

Untersuchungen zur Kinetik der Reaktionen von Wasserstoffatomen
mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenalkanen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch–Naturwissenschaftlich–Technischen Fakultät
(mathematisch–naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin–Luther–Universität Halle–Wittenberg

von Herrn Lutz Engelmann
geb. am: 23. 09. 1970 in: Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. K. Scherzer
2. Prof. Dr. K. Hoyermann
3. PD Dr. P. Claus

Halle (Saale), 26. 01. 2000

Vorwort

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1996 bis Oktober 1999 am Institut für Physikalische Chemie des Fachbereiches Chemie der Martin–Luther–Universität Halle–Wittenberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Scherzer angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. K. Scherzer für die Überlassung des interessanten Themas, für seine stete Bereitschaft, in Diskussionen fachliche Fragen und Probleme zu erörtern sowie für seine gesamte Betreuung meinen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt darüber hinaus Herrn Dr. M. Olzmann für die kritische Hinterfragung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse, für hilfreiche Anregungen bei den Modellierungsrechnungen und vor allem für die Unterstützung bei theoretischen Fragestellungen.

Bei allen Mitarbeitern des Institutes für Physikalische Chemie, besonders bei Herrn Dr. R. Hahn und Frau M. Huschenbett, bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und das freundliche Arbeitsklima, das mir half, diese Arbeit zügig voranzubringen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1 Einleitung | 4 |
| 2 Experimenteller Teil | 7 |
| 2. 1 Allgemeiner Aufbau | 7 |
| 2. 2 Der Strömungsreaktor | 10 |
| 2. 3 Substanzen und Dosierung | 13 |
| 2. 3. 1 H-Atome | 13 |
| 2. 3. 2 Die Reaktionspartner | 17 |
| 3 Ergebnisse und Diskussion | 20 |
| 3. 1 Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten | 20 |
| 3. 1. 1 Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von H-Atomen mit monobromierten C ₃ - und C ₄ -Alkanen | 20 |
| 3. 1. 2 Die Geschwindigkeitskonstante für H + α -Methylstyrol | 29 |
| 3. 1. 3 Die Geschwindigkeitskonstante für H + Styrol | 30 |
| 3. 2 Chemische Aktivierung im System Styrol + H | 33 |
| 3. 2. 1 Vorbemerkung | 33 |
| 3. 2. 2 Experimentelle Untersuchungen der Reaktion Styrol + H | 35 |
| 3. 2. 3 Modellierung der experimentellen Ergebnisse | 39 |
| Modellmechanismus | 39 |
| Durchführung und Ergebnisse der Modellierung | 45 |
| Ausblick | 53 |
| 4 Zusammenfassung | 57 |
| 5 Tabellen- und Abbildungsanhang | 59 |
| 6 Quellennachweis | 79 |
| Lebenslauf | |
| Erklärung | |

1 Einleitung

So vielgestaltig die Bedingungen, unter denen Radikalreaktionen ablaufen und die Orte, an denen sie ablaufen, sind – genannt seien hier exemplarisch industrielle Pyrolyse- oder Oxydationsprozesse, Verbrennungsvorgänge z. B. in Kraftfahrzeugmotoren sowie Abläufe in der Atmosphäre – so unterschiedlich sind die Radikale in diesen Reaktionen.

Das einfachste Radikal ist das Wasserstoffatom. Wenn sich dieses an Mehrfachbindungen addiert oder es mit anderen Radikalen rekombiniert, entstehen Intermediate, in denen die freigesetzte Bindungsenergie als Schwingungsanregung verbleibt. Die Energie der gebildeten angeregten Moleküle ist, im Gegensatz zu der von Molekülen im thermischen Gleichgewicht, die durch eine Boltzmann-Verteilung charakterisiert ist, nicht thermisch verteilt. Dadurch eröffnen sich bei Zimmertemperatur Reaktionsmöglichkeiten, die sonst nur unter Thermolysebedingungen zu realisieren wären. Die Art, durch solch exoergische Reaktionen Spezies mit Überschußenergie zu erzeugen, nennt man chemische Aktivierung.

Prozesse der Erzeugung angeregter Spezies bei niedrigen Temperaturen finden auch in der Atmosphäre statt. Um derartige Vorgänge verstehen und mit ihnen umgehen zu können, sind Untersuchungen der chemischen Aktivierung von Modellverbindungen durch H-Atome von Bedeutung. Durch Laboruntersuchungen der Reaktionen von Wasserstoffatomen und Stoffen mit Mehrfachbindungen kann man beispielsweise das Verhalten von chemisch aktivierten Verbindungen verstehen lernen und Erkenntnisse darüber gewinnen, welche Reaktionskanäle sich unter welchen Bedingungen öffnen.

Die Anfänge der Beschäftigung mit chemischer Aktivierung reichen bis in die fünfziger Jahre zurück /z. B. 1 - 3/. RABINOVITCH und Mitarbeiter waren es hauptsächlich, die durch Reaktionen von H-Atomen mit Olefinen die Untersuchungen auf diesem Gebiet einleiteten. Die experimentellen Bedingungen wurden damals so gewählt, daß ein großer Überschuß an Substrat gegenüber den H-Atomen gegeben war. Somit konnten Sekundär-

reaktionen von H-Atomen vernachlässigt werden. Arbeiten in den Folgejahren griffen diese Problematik auf und erweiterten sie um die Diskussion einer möglichen Zweitaktivierung /z. B. 4 - 11/. Darunter wird eine erneute Reaktion von H-Atomen mit zuvor gebildeten, chemisch aktivierten, Radikalen verstanden. Möglich ist dies durch einen Überschuß an Wasserstoffatomen gegenüber dem Substrat. Als Reaktionspartner der Wasserstoffatome in diesen Reaktionen wurden ring- und kettenförmige Olefine eingesetzt.

In anderen Arbeiten wurde das Schicksal von Alkylaromaten nach Laseranregung in elektronisch angeregte Zustände und schnellen strahlungslosen Übergängen (innere Konversion, IC) in den elektronischen Grundzustand untersucht /z. B. 12 - 19/. Mit diesen Modellsubstanzen können mögliche Stabilisierungsprozesse, primäre Dissoziationsprodukte sowie C-C- und C-H-Bindungsspaltungen hoch schwingungsangeregter Spezies untersucht werden.

Mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum chemisch aktivierten Ethylbenzol soll eine Verbindung zwischen den durch chemische Aktivierung und durch Laseranregung hoch schwingungsangeregten aromatischen Molekülen hergestellt werden. Dabei sollen die Bestimmung der Anregungsenergie und Aussagen über die konkurrierenden Reaktionen des Zerfalls und der Stabilisierung des angeregten Ethylbenzols im Mittelpunkt stehen. Die Stabilisierung erfolgt durch Stöße der Ethylbenzole mit den Badgasmolekülen. Dadurch ist die Stoßdesaktivierung druckabhängig. In dieser Arbeit wird Helium als Badgas verwendet. Die Untersuchungen erfolgen durch massenspektrometrische Detektion der bei der Reaktion von Styrol + H entstehenden stabilen Primärprodukte des Zerfalls und der Stabilisierung.

Für die Erzeugung von Alkylradikalen im thermischen Gleichgewicht, aus denen nach Rekombination mit H-Atomen chemisch aktivierte Alkylverbindungen mit niedrigeren Überschußenergien als nach einer Zweitaktivierung entstehen, können beispielsweise Halogenabstraktionsreaktionen aus Halogenalkanen benutzt werden. Im ersten Teil der Arbeit werden dafür Reaktionen von Bromalkanen mit Wasserstoffatomen untersucht. Für Modellierungsrechnungen im Zusammenhang mit den Untersuchungen zum chemisch

aktivierten Ethylbenzol werden die Reaktionen von H-Atomen mit Styrol und α -Methylstyrol untersucht.

Beide Vorhaben werden durch Modellrechnungen unterstützt, die die interessierenden Geschwindigkeitskonstanten zum Ergebnis haben. Im Fall der Untersuchung des aktivierten Ethylbenzols wird das *Verhältnis* der Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls und der Stabilisierung druckabhängig modelliert. Es wird gezeigt, wie man durch diese Druckabhängigkeit im Mittel pro Stoß übertragene Energien, Anregungsenergien und Stoßeffizienzen ermitteln kann. Aus dem Vergleich der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Bromalkane und der Phenylolefine mit Konstanten aus der Literatur werden Aussagen über die Reaktionsmechanismen gemacht.

2 Experimenteller Teil

2.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für die Durchführung der Experimente besteht aus zwei Grundbausteinen: dem Strömungsrohr für den Ablauf der Reaktionen und einem Rezipienten aus V_2A -Stahl, der ein Quadrupol-Massenspektrometer für die Analyse des Reaktionsgemisches trägt. Der Strömungsreaktor ist in Abb. 1 dargestellt und wird im Kap. 2. 2 näher beschrieben.

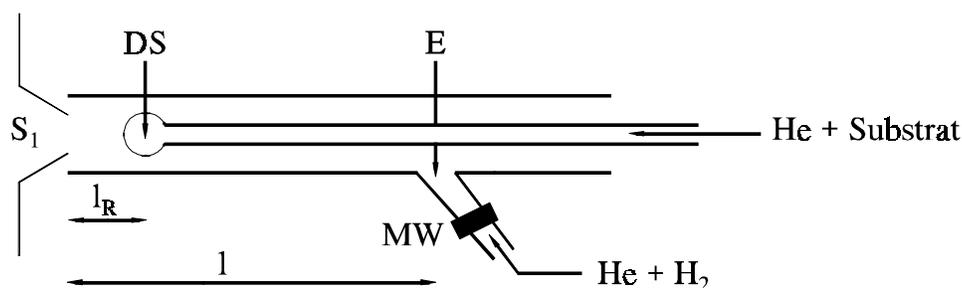


Abb. 1. Strömungsreaktor mit axial verschiebbarem Innenrohr.

MW - luftgekühlter Mikrowellenresonator

E - Einlaßstelle für He und H_2 (H)

DS - Dosierstelle für die Reaktanten

S_1 - Skimmer (siehe Abb. 2)

l - Rohrgesamtlänge

l_R - Reaktionsstrecke

Der aus zwei Kammern bestehende und differentiell pumpbare Ultrahochvakuum-Rezipient zur Ausbildung des Molekularstrahls einschließlich der Analytik wurde durch MEINKE und TRIEBERT aufgebaut, getestet und in Betrieb genommen und ist in /8/ und /20/ in allen Einzelheiten beschrieben. Deshalb soll auf die spezielle Dimensionierung und Formgebung (Düsen zur Molekularstrahlerzeugung, Anordnung des Chopperfährchens usw.) des Rezipienten, die technischen Daten der Analytik (z. B. Spannungen für die Ionenquelle des Massenspektrometers) und auf periphere Geräte (z. B. Druckmeß- und

anzeigegeräte, Mikrowellengenerator) nicht näher eingegangen werden. Lediglich zum allgemeinen Verständnis sowie zur Erklärung auftretender Begriffe und jeweils gewählter Bedingungen wird die Versuchsanordnung mit ihren Einrichtungen zur Realisierung und Überprüfung der Reaktionsbedingungen, mit der Analytik und dem Strömungsreaktor kurz anhand von Abb. 2 erläutert. Auf spezielle Modifikationen der Anlage oder des Reaktionsrohres für Messungen zu dieser Arbeit wird ggf. an den entsprechenden Stellen hingewiesen. Ebenso werden ins Detail gehende Reaktions- und Analysebedingungen, die nur für die Durchführung und Auswertung einzelner Reaktionen von Bedeutung sind, ebendort beschrieben.

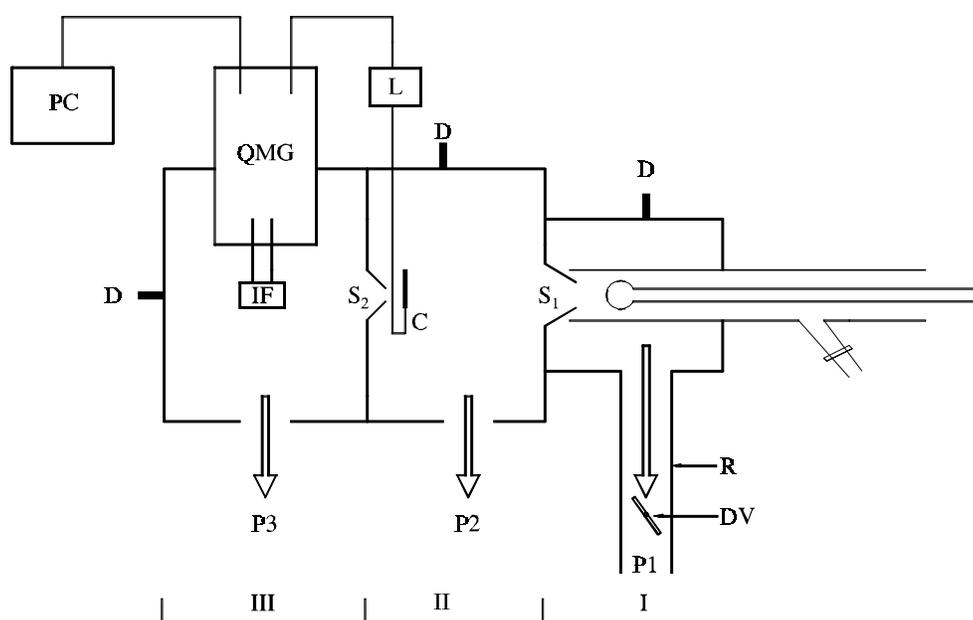


Abb. 2. Prinzipskizze der Versuchsanordnung mit Reaktionsrohr und UHV-Rezipienten (II+III).

- R - Verbindungsrohr zu P1
- DV - Schmetterlings-Drosselventil
- D - Druckmeßröhren
- S₁, S₂ - Skimmerkegel
- P1 - Drehschieber-Vakuumpumpe (Balzers Duo 120A; Saugvermögen für He: 35 l s⁻¹)
- P2 - Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 450H; Saugvermögen für He: 390 l s⁻¹)
- P3 - Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 180H; Saugvermögen für He: 170 l s⁻¹)
- C - Piezzo-Chopper

- L - Lock-In-Verstärker (Balzers CLA 421)
QMG - Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 421)
IF - Ionenformationsraum
PC - Personalcomputer

Durch zwei Massendurchflußregler werden Helium als Trägergas und Wasserstoff im Volumenverhältnis 10:1 gemischt und durch den Seitenarm in den Strömungsreaktor gefördert. Bestimmungen der Wasserstoffatom-Konzentration (Kap 2. 3. 1) haben gezeigt, daß bei Einwirkung einer elektrodenlosen Mikrowellenentladung auf dieses Gemisch weniger als 10 % des Wasserstoffes dissoziieren. Die Ausgangsleistung für die Mikrowellenentladung lag immer zwischen 75 und 80 W, bei einem Minimum an reflektierter Leistung (typischerweise ≈ 7 W). Über einen dritten Massendurchflußregler wird das Substrat durch das Innenrohr zudosiert. Flüssige Substanzen müssen vorher in die Gasphase übergeführt werden (siehe Kap. 2. 3. 2).

Im Reaktionsrohr wurden Drücke zwischen 1 und 10 mbar über Variation der Trägergasströmung eingestellt. Dies wird vor allem durch das Drosselventil im Verbindungsrohr ermöglicht. Durch dieses Ventil kann der für die Strömung wirksame Querschnitt des Rohres, über das der größte Teil der Gasmischung aus dem Reaktionsraum gelangt, verändert werden. In geringerem Maß läßt sich der Druck auch über die Menge des geförderten Substrates variieren.

Sowohl durch Reaktionsstreckenänderung bei konstantem Druck als auch durch Druckänderung bei konstanter Reaktionsstrecke ist es möglich, unterschiedliche Reaktionszeiten zu realisieren. Andererseits kann man, in gewissen Grenzen, durch Vergrößern von l_R bei sinkendem Druck eine konstante Reaktionszeit einstellen.

Durch einen Skimmerkegel (S_1), der den Reaktionsraum von der ersten Kammer des Rezipienten trennt, gelangt ein Bruchteil der Reaktionsmischung als Molekularstrahl in den Hochvakuumbereich (Teil II in Abb. 2). Ohne Gasfluß liegt der Druck hier üblicherweise bei $\approx 1 \times 10^{-7}$ mbar. Unter Reaktionsbedingungen steigt er auf Werte zwischen 1×10^{-6} und 1×10^{-5} mbar. Durch diesen großen Druckabfall in der ersten Kammer

expandiert das Gemisch so stark, daß Wechselwirkungen zwischen den Teilchen untereinander oder mit Oberflächen weitgehend zurückgedrängt werden. Somit finden Folgereaktionen im Nachweissystem und auf dem Weg dorthin nicht mehr statt.

Von dem Molekularstrahl wird durch einen weiteren Skimmerkegel (S_2) der Kern abgeschält. Der so verbleibende Gasstrahl gelangt in die zweite Kammer, den Ultrahochvakuum-Bereich (Teil III in Abb. 2). In diese ragt der Analysator eines Quadrupol-Massenspektrometers, dessen Ionenformationsraum der Molekularstrahl passiert und dessen Bestandteile hier durch Elektronenstoß mit Energien von 30 oder 70 eV ionisiert werden. Eine Justage der beiden Skimmer zueinander erlaubt die genaue Ausrichtung des Molekularstrahls auf den Ionenformationsraum. Dafür ist der Skimmerkegel S_2 auf einer beweglich auf der Trennwand angebrachten Platte befestigt, die durch zwei UHV-Dreh-schieberdurchführungen der Firma Balzers vertikal und horizontal verschoben werden kann. Der Druck in der Analysenkammer beträgt ohne Gasfluß weniger als 5×10^{-9} mbar. Bei Strömungsbedingungen liegt er zwischen 1×10^{-8} und 1×10^{-7} mbar.

Vor dem zweiten Skimmer unterbricht die Fahne eines Piezzo-Choppers mit einer Frequenz von ca. 50 Hz den Molekularstrahl. Durch diese Modulation ist es mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers möglich, das Nutzsignal vom Untergrundsignal zu trennen. Angaben zur Molekularstrahlmodulation (Tastverhältnis, Modulationstiefe usw.) und zum Quadrupol-Massenspektrometer mit seinen Bestandteilen sowie zu möglichen Meßmodi und der weiteren Signalverarbeitung sind detailliert in /20/ zu finden.

2. 2 Der Strömungsreaktor

Strömungsrohre sind für kinetische Untersuchungen schneller Reaktionen nahe 300 K häufig benutzte Reaktoren. Bei Drücken bis ≈ 20 mbar können mit ihnen Geschwindigkeitskonstanten von $\approx 10^5$ bis $\approx 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von 200 bis 600 K relativ bequem bestimmt werden /21/.

