßeffizienz β_c für schwache Stöße [GLT83].
F_{cent} wird mittlels der Parameter S_K, B_K und β_c aus molekularen Parametern bestimmt. Der Wert kann aber auch an die Geschwindigkeitskonstanten für Hoch- und Niederdruckbereich angepasst werden. Wenn in der Literatur für eine Reaktion Fall-off-Daten angegeben werden, so ist es üblich, einen Arrheniusausdruck anzugeben und zusätzlich die Parameter a, T^*, T^{**} und T^{***} zur Berechnung von F_{cent} :

$$F_{cent} = (1 - a)exp(-T/T^{***}) + a \cdot exp(-T/T^*) + exp(-T^{**}/T) \tag{C.15}$$

Anhang D

Reaktionen und Thermodynamik

#	Reaktion	A[a]	n	E_A/R[b]	Ref.
R_1	$C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$	$5{,}1{\cdot}10^{12}$	0	39456	Kapitel 3
R_2	$H + HI \rightarrow H_2 + I$	$4{,}5{\cdot}10^{13}$	0	290	[LWZ79]
R_7	$I + HI \rightarrow I_2 + H$	$8{\cdot}10^{14}$	0	18685	[GT79]
R_6	$HI + Ar \rightarrow H + I + Ar$	$5{\cdot}10^{15}$		41000	[Win93]
R_{-6}	$H + I + Ar \rightarrow HI + Ar$	$2{,}1{\cdot}10^{10}$	0,5	22000	[CF58]
R_3	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_5 + I$	3,2E14	0	25950	[Win93]
R_4	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	$4{\cdot}10^{15}$	0	15600	[Win93]
$R_{3'}$	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	$1{,}3{\cdot}10^{14}$	0	10064	[KSLM96]
R_{29}	$CH_3I \rightarrow CH_3 + I$	$2{,}62{\cdot}10^{15}$	0	19858	[KSM97]
R_{11A}	$A\text{-}C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$	$6{,}2{\cdot}10^{12}$	0	36375	Kapitel 5.2
R_{11P}	$P\text{-}C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 + H$	$8{,}7{\cdot}10^{12}$	0	37625	Kapitel 5.2
R_{-11A}	$C_3H_3 + H \rightarrow A\text{-}C_3H_4$				
R_{-11P}	$C_3H_3 + H \rightarrow P\text{-}C_3H_4$				
R_5	$C_3H_3 + H \rightarrow Produkte$	$8{\cdot}10^{13}$	0	0	Kapitel 5
R_{12}	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$	$7{\cdot}10^{13}$	0	1500	Kapitel 5
R_{17P}	$P\text{-}C_3H_4 + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	$1{\cdot}10^{12}$	0	755	[HNM$^+$89]
R_{17A}	$A\text{-}C_3H_4 + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	$1{\cdot}10^{12}$	0	755	[HNM$^+$89]
R_{16A}	$A\text{-}C_3H_4 \rightarrow P\text{-}C_3H_4$	$2{,}5{\cdot}10^{12}$	0	29691	[HNM$^+$89]
R_{16P}	$P\text{-}C_3H_4 \rightarrow A\text{-}C_3H_4$	$2{,}1{\cdot}10^{12}$	0	30194	[HNM$^+$89]
R_8	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$	$3{\cdot}10^{11}$	0	0	Kapitel 4.5
R_9	$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$	$4{,}5\text{-}9{\cdot}10^{12}$	0	0	Kapitel 4.4
R_{10}	$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$	$2{,}2{\cdot}10^{15}$	0	52345	Kapitel 6
R_{-10}	$C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$	$4{,}5{\cdot}10^{13}$	0	0	Kapitel 6
R_{26}	$C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_5 + H_2$	$2{,}5{\cdot}10^{14}$	0	8040	[WF97]