Einer der größten Vorteile der Strömungsreaktoren ist die Möglichkeit, zwei unterschiedlich stabile Reaktanten unter kontrollierten Bedingungen reagieren zu lassen. In

diesem Zusammenhang sei auf Titrationsreaktionen zur Konzentrationsbestimmung von kurzlebigen Spezies hingewiesen. Einen weiteren Vorteil stellt die Vielfalt der Detektionsmethoden für Reaktanten und Produkte dar, mit denen Strömungssysteme gekoppelt werden können.

Für die Beschreibung strömender Gase ist das Verhältnis ihrer mittleren freien Weglänge zur Weite des Strömungskanal, die sogenannte Knudsenzahl Kn, eine wichtige Größe. Sie nimmt in den verschiedenen Druckbereichen charakteristische Werte an. Je nach Höhe des Druckes kann man Grobvakuum ($10^{13} - 1$ mbar, $Kn < 10^{-2}$), Feinvakuum ($1 - 10^{-3}$ mbar, $10^{-2} < Kn < 0.5$), sowie Hoch- ($10^{-3} - 10^{-7}$ mbar) und Ultrahochvakuum ($< 10^{-7}$ mbar, $Kn > 0.5$) unterscheiden.

Die Drücke für Untersuchungen in Strömungsrohren liegen im Bereich des Grobvakuum. Aufgrund der hier vorliegenden Teilchenzahldichten zwischen 10^{19} und 10^{16} cm^{-3} kann ein Gasmolekül im Mittel nur eine Strecke zwischen etwa 10^{-5} und 10^{-2} cm zurücklegen, ohne mit anderen Gasmolekülen zusammenzustoßen. Strömungsvorgänge bei diesen Teilchen-dichten können deshalb als Bewegung eines Kontinuums aufgefaßt werden. Anders als bei diesen Kontinuumsströmungen führen die Teilchen in molekularen Strömungen des Hoch- und Ultrahochvakuum nur Zusammenstöße mit den Wänden aus.

Gasströmungen im Grobvakuum können laminar oder turbulent sein. Mit Hilfe der sogenannten Reynoldszahl

$$Re = \frac{\rho \cdot \langle \dot{v} \rangle \cdot d}{\eta} \quad (1)$$

- ρ - Dichte des strömenden Gases
- $\langle \dot{v} \rangle$ - mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit
- d - Durchmesser des Reaktionsrohres
- η - dynamische Viskosität

kann angegeben werden, ob laminare oder turbulente Strömung vorherrscht. Für glatte, kreisrunde Rohre ist die kritische Reynoldszahl für den Übergang von laminarer in turbulente Strömung $Re_{krit} \approx 2300$. Demnach sind Strömungen mit $Re < 2300$ laminar und solche mit $Re > 4000$ turbulent [22]. Eine definierte Grenze für den Übergang kann aber

nicht angegeben werden, weil z. B. Wandrauigkeiten und Einlaufstörungen den Umschlag stark beeinflussen können. Rechnungen in /8/ und /20/ mit Bedingungen, die auch für Messungen zu dieser Arbeit gelten, ergeben für Helium als Trägergas mit $Re \approx 10$ sicher eine laminare Strömung. Nach einer Einlauflänge /23, 24/

$$L_e = 0.116 \cdot r \cdot Re \quad (2)$$

r - Radius des Reaktionsrohres

kann im Strömungsreaktor mit dem für laminare Strömungen typischen Poiseuille-Profil gerechnet werden, das sich, mit Reaktionsbedingungen, wie sie in dieser Arbeit typisch sind, nach ≈ 1.3 cm ausgebildet hat /20/.

Für zeitaufgelöste Messungen in Strömungssystemen ist die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit eine zentrale Größe. Sie kann über die Beziehung

$$\langle \dot{v} \rangle = \frac{p_0 \cdot \dot{V}_{\text{Ges}} \cdot T}{p \cdot \pi \cdot r^2 \cdot T_0} \quad (3)$$

- Gesamtvolumenstrom bei p_0 und T_0
- T - Reaktionstemperatur
- p - Gesamtdruck im Reaktionsrohr

berechnet werden. Aus Gleichung (3) kann man ableiten, daß bei konstanter Reaktionsstrecke die Reaktionszeit mit steigendem Druck anwächst. Um für schnelle Reaktionen auch bei hohen Drücken kurze Reaktionszeiten zu erreichen, und damit den Umsatz zu begrenzen, müßte der Reaktionsweg so kurz wie möglich gehalten werden. Dem steht aber entgegen, daß die Edukte eine endliche Strecke benötigen, um sich zu vermischen.

Mit dem Ausdruck /z. B. 25/

$$z_{\text{min}} = \frac{\langle \dot{v} \rangle \cdot r^2}{2D} \quad (4)$$

ist man in der Lage, diese Strecke zu berechnen. Der binäre Diffusionskoeffizient D läßt sich mit verschiedenen Methoden abschätzen. Eine Abschätzung mit Hilfe der Lennard-

Jones-Parameter ergibt $D \cdot p \approx 310 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mbar}$ für Styrol in Helium /26/. Damit liegen die Mindestreaktionsstrecken für Untersuchungen zum chemisch aktivierten Ethylbenzol (siehe Kap. 3. 2) zwischen ≈ 13 (44.5 m s^{-1}) und $\approx 11 \text{ cm}$ (6.9 m s^{-1}) (vgl. Tabelle A7).

Im Laufe der Untersuchungen wurden zwei Reaktionsrohre verwendet. Sie waren aus Duranglas gefertigt und hatten einen Innendurchmesser von 2.2 cm. Die Rohre waren 46.0 und 48.5 cm lang (Rohrgesamtlänge l in Abb. 1). Der Außendurchmesser der Innenrohre betrug 0.8 und ihr Innendurchmesser 0.6 cm. Ihre Enden waren zu Kugeln mit Durchmessern von 1.3 cm ausgeformt, die mit zahlreichen Bohrungen versehen waren. Dadurch konnte das Substrat radial aus dem Innenrohr ausströmen. Da Gleichung (4) für eine radiale Diffusion bei axialer Ausströmung des Substrates gilt, führen die Bohrungen, wegen der schnelleren Durchmischung, zu einer Verringerung von z_{\min} .

2. 3 Substanzen und Dosierung

2. 3. 1 H-Atome

Grundlage kinetischer Auswertungen von Reaktionen und deren Modellierungen ist die zeitabhängige Ermittlung von Edukt- und Produktkonzentrationen. Bei gasförmigen Ausgangsstoffen ist dies für den Zeitpunkt $t = 0$ problemlos über ihre geförderten Volumina möglich. Auch für ein flüssiges Edukt läßt sich die Anfangskonzentration über den Volumenfluß eines mit seinem Dampf gesättigten Trägergases noch relativ gut berechnen (siehe Kap. 2. 3. 2).

Da Wasserstoff durch die Mikrowellenentladung nicht vollständig dissoziiert, ist die direkte Bestimmung der H-Atom-Konzentration auf die oben beschriebene Weise nicht möglich. Wenn H-Atome aber durch eine Reaktion mit einem Substrat in sehr kurzer Zeit praktisch vollständig verbraucht werden, ist es möglich, aus der Konzentration des Reaktionspartners oder aus den Produktkonzentrationen dieser Reaktionen, die Wasserstoffatom-Konzentration zu ermitteln. Wegen der Ähnlichkeit dieser Vorgehensweise mit Verfahren aus der analytischen Chemie, wird diese Art der Konzentrationsbestimmung als H-Titration bezeichnet.

Als Partner bei diesen H-Titrations sind Stickstoffdioxid /27/ oder Ethylen /28/ geeignet. Bei 298 K verlaufen die Reaktionen $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$ ($k = 7.7 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /29/) und $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{Produkte}$ ($k = 2.0 \times 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /30/) ausreichend schnell.

Nach einer Beschreibung von MULCAHY und SMITH /31/ sowie WESTENBERG und deHAAS /32/ wird bei der Titration mit NO_2 die Titrator-Konzentration schrittweise erhöht und massenspektrometrisch verfolgt. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn im Massenspektrum auf $m/e = 46$ der Molpeak des NO_2 erscheint. Mit dem stöchiometrischen Verhältnis der Ausgangsstoffe ($[\text{NO}_2]/[\text{H}] = 1.49$ /33/ bzw. 1.4 /20/) kann die H-Atomkonzentration berechnet werden.

Für die Bestimmung der Wasserstoffatom-Konzentration in dieser Arbeit wurde die Titration mit Ethylen benutzt. Als Produkte dieser Reaktion entstehen Methan, Ethan, Propan und Butan /28/, das mit einem Anteil von $< 1 \%$ nahe der Nachweisgrenze lag /8/. Die Ethylenzugabe muß solange gesteigert werden, bis die Summe aus der Methan-, Ethan- und Propankonzentration konstant bleibt. Für wiederholende Messungen reicht es aus, einen genügend großen Ethylenüberschuß vorzulegen und die Konzentrationen der drei genannten Produkte zu bestimmen. Aus der Stöchiometrie ergibt sich für die Ausgangskonzentration der Wasserstoffatome:

$$[\text{H}]_0 = 2 \cdot ([\text{CH}_4] + [\text{C}_2\text{H}_6] + [\text{C}_3\text{H}_8]) \quad (5)$$

Wiederholt durchgeführte Bestimmungen der H-Atom-Konzentration haben gezeigt, daß diese über einen langen Zeitraum reproduzierbar sind (Abb. A3). Das bestätigen auch Untersuchungen von MEINKE /8/ und TRIEBERT /20/. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten H-Titrations wurde Ethylen mit 120 bzw. 50 ml min^{-1} zu dem Helium-Wasserstoff-Gemisch dosiert. Die Ethylen-Ausgangskonzentrationen lagen zwischen $\approx 7.9 \times 10^{-6}$ (1.97 mbar) und $\approx 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (8.00 mbar) bzw. $\approx 3.6 \times 10^{-6}$ (2.03 mbar) und $\approx 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ (8.13 mbar). Diese Konzentrationen gewährleisteten einen ausreichenden Überschuß an Ethylen, so daß praktisch alle Wasserstoffatome verbraucht wurden.

Die Konzentrationen der in Gleichung (5) enthaltenen Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch über druckabhängig kalibrierte Intensitäts–Konzentrations–Verläufe der reinen Substanzen auf $m/e = 16$ (Methan), $m/e = 30$ (Ethan) und $m/e = 44$ (Propan) mit den gleichen Detektionsparametern, die zuvor bei der Reaktion $H + \text{Ethylen}$ eingestellt waren, bestimmt. In Abb. A1 und A2 sind die druckabhängigen Verläufe der Kalibrierfaktoren für die Kalibrierfunktionen

$$I^{m/e} = a^{m/e}(p) \cdot [\text{Subst}] \quad (6)$$

$I^{m/e}$ - Intensität des Signals bei m/e
 $a^{m/e}$ - Kalibrierfaktor in Abhängigkeit vom Gesamtdruck
 $[\text{Subst}]$ - Konzentration der kalibrierten Substanz

wiedergegeben. Die Substanzen wurden bei 30 eV ionisiert und die durch eine SEV-Spannung von 2400 V erzeugten Signalintensitäten über einen Zeitraum von 2400 s gemittelt (40 Zyklen à 60 s). Auf die Detektion des Signals bei $m/e = 58$ für Butan wurde aus den schon erwähnten Gründen verzichtet.

Das kugelförmige Ende des Innenrohres befand sich bei den H-Titrations immer an der Einlaßstelle ($[H]^E$) des Helium–Wasserstoff–Gemisches. In einem Fall (Kap. 3. 2. 2) wurde zusätzlich auch an der späteren Reaktionsstelle ($[H]^R$) titriert. Wegen kurzzeitig parallel laufender Untersuchungen zu /20/ wurde die dort bestimmte Kalibriergerade für H–Atome auch für Messungen in Kap 3. 1. 1 verwendet. Als Kalibriergeraden ergaben sich:

$$[H]^E = 3.338 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} - 1.622 \times 10^{-7} /20/ \quad (7)$$

$$[H]^E = 1.615 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} + 2.313 \times 10^{-7} \text{ (Abb. A3)} \quad (8)$$

$$[H]^E = 1.315 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} + 2.346 \times 10^{-7} \text{ (Abb. A3)} \quad (9)$$

$$[H]^R = 7.191 \times 10^{-8} \cdot p/\text{mbar} + 2.593 \times 10^{-7} \text{ (Abb. A3).} \quad (10)$$

Durch Reaktionen der H–Atome an der Innenwand des Reaktors verringert sich ihre Konzentration. An Glasoberflächen sind die Verluste besonders hoch. Nach einer Passivierung der Reaktorinnenseite durch Beschichten mit einem Wachs auf der Basis von Polytrifluorchlorethylen (Halocarbon-Wachs 1500; Halocarbon Products Corp.) konnten die Wandverluste der Wasserstoffatome stark reduziert werden.

Die Abnahme der Wasserstoffatom-Konzentration an der Innenwand des Reaktors folgt einer Reaktion erster Ordnung.

$$[H]^R = [H]^E \cdot \exp[-k_w \cdot t_w] \quad (11)$$

k_w - Wandkonstante

t_w - Wandreaktionszeit bis zur Dosierstelle der Reaktanten

$[H]^R$ - H-Atom-Konzentration bei l_R (0.123 m)

$[H]^E$ - H-Atom-Konzentration bei l (0.485 m)

Da $[H]^E$ und $[H]^R$ druckabhängig bestimmt wurden (Gleichungen (9), (10)), muß man für eine lineare Regression zur Bestimmung von k_w das Verhältnis beider Konzentrationen gegen die Wandreaktionszeit auftragen. Diese ist, wegen $[H]^R / [H]^E = f(p)$, bei jedem Druck unterschiedlich und läßt sich mit Hilfe von Gleichung (3) durch

$$t_w = \frac{(1 - l_R) \cdot \pi \cdot r^2 \cdot T_0}{p_0 \cdot \dot{V}_{Ges} \cdot T} \cdot p \quad (12)$$

berechnen. Für die Ethyldosierung mit 50 ml min^{-1} erhält man bei einer Rohrgesamtlänge von 48.5 cm, einer Reaktionsstrecke von 12.3 cm, $p_0 = 1013 \text{ mbar}$, $T_0 = 273 \text{ K}$, $T = 296 \text{ K}$ und $\dot{V}_{Ges} = 1.92 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

$$t_w = 6.53 \times 10^{-3} \text{ s} \cdot p/\text{mbar} \quad (13)$$

und kommt durch Verknüpfung mit Gleichung (11) zu dem Ausdruck:

$$\ln \frac{[H]^E}{[H]^R} = 6.53 \times 10^{-3} \text{ s} \cdot k_w \cdot p/\text{mbar} \quad (14)$$

Wenn $\ln([H]^E/[H]^R)$ gegen p aufgetragen wird, ergibt der Anstieg/ 6.53×10^{-3} die Konstante für die H-Atom-Verluste an der Reaktorinnenwand in s^{-1} (siehe Abb. 3).

Der Anstieg der Ausgleichsgerade in Abb. 3 beträgt 0.034. Das ergibt bei beschichteter Reaktorinnenwand eine Wandkonstante von $k_w = 5 \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstanten

für die Verluste der Wasserstoffatome an der Wand in unserem Strömungssystem mit unbeschichteter Reaktorinnenseite liegen im Bereich von 10 bis 110 s^{-1} /8, 20/.

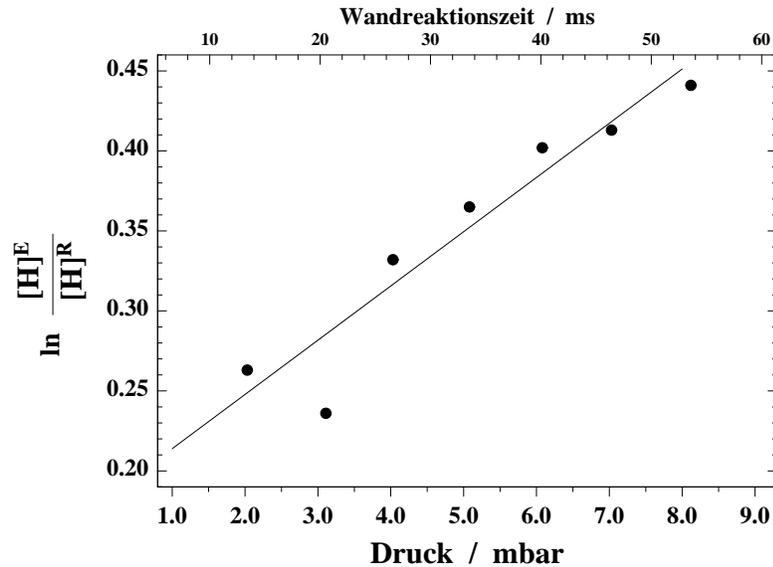


Abb. 3. Bestimmung der Wandkonstante bei beschichteter Reaktorinnenwand.

2. 3. 2 Die Reaktionspartner

Die gasförmigen Substanzen wurden aus Stahlflaschen unterschiedlicher Größe ohne weitere Reinigung oder Trocknung entnommen und gelangten über Leitungen aus Edelstahl in den Reaktor. Während ihre Konzentrationen durch die Gleichung

$$c = \frac{p \cdot \dot{V}_{\text{Gas}}}{R \cdot T \cdot \dot{V}_{\text{Ges}}} \quad (15)$$

\dot{V}_{Ges} - Volumenstrom des Probegases

berechnet werden können, müssen flüssige Substanzen in die Gasphase übergeführt werden. Dazu wurde ein Teil des Trägergases durch einen dreistufigen Sättiger, der die flüssige Substanz enthielt, geleitet. Jede Sättigerstufe besteht aus einem zylinderförmigen Glasgefäß mit 2.9 cm Außendurchmesser, in dem immer eine wenigstens 10 cm hohe Flüssigkeitssäule stand. In jedes Glasgefäß ragt ein Gaseinleitungsrohr, an dessen Ende sich ein Frittentopf mit einer Keramikfritte der Porengröße 1 befindet, bis 2.5 cm über den Boden.