R_{18}	$C_6H_5 \rightarrow C_6H_5lin$	$5{\cdot}10^{13}$	0	36485	[BUFJ88]
R_{19}	$C_6H_5lin \rightarrow C_4H_3 + C_2H_2$	$4{\cdot}10^{62}$	-14,7	28937	[BUFJ88]
R_{20}	$C_6H_5lin \rightarrow C_6H_4 + H$	$2{,}5{\cdot}10^{58}$	-13,8	25062	[BUFJ88]
R_{23}	$C_6H_5 + H \rightarrow o\,C_6H_4 + H_2$	$1{\cdot}10^{13}$	0	3000	[WLMF00]
R_{22}	$C_6H_5 \rightarrow o\,C_6H_4 + H$	$2{,}2{\cdot}10^{13}$	0	35380	[WLMF00]
R_{31}	$o\,C_6H_4 \rightarrow C_4H_2 + C_2H_2$	$1{,}2{\cdot}10^{18}$	-0,34	44200	[WLMF00]
R_{27}	$C_6H_6 \rightarrow C_4H_4 + C_2H_2$	$1{,}3{\cdot}10^{14}$	0	44280	[KWS+84]
R_{28}	$C_4H_4 \rightarrow 2C_2H_2$	$3{,}4{\cdot}10^{13}$	0	38820	[BUKF89]
R_{32}	$C_4H_4 \rightarrow C_4H_2 + H_2$	$1{,}3{\cdot}10^{15}$	0	47670	[BUKF89]
R_{33}	$C_4H_4 + Ar \rightarrow C_4H_3 + H + Ar$	$1{,}1{\cdot}10^{20}$	0	49990	[BUKF89]
R_{21}	$C_4H_3 \rightarrow C_4H_2 + H$	$3{,}1{\cdot}10^{60}$	-13,9	30900	[BU90]
R_{24}	$C_6H_5 + C_6H_5 \rightarrow C_{12}H_{10}$	$1{,}39{\cdot}10^{13}$	0	56	[PDL97]
R_{25}	$C_{12}H_{10} + H \rightarrow C_{12}H_9 + H_2$	$7{,}1{\cdot}10^{14}$	0	51840	[Hor97]
R_{30}	$C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5 + NO$	$2{,}3{\cdot}10^{15}$	0	24300	[Hor97]

Tabelle D.1: In dieser Arbeit verwendete Reaktionen

[a] Einheiten: cm, mol, s^{-1}
[b] Einheit: K

Substanz	$\Delta H^0_{f,298}$ $[kcal/mol]$	$\Delta S^0_{f,298}[cal/K \cdot mol]$	Bemerkungen	Referenz
H	52,1	27,4		[Mel97]
O	59,6	38,5		[BM00]
I	25,5	43,2		[BM00]
I_2	14,9	62,3		[Hor97]
HI	6,3	49,4		[BM00]
H_2	0	31,2		[BM00]
O_2	0	49		[NIS98]
OH	9,3	43,9		[NIS98]
H_2O	-57,8	45,1		[NIS98]
N_2O	19,6	52,5		[Hor97]
NO	21,6	50,3		[BM00]
N_2	0	45,8		[BM00]
$^1CH_2$	101,5	45,1		[Mel97]
CH_3I	3,5	62,8	$\Delta S_{f,298}$ aus [BM00]	[CP70]
CH_3	35,1	46,4		[Hor97]
C_2H	130,7	51		[BM00]
C_2H_2	54,4	48,0		[BM00]
C_2H_5	28	60,1		[BM00]
C_2H_6	-20,1	54,7		[BM00]
$^3C_3H_2$	123,6	62,3		[BM00]
$^1C_3H_2$	131,4	58,8	$\Delta H_{f,298}$ aus [VPP98]	[BM00]
C_3H_3	82,7	61,3		[MM92]
A-C_3H_4	45,6	58,2		[BM00]
P-C_3H_4	44,3	59,3		[BM00]
C_4H_4	73,7	66,7		[BM00]
$o\,C_6H_4$	106,6	67,9		[WLMF00]
$C_6H_4\ lin$	125,8	76,8		[BUFJ90]
C_6H_5lin	145,1	92,2		[BUFJ90]
C_6H_5	80,87	69		[HHT96]
C_6H_6lin	94,5	78,5		[MM92]
C_6H_6	19,8	64,3		[BM00]
C_6H_7	98,8	72,9		[BM00]
$C_{12}H_9$	102,2	96,8		[BM00]
$C_{12}H_{10}$	43,5	92,9		[BM00]

Tabelle D.2: Thermodynamische Daten relevanter Spezies

Literaturverzeichnis

[AF71] T. Asaba und N. Fujii.
High Temperature Oxidation of Benzene.
In *Proceedings of the 8th International Symposium on Shock Waves*, Seiten 1–12, 1971.

[AH89] U. Alkemade und K.H. Homann.
Formation of C_6H_6 Isomers by Recombination of Propynyl in the System Sodium Vapour/Propynylhalide.
Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, 161:19–34, 1989.

[AH99] D.B. Atkinson und J.W. Hudgens.
Rate Coefficients for the Propargyl Radical Self-Reaction and Oxygen Addition Reaction Measured Using Ultraviolet Cavity Ring-down Spectroscopy.
Journal of Physical Chemistry A, 103:4224–4252, 1999.

[BCC+92] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker und J. Warnatz.
Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling.
Journal of Physical and Chemical Reference Data, 21(3):pp 441, 1992.

[BH80] J.D. Bittner und J.B. Howard.
Composition Profiles and Reaction Mechanisms in a Near-Sooting Premixed Benzene / Oxygen / Argon Flame.
In *18th Symposium (Int.) on Combustion*, Seiten 1105–1116. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1980.

[BM00] A. Burcat und B. M^{c}Bride.
Third Millennium Thermodynamic Database for Combustion and Air-Pollution use.
ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics, 2000.

[BU90] Marina Braun-Unkhoff.
Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten von Toluol mit Hilfe der Stoßwellentechnik unter Berücksichtigung des Phenyl-, Methyl- und Benzylsubsystems.
Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart, angefertigt am Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung des DLR in Stuttgart, 1990.

[BUFJ88] M. Braun-Unkhoff, P. Frank und Th. Just.
A Shock Tube Study on the Thermal Decomposition of Toluene and of the Phenyl Radical at High Temperatures.
In *22nd Symposium (Int.) on Combustion*, Seiten 1053–1061. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988.

[BUFJ90] Marina Braun-Unkhoff, Peter Frank und Thomas Just.
High Temperature Reactions of Benzyl Radicals.
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 94:1417–1425, 1990.

[BUKF89] M. Braun-Unkhoff, A. Kurz und P. Frank.
High Temperature Pyrolysis of Vinylacetylene.
In *Proceedings of the 17th International Symposium on Shock Waves*, Seiten 493–498, 1989.

[CBLH84] J. Cole, J.D. Bittner, J. Longwell und J.B. Howard.
Formation Mechanisms of Aromatic Compounds in Aliphatic Flames.
Combustion and Flame, 56:51–70, 1984.

[CF58] E.S. Campbell und R.M. Fristrøm.
Reaction Kinetics, Thermodynamics, and Transport in the Hydrogen-Bromine System. A Survey of Properties for Flame Studies.
Chemical Review, 58:173, 1958.

[CMC92] H. Clauberg, D. W. Minisek und P. Chen.
Mass and Photoelectron Spectroscopy of C_3H_2. ΔH_f of Singlet Carbenes Deviate from Additivity by Their Singlet-Triplet Gaps.
Journal of the American Chemical Society, 114:99–107, 1992.

[Col86] M.B. Colket.
The Pyrolysis of Acetylene and Vinylacetylene in a Single Pulse Shock Tube.
In *21st Symposium (Int.) on Combustion* [Com86], Seiten 851–864.

[Com84] The Combustion Institute, Pittsburgh.
20th Symposium (Int.) on Combustion, 1984.

[Com86] The Combustion Institute, Pittsburgh.
21st Symposium (Int.) on Combustion, 1986.