Für die Konzentrationsbestimmung der bei Zimmertemperatur flüssigen Substanzen im Reaktionsrohr wurde Gleichung (15) modifiziert und hat die Gestalt:

$$c = \frac{p \cdot p_D(T) \cdot \dot{V}_S}{R \cdot T \cdot p_S \cdot \dot{V}_{Ges}} \quad (16)$$

$p_D(T)$ - Dampfdruck bei T
 \dot{V}_S - Volumenstrom durch den Sättiger
 p_S - Druck im Sättiger

Der Druck im Sättiger entspricht dem Druck am Druckminderventil bei Entnahme des Trägergases aus der Gasflasche. Der Dampfdruck wurde über folgende, aus Literaturdaten erhaltene und in /34/ aufgeführte, Korrelation berechnet: (Die Parameter stammen ebenfalls aus /34/ und sind in Tabelle A3 aufgelistet.)

$$p_D(T) = \exp [A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T^E] \quad (17)$$

$p_D(T)$ - Dampfdruck in Pa
 T - Temperatur in K

Gleichung (16) gilt unter der Annahme, daß die Sättigung des Heliumstromes mit flüssiger Komponente entsprechend ihrem Dampfdruck vollständig ist. Erfahrungen bestätigen diese Annahme jedoch nicht. In /8/ z. B. wird ein Sättigungsgrad von 0.3 bis 0.35 beim Durchströmen von Helium durch Brom- und Iodalkane angegeben und in /20/ wird bei Vorlage von Benzol bzw. Styrol im Sättiger eine 21 bzw. 25 %ige Sättigung ermittelt. Die Bestimmung des Sättigungsgrades erfolgte in /8/ durch Bilanzierung des in den Produkten gefundenen Kohlenstoffes in bezug auf die für vollständige Sättigung angenommene Anfangskonzentration. In /20/ wurde die Sättigung durch Ausfrieren der Substanzen aus dem Heliumstrom bestimmt. In dieser Arbeit wurde der Sättigungsgrad S, wie ebenfalls u.a. in /35/, über den Masseverlust des Sättigers berechnet.

$$S = \frac{m \cdot R \cdot T}{p_D(T) \cdot M \cdot V} \quad (18)$$

m - Masseverlust
 M - molare Masse
 V - während der gesamten Sättigungsbestimmung durch den Sättiger gefördertes Volumen

Durch die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes wurde der Gesamtfehler des Sättigungsgrades bestimmt (Gleichung A1 in Abb. A4). Die Masse konnte auf 0.1 g und die Temperatur auf 1 K genau bestimmt werden. Der mittlere Fehler der geförderten Volumina betrug $\approx 2.4\%$. Für die Dampfdruckbestimmung liegt er für Toluol und Ethylbenzol im Bereich $1\% \leq \Delta p_D \leq 3\%$ und für Styrol im Bereich $0.2\% \leq \Delta p_D \leq 1\%$ /34/. In diesen Fehlern sind sowohl die mittleren Fehler aus der experimentellen Datenbestimmung als auch die Fehler der Regression der Datenpunkte enthalten. Damit liegt der Gesamtfehler des Sättigungsgrades, je nach Größe des Masseverlustes, zwischen ≈ 4 und $\approx 34\%$ (siehe Abb. A4).

Um für Messungen, die unterschiedliche Förderraten des Substrates erfordern (z. B. Kalibrierung flüssiger Substanzen), sicherzustellen, daß die Trägergassättigung nicht volumenstromabhängig ist, wurde sie mit Toluol, Ethylbenzol und Styrol bei unterschiedlichen Volumenströmen bestimmt. Als mittlerer Sättigungsgrad für alle drei Substanzen ergab sich 0.34 (siehe Tabelle A2 und Abb. A4). Die Sättigung mit den anderen Substanzen wurde nur einmal bei den Volumenströmen bestimmt, mit denen sie in das Reaktionsrohr dosiert wurden.

Für die Modellierung der Geschwindigkeitskonstanten und der in Kap. 3. 2 bestimmten Verhältnisse aus Zerfalls- und Stabilisierungskonstante (D/S) des schwingungsangeregten Ethylbenzols haben die absoluten Konzentrationen einen sehr geringen Einfluß. Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten durch Modellierungsrechnungen sind vielmehr die *Umsatzänderungen* und für die Werte des D/S die *Konzentrationsverhältnisse* des Ausgangsstoffes und der Reaktionsprodukte untereinander bedeutsam.

3 Ergebnisse und Diskussion

3. 1 Die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

3. 1. 1 Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von H-Atomen mit monobromierten C₃- und C₄-Alkanen

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Zerfall von chemisch aktivierten Propan und Butan /8/ wurden Brutto-Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von H-Atomen mit n- und s-Propylbromid sowie von n- und s-Butylbromid bestimmt.

Die in diesem und Kap. 3. 1. 2 untersuchten Reaktionen wurden in unbeschichteten Reaktionsrohren durchgeführt (siehe Kap. 2. 3. 1).

Der Druck betrug ≈ 4 mbar. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 13 m s^{-1} konnte die Umsatzdauer durch Verschieben des Innenrohres von ≈ 4 bis ≈ 35 ms variiert werden. Die Wasserstoffatom-Konzentration lag an der Einlaßstelle für Helium und Wasserstoff bei $\approx 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ (Gleichung (8)). Die Ausgangskonzentrationen der Bromalkane betragen $\approx 4.3 \times 10^{-7}$, $\approx 7.2 \times 10^{-7}$, $\approx 7.7 \times 10^{-8}$ und $\approx 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ für n-Propylbromid, s-Propylbromid, n-Butylbromid und s-Butylbromid. Die maximalen Umsätze lagen bei 25.7 % (n-C₃H₇Br), 24.5 % (s-C₃H₇Br), 38.7 % (n-C₄H₉Br) und 45.9 % (s-C₄H₉Br).

Zum Nachweis der Alkylbromide wurden die Signalintensitäten charakteristischer Ionen vor und nach der Reaktion detektiert. Mit der Gleichung

$$U = \frac{I_o - I_m}{I_o - I_R} \quad (19)$$

U - Umsatz

I_o - Intensität ohne Mikrowelle (vor der Reaktion)

I_m - Intensität mit Mikrowelle (nach der Reaktion)

I_R - Rauschintensität

konnten über die zeitliche Änderung des Umsatzes die Konzentrations–Zeit–Profile der Alkylbromide erhalten werden (siehe Abb. 4 bis 7 und Tabelle A4).

Bei allen Messungen zur Bestimmung von Brutto–Geschwindigkeitskonstanten wurden die Ionen mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV erzeugt, weil hier die Ionenausbeuten maximal sind und das Signal / Rausch–Verhältnis der Massenspektren optimal ist.

Die Signale wurden bei SEV–Spannungen von 3100 V (n–C₃H₇Br), 3050 V (s–C₃H₇Br), 2610 bis 2700 V (n–C₄H₉Br) und 2400 bis 2500 V (s–C₄H₉Br) 400 s lang akkumuliert (20 Zyklen à 20 s). Zur Umwandlung in die dazugehörigen Konzentrationen wurde ein Umsatzmittel aus mindestens zwei solcher Meßprozeduren verwendet.

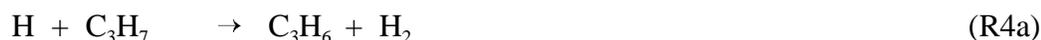
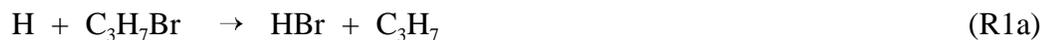
Im Fall der Propylbromide wurden die Umsätze durch Intensitätsmessungen des Molekülionen–Peaks auf $m/e = 124$ bestimmt. Bei den Butylbromiden war eine Detektion auf ihren Molpeaks ($m/e = 138$) nicht möglich, da diese sehr intensitätsschwach sind (siehe Abb. A6 a). Der Umsatz wurde bei diesen Reaktionen durch Registrierung der Intensitäten von C₄H₉⁺ auf $m/e = 57$ ermittelt.

Butylradikale und Butan, die sich im Laufe der Reaktion bilden, liefern ebenfalls Ionen dieser Massezahl. Der Basispeak des Butans im 70-eV–Massenspektrum liegt bei $m/e = 43$ und ist ≈ 40 mal intensiver als der Peak des C₄H₉⁺–Bruchstückes bei $m/e = 57$ /36/. In den Reaktionsspektren der Butylbromide übersteigt jedoch die Intensität des letztgenannten Fragmentes die des C₃H₇⁺–Ions ($m/e = 43$) um ungefähr den Faktor 3.5 (siehe Abb. A6 b). Wenn das gesamte Signal bei $m/e = 43$ vom Butan käme, würde sein Anteil an der Massezahl 57 ≈ 0.7 % betragen. Daß das Signal bei $m/e = 57$ Anteile des Butylradikals enthält, ist wenig wahrscheinlich, da keine Kombinationsprodukte mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen gefunden wurden. Modellrechnungen haben außerdem gezeigt, daß die Butylradikal–Konzentration ca. zwei Größenordnungen unter der des Brombutans liegt.

Durch die Verhältnisse $[H]_0 / [\text{Alkylbromid}]_0$ von 2.1 (n–C₃H₇Br), 1.2 (s–C₃H₇Br), 11.7 (n–C₄H₉Br) und 4.8 (s–C₄H₉Br) war eine Auswertung der c–t–Kurven mit einem Geschwindigkeits–Zeit–Gesetz pseudo–erster Ordnung nicht möglich.

Die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten mußten deshalb durch numerische Integration eines Differentialgleichungssystems, dem die folgenden Reaktionsmechanismen zugrunde lagen, bestimmt werden.

H + Propylbromide:



H + Butylbromide:



Zur Lösung des Gleichungssystems wurde das Programmpaket LARKIN /37/ verwendet, wobei die Konstanten der Reaktionen (R1) und (R2) simultan an die experimentellen c-t-Kurven angepaßt wurden. Die Konstanten der Reaktionen (R3) bis (R6) wurden der Literatur entnommen.

Zwischen k_1 und k_2 besteht eine, wenn auch nicht sehr ausgeprägte, Korrelation. Große Änderungen von k_2 können durch Variation von k_1 um weniger als 50 % ausgeglichen werden, wobei die Übereinstimmung zwischen experimentellen und modellierten c-t-Kurven, verglichen mit dem Optimum für k_1 , schlechter wird. In /38/ und /39/ ist dieser Effekt ausführlich durch Beispiele und Abbildungen dargelegt. Deswegen gilt für alle durch Modellierung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen ein Gesamtfehler von 50 %.

Für die Reaktionen (R3a) und (R3b) sowie (R4a) und (R4b) wurden jeweils die gleichen Konstanten verwendet. Für kleine Alkylradikale ist $k_3 + k_4 \approx 3.0 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /40/ und $k_4 / k_3 \approx 0.6$ /40, 41/. Somit wurden für k_{3a} und k_{3b} 1.9×10^{10} und für k_{4a} und k_{4b} $1.1 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verwendet. Des Weiteren wurde im Reaktionsmodell nicht zwischen primären und sekundären Radikalen unterschieden. Durch die Reaktionen (R5) kommen zwar auch bei Einsatz der n-Alkylbromide sekundäre Radikale in das System, aber dadurch, daß die Reaktionen (R3) und (R4) die schnellsten im verwendeten Mechanismus sind, ist der Unterschied zwischen ihren Geschwindigkeitskonstanten und denen der anderen Reaktionen viel größer, als der Unterschied innerhalb der Konstanten für primäre und sekundäre Radikale, und die Gleichbehandlung beider Radikaltypen hat keinen Einfluß auf k_1 . Im Fall der s-Alkylbromide ist dieses Problem ohnehin nicht gegeben, weil durch die Reaktionen (R1) ausschließlich und durch die Reaktionen (R5) hauptsächlich sekundäre Radikale gebildet werden. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R5a), (R5b) und (R6) wurden Werte von 6.5×10^8 /42/, 5.0×10^8 /43/ und $3.8 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /44/ benutzt.

Zusätzliche Reaktionen, wie der Angriff von Br-Atomen auf die Alkylbromide bzw. die Olefine, die Reaktionen von HBr mit den Alkylradikalen oder Folgeprozesse bei Behandlung der Reaktionen (R3) als chemische Aktivierung, haben keinen Einfluß auf k_1 . Dies wurde durch Modellrechnungen überprüft.

Dadurch, daß die Strecke für Verluste der Wasserstoffatome an der Reaktorinnenwand durch unterschiedliche Positionen der Substrateinlaßstelle variiert, ist die Konzentration der H-Atome am Ort des Reaktionsbeginns ($[H]^R$) formal eine Funktion der Reaktionszeit. Für die Modellierungen müssen die H-Atom-Konzentrationen an dieser Stelle bekannt sein. Sie werden mit

$$[H]^R = [H]^E \cdot \exp \left[-k_2 \cdot \left(\frac{l}{\langle \dot{v} \rangle} - t_R \right) \right] \quad (20)$$

$l = 0.46 \text{ m}$
 t_R - Reaktionszeit

vor jedem Modellierungsschritt berechnet.

Die Ergebnisse der Modellierungen sind in den Abb. 4 bis 7 und in Tabelle A4 den experimentellen Werten gegenübergestellt. Die Fehlerbalken in den Abb. 4 bis 7 entsprechen den jeweiligen Vertrauensintervallen für $P = 0.95$.

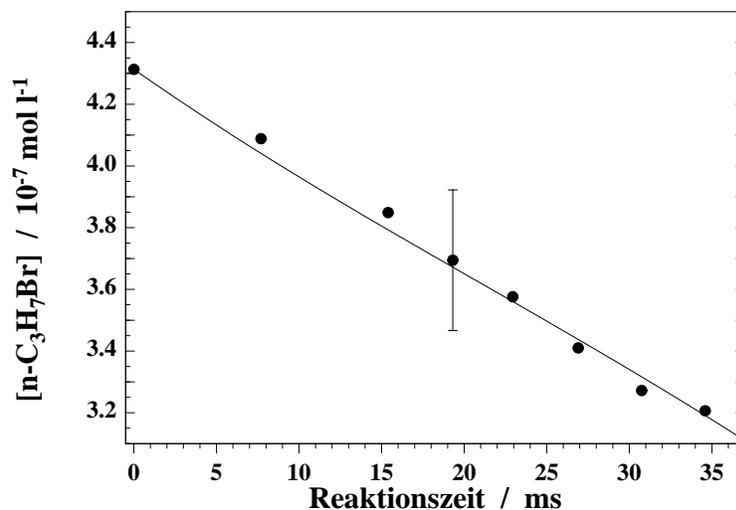


Abb. 4. Experimentelle (●) und modellierte (—) Konzentrations–Zeit–Profile für die Reaktion H + n-C₃H₇Br.

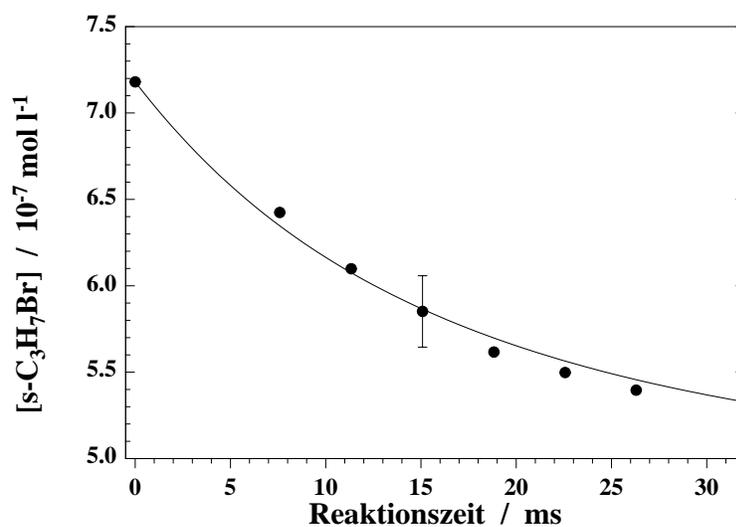


Abb. 5. Experimentelle (●) und modellierte (—) Konzentrations–Zeit–Profile für die Reaktion H + s-C₃H₇Br.

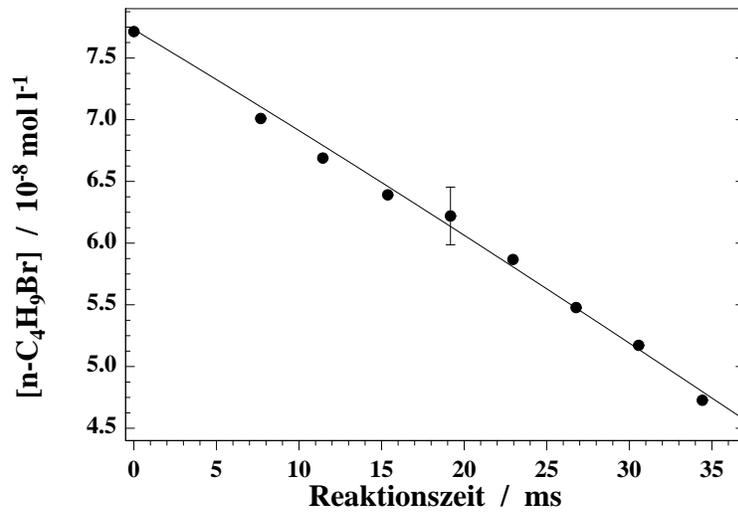


Abb. 6. Experimentelle (●) und modellierte (—) Konzentrations–Zeit–Profile für die Reaktion H + n-C₄H₉Br.

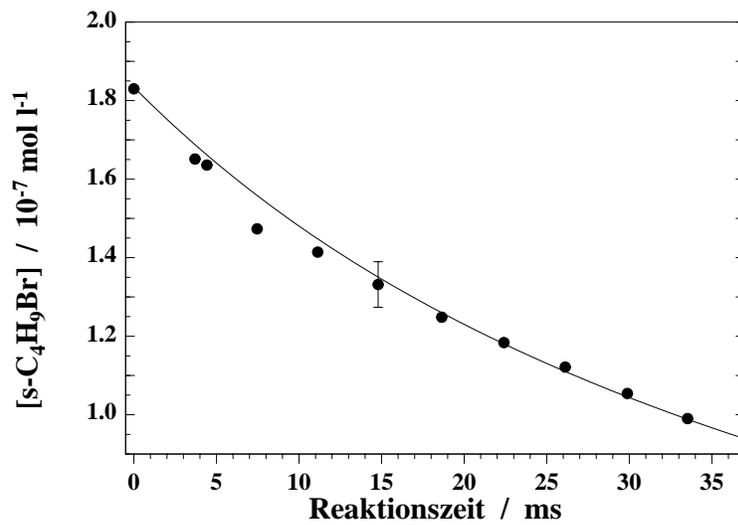


Abb. 7. Experimentelle (●) und modellierte (—) Konzentrations–Zeit–Profile für die Reaktion H + s-C₄H₉Br.

Die Geschwindigkeitskonstante für Abstraktionsreaktionen



kann auch durch empirische Bestimmung der Arrhenius-Parameter berechnet werden. Möglich ist dies z. B. durch das Bindungsordnungs-Bindungsenergie-Modell (BEBO) nach JOHNSTON und PARR /45, 46/ .