[Com90] The Combustion Institute, Pittsburgh.
23rd Symposium (Int.) on Combustion, 1990.

[Com96] The Combustion Institute, Pittsburgh.
26th Symposium (Int.) on Combustion, 1996.

[Com00] The Combustion Institute, Pittsburgh.
28th Symposium (Int.) on Combustion, 2000.

[CP70] J.D. Cox und G. Pilcher.
Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds.
Academic Press, New York, 1970.

[DSN00] A. Dreyer, S. Scherer und C. Naumann.
Stoßrohr-Messungen zur Allen/Propin-Pyrolyse.
2000.

[DVD00] A. D'Anna, A. Violi und A. D'Alessio.
Modeling the Rich Combustion of Aliphatic Hydrocarbons.
Combustion and Flame, 121:418–429, 2000.

[FCGS84] M. Frenklach, D. Clary, W. Gardiner und S.E. Stein.
Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene.
In *20th Symposium (Int.) on Combustion* [Com84], Seiten 887–901.

[FW94] M. Frenklach und H. Wang.
Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals.
Journal of Physical Chemistry, 98:11465–11489, 1994.

[GLT83] R. G. Gilbert, K. Luther und J. Troe.
Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants.
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 87:169–177, 1983.

[GT59] E.F. Greene und J.P. Toennies.
Chemische Reaktionen in Stosswellen.
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1959.

[GT79] B.C. Garrett und D.G. Truhlar.
Generalized Transition State Theory. Canonical Variational Calculations using the Bond Energy-Bond Order Method for Bimolecular Reactions of Combustion Products.
Journal of the American Chemical Society, 101:5207, 1979.

[Hec95] Elisabeth Heckmann.
Stoßwellenexperimente zur Untersuchung der Kinetik von bimolekularen Reaktionen des Phenylradikals und zur Bestimmung thermodynamischer Größen.
Dissertation, Universität Göttingen, 1995.

[Her94] Jürgen Herzler.
Untersuchung der Reaktionen von Rußvorläufermolekülen mit Hilfe der Stoßwellentechnik.
Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart, angefertigt am Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung des DLR in Stuttgart, 1994.

[HHT96] E. Heckmann, H. Hippler und J. Troe.
High-Temperature Reactions and Thermodynamic Properties of Phenyl Radicals.
In *26th Symposium (Int.) on Combustion* [Com96], Seiten 543–550.

[HK00] L.B. Harding und S.J. Klippenstein.
Theoretical Kinetic Estimates for the Recombination of Hydrogen Atoms with Propargyl and Allyl Radicals.
In *28th Symposium (Int.) on Combustion* [Com00].

[HLL84] D.S.Y. Hsu, C.Y. Lin und M.C. Lin.
CO Formation in Early Stage High Temperature Benzene Oxidation under Fuel Lean Conditions: Kinetics of the Initiation Reaction, $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$.
In *20th Symposium (Int.) on Combustion* [Com84], Seiten 623–630.

[HNM+89] Y. Hidaka, T. Nakamura, A. Miyauchi, T. Shiraishi und H. Kawano.
Thermal Decomposition of Propyne and Allene in Shock Waves.
International Journal of Chemical Kinetics, 21:643–666, 1989.

[Hor97] Christof Horn.
Untersuchung von Hochtemperaturpyrolyse und -oxidation zyklischer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Stoßwellentechnik und der UV-Spektroskopie.
Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart, angefertigt am Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung des DLR in Stuttgart, 1997.

[HW83] K.H. Homann und Ch. Wellmann.
Arrhenius Parameters for the Reactions of *O* Atoms with some Alkynes in the Range 300 - 1300K.
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 87:527–532, 1983.

[HYP87] H. Honjou, M. Yoshimine und J. Pacansky.
Theoretical Studies on the Ground State and Low-Lying Doublet Excited States of the Propargyl Radical.
Journal of Physical Chemistry, 91:4455–4459, 1987.

[Jus99] Th. Just.
Fall-off Rechnung zu den Experimenten $C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$.
persönliche Mitteilung, 1999.

[Jus00] Th. Just.
Fall-off Rechnung zu den Experimenten $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$.
persönliche Mitteilung, 2000.

[KCKM95] R.D. Kern, H. Chen, J.H. Kiefer und P.S. Mudipalli.
Thermal Decomposition of Propargyl Bromide and the Subsequent Formation of Benzene.
Combustion and Flame, 100:177–184, 1995.

[Kel98] H. Kellerer.
Bildung und Wachstum von Rußpartikeln bei hohen Drücken: Untersuchungen im Stoßwellenrohr.
Forschungsberichte aus dem Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Band 5/1998, Universität Karlsruhe (TH), 1998.

[KKM94] J.H. Kiefer, S.S. Kumaran und P.S. Mudipalli.
The mutual Isomerization of Allene and Propyne.
Chemical Physics Letters, 224:51–55, 1994.

[KMPW85] J.H. Kiefer, L.J. Mizerka, M.R. Patel und H.-C. Wei.
A Shock Tube Investigation of Major Pathways in the High-Temperature Pyrolysis of Benzene.
Journal of Physical Chemistry, 89:2013–2019, 1985.

[KMS+97] J.H. Kiefer, P.S. Mudipalli, S.S. Sidhu, R.D. Kern, B.S. Jursic, K. Xie und H. Chen.
Unimolecular Dissociation in Allene and Propyne: The Effect of Isomerization on the Low-Pressure Rate.
Journal of Physical Chemistry A, 101:4057–4071, 1997.

[KSLM96] S.S. Kumaran, M.C. Su, K.P. Lim und J.V. Michael.
The Thermal Decomposition of C_2H_5I .
In *26th Symposium (Int.) on Combustion* [Com96], Seiten 605–611.

[KSM97] S.S. Kumaran, M.C. Su und I.V. Michael.
Thermal Decomposition of CH_3I using I-Atom Absorption.
International Journal of Chemical Kinetics, 29:535–543, 1997.

[KSW88] R.D. Kern, H.J. Singh und C.H. Wu.
Thermal Combustion of 1,2Butadiene.
International Journal of Chemical Kinetics, 20:731–747, 1988.

[KUSI87] T. Kakumoto, T. Ushirogouchi, K. Saito und A. Imamura.
Isomerization of Allene $\Leftrightarrow$ Propyne in Shock Waves and Ab Initio Calculations.
Journal of Physical Chemistry, 91:183–189, 1987.

[KWS+84] R.D. Kern, C.H. Wu, G.B. Skinner, V.S. Rao, J.H. Kiefer, J.A. Towers und L.J. Mizerka.
Collaborative Shock Tube Studies of Benzene Pyrolysis.
In *20th Symposium (Int.) on Combustion* [Com84], Seiten 789–797.

[LAS69] S.S. Levush, S.S. Abadzhev und V.U. Shevchuk.
Thermal Conversions of Methylacetylene and Allene.
Neftekhimiya, 9:215, 1969.

[LFB75] A. Lifshitz, M. Frenklach und A. Burcat.
The Structural Isomerization $CH_2{=}C{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}CH$ - Studies with a Single Pulse Shock Tube.
Journal of Physical Chemistry, 79:1148–1152, 1975.

[LWZ79] K. Lorenz, H.Gg. Wagner und R. Zellner.
Rate Measurements for the Reactions $H{+}I_2 = HI + I$ and $H + HI = H_2 + I$ by Lyman$_\alpha$-Fluorescence.
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 83:556–560, 1979.

[Mel97] C.F. Melius.
BAC-MP4 Heats of Formation and Free Energies.
Sandia National Laboratories, Livermore, California, 1997.

[MFA+94] C.L. Morter, S.K. Farhat, J.D. Adamson, G.P. Glass und R.F. Curl.
Rate Constant Measurement of the Recombination Reaction $C_3H_3 + C_3H_3$.
Journal of Physical Chemistry A, 98:7029–7035, 1994.