Mit diesem Modell werden Eigenschaften des aktivierten Komplexes und die Aktivierungsparameter abgeschätzt. Damit hat die Geschwindigkeitskonstante die Form /z. B. 47/

$$k = B(T) \cdot \exp\left[\frac{-V^{\ddagger}}{R \cdot T}\right] \quad (21)$$

V^{\ddagger} - potentielle Energie der Aktivierung
 $B(T)$ - Präexponentialfaktor

Die potentielle Energie der Aktivierung ist das Maximum der Energie des Systems in (R7). In die Berechnung dieser Energie gehen u. a. die Bindungsdissoziationsenergien der A-B-, B-C- und A-C-Bindung, die Bindungsordnungen der A-B- und der B-C-Bindung, die Bindungsabstände A-B, B-C und A-C sowie die reduzierte Masse der Endatomgruppen und die Wellenzahl der Streckschwingung der Bindung A-C ein. Der B-Faktor ist eine Korrektur für die Nullpunktsenergie und anderer temperaturabhängiger Faktoren. Seine Berechnung beruht auf einer Theorie von JOHNSTON /45/. Ausführliche Beschreibungen des BEBO-Modells finden sich u. a. in /45 - 48/.

Den auf experimentellen Daten beruhenden Brutto-Geschwindigkeitskonstanten wurden in Tabelle 1 durch BEBO-Rechnungen erhaltene Geschwindigkeitskonstanten /38, 39, 49/ gegenübergestellt, um die Größenordnung der modellierten Konstanten zu überprüfen und die Rolle der H-Abstraktion gegenüber der Brom-Abstraktion abschätzen zu können.

Konstanten für Wandreaktionen (R2) sind außerhalb der verwendeten Versuchsanordnung von geringer Bedeutung und es wird deshalb im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet, modellierte Wandkonstanten (k_2) aufzuführen.

Tabelle 1. Aus experimentellen Werten und mittels BEBO-Rechnungen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für H + Alkylbromide.

| Substanz | k_{brutto} bei (295 ± 3) K | |
|------------------------------------|--|------|
| | $10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | |
| | Experiment | BEBO |
| n-C ₃ H ₇ Br | 2.3 ± 1.2 | 2.5 |
| s-C ₃ H ₇ Br | 2.3 ± 1.2 | 3.2 |
| n-C ₄ H ₉ Br | 2.4 ± 1.2 | 2.7 |
| s-C ₄ H ₉ Br | 2.8 ± 1.4 | 3.9 |

Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen experimentellen und für die Bromabstraktion mittels BEBO-Rechnungen ermittelten Konstanten kann als gesichert angenommen werden, daß durch einen H-Atom-Angriff auf monobromierte Alkane bei Zimmertemperatur fast ausschließlich das Bromatom abstrahiert wird. Diese Ansicht wird ebenfalls dadurch gestützt, daß die durch BEBO-Rechnungen für H-Abstraktionen aus Bromalkanen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor ≈ 100 (s-C₃H₇Br, s-C₄H₉Br), ≈ 200 (n-C₄H₉Br) bzw. ≈ 300 (n-C₃H₇Br) /38, 49/ kleiner sind als die für die Br-Abstraktion.

In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von H-Atomen mit Propyl- und Butylbromiden denen aromatischer Brom-Kohlenwasserstoffe gegenübergestellt.

Die in Tabelle 2 mit *) gekennzeichnete Geschwindigkeitskonstante stammt aus Messungen relativ zu $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$. Mit einer Geschwindigkeitskonstante der Referenzreaktion von $\approx 1.5 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Mittelwert aus $\approx 1.3 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /55/ und $\approx 1.7 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /56/) ergibt sich bei einem Verhältnis von $k / k_{\text{ref}} = 0.024$ /54/ die in der Tabelle angegebene Konstante.

Die wesentlichen Schritte bei der Reaktion von H-Atomen mit Benzyl- und 2-Phenylethylbromid sollten die Addition an den aromatischen Kern und die Abstraktion des Bromatoms sein. Durch Vergleich der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit

denjenigen für analoge Systeme sollte sich auf den jeweils dominierenden Schritt schließen lassen.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten von Brom-Kohlenwasserstoffen.

| Substanz | k bei (295 ± 3) K | |
|---|--|----------------|
| | $10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | |
| CH ₃ Br | 0.36 | /50/ |
| | 1.3 ± 0.4 | /51/ |
| | 2.4 | /52/ |
| | 4.5 | /53/ |
| C ₂ H ₅ Br | 5.1 ± 2.5 | /39/ |
| | 36 [*]) | /54/ |
| n-C ₃ H ₇ Br | 2.3 ± 1.2 | /diese Arbeit/ |
| s-C ₃ H ₇ Br | 2.3 ± 1.2 | /diese Arbeit/ |
| n-C ₄ H ₉ Br | 2.4 ± 1.2 | /diese Arbeit/ |
| s-C ₄ H ₉ Br | 2.8 ± 1.4 | /diese Arbeit/ |
| C ₆ H ₅ -CH ₂ Br | 9.6 ± 4.8 | /39/ |
| C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅ Br | 2.9 ± 1.4 | /39/ |

Im Fall des 2-Phenylethylbromids liegt die gemessene Geschwindigkeitskonstante in derselben Größenordnung, wie diejenigen für die Halogenabstraktion aus den Alkylbromiden (vgl. Tabelle 2) und deutlich unterhalb der Werte, wie sie für H-Additionsreaktionen an den Ring alkylsubstituierter aromatischer Verbindungen typisch sind /57/. Dies legt nahe, daß für das 2-Phenylethylbromid in der Tat die Bromabstraktion dominiert.

Eine deutlich höhere Geschwindigkeitskonstante wurde für die Reaktion H + Benzylbromid bestimmt. Dies könnte ein Indiz dafür sein, daß bei diesem System die Addition an den aromatischen Kern zunehmende Bedeutung erlangt. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante kommt in die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante von H + Toluol /z. B. 57/. Allerdings sollte aus der im Vergleich zum 2-Phenylethylbromid schwächeren benzyli-schen C-Br-Bindung ebenfalls eine höhere Geschwindigkeits-

konstante für die Bromabstraktion resultieren. Die Angabe eines dominierenden Reaktionsweges wird in diesem Fall schwierig. Aufschluß könnte hier eine detaillierte Produktanalytik bringen.

3. 1. 2 Die Geschwindigkeitskonstante für H + α -Methylstyrol

Für die Beschreibung des Verhaltens von aktiviertem Ethylbenzol /Kap. 3. 2/ wurde die Reaktion Styrol + H untersucht. In Hinblick auf zukünftige Untersuchungen chemisch aktivierten i-Propylbenzols wurde ebenfalls die Reaktion von α -Methylstyrol + H vermessen. Darüber hinaus ist der Einfluß der zusätzlichen Methylgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit interessant.

Um schnell ablaufende Reaktionen, wie α -Methylstyrol + H, zeitlich aufzulösen, muß man durch niedrigen Druck für hohe Strömungsgeschwindigkeiten sorgen. Mit 1.63 mbar wurde der unter den gegebenen Strömungsbedingungen kleinste mögliche Druck eingestellt. Bei diesem Druck strömt das Gasgemisch mit $\approx 39 \text{ m s}^{-1}$ durch das Reaktionsrohr. Für Reaktionszeiten von ≈ 0.7 bis $\approx 4 \text{ ms}$ waren Umsätze zwischen 44.2 und 96.2 % zu verzeichnen. Die Ausgangskonzentration an α -Methylstyrol betrug $\approx 1.7 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$. Die Konzentration der Wasserstoffatome am Ende des Seitenarms (Gleichung (7)) lag bei $\approx 3.8 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$.

Die Aufnahme der Signalintensität als primäre Meßgröße auf dem Molpeak bei $m/e = 118$ erfolgte bei 2500 V SEV-Spannung über einen Zeitraum von 1200 s (60 Zyklen à 20 s). Ihre Konvertierung in die Konzentrationen über den Umsatz und die anschließende Modellierung erfolgten auf die gleiche Weise und mit den gleichen Methoden wie in Kap. 3. 1. 1.

Der Mechanismus für diese Modellierung konnte sehr einfach gehalten werden. Lediglich die Berücksichtigung der Reaktionen



genügte, um k_8 zu ermitteln. Experimentell fanden sich keine Hinweise auf Produkte mit mehr C-Atomen als im α -Methylstyrol. Reaktionen der Phenylalkyltyp-Radikale aus Reaktion (R8) mit H-Atomen sollten den größten Einfluß auf k_8 haben. Eine Modellierung mit dieser zusätzlichen Reaktion mit einer typischen Geschwindigkeitskonstante von $\approx 3.0 \times 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /58/ hatte einen sehr geringen Einfluß auf die Brutto-Geschwindigkeitskonstante k_8 . Die Ergebnisse von Experiment und Modellierung zeigen Abb. 8 und Tabelle A5.

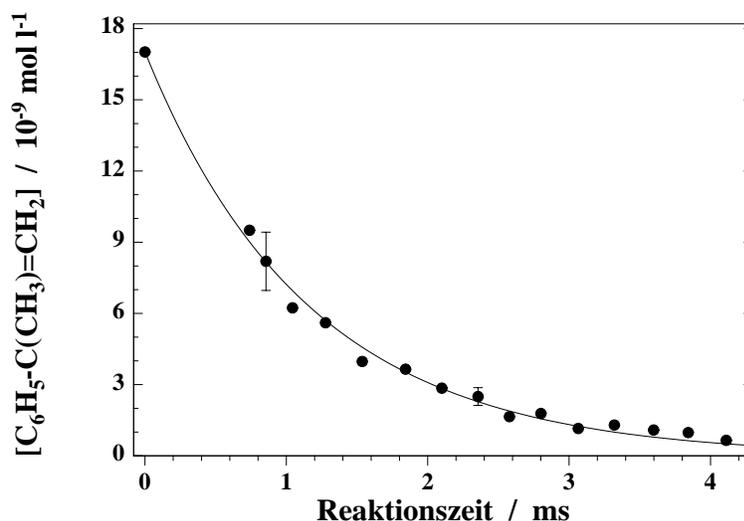


Abb. 8. Experimenteller (●) und modellierter (—) Konzentrations-Zeit-Verlauf für die Reaktion α -Methylstyrol + H. Die Fehlerbalken entsprechen einem Vertrauensintervall für $P = 0.95$.

Als Brutto-Geschwindigkeitskonstante ergibt sich mit den Reaktionen (R8) und (R2) ein Wert von $(2.6 \pm 1.3) \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Auf die modellierte Konstante für die Wandverluste trifft die in Kap 3. 1. 1 gemachte Feststellung zu.

3. 1. 3 Die Geschwindigkeitskonstante für H + Styrol

In unbeschichteten Strömungsrohren werden Wandreaktionen der H-Atome begünstigt. Dies führt zu einer raschen Abnahme ihrer Konzentration auf dem Weg von der Entstehung bis zum Reaktionsort. Für Untersuchungen zum chemisch aktivierten Ethylbenzol wurde die Reaktorinnenwand passiviert, um am Ort des Reaktionsbeginns einen möglichst großen H-Atom-Überschuß zu gewährleisten (siehe Kap. 2. 3. 1). Damit konnte die

Konstante für die Reaktion H + Styrol mit Hilfe eines Geschwindigkeits–Zeit–Gesetzes pseudo–erster Ordnung bestimmt werden.

Die Messungen wurden bei einem Gesamtdruck im Reaktionsrohr von 1.22 mbar durchgeführt. Für einen größtmöglichen H–Atom–Überschuß wurde mit 20 ml min⁻¹ das mit dem verwendeten Massendurchflußregler kleinstmögliche stabil förderbare Volumen an Helium–Styrol–Gemisch dosiert. Die Ausgangskonzentration an Styrol betrug $\approx 2.0 \times 10^{-9}$ mol l⁻¹. Mit Gleichung (9) beträgt das Verhältnis $[H]^E / [Styrol]_0 \approx 200$. Je nach Position der Substrateinlaßstelle liegt die Reaktionszeit bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ≈ 44 m s⁻¹ im Bereich zwischen 2.5 und ≈ 5.2 ms. In dieser Zeitspanne haben sich zwischen 64.4 und 90.4 % Styrol umgesetzt.

Styrol wurde durch das Signal auf seinem Molpeak bei m/e = 104 bei SEV–Spannungen von 2750 bis 2850 V detektiert. Die Messung des Signals dauerte 200 s (10 Zyklen à 20 s).

Mit Gleichung (19) ergibt sich für ein Zeitgesetz pseudo–erster Ordnung

$$\ln \frac{I_o - I_R}{I_m - I_R} = k' \cdot t_R \quad (22)$$

In Abb. 9 sind die Intensitäten des Styrolsignals (siehe Tabelle A6) gegen die Zeit aufgetragen. Der Anstieg der Gerade in Abb. 9 entspricht einem k' von 0.478 ms⁻¹. Mit $[H]^E$ von 3.95×10^{-7} mol l⁻¹ (Gleichung(9)) ergibt das eine Brutto–Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Styrol mit H–Atomen von 1.2×10^9 l mol⁻¹ s⁻¹.

Die auf diese Weise bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist kleiner als die in /57/ veröffentlichte (2.1×10^9 l mol⁻¹ s⁻¹). Jene Konstante wurde durch Modellierungsrechnungen erhalten und ist, aus den in Kap. 3. 1. 1 geschilderten Gründen, mit einem Gesamtfehler von 50 % behaftet. Mit diesem Toleranzbereich ist sie jedoch mit der in dieser Arbeit bestimmten Konstante vergleichbar.

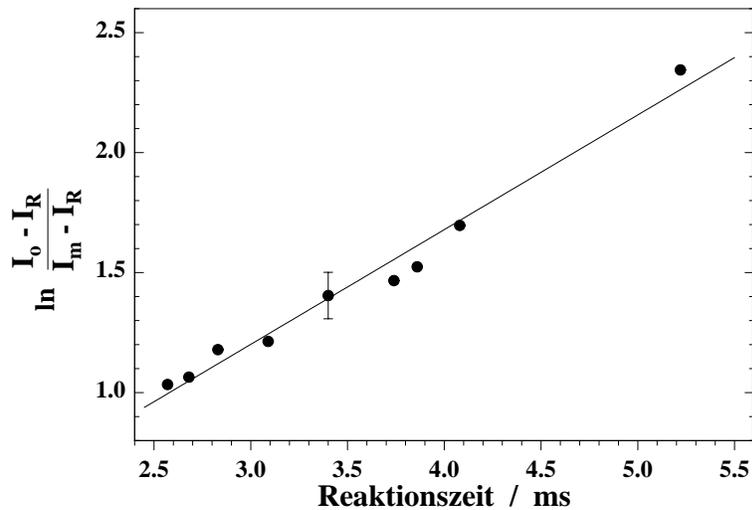


Abb. 9. Bestimmung der Brutto-Geschwindigkeitskonstante für Styrol + H. Der Fehlerbalken entspricht einem Vertrauensintervall von $P = 0.95$.

Wenn bei Styrol und α -Methylstyrol eine Addition des H-Atoms an den Kern, wie es bei Alkylaromaten der Fall ist, erfolgen würde, müßten ihre Geschwindigkeitskonstanten kleiner sein als die der Alkylaromaten, weil eine vinyliche Gruppe am Kern einen elektrophilen Angriff hemmt. Die ermittelten Konstanten der Styrol- und α -Methylstyrolreaktion liegen jedoch ungefähr eine Größenordnung über denen der Alkylaromaten /57/. Daraus läßt sich ableiten, daß bei Alkenylaromaten ein H-Atom vorwiegend an die Doppelbindung der Seitenkette addiert.

Ein Vergleich der Konstanten von Olefinen, die die Seitenketten-Strukturen von Styrol und α -Methylstyrol aufweisen, soll helfen, die Konstanten der beiden Phenylolefine untereinander sowie die beiden unterschiedlichen Konstanten der Styrolreaktion zu vergleichen. Auch wenn der Vergleich zwischen den aliphatischen Olefinen nicht vollständig auf die Phenylolefine übertragbar ist, so kann doch der Einfluß einer zusätzlichen Methylgruppe verdeutlicht werden.

Zum Vergleich wurden die Reaktionen zwischen H und Propen bzw. Isobuten herangezogen. Für die Addition von H-Atomen an Propen zum i-Propylradikal als Pendant zur terminalen H-Addition an Styrol (siehe Kap. 3. 1. 3) findet man für 298 K Konstanten

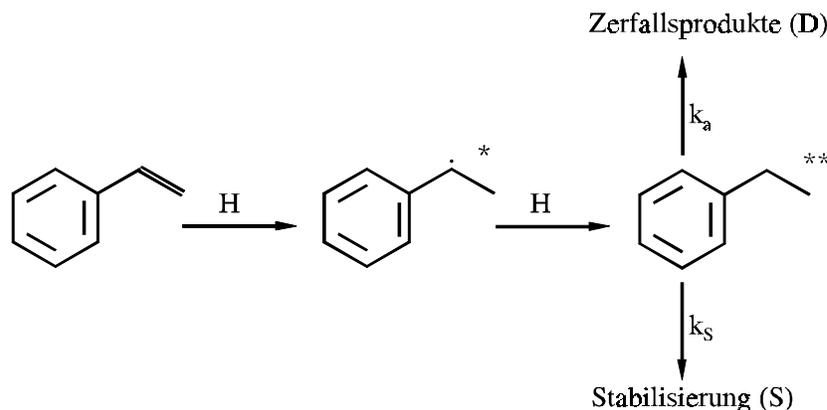
von 5.3×10^8 /59/, 6.5×10^8 /42/, 8.0×10^8 /60, 61/ und 9.5×10^8 /62, 63/ $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für die entsprechende Reaktion des Isobutens wurden (ebenfalls bei 298 K) 1.9×10^9 /64/, 2.5×10^9 /63/, 2.9×10^9 /65/ und 3.3×10^9 /66/ $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden.

Es fällt auf, daß die Konstanten für das unverzweigte Olefin durchweg kleiner sind, als die für das methylsubstituierte. Wenn das H-Atom, wie in diesem Fall, als elektrophiler Reaktionspartner agiert, wird die Geschwindigkeit der Addition von H-Atomen an die Doppelbindung durch eine zusätzliche Methylgruppe erhöht. Dies trifft auch für die untersuchten Phenylolefine zu, bei denen die ermittelten Konstanten für Styrol kleiner sind, als die für α -Methylstyrol bestimmte Brutto-Geschwindigkeitskonstante. Vergleicht man das Verhältnis $k_{\alpha\text{-Me-Sty}} / k_{\text{Sty}}$ (≈ 1.2 bzw. ≈ 2.2) mit den entsprechenden Verhältnissen der aliphatischen Olefine (mindestens 2) und wendet diese Analogie auf die Phenylolefine an, ist 1.2×10^9 $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ die zutreffendere von beiden Konstanten.

3. 2 Chemische Aktivierung im System Styrol + H

3. 2. 1 Vorbemerkung

Bei der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Styrol entsteht schwingungsangeregtes Ethylbenzol. In diesen angeregten Schwingungszuständen verbleiben die Ethylbenzolk-moleküle jedoch nicht, sondern sie streben in Richtung des thermischen Gleichgewichtes.



Es gibt zwei Möglichkeiten, dies zu realisieren. Die aktivierten Ethylbenzolk-moleküle können, wenn sich die überschüssige Energie in einer Bindung konzentriert und ihr Betrag größer als die Bindungsdissoziationsenergie ($\approx 330 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die benzyliche C-C-

Bindung im Ethylbenzol /67/) ist, zerfallen (D in obigem Schema) oder sie können die überschüssige Energie durch Stöße mit Badgasmolekülen oder der Reaktorwand auf diese übertragen (S). Durch die mit steigendem Druck wachsende Zahl potentieller Stoßpartner ist die Stoßstabilisierung druckabhängig.

Welche der beiden Prozesse schneller abläuft, hängt bei gegebenem Molekül einerseits also vom Systemdruck andererseits u. a. aber auch entscheidend von der Energie des angeregten Moleküls ab. Je nach Art der Anregung kann deren Betrag sehr unterschiedlich sein. Ein Einsatz von UV-Laserstrahlen ($\lambda \approx 193$ nm) beispielsweise kann Ethylbenzolkoleküle elektronisch anregen. Diese zerfallen dann nach schnellen IC-Prozessen fast ausschließlich in Benzyl- und Methylradikale /19, 68/ (Quantenausbeute der Benzylbildung $\Phi_B(P) \approx 1/19$).

Durch die beschriebene chemische Aktivierung mit H-Atomen erhält man schwingungsangeregte Ethylbenzolkoleküle im elektronischen Grundzustand, deren Energien unterhalb der Laseranregungsenergien liegen und bei denen deshalb der Zerfallsprozess nicht so dominant ist.

Aufschluß darüber, in welcher Weise Zerfall und Stoßstabilisierung in Konkurrenz zueinander treten, wie schnell sie ablaufen und wie groß die Anregungsenergien chemisch aktivierter Spezies sind, geben experimentelle Untersuchungen, in deren Mittelpunkt die druckabhängige Bestimmung des Verhältnisses aus Zerfall und Stabilisierung (D/S) steht, das gemäß dem Schema auf der vorigen Seite als

$$\frac{D}{S} \equiv \frac{k_a}{k_s}, \quad (23)$$

dem Verhältnis der Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Stoßstabilisierung definiert ist. Es kann oftmals aus der Produktzusammensetzung des Reaktionsgemisches erhalten werden. Eine Ermittlung des Verhältnisses D/S für das chemisch aktivierte Ethylbenzol unmittelbar aus der Bilanzierung der Ausgangs- und Produktkonzentrationen ist jedoch nicht möglich, da die Produkte des Zerfalls und der Stabilisierung durch das große

Überangebot an H-Atomen mit diesen weiterreagieren und es, mangels Vergleichs-substanzen und der Ähnlichkeit der Literatur-Massenspektren /36/ der wichtigsten Folgeprodukte, nicht möglich ist, zumindest diese quantitativ zu bestimmen.

Deshalb mußte das Verhältnis D/S auf andere Weise ermittelt werden. Dazu wurden die Konzentrationen von Toluol und Ethylbenzol als stabile Endprodukte des Zerfalls und der Stabilisierung in Abhängigkeit vom Reaktionsdruck bestimmt (siehe Kap. 3. 2. 2). Anschließend wurde versucht, diese Konzentrationsverläufe zu modellieren und so das druckabhängige Verhältnis D/S zu erhalten (Kap. 3. 2. 3)

3. 2. 2 Experimentelle Untersuchung der Reaktion Styrol + H

Aus den im vorigen Kapitel genannten Gründen wurden im Reaktionsgemisch die Zunahme der Toluol- und der Ethylbenzolkonzentration und darüber hinaus die Abnahme der Styrolkonzentration massenspektrometrisch bei verschiedenen Drücken verfolgt. Da die Massenspektrometrie, wenn durch Elektronenstoß mit 30 eV ionisiert wird, ohne vorherige Auftrennung des Reaktionsgemisches keine stoffspezifische Analyse-methode ist, sind die auftretenden Peaks summarische Größen aus unterschiedlichen Produktanteilen. Es ist daher unerlässlich, wenigstens ein Signal im Massenspektrum zu finden, das nur durch eine Substanz hervorgerufen wird. Mit Hilfe dieses Signals können Mehrfachbelegungen auf anderen Peaks aufgelöst werden. Dies funktioniert aber auch dann nur gut, wenn möglichst wenig Substanzen die gleichen Fragmente bilden und wenn sich die Anteile der Stoffe an diesen Fragmentpeaks nicht zu sehr unterscheiden.

Im untersuchten System liefert das Ethylbenzol mit seinem Mutterion $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_3^+$ ($m/e = 106$) ein Signal, das von keinem anderen Produkt belegt wird (zur Berücksichtigung des im verwendeten Massenspektrometer geringen Anteils am Signal $m/e = 106$ bei Einsatz reinen Styrols siehe weiter hinten).

In Vorversuchen deutete sich an, daß vergleichsweise wenig Toluol entsteht. Hier zeigte sich, daß deshalb ein Nachweis des Toluols anhand der Intensitäten der Signale bei $m/e = 91$ als dem 100 %-Peak und bei $m/e = 92$ als dem Molekülionen-Peak keine

befriedigenden Ergebnisse brachte. Dadurch, daß Ethylbenzol in größeren Konzentrationen als Toluol entsteht und es auf den beiden Massen ebenfalls intensive Signale liefert, verblieb nach Abziehen des Ethylbenzolanteils oftmals eine negative Intensität des Toluols. Deshalb mußte für die Bestimmung der Toluolkonzentration die Signalintensität des Isotopenpeaks ($m/e = 93$) gemessen werden. Die Bereinigung vom Ethylbenzolanteil ($\approx 1\%$ im Ethylbenzolspektrum, siehe Abb. A8) verlief auf diesem Peak ohne besagte Probleme. Jedoch ist der Fehler für die Toluolbestimmung wegen der geringen Signalintensität des Peaks auf $m/e = 93$ wesentlich größer als für Ethylbenzol.

Die Testmessungen ergaben weiterhin, daß bei einer Ausgangskonzentration des Styrols von $\approx 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ und kleiner das entstehende Toluol nicht ausreichte, um es über seinen intensitätsschwachen Isotopenpeak quantitativ auszuwerten. Dem Rechnung tragend, wurde Styrol immer mit $\approx 3.4 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ in das Reaktionsrohr dosiert. Diese Konzentration entspricht der maximalen Förderleistung des eingesetzten Massendurchflußreglers (200 ml min^{-1} für N_2) bei einem Druck von $\approx 1.5 \text{ mbar}$. Um die Ausgangskonzentration von Styrol konstant zu halten, mußte das Fördervolumen bei höheren Drücken vermindert werden. Bei einer Reaktionsstrecke von 12.3 cm und Drücken zwischen 1.5 und $\approx 8 \text{ mbar}$ ergaben sich Substratflüsse zwischen 290 und 48 ml min^{-1} . Es resultierten Reaktionszeiten von 2.8 bis 17.9 ms . Das Verhältnis $[\text{H}]_0 / [\text{Sty}]_0$ lag an der Reaktionsstelle zwischen ≈ 11 und ≈ 25 (siehe Tabelle A7).

Die Konzentrationsbestimmung des Ethylbenzols und des Toluols erfolgten durch Intensitätsmessungen der Signale auf den genannten Massezahlen in den Reaktionsspektren. Für diese Messungen wurde eine Ionisierungsenergie von 30 eV und eine SEV-Spannung von 3500 V bei der Einheitsauflösung verwendet. Die Intensitäten jedes Signals wurden durch Mittelwertbildung über 20 Meßzyklen à 20 s erhalten.

Zur Umrechnung der Intensitäten in die Konzentrationen wurden durch Kalibrierung die Kalibrierfaktoren für Toluol und Ethylbenzol (a^{93} , a^{106}) (vgl. Gleichung (6)) bestimmt, indem die rauschbefreiten Signale bei $m/e = 93$ bzw. $m/e = 106$ (I^{93} , I^{106}) gegen die Toluol- bzw. Ethylbenzolkonzentration aufgetragen wurden. Es ergaben sich Ursprungsgeraden, deren Anstiege a^{93} bzw. a^{106} entsprechen. Da die Kalibrierfaktoren druckab-

hängig sind, wurde diese Verfahrensweise bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Die Drücke wurden dabei so gewählt, daß sich alle Reaktionsdrücke innerhalb der Kalibrierdruckbereiche befinden.

Auf der Intensität des Signals bei $m/e = 106$ in den Reaktionsspektren liegt noch ein Rauschanteil. Bei Einsatz des reinen Styrols ist ebenfalls ein, wenn auch sehr geringer, Peak bei $m/e = 106$ zu beobachten. Dieser stammt möglicherweise aus einer geringen Verunreinigung des Styrols mit Ethylbenzol (siehe Abb. A15). Da nach Ablauf der Reaktionen noch geringe Mengen Styrol nachgewiesen werden konnten, muß dessen Anteil zuzüglich des Rauschens auf $m/e = 106$ von der detektierten Intensität auf dieser Massezahl abgezogen werden.

$$I_E^{106} = I_m^{106} - \frac{(I_m^{104} - I_R^{104}) \cdot (I_o^{106} - I_R^{106})}{(I_o^{104} - I_R^{104})} - I_R^{106} \quad (24)$$

I_E^{106} - Ethylbenzolintensität bei $m/e = 106$

I_m^i - Intensität auf Massezahl i bei Reaktion Styrol + H (mit Mikrowelle)

I_o^i - Intensität auf Massezahl i bei Styrolfluß (ohne Mikrowelle)

I_R^i - Intensität auf Massezahl i ohne Styrolfluß (Rauschen)

Der geringe Anteil des Ethylbenzols auf der Masse des Fragmentes $\text{Ph-}^{13}\text{CH}_3^+$ ($m/e = 93$) wurde bei den Kalibriermessungen des Ethylbenzols durch Auftragen der rauschbefreiten Signale auf $m/e = 93$ gegen $m/e = 106$ ermittelt und zuzüglich des Rauschwertes auf $m/e = 93$ von der Intensität aus dem Reaktionsspektrum subtrahiert. Auf diese Weise erhielt man das reine Toluolsignal:

$$I_T^{93} = I_m^{93} - (a \cdot I_E^{106} + b) - I_R^{93} \quad (25)$$

I_T^{93} - Toluolintensität bei $m/e = 93$

a, b - Parameter aus Kalibriergeraden ($a = 0.01$; $b = 3.2 \times 10^{-11}$)

Mit den durch die Gleichungen (24) und (25) erhaltenen Intensitäten und den Kalibrierfaktoren aus Abb. A11 wurden die Konzentrations-Druck-Profile für Toluol und Ethylbenzol erhalten. Bei konstanter Reaktionsstrecke bedeuten größere Drücke durch geringere Strömungsgeschwindigkeiten längere Reaktionszeiten. Die Kurven in Abb. 10 sind deshalb das Resultat einer druck- und zeitabhängigen Konzentrationsentwicklung

(vgl. Abb. 11a und 11b). Der steigende Styrolumsatz sorgt dafür, daß die Konzentration des Toluols, entgegen einer reinen druckabhängigen Entwicklung (Abb. 11a), in der Anfangsphase der Reaktion zunächst ansteigt. Die druckabhängige Konzentrationsverminderung gewinnt aber ab ca. 2.5 mbar noch vor einem vollständigen Styrolumsatz wieder die Oberhand.

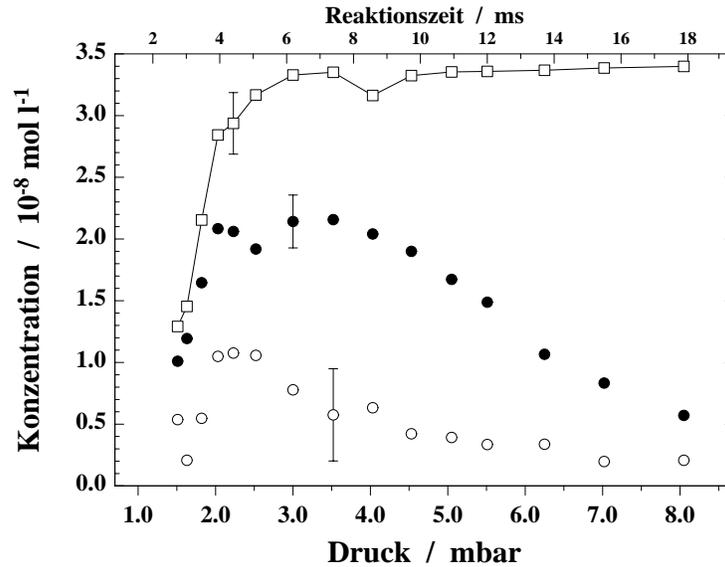


Abb. 10. Experimentell bestimmter Verlauf von Ethylbenzol (●), Toluol (○) und $[\text{Sty}]_0 \cdot U_{\text{Sty}}$ (□). $[\text{Sty}]_0 \approx 3.4 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den Vertrauensintervallen für $P=0.95$.

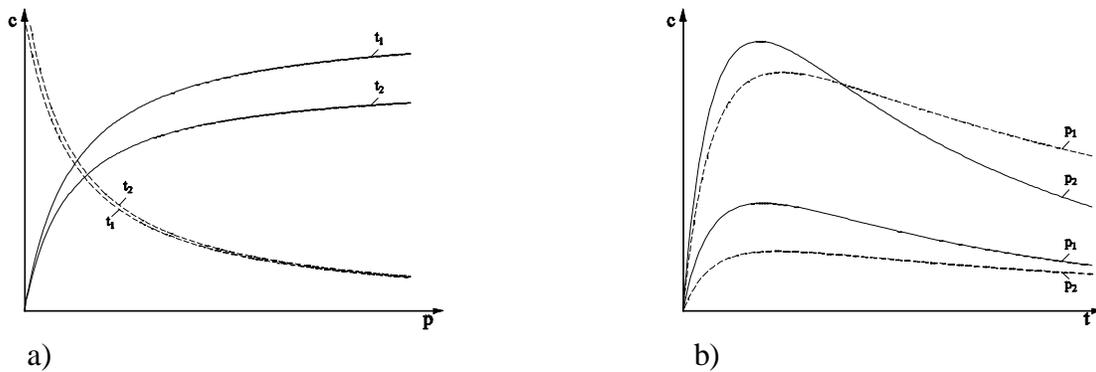


Abb. 11. Druck- bzw. Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Ethylbenzol (—) und Toluol (---) im System Styrol + H (schematisch). a) $t_1 < t_2$. b) $p_1 < p_2$. Bei p_1 dominiert der Zerfall.

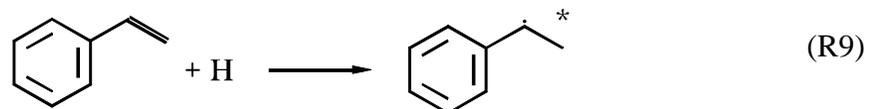
Bei einer reinen Druckabhängigkeit ($t_R = \text{const.}$) bleibt die Abnahme der Ethylbenzolkonzentration durch Folgereaktionen konstant. Der Zusammenhang zwischen Druck und Reaktionszeit in unserem Meßregime bewirkt jedoch, daß mit zunehmenden Druck die Ethylbenzolverluste durch Folgereaktionen größer werden. Diese Tatsache bewirkt, daß

die druckabhängige Zunahme der Ethylbenzolkonzentration nach dem nahezu vollständigen Styrolumsatz bei ca. 7 ms von der zeitabhängigen Abnahme überkompensiert wird.

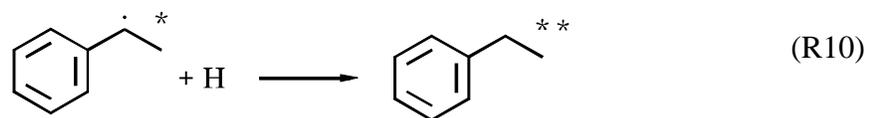
3. 2. 3 Modellierung der experimentellen Ergebnisse

Modellmechanismus

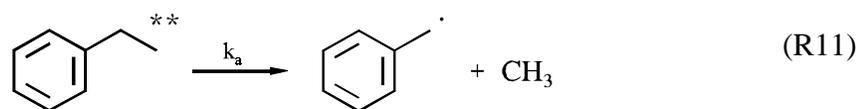
Die erste Reaktionsmöglichkeit nach dem Zudosieren des Styrols in den Gasstrom aus dem Seitenarm ist eine H-Addition an die Seitenkette. Dadurch bilden sich chemisch aktivierte 1-Phenylethylradikale mit Schwingungsenergien von $\approx 195 \text{ kJ mol}^{-1}$ (berechnet mit den Bildungsenthalpien der Stoffe in (R9) aus /81/) oberhalb des Schwingungsgrundzustandes.



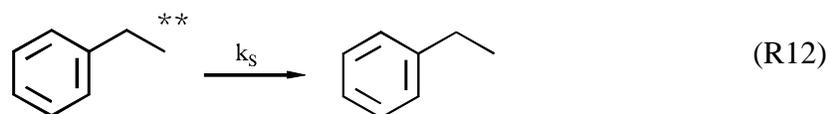
Diese Radikale können mit weiteren H-Atomen in einem erneuten Aktivierungsschritt zu schwingungsangeregtem, chemisch aktivierten, Ethylbenzol reagieren.



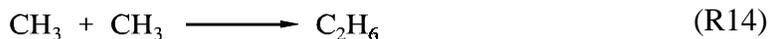
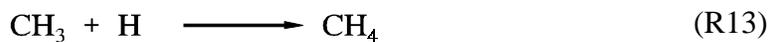
Wegen der hohen Überschußenergie kann das gebildete Ethylbenzol zerfallen.



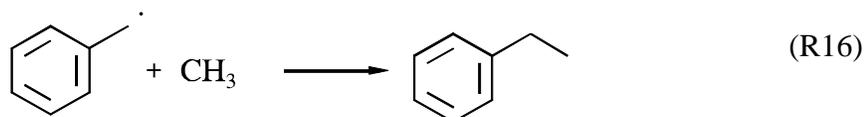
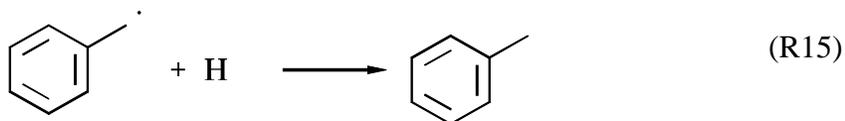
Als Konkurrenzprozeß zur Reaktion (R11) kann, je nach Höhe des Druckes und damit je nach Anzahl verfügbarer Stoßpartner, die Überschußenergie an diese abgegeben werden, womit das Ethylbenzolkemol erhalten bleibt.



Die Zerfallsprodukte aus der Reaktion (R11) rekombinieren mit H-Atomen und Methylradikalen zu Methan und Ethan



bzw. zu Toluol und Ethylbenzol.

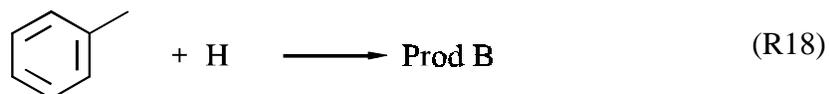


Durch die Reaktion (R16) kommt Ethylbenzol in das System, daß nicht der Stabilisierung entstammt. Im Experiment ist dieses nicht vom stabilisierten Ethylbenzol zu unterscheiden. Die Modellrechnungen zeigen aber, daß die Konzentration des Ethylbenzols aus Reaktion (R16) mindestens 4 Größenordnungen unter der Konzentration des stoßstabilisierten Ethylbenzols liegt (siehe Tabelle A8).

Als Folgeprodukte der Reaktionen von Toluol und Ethylbenzol mit H-Atomen entstehen zunächst chemisch aktivierte Methyl- und Ethylcyclohexadienylradikale /69-71/, die zerfallen, sich umlagern /5, 6, 10/, mit weiteren H-Atomen reagieren oder sich stabilisieren können. Ausgehend von diesen primären Folgeprodukten kommt es u. a. zur Bildung der isomeren Methyl- und Ethylcyclohexadiene, die vor allem bei längeren Reaktionszeiten bis zu den entsprechenden cyclischen Alkanen hydriert werden /20/. Aufgrund der vorn genannten Schwierigkeiten in bezug auf das Auseinanderhalten der Isomere im Massenspektrum und die Quantifizierbarkeit solcher Reaktionsprodukte werden die Produkte aus den Folgereaktionen von H-Atomen mit Ethylbenzol



und Toluol



in summa betrachtet und für die Reaktionen (R17) und (R18) die folgenden Brutto-Geschwindigkeitskonstanten verwendet /57/: $k_{17} = 1.5 \times 10^8$, $k_{18} = 8.1 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Umsetzungen, die durch die Reaktionen (R9) bis (R18) nicht (oder vereinfacht nur summarisch) beschrieben werden, können

- (a) Folgereaktionen am Toluol und am Ethylbenzol durch H-Atome oder Methylradikale,
- (b) nichtterminale H-Addition an die Vinylgruppe des Styrols,
- (c) Eigen- bzw. Kreuzrekombinationen großer Radikale,
- (d) H-Addition an den Ring des Styrols,
- (e) Disproportionierungen des 1-Phenylethylradikals mit H-Atomen und
- (f) Angriffe von H-Atomen auf mögliche Resonanzstrukturen des Benzyl- und 1-Phenylethylradikals sein.

Für eine adäquate Modellierung der experimentellen Ergebnisse ist es wichtig zu wissen, ob und mit welchen Geschwindigkeiten diese zusätzlichen Reaktionen ablaufen. Bei den aus solchen Reaktionskanälen stammenden Produkten ist zu zeigen, daß diese keine Beiträge zu den Analysepeaks des Toluols ($m/e = 93$) und des Ethylbenzols ($m/e = 106$) liefern oder ihre Beiträge wegen vernachlässigbarer Konzentrationen unbedeutend sind.

(a) **Folgereaktionen an den Hauptprodukten.** Folgeprodukte durch Methylangriff am Toluol oder am Ethylbenzol treten nicht auf. Die Konstante für die Addition von CH_3 an Benzol bei 298 K /72/ ist etwa vier Größenordnungen kleiner als für eine H-Addition (z. B. /57/). Außerdem liegen die Konzentrationen der Methylradikale weit unter denen der H-Atome. (Bei Modellierungen ergaben sich $[\text{H}] / [\text{CH}_3]$ nach 2.76 ms von ≈ 170 und nach 5.04 ms von ≈ 680). Wie in /20/ ausführlich untersucht und auch hier kurz beschrieben, findet eine Addition von H-Atomen an Toluol und Ethylbenzol statt. Von den dort gefundenen und diskutierten Produkten belegt keines die Massezahl 106 und nur Methylcyclohexadien würde einen Peak bei $m/e = 93$ (1-Methylcyclohexa-1,4-dien: 14.4 % /36/) aufweisen. Da dieses aber vom Toluol stammt, dessen Konzentration gegenüber dem Ethylbenzol deutlich kleiner ist, und die isomeren Methylcyclohexadiene als primäre Folgeprodukte über eine vergleichsweise lange Reaktionsdauer hinweg

Angriffen von H-Atomen ausgesetzt sind, sind deren Konzentrationen und somit deren Beiträge zur Massezahl 93 nicht von Bedeutung.

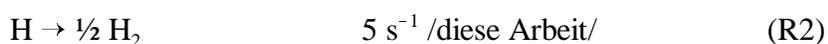
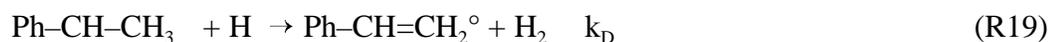
(b) Die **Bildung des 2-Phenylethylradikals** verläuft zu langsam, als daß sie mit der terminalen H-Addition an die Seitenkette des Styrols konkurrieren könnte. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von n- und i-Propylradikalen aus Propylen und H erhält man mit den Werten von WAGNER und ZELLNER /42/ 0.06. Auf die Konstante der Styrolreaktion übertragen hieße das, daß die H-Additionskonstante der nichtterminalen Reaktion einen Anteil von $\approx 7 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hätte. (In /20/ wurde durch Modellierung ein Wert von $5.0 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt.) Ein Hinweis auf das Ablaufen erwähnter Reaktion wäre das Vorhandensein von Benzol im Reaktionsgemisch. Dieses sollte nach dem β -Zerfall des 2-Phenylethylradikals durch Kombination des Phenylradikals mit einem H-Atom entstehen. In Abb. A9, dem Reaktionsspektrum von Styrol, ist ein deutlicher Peak bei $m/e = 78$, dem Mol- und 100 %-Peak des Benzols, zu erkennen. Die Intensität dieses Peaks beträgt 35.9 % des Peaks auf der Massezahl 106. Die gleichen Intensitätsverhältnisse (35.7 %) liegen im 30-eV-Massenspektrum des reinen Ethylbenzols vor (Abb. A8). Das bedeutet, daß das Signal auf der Massezahl 78 im Reaktionsspektrum (Abb. A9) ausschließlich vom gebildeten Ethylbenzol herrührt und kein Benzol gebildet wird. Die Dreiergruppe der Peaks auf den Massezahlen 77, 78, und 79 in Abb. A9 ist typisch für das Ethylbenzolspektrum. Dort allerdings ist der Peak auf $m/e = 78$ der Größte von ihnen. Einige der Hauptfolgeprodukte liefern auf den Massen 77 und 79 teilweise recht intensive Signale, so daß durch deren Beiträge das Peakmuster in Abb. A9 entsteht.

(c) Da keine 2-Phenylethylradikale entstehen, kommen für **Eigen- bzw. Kreuzrekombinationen** ringförmiger Radikale Benzyl- und 1-Phenylethylradikale in Frage. Aus diesen könnten 1,2-Diphenylethan ($M = 182 \text{ g mol}^{-1}$), 2,3-Diphenylpropan ($M = 196 \text{ g mol}^{-1}$) und 2,3-Diphenylbutan ($M = 210 \text{ g mol}^{-1}$) entstehen. Im Reaktionsspektrum bis $m/e = 220$ sind jedoch keine Molpeaks dieser Substanzen zu verzeichnen (siehe Abb. A12). MÜLLER-MARKGRAF und TROE /73/ untersuchten den thermischen Zerfall von Benzyljodid und Benzylradikalen im Temperaturbereich von 300 bis 1500 K und bei Drücken von 240 mbar bis 2.5 bar. Bei diesen hohen Drücken fanden sie u. a. 1,2-Diphenylethan als Folge der Rekombination zweier Benzylradikale. Die Experimente zu vorliegender Arbeit

wurden bei Drücken unterhalb von 10 mbar durchgeführt. Wegen der viel geringeren Teilchendichte finden hier derartige Reaktionen nicht statt. Auch eine Kombination von Methylradikalen mit 1-Phenylethylradikalen kann ausgeschlossen werden. Im Reaktionsspektrum (Abb. A12) fand sich auf der Massezahl des Molpeaks ($m/e = 120$) kein Signal. Probemodellierungen mit dieser Reaktion ($k = 1.2 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /12/) ergeben Cumolkonzentrationen in der Größenordnung von $10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$.

(d) **H-Addition an den aromatischen Ring** des Styrols. Dadurch, daß eine Vinylgruppe Elektronendichte vom Ring abzieht, müßte die Konstante für eine derartige Reaktion kleiner als für die Kernaddition, beispielsweise am Ethylbenzol, sein. Sie ist aber etwa eine Zehnerpotenz größer /57/. Diese Reaktion spielt deshalb kaum eine Rolle.

(e) Eine Entscheidung, ob und wie rasch die **Disproportionierung des 1-Phenylethylradikals** mit H-Atomen abläuft, kann mit experimenteller Hilfe oder durch Literaturkonstanten nicht getroffen werden. Bei der experimentellen Bestimmung des Styrolumsatzes kann man nicht unterscheiden, ob die gesamte gefundene Styrol-Restkonzentration vollständig aus der Reaktion der H-Atome mit Styrol stammt oder ob durch die Disproportionierung des 1-Phenylethylradikals mit H-Atomen zurückgebildetes Styrol mit detektiert und somit ein zu niedriger Umsatz vorgetäuscht wird. Eine Modellierung der c-t-Kurve des Styrols aus Kap. 3. 1. 3 mit dem nachfolgenden Mechanismus und den Konstanten k_9 und k_D als adjustierbare Parameter soll helfen, die Rolle der Disproportionierungsreaktion abzuschätzen. Dabei kann im unten stehenden Modellmechanismus formal zwischen Styrol als (nichtumgesetzten) Ausgangsstoff (Ph-CH=CH_2) und Styrol als Produkt der Disproportionierung (Ph-CH=CH_2°) unterschieden werden. Die Summe der modellierten Konzentrationen von Ph-CH=CH_2 und Ph-CH=CH_2° wurde dabei mit der experimentellen Styrolkonzentrationen verglichen.



In Abb. 12 sind die experimentellen und modellierten c - t -Verläufe dargestellt.

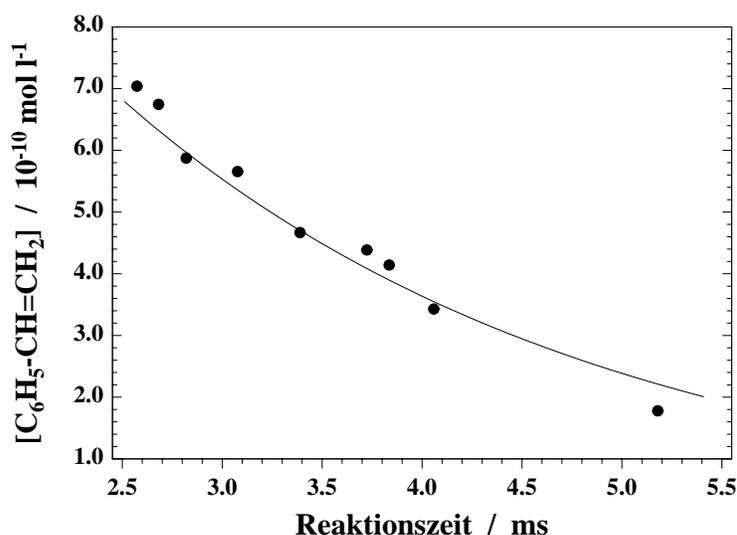


Abb. 12. Experimentelle (●) und modellierte (—) c - t -Kurven des Styrols. Die experimentellen Styrol-Konzentrationen stammen aus Umsatzmessungen in Kap. 3. 1. 3. Die modellierten Konzentrationen sind die Summe aus $[\text{Ph-CH=CH}_2]$ und $[\text{Ph-CH=CH}_2^\circ]$ nach obigem Mechanismus

Als Ergebnis der Modellierung erhält man $k_9 = 1.1 \times 10^9$ und $k_D \approx 2 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Damit sind die modellierte und die durch ein Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz pseudo-erster Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Styrol + H praktisch gleichgroß. Das modellierte Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Disproportionierung und Kombination ist ≈ 0.007 . Nach 5.5 ms beträgt das Verhältnis $[\text{Ph-CH=CH}_2^\circ] / [\text{Ph-CH=CH}_2] \approx 0.015$. Aufgrund dieses Zahlenmaterials wird bei den Untersuchungen zum druckabhängigen Verhältnis D/S auf die Disproportionierungsreaktion, mit ihrer offensichtlich geringen Bedeutung in diesem Reaktionssystem, verzichtet und als Geschwindigkeitskonstante für die Addition der H-Atome an Styrol die in Kap. 3. 1. 3 experimentell bestimmte verwendet.

(f) Das Benzyl- und das 1-Phenylethylradikal sind **Resonanzhybride** der mesomeren Strukturen mit der Radikalfunktion in ortho- und para-Stellung sowie am C-Atom der Benzylgruppe. Die Produkte aus einem H-Atom-Angriff an jede dieser Stellen des 1-Phenylethylradikals gäben durch ihre molaren Massen von 106 g mol^{-1} vermutlich ein Signal bei $m/e = 106$. Da Vergleichsspektren fehlen, wäre eine Unterscheidung vom Ethylbenzol nicht möglich, und dessen Konzentration würde zu groß bestimmt. Jedoch,

anders als z. B. bei Allylradikalen, findet eine Reaktion von H-Atomen in diesem Fall nur an der benzyllischen CH₂-Gruppe statt. Eine Reaktion an ein anderes als dieses Kohlenstoffatom wäre energetisch sehr ungünstig, weil dadurch der aromatische Charakter des Benzolringes zerstört würde.

Durchführung und Ergebnisse der Modellierung

Für die Modellierung der c-t-Profile des Ethylbenzols und des Toluols in Abb. 10 wurde das Programmpaket LARKIN /37/ unter Einbeziehung der Reaktionen (R2) und (R9) bis (R18) verwendet. Die dafür notwendigen Konstanten, die der Literatur entnommen oder im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, sind in Tabelle 3 und die Ausgangskonzentrationen der Edukte und die Reaktionszeiten in Tabelle A7 aufgeführt.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R2) und (R9) bis (R18).

| Reaktion | k bei 298 K | Quelle |
|--------------|--|--------------|
| (R2) | 5 s ⁻¹ | diese Arbeit |
| (R9) | 1.2×10 ⁹ l mol ⁻¹ s ⁻¹ | diese Arbeit |
| (R10), (R15) | 3.0×10 ¹¹ l mol ⁻¹ s ⁻¹ | /58/ |
| (R11), (R12) | k _a , k _s | siehe Text |
| (R13) | 2.9×10 ⁹ l mol ⁻¹ s ⁻¹ | /49/ |
| (R14) | 5.7×10 ¹⁰ l mol ⁻¹ s ⁻¹ | /74/ |
| (R16) | 8.2×10 ⁹ l mol ⁻¹ s ⁻¹ | /12/ |
| (R17) | 1.5×10 ⁸ l mol ⁻¹ s ⁻¹ | /57/ |
| (R18) | 8.1×10 ⁷ l mol ⁻¹ s ⁻¹ | /57/ |

Das interessierende Verhältnis D/S entspricht im Modellmechanismus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k₁₁ (k_a) und k₁₂ (k_s). Die Idee ist, eine von diesen Konstanten als festen Parameter bei der Modellierung vorzugeben und die andere für jeden einzelnen Meßpunkt solange zu variieren, bis die jeweilige Toluol- und Ethylbenzolkonzentration optimal wiedergegeben wird. Vorbetrachtende Modellrechnungen haben gezeigt, daß diese Vorgehensweise möglich ist. Das heißt, das Verhältnis k_a/k_s wird von ihren absoluten Werten nicht beeinflußt. Unabhängig davon, welche der Geschwindigkeitskonstanten festgehalten wird und wie groß man diese vorgibt, wird die jeweils andere

immer so bestimmt, daß das Verhältnis aus beiden gleich bleibt. Das hat den Vorteil, daß man die absoluten Größen der Zerfalls- und Stabilisierungskonstanten nicht exakt kennen muß. Es genügt, wenn eine der beiden abgeschätzt und als fester Parameter in den Mechanismus eingesetzt wird. In Tabelle 4 ist die Unabhängigkeit des Verhältnisses k_a/k_s von den Absolutwerten exemplarisch für einige, willkürlich ausgewählte, k_a bzw. k_s dargestellt.

Tabelle 4. Modellierung des Verhältnisses D/S mit den Reaktionen (R2) und (R9) bis (R18) bei willkürlicher Wahl von k_a bzw. k_s als festen Parameter (fest). Die Ausgangsbedingungen sind die für 2.23 mbar (4.37 ms) (siehe Tabelle A7).

| k_a | k_s | $k_a / k_s \equiv D/S$ | [EtBz] | [Tol] |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------------|-------|
| s^{-1} | | | $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ | |
| 1.0×10^3 (fest) | $4.3_0 \times 10^3$ | 0.233 | 2.008 | 0.500 |
| $1.7_4 \times 10^4$ | 7.3×10^4 (fest) | 0.238 | 2.009 | 0.513 |
| 1.5×10^4 (fest) | $6.3_0 \times 10^5$ | 0.238 | 2.010 | 0.514 |
| $9.5_4 \times 10^5$ | 4.0×10^6 (fest) | 0.239 | 2.010 | 0.514 |
| 2.3×10^7 (fest) | $9.6_3 \times 10^7$ | 0.239 | 2.010 | 0.515 |

Für die praktische Durchführung der Modellierung wurde die Stabilisierungskonstante als fester Parameter mit $k_s = 7.3 \times 10^5 \cdot p \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ /49/ vorgegeben. Dies entspricht einer physikalisch sinnvollen Abschätzung der Lennard–Jones–Stoßzahl für den Grenzfall eines quasi „doppelt“ aktivierten Ethylbenzols. (Zur Begriffsbildung des „doppelt“ aktivierten Ethylbenzols siehe Abschnitt „Ausblick“ am Ende dieses Kapitels.) Die Zerfallskonstante wurde jeweils immer als adjustierbarer Parameter verwendet. Für eine bestmögliche Übereinstimmung von experimentellen und modellierten Konzentrationen wurde sie bei jedem Druck durch Minimierung der Fehlerquadratsumme (FQS)

$$FQS = \left(\frac{[\text{EtBz}]_{\text{exp}} - [\text{EtBz}]_{\text{mod}}}{\sigma_{\text{EtBz}}} \right)^2 + \left(\frac{[\text{Tol}]_{\text{exp}} - [\text{Tol}]_{\text{mod}}}{\sigma_{\text{Tol}}} \right)^2 \quad (26)$$

$[\text{EtBz}, \text{Tol}]_{\text{exp, mod}}$ - experimentelle und modellierte Konzentration von Ethylbenzol und Toluol
 $\sigma_{\text{EtBz, Tol}}$ - Absolutfehler der Ethylbenzol- und Toluolkonzentration

bestimmt. Die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes /75/ auf die Ethylbenzol- und Toluolkonzentration ergab mittlere relative Fehler von 10 % (Ethylbenzol) und 65 %

(Toluol). Dabei wurden nur die gemessenen Intensitäten als Hauptfehlerquellen berücksichtigt. Andere Einflüsse wie beispielsweise Druck, Temperatur und Fördervolumina waren sehr stabil und blieben deshalb als Fehlerquellen unberücksichtigt.

Die Verwendung von Gleichung (26) gestattet es, bei sehr unterschiedlichen Fehlern der Konzentrationsbestimmung, eine Wichtung in der Güte der Übereinstimmung von modellierten und experimentellen Konzentrationen bei den verschiedenen Produkten vorzunehmen. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Tabelle A8 zusammengefaßt. In Abb. 13 sind die modellierten Konzentrationen der stabilen Primärprodukte des Zerfalls und der Stabilisierung ihren experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt.

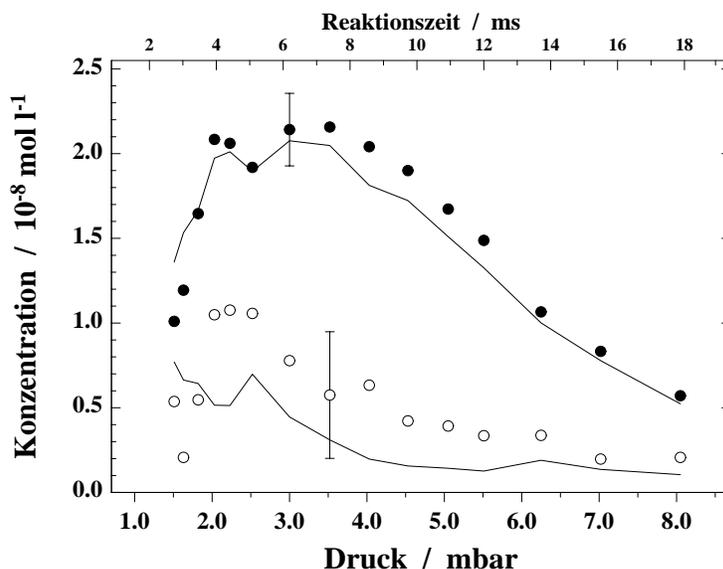


Abb. 13. Modellierte (—) und experimentelle Ethylbenzol- (●) und Toluolkonzentrationen (○). Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den im Text aufgeführten Fehlern.

Der Umsatz der H-Atome in den Reaktionen betrug im Mittel $\approx 19\%$. Das bedeutet, daß während der gesamten Reaktionszeit genügend Wasserstoffatome vorhanden waren und somit bimolekulare Folgeraktionen ausschließlich unter Beteiligung von H-Atomen stattgefunden haben sollten. Dafür spricht auch, daß die Konzentrationen des Methans als Folgeprodukt der H-Kombination mit Methylradikalen, die des Ethans als Methylrekombinationsprodukt um das ≈ 10 (1.51 mbar) bzw. das ≈ 100 fache (8.05 mbar) übersteigen. Eine Bildung von Ethylbenzol entsprechend Reaktion (R16) ([EtBz]* in Tabelle A8) ist praktisch nicht gegeben. Das nach Ablauf der Reaktionen gefundene Ethylbenzol

ist demnach vollständig durch die Stabilisierung des chemisch aktivierten Ethylbenzols entstanden.

Die in Tabelle A8 enthaltenen Werte für das Verhältnis D/S wurden bei jedem Druck durch Verhältnisbildung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R11, k_a) und (R12, k_s) durch

$$\frac{D}{S} = \frac{k_a}{7.3 \times 10^5 \cdot p \cdot s^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}} \quad (27)$$

erhalten. Die Druckabhängigkeit des Verhältnisses aus Zerfall und Stabilisierung des schwingungsangeregten Ethylbenzols ist in Abb. 14 veranschaulicht.

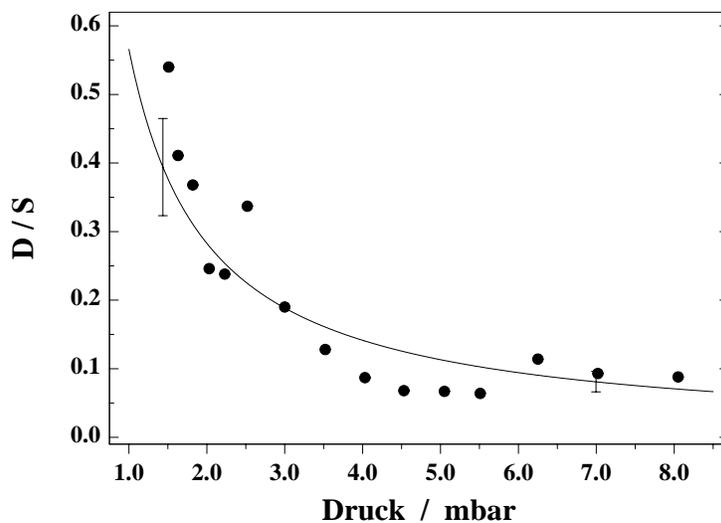


Abb. 14. Druckabhängiger Verlauf des Verhältnisses D/S für schwingungsangeregtes Ethylbenzol.

Die Zerfallskonstante k_a ist druckunabhängig und schwankte bei der Modellierung um einen Mittelwert. Mit der für die Modellierung gewählten Stabilisierungskonstante ($k_s = 7.3 \times 10^5 \cdot p \cdot s^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}$) beträgt $\langle k_a \rangle \approx 4.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Der mit diesem Mittelwert bestimmte druckabhängige D/S -Verlauf

$$\frac{D}{S} = \frac{\langle k_a \rangle}{7.3 \times 10^5 \cdot p \cdot s^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}} \quad (27a)$$

ist in Abb. 14 als durchgezogene Kurve eingezeichnet. Die Fehlerbalken entsprechen einem Vertrauensintervall des Mittelwertes bei $P = 95 \%$ von $\approx 18 \%$.

Die sich bei der Anpassung an die experimentellen Konzentrationen ergebenden Zerfallskonstanten sind in Tabelle A8 aufgeführt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese nur in Verbindung mit der vorgegebenen Geschwindigkeitskonstante der Stoßstabilisierung gültig sind, da, wie schon beschrieben, nur zusammengehörige Werte von Zerfalls- und Stabilisierungskonstanten ermittelt werden können.

Wie groß die druckabhängige Stoßstabilisierungskonstante ist, hängt u. a. auch davon ab, wie wirkungsvoll die Stöße sind. Dies wird durch die Stoßeffizienz γ_c /76/ ausgedrückt. Die Geschwindigkeitskonstante der Stoßdesaktivierung ist damit

$$k_s = \gamma_c \cdot Z_{LJ} \cdot p \quad (28)$$

Z_{LJ} - Lennard-Jones-Stoßzahl

Die Zerfallskonstante k_a hängt von der Größe der mittleren Anregungsenergie des Moleküls $\langle E \rangle$ ab und kann als $k(\langle E \rangle)$ geschrieben werden. Mit diesen Zusammenhängen erhält man beim Einsetzen von Gleichung (28) in Gleichung (23):

$$\frac{D}{S} = \frac{k(\langle E \rangle)}{\gamma_c \cdot Z_{LJ}} \cdot \frac{1}{p} \quad (29)$$

Trägt man das Verhältnis D/S gegen den reziproken Druck auf, sollte sich gemäß Gleichung (29) bei einer linearen Regression der Punkte (Modell: $y = a \cdot x + b$) eine Gerade ergeben, dessen Absolutglied $b = 0$ ist. Verfährt man mit den Werten aus Tabelle A8 auf diese Weise, ergibt sich als Regressionsgerade

$$D/S = 0.78 \text{ mbar} \cdot 1/p - 0.06 \quad (30)$$

Die Standardabweichung des Absolutgliedes s_b beträgt 0.03. Mit diesem Wert findet man bei der Prüfung nach $|b| / s_b = t_b$ /75/ im Vergleich zu den Integralgrenzen der

t-Verteilung keinen gegenüber Null nachweisbaren Unterschied. In diesem Fall ist zu vermuten, daß man, wie nach Gleichung (29) auch physikalisch sinnvoll, nach einer Nullpunktsregression

$$D/S = 0.64 \text{ mbar} \cdot 1/p \quad (30a)$$

auswerten kann. Eine Prüfung der Varianzen von gemessenen und mit den Gleichungen (30) und (30a) berechneten Werten für das Verhältnis D/S im Vergleich zu den Integralgrenzen der F-Verteilung ergibt zwischen ihnen keinen signifikanten Unterschied, so daß eine Nullpunktsregression gerechtfertigt ist /75/ (Abb. 15) und deshalb der Anstieg der Geraden (30a) für die weitere Auswertung verwendet wird.

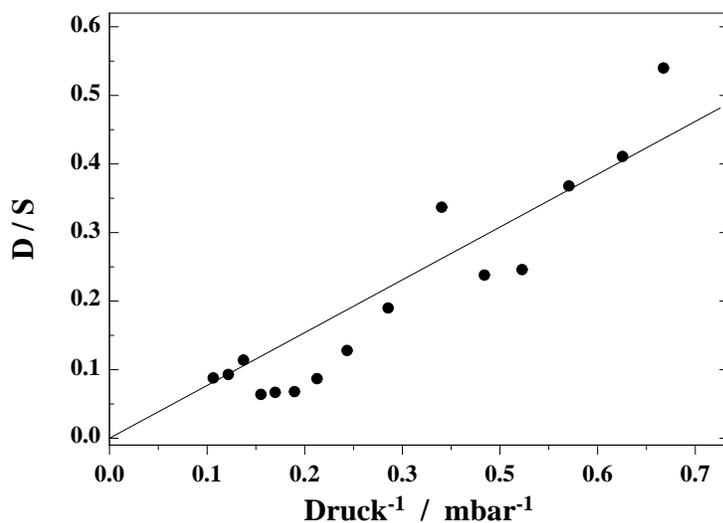


Abb. 15. Verhältnis D/S als Funktion des reziproken Druckes.

Aus den Gleichungen (29) und (30a) ergibt sich der Anstieg der Nullpunktsregression A:

$$A \equiv \frac{k(\langle E \rangle)}{\gamma_c \cdot Z_{LJ}} = 0.64 \text{ mbar} \quad (31)$$

Die Stoßeffizienz γ_c hängt u. a. von der Anregungsenergie und von der Art des Badgases ab. Für chemisch aktiviertes Ethan aus $C_2H_5 + H$, Propan aus $n-C_3H_7 + H$ und Propan aus $i-C_3H_7 + H$ lassen sich in Helium 0.10, 0.15 und 0.17 /49/ abschätzen. Für Toluol und

Ethylbenzol nach Laseranregung mit deutlich höheren Anregungsenergien ($E \approx 53000 \text{ cm}^{-1}$) sind in Stickstoff Stoßeffizienzen von 0.30 und 0.50 /12/ angegeben. Da die Stoßeffizienz für die Experimente in dieser Arbeit unbekannt ist, wird sie mit Hilfe der bei /76/ angegebenen Beziehung

$$\frac{\gamma_c}{1 - \gamma_c^2} = \frac{-\langle \Delta E \rangle \cdot s^*}{\langle E \rangle - E_0} \quad (32)$$

$-\langle \Delta E \rangle$ - im Mittel pro Stoß übertragene Energie
 s^* - effektive Anzahl Oszillatoren
 $\langle E \rangle$ - mittlere Anregungsenergie
 E_0 - Schwellenenergie

eliminiert, indem man Gleichung (32) nach γ_c umstellt und die physikalisch sinnvolle Lösung in Gleichung (29) einsetzt:

$$A' = \frac{2k(\langle E \rangle) \cdot (-\langle \Delta E \rangle) \cdot s^*}{\left(\sqrt{(\langle E \rangle - E_0)^2 + 4(-\langle \Delta E \rangle)^2 \cdot s^2} - (\langle E \rangle - E_0) \right) \cdot Z_{LJ}} \quad (33)$$

A' - berechneter Wert für $\frac{k(\langle E \rangle)}{\gamma_c \cdot Z_{LJ}}$

$Z_{LJ} = 1.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ für Stöße Ethylbenzol mit Helium /49/

Der in Gleichung (33) unbekannte Wert für s^* kann mit der Beziehung

$$k(E) \propto (E - E_0)^{s^* - 1} \quad (34)$$

durch eine nichtlineare Regression /77/ bestimmt werden:

$$y = B \cdot x^n \quad (35)$$

$y = k(E)$
 B - Proportionalitätsfaktor
 $n = s^* - 1$

Die Werte für $k(E)$ wurden für vorgegebene Anregungsenergien E des Ethylbenzols, ausgehend von der Schwellenenergie des benzylichen C-C-Bindungsbruches, mit der Drehimpulsquantenzahl $J = 65$ durch die SACM-Methode /49/ berechnet. Die Rechnungen

orientierten sich dabei an experimentellen Werten aus laserchemischen Untersuchungen /12, 14, 78/.

Die Ausgleichsfunktion (35) gilt gut für Anregungsenergien ab $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ über der Schwellenenergie (Abb. A13). Es ergibt sich mit $E_0 = 27073 \text{ cm}^{-1}$:

$$k(E) = 5 \times 10^{-33} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{E - 27073 \text{ cm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}} \right)^9 \quad (36)$$

In Gleichung (33) sind $\langle E \rangle$ und $-\langle \Delta E \rangle$ unbekannt. Die Ermittlung beider erfolgt, indem ein Wert für $-\langle \Delta E \rangle$ vorgegeben und $\langle E \rangle$, nach vorheriger Berechnung von $k(\langle E \rangle)$ mit diesem Wert für $\langle E \rangle$ nach Gleichung (36), solange variiert wird, bis A' aus Gleichung (33) den Wert des experimentellen Anstieges A von 0.64 mbar hat. Wenn man innerhalb eines Bereiches verschiedene $-\langle \Delta E \rangle$ -Werte vorgibt, erhält man unterschiedliche mittlere Anregungsenergien. Solche Wertepaare sind als Ergebnis der Auswertung des druckabhängigen Verhaltens von D/S in Tabelle 5 enthalten. Mit den zusammengehörigen $-\langle \Delta E \rangle$ und $\langle E \rangle$ lassen sich rückwirkend die dazugehörigen γ_c berechnen.

Tabelle 5. Im Mittel pro Stoß übertragene Energien, mittlere Anregungsenergien, Stoßeffizienzen und Zerfallskonstanten nach Auswertung mit Gleichung (33). (Die Anregungsenergien sind auf ganze Hundert gerundet.)

| $-\langle \Delta E \rangle /$ cm^{-1} | $\langle E \rangle /$ cm^{-1} | γ_c | $\frac{D(\langle E \rangle)}{10^5 \text{ s}^{-1}}$ |
|---|---|------------|--|
| 50 | 43 100 | 0.031 | 2.3 |
| 60 | 43 400 | 0.037 | 2.8 |
| 70 | 43 700 | 0.042 | 3.3 |
| 80 | 43 900 | 0.048 | 3.7 |
| 90 | 44 100 | 0.053 | 4.1 |
| 100 | 44 300 | 0.058 | 4.6 |
| 110 | 44 500 | 0.063 | 5.2 |
| 120 | 44 600 | 0.068 | 5.4 |

Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt neben der Größe der mittleren Anregungsenergie und der Höhe der Energiebarriere für den entsprechenden Bindungsbruch auch von der Molekülstruktur selbst ab. Vergleicht man die zwei konkurrierenden Reaktionskanäle des Zerfalls und der Stabilisierung z. B. für angeregte *s*-Butylradikale und angeregtes Ethylbenzol, die beide durch Reaktionen mit H-Atomen in schwingungsangeregte Energiezustände gelangt sind, stellt man fest, daß der Zerfall der angeregten *s*-Butylradikale ($D/S = 7.4$ bei 0.96 mbar, /8, 9/) viel schneller verläuft, als der des angeregten Ethylbenzols ($D/S = 0.54$ bei 1.51 mbar, Tabelle A8.). Und das, obwohl das *s*-Butylradikal mit einer Anregungsenergie von 13770 cm^{-1} /9/ und einer Schwellenenergie für den zum Methylradikal und Propen führenden C-C-Bindungsbruch von 10870 cm^{-1} /79, 80/ im Gegensatz zum angeregten Ethylbenzol mit $\langle E \rangle - E_0 \approx 17200 \text{ cm}^{-1}$ (bei $-\langle \Delta E \rangle = 100 \text{ cm}^{-1}$, Tabelle 5) nur eine Überschußenergie von 2900 cm^{-1} besitzt. Das bestätigt die Vorstellung der Abhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit von der Molekülgröße und damit von der Anzahl der Schwingungsfreiheitsrade. Von den vielen Schwingungsfreiheitsgraden (33 im Butylradikal und 48 im Ethylbenzol) wird nur einer zum Reaktionsweg. Je mehr Freiheitsgrade vorhanden sind, desto mehr Zeit vergeht, bis die notwendige Energie in dem entscheidenden Schwingungsfreiheitsgrad lokalisiert ist.

Andererseits sieht man bei gleichen Molekülen, die durch unterschiedliche Anregungsmethoden ihre Überschußenergie erhalten, deutlich die Abhängigkeit der Zerfallskonstante von der Größe der Anregungsenergie. In /12/ wird für das angeregte Ethylbenzol mit einer Anregungsenergie von 52960 cm^{-1} eine Zerfallskonstante von $(2.3 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ angegeben. Die Zerfallskonstanten in Tabelle 4 sind ca. zwei Größenordnungen kleiner als diese.

Ausblick

In Abb. 16 sind einige Ergebnisse aus Tabelle 5 in die $k(E)$ -Kurve eingezeichnet. Abhängig von der H-Atom-Konzentration besteht neben den Reaktionen (R9) bis (R18) auch die Möglichkeit einer Stabilisierung des in Reaktion (R9) gebildeten 1-Phenylethylradikals. Je nach Effizienz der stabilisierenden Stöße ist dabei auch eine Reaktion mit Wasserstoffatomen vor dem Erreichen des Schwingungsgrundzustandes möglich. Die so in unterschiedlichem Maß stabilisierten Radikale reagieren ebenfalls mit H-Atomen zum

chemisch aktivierten Ethylbenzol (mit jetzt geringerer Anregungsenergie als bei einer unmittelbaren Zweitaktivierung), das wiederum zerfallen oder sich stabilisieren kann. Die in Abb. 16 mit * und ** gekennzeichneten Geschwindigkeitskonstanten stellen die zwei Grenzfälle eines aktivierten Ethylbenzols als Folge der Reaktion von H-Atomen mit stabilisierten bzw. mit aktivierten 1-Phenylethylradikalen dar. Desweiteren sind noch drei Zerfallskonstanten bei verschiedenen $-\langle\Delta E\rangle$ -Werten eingezeichnet.

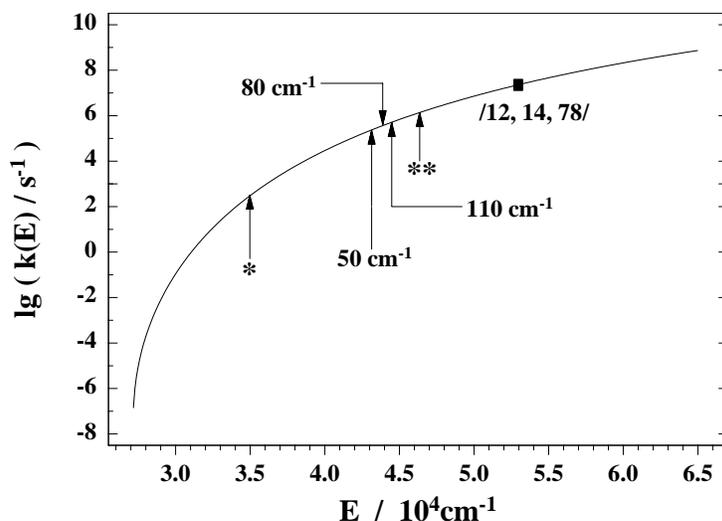


Abb. 16 $k(E)$ -Kurve mit einigen Ergebnissen aus Tabelle 5. (Erläuterungen siehe Text)

Durch die Brutto-Modellierung mit dem Programmpaket LARKIN /37/ kann die Stabilisierungskaskade des 1-Phenylethylradikals nicht erfaßt werden, so daß die Werte für das Verhältnis D/S und die daraus folgenden Ergebnisse als Mittelwerte über Ethylbenzolkole ausgehend von 1-Phenylethylradikalen unterschiedlicher Anregungsenergien verstanden werden müssen. Die detaillierte Behandlung derartiger Systeme ist ausführlich in /9/ beschrieben.

Abb. 17 zeigt schematisch Energieverteilungen solch unterschiedlich angeregter 1-Phenylethylradikale.

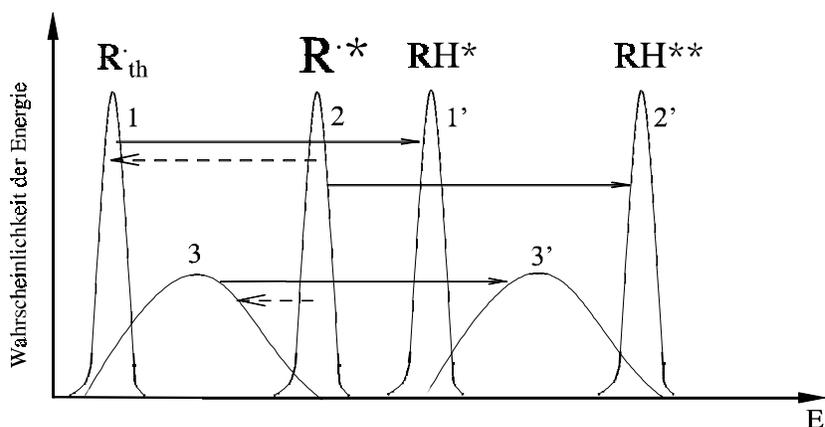


Abb. 17. Energieverteilung angeregter Spezies (schematisch).

Nach Reaktion (R9) liegt das chemisch aktivierte 1-Phenylethylradikal ($R^{\cdot*}$) vor. Die Energieverteilung (2) dieser Radiale ist sehr schmal, weil unmittelbar nach der Reaktion noch (fast) alle die gleiche Anregungsenergie besitzen. Wenn der Druck sehr niedrig und die H-Atom-Konzentration ausreichend hoch ist, fehlen einerseits Stoßpartner und andererseits kann ein Wasserstoffatom praktisch augenblicklich in einem Zweitaktivierungsschritt mit einem 1-Phenylethylradikal zum („doppelt“) chemisch aktivierten Ethylbenzol reagieren (RH^{**}). Der andere Grenzfall ist der, daß bei höheren Drücken und wenig H-Atomen die aktivierten 1-Phenylethylradikale durch Stöße mit Badgasmolekülen vollständig in den Schwingungsgrundzustand (1) relaxiert sind, bevor sie auf weitere H-Atome treffen. Der im System wohl wahrscheinlichste Fall ist aber eine Stoßdesaktivierung der 1-Phenylethylradikale in Schwingungsenergieniveaus, die noch oberhalb des Grundzustandes liegen (3). Da jedes einzelne Radikal in einen anderen Energiezustand gelangen kann, bevor es mit H-Atomen rekombiniert, sind die Verteilungsfunktionen 3 und 3' in Abb. 17 breiter. Es gibt aber, wie in Abb. 17 ebenfalls zu sehen, dennoch einige Radikale, die genügend schnell von Wasserstoffatomen abgefangen werden und somit „doppelt“ angeregtes Ethylbenzol bilden. In Abb. 16 liegen die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall des chemisch aktivierten Ethylbenzols, wenn es beim Stoß mit Helium im Mittel eine Energie von 50, 80 oder 110 cm^{-1} auf dieses überträgt, näher an der Zerfallskonstante des „doppelt“ aktivierten Ethylbenzols. Daraus ist zu erkennen, daß in den Experimenten zu dieser Arbeit offensichtlich die 1-Phenylethylradikale sehr kurz nach ihrer Bildung mit H-Atomen reagieren und dadurch das entstandene Ethylbenzol soviel Überschußenergie enthält, daß man Toluol als ein Zerfallsendprodukt findet.

Durch eine Behandlung solcher Prozesse mit Mastergleichungen können in einem Vielniveausystem Energieein- und austräge durch Stöße und Reaktionen für einzelne Energieniveaus bilanziert werden. Dabei werden auch die Verteilungen der verschieden aktivierten Spezies berücksichtigt. Im Rahmen weiterer Untersuchungen ist vorgesehen, auf der Basis der experimentellen Daten dieser Arbeit, durch Mastergleichungsanalyse Verteilungen aktivierter Spezies, $-\langle\Delta E\rangle$ -Werte und eventuelle Aussagen über die Energieabhängigkeit von $-\langle\Delta E\rangle$ zu ermitteln.

4 Zusammenfassung

Die Experimente zu dieser Arbeit, „Reaktionen von Wasserstoffatomen mit halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen“, wurden in einem Strömungsreaktor, der in einen Ultrahochvakuum-Rezipienten eingepaßt ist, bei Zimmertemperatur durchgeführt. Durch zwei Skimmerkegel in diesem zweikammrigen UHV-Rezipienten wurde ein Molekularstrahl des Reaktionsgemisches ausgeblendet, dessen Bestandteile durch ein Quadrupol-Massenspektrometer analysiert wurden.

Die Bestimmung der H-Atom-Konzentration erfolgte durch die Reaktion von H-Atomen mit Ethylen über die Detektion der Hauptprodukte Methan, Ethan und Propan. Die Konzentrationen flüssiger Ausgangsstoffe wurden durch die Bestimmung ihres Sättigungsgrades im Heliumstrom ermittelt. Dazu wurde der Masseverlust des Sättigers, in dem die Edukte von Helium durchströmt wurden, bestimmt. Unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ergaben sich für Toluol, Ethylbenzol und Styrol ähnliche Sättigungsgrade.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von H-Atomen mit Kohlenwasserstoffen bestimmt. Dies erfolgte zumeist durch Umsatzmessungen der entsprechenden Substanz auf ihrem Molpeak im Massenspektrum. Die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten wurden durch anschließende Modellierung der experimentellen $c-t$ -Kurven bestimmt. Im Fall von Styrol + H wurde die Geschwindigkeitskonstante durch Auswertung mit einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz pseudoerster Ordnung ermittelt. Diese Methode ergab eine etwas kleinere Geschwindigkeitskonstante als eine früher von uns beschriebene Modellierung /57/. Sie liegt aber im Bereich des in /57/ angegebenen Gesamtfehlers von 50 %. Die Geschwindigkeitskonstanten für n - und s -Butylbromid + H und für α -Methylstyrol + H wurden im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal bestimmt und sind in /38/ und /57/ veröffentlicht.

Das Hauptinteresse dieser Arbeit galt dem chemisch aktivierten Ethylbenzol. Dazu wurde das Verhältnis aus möglichem Zerfall des aktivierten Ethylbenzols zu seiner Stabilisierung

(D/S) druckabhängig untersucht. Chemisch aktiviertes Ethylbenzol wurde durch die Reaktion von Styrol + H erzeugt. Nach Vermessen der Konzentrationen der stabilen primären Produkte des Zerfalls (Toluol) und der Stabilisierung (Ethylbenzol) wurde dieses Konzentrationsverhältnis mit dem Programm LARKIN /37/ bei jedem Druck separat modelliert. Dabei wurde die Stabilisierungskonstante jeweils vorgegeben und die Zerfallskonstante bis zu einer optimalen Übereinstimmung mit den experimentellen Toluol- und Ethylbenzolkonzentrationen variiert. Es zeigte sich, daß die absolute Größe der vorgegebenen Konstanten auf das modellierte Verhältnis aus Zerfalls- und Stabilisierungsprodukten, entsprechend D/S, sehr wenig Einfluß hat. Als Ergebnis der Modellierung wurden aus dem Anstieg der Regressionsgeraden bei Auftragung von $D/S \rightarrow 1/p$ Wertepaare für die mittlere Anregungsenergie ($\langle E \rangle$) und für die im Mittel pro Stoß übertragene Energie ($-\langle \Delta E \rangle$) ermittelt. Damit konnte für zusammengehörende Werte, mit einer von TROE /76/ angegebenen Beziehung, nachfolgend die Stoßeﬃzienz (γ_c) für Stöße von Ethylbenzol mit Helium abgeschätzt werden.

Mit dem zur Lösung des Differentialgleichungssystems benutzten Programm konnte eine Stabilisierung der aus Styrol + H gebildeten aktivierten 1-Phenylethylradikale in verschiedene Schwingungsenergieniveaus bis hin zum Schwingungsgrundzustand nicht berücksichtigt werden. Hier ist eine detaillierte Modellierung mittels Mastergleichungen erforderlich. Deswegen representiert das aus diesen Radikalen durch H-Kombination gebildete schwingungsangeregte Ethylbenzol im Modellmechanismus eine breite Verteilung von Anregungszuständen und die ermittelten Werte für $\langle E \rangle$ und $-\langle \Delta E \rangle$ sind Mittelwerte der entsprechenden Größen für all diese Spezies. Es zeigt sich jedoch, daß unter den gewählten experimentellen Bedingungen der größte Teil der schwingungsangeregten 1-Phenylethylradikale mit H-Atomen reagiert, bevor sie in tieferliegende Schwingungsenergieniveaus relaxieren.

5 Tabellen- und Abbildungsanhang

Tabelle A1. H-Atom-Konzentrationen zur Bestimmung der Wandkonstante.

| p mbar | t_w ms | $[H]^E$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ | $[H]^R$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ |
|-------------|-------------|---|---|
| 2.03 | 13.28 | 4.909 | 3.772 |
| 3.11 | 20.34 | 6.418 | 5.070 |
| 4.03 | 26.36 | 7.645 | 5.487 |
| 5.08 | 33.22 | 9.113 | 6.328 |
| 6.08 | 39.76 | 10.594 | 7.089 |
| 7.03 | 45.98 | 11.596 | 7.669 |
| 8.12 | 53.10 | 12.823 | 8.251 |

Tabelle A2. Zur Bestimmung der Sättigung von Toluol, Ethylbenzol und Styrol.

| Substanz | \dot{V}_s ml min^{-1} | T K | Δm g | Förderzeit min | S |
|-----------|-------------------------------------|----------|-----------------|-------------------|------|
| Toluol | 30 | 294 | 0.7 | 585 | 0.34 |
| Toluol | 80 | 293 | 1.3 | 460 | 0.32 |
| Toluol | 120 | 295 | 1.8 | 312 | 0.40 |
| Toluol | 270 | 295 | 2.7 | 255 | 0.32 |
| Toluol | 200 | 300 | 5.7 | 565 | 0.33 |
| Et-benzol | 318 | 298 | 3.4 | 580 | 0.34 |
| Et-benzol | 213 | 300 | 2.2 | 562 | 0.30 |
| Et-benzol | 100 | 292 | 0.7 | 602 | 0.30 |
| Et-benzol | 63 | 296 | 0.7 | 576 | 0.39 |
| Et-benzol | 140 | 297 | 1.6 | 606 | 0.36 |
| Et-benzol | 230 | 296 | 2.3 | 587 | 0.35 |
| Styrol | 50 | 295 | 0.3 | 535 | 0.39 |
| Styrol | 284 | 295 | 1.1 | 360 | 0.37 |
| Styrol | 200 | 299 | 1.5 | 564 | 0.37 |
| Styrol | 100 | 295 | 0.5 | 595 | 0.29 |

Tabelle A3. Parameter für die Gleichung (17), Siedepunkt bei Normaldruck (K_p) /34/ und berechnete Dampfdrücke (p_D) bei 20 ° C der mittels Sättiger dosierten Komponenten.

| Substanz | $\frac{K_p}{\text{°C}}$ | A | B | C | D | E | $\frac{p_D}{\text{Pa}}$ |
|------------------------------------|-------------------------|--------|-------------------------|----------|--------------------------|---|-------------------------|
| n-C ₃ H ₇ Br | 71.0 | 62.683 | -5.6486×10 ³ | -5.9560 | 2.7676×10 ⁻¹⁷ | 6 | 14732 |
| s-C ₃ H ₇ Br | 59.4 | 76.971 | -5.7390×10 ³ | -8.7173 | 8.7173×10 ⁻⁶ | 2 | 23365 |
| n-C ₄ H ₉ Br | 101.6 | 176.91 | -9.3631×10 ³ | -25.6100 | 3.0316×10 ⁻² | 1 | 4338 |
| s-C ₄ H ₉ Br | 91.2 | 55.457 | -5.7850×10 ³ | -4.7607 | 8.3290×10 ⁻¹⁸ | 6 | 5910 |
| Toluol | 110.8 | 76.945 | -6.7298×10 ³ | -8.1970 | 5.3017×10 ⁻⁶ | 2 | 2915 |
| Eth.-benzol | 136.0 | 89.063 | -7.7337×10 ³ | -9.9170 | 5.9850×10 ⁻⁶ | 2 | 959 |
| Styrol | 145.0 | 105.93 | -8.6859×10 ³ | -12.4200 | 7.5583×10 ⁻⁶ | 2 | 598 |
| α-Me-Sty | 165.5 | 56.485 | -6.9542×10 ³ | -4.7889 | 2.7753×10 ⁻¹⁸ | 6 | 255 |

Die direkt aus den Gasflaschen geförderten Gase: Helium 5.0

Wasserstoff 5.0

Methan 2.5

Ethan 2.5

Ethylen 2.7

Propan 3.5

Tabelle A4 a. Experimentelle und modellierte Konzentrationen der Propylbromide.n-Propylbromid: $p = 4.19$ mbar, $\dot{v} = 12.8$ m s⁻¹, $T = 295$ Ks-Propylbromid: $p = 4.10$ mbar, $\dot{v} = 13.1$ m s⁻¹, $T = 295$ K

| $\frac{t_R}{\text{ms}}$ | $[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{Br}]$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ | | $\frac{t_R}{\text{ms}}$ | $[\text{s-C}_3\text{H}_7\text{Br}]$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ | |
|-------------------------|---|-------|-------------------------|---|-------|
| | exp | mod | | exp | mod |
| 0 | 4.315 | | 0 | 7.151 | |
| 7.70 | 4.088 | 4.058 | 7.59 | 6.424 | 6.422 |
| 15.39 | 3.849 | 3.812 | 11.34 | 6.099 | 6.118 |
| 19.31 | 3.694 | 3.700 | 15.08 | 5.852 | 6.868 |
| 22.94 | 3.576 | 3.583 | 18.83 | 5.616 | 5.657 |
| 26.91 | 3.410 | 3.435 | 22.56 | 5.498 | 5.473 |
| 30.75 | 3.272 | 3.306 | 26.29 | 5.396 | 5.309 |
| 34.59 | 3.207 | 3.173 | | | |

Tabelle A4 b. Experimentelle und modellierte Konzentrationen der Butylbromide.n-Butylbromid: $p = 4.16$ mbar, $\dot{v} = 12.9$ m s⁻¹, $T = 295$ Ks-Butylbromid: $p = 4.04$ mbar, $\dot{v} = 13.3$ m s⁻¹, $T = 294$ K

| $\frac{t_R}{\text{ms}}$ | $[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Br}]$ $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ | | $\frac{t_R}{\text{ms}}$ | $[\text{s-C}_4\text{H}_9\text{Br}]$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ | |
|-------------------------|---|-------|-------------------------|---|-------|
| | exp | mod | | exp | mod |
| 0 | 7.714 | | 0 | 1.830 | |
| 7.68 | 7.010 | 7.105 | 3.70 | 1.651 | 1.682 |
| 11.44 | 6.689 | 6.792 | 4.42 | 1.636 | 1.649 |
| 15.37 | 6.391 | 6.469 | 7.46 | 1.473 | 1.567 |
| 19.17 | 6.220 | 6.131 | 11.13 | 1.414 | 1.449 |
| 22.95 | 5.867 | 5.792 | 14.79 | 1.332 | 1.348 |
| 26.78 | 5.478 | 5.462 | 18.64 | 1.248 | 1.263 |
| 30.57 | 5.172 | 5.127 | 22.41 | 1.184 | 1.182 |
| 34.42 | 4.727 | 4.786 | 26.12 | 1.121 | 1.107 |
| | | | 29.88 | 1.054 | 1.039 |
| | | | 33.53 | 0.990 | 0.976 |

Tabelle A5. Experimentell ermittelte und modellierte Konzentrationen von α -Methylstyrol.

| $\frac{t_R}{\text{ms}}$ | $[\alpha\text{-Methylstyrol}]$ $10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ | |
|-------------------------|--|-------|
| | exp | mod |
| 0 | 17.020 | |
| 0.74 | 9.504 | 9.325 |
| 0.86 | 8.195 | 8.462 |
| 1.04 | 6.234 | 7.257 |
| 