[MLYM97] A.M. Mebel, M.C. Lin, T. Yu und K. Morokuma.
Theoretical Study of Potential Energy Surface and Thermal Rate Constants for the $C_6H_5 + H_2$ and $C_6H_6 + H$ Reactions.
Journal of Physical Chemistry A, 101:3189–3196, 1997.

[MM92] J.A. Miller und C.F. Melius.
Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic Compounds in Flames of Aliphatic Fuels.
Combustion and Flame, 91:21–39, 1992.

[MME92] C.F. Melius, J.A. Miller und E.M. Evleth.
Unimolecular Reaction Mechanism involving C_3H_4 , C_4H_4 and C_6H_6 Hydrocarbon Species.
In *24th Symposium (Int.) on Combustion*, Seiten 621–628. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992.

[MPW+98] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.M. Vincitore, M.J. Castaldi, S.M. Senkan und C.F. Melius.
Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame.
Combustion and Flame, 114:192–213, 1998.

[MS00] C. Marchand und S. Scherer.
Stoßrohr-Messungen zum Benzolzerfall, Juli 2000.
Dank an Caroline Marchand für die Messungen im Rahmen eines Praktikums beim DLR, 2000.

[Nau98] C. Naumann.
Nicolet7, Programm zur Berechnung der Zustandsgrößen im Stoßrohrexperiment.
DLR, Stuttgart, 1998.

[NIS98] NIST.
National Institute of Standards and Technology: Standard Reference Database 17 2Q98.
Standard Reference Data Program, 1998.

[PDL97] J. Park, I.V. Dyakov und M.C. Lin.
FTIR and Mass-Spectrometric Measurements of the Rate Constant for the $C_6H_5 + H_2$ Reaction.
Journal of Physical Chemistry A, 101:8839–8843, 1997.

[Roy99] Karin Roy.
Kinetische Untersuchungen zur Hochtemperaturpyrolyse und -oxidation von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl mit Hilfe der Stoßwellentechnik.
Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart, angefertigt am Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung des DLR in Stuttgart, 1999.

[RS88] V.S. Rao und G.B. Skinner.
Formation of H and D Atoms in Pyrolysis of Benzene-d6, Chlorobenzene, Bromobenzene, and Iodobenzene behind Shock Waves.
Journal of Physical Chemistry, 92:2442–2448, 1988.

[SGBG90] I.R. Slagle, G.W. Gmurczyk, L. Batt und D. Gutman.
Kinetics of the Reaction between Oxygen Atoms and Propargyl Radicals.
In *23rd Symposium (Int.) on Combustion* [Com90], Seiten 115–121.

[SWSF90] S.E. Stein, J.A. Walker, M.M. Suryan und A. Fahr.
A new Path to Benzene in Flames.
In *23rd Symposium (Int.) on Combustion* [Com90], Seiten 85–90.

[Tro83] J. Troe.
Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants.
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 87:161–169, 1983.

[Tsa78] W. Tsang.
Thermal Stability of Cyclohexane and 1-Hexene.
International Journal of Chemical Kinetics, 10:1119–1138, 1978.

[Tsa96] W. Tsang.
Heats of Formation of Organic Free Radicals by Kinetic Methods.
In M. Simoes, A. Greenberg und J.F. Liebman, Hrsg., *Energetics of Organic Free Radicals*, Seiten 22–58. Blackie Academic and Professional, London, 1996.

[VPP98] L. Vereecken, K. Pierloot und J. Peeters.
B3LYP-DFT Characterization of the Potential Energy Surface of the CH($X\,^2\Pi$) + C_2H_2 Reaction.
Journal of Chemical Physics, 108:1068–1080, 1998.

[Wal95] S. Walch.
Characterization of the Minimum Energy Paths for the Reaction CH($X\,^2\Pi$) and $^1CH_2$ with C_2H_2 .
Journal of Chemical Physics, 103:7064–7071, 1995.

[WDHL89] P.R. Westmoreland, A.M. Dean, J.B. Howard und J.P. Longwell.
Forming Benzene in Flames by Chemically activated Isomerization.
Journal of Physical Chemistry, 93:8171–8180, 1989.

[WF97] H. Wang und M. Frenklach.

A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames.
Combustion and Flame, 110:173–221, 1997.

[WHL86] P.R. Westmoreland, J.B. Howard und J.P. Longwell.
Tests of Published Mechanisms by Comparison with Measured Laminar Flame Structure in Fuel-Rich Acetylene Combustion.
In *21st Symposium (Int.) on Combustion* [Com86], Seiten 773–782.

[Win93] Knut Wintergerst.
Reaktionskinetische Untersuchungen von verbrennungsrelevanten Methan- und Methylreaktionen.
Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität Stuttgart, angefertigt am Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung des DLR in Stuttgart, 1993.

[WK87] C.H. Wu und R.D. Kern.
Shock Tube Study of Allene Pyrolysis.
Journal of Physical Chemistry, 91:6291–6296, 1987.

[WLMF00] H. Wang, A. Laskin, N.W. Moriarty und M. Frenklach.
On Unimolecular Decomposition of Phenyl Radical.
In *28th Symposium (Int.) on Combustion* [Com00].

[Wri61] J.K. Wright.
Shock Tubes.
Methuen's Monographs on Physical Subjects, London, 1961.

[WS94] P.G. Wenthold und R.R. Squires.
Biradical Thermochemistry from Collision-Induced Dissociation Threshold Energy Measurements. Absolute Heats of Formation of ortho-, meta-, and para-Benzyne.
Journal of the American Chemical Society, 116:6401–6412, 1994.

Danke

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1997-2000 am Institut für Verbrennungstechnik des DLR Stuttgart, vormalig Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung in der Arbeitsgruppe von Dr. Frank unter der Betreuung von Professor Th. Just.

Ich danke Herrn Just für die Aufnahme an das Institut, seine fachliche Unterstützung und die zahlreichen engagierten Diskussionen.
Herren Prof. Zabel und Becker danke ich für die Übernahme des Mitberichts und des Prüfungsvorsitzes.

Die Arbeit wurde erheblich begünstigt durch die Ünterstützung durch Herrn Frank und zahlreiche Hilfen jeder Art, insbesondere von Clemens Naumann.
Besonderen Anteil hatten auch Herr Ackermann, sowie die Arbeitsgruppe Chemie, Herr Kapernaum und Herr Wahl, durch Probenanalyse und Synthese aller Substanzen.
Ihnen, sowie meinen Kollegen Christof Horn, Karin Roy, Peter Vöhringer, Frau Braun-Unkhoff, Herrn Dreyer und Herrn Kallfass danke ich für ihre Hilfen und ihre Beiträge zum Erfolg dieser Arbeit.

Lebenslauf

Name	Stefan Scherer Ortelsburger Straße 7 70374 Stuttgart
Geburtsdatum	28. Juli 1969
Geburtsort	Langen/Hessen

1975 – 1979	Westend-Grundschule, Worms/Rhein
1979 – 1988	Eleonoren-Gymnasium, Worms/Rhein
Juli 1988 – September 1989	Grundwehrdienst

WS 1989/90 – WS 1995/96 November 1991	Studium der Physik an der Universität Kaiserslautern Vordiplom der Physik
WS 1992/93 – SS 1993	Studium der Physik an der University of Edinburgh
Oktober 1994 – Dezember 1995	Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Klaas Bergmann Thema: *Spektroskopische Zustandsbestimmung an Produktmolekülen der Reaktion $Na_2 + H \rightarrow NaH + Na$ im Kreuzstrahlexperiment*
März 1996	Diplom der Experimentalphysik

Juli 1996 –Dezember 1996	EU-Stipendiat (HCM); Research Assistant am Department of Chemistry der University of Manchester unter Leitung von Prof. Roger Grice Forschungsbereich: *Molecular Physics of Excited State Dynamics*
Februar 1997 – August 2000	Doktorand am Institut für Verbrennungstechnik am Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in Stuttgart unter der Leitung von Prof. Th. Just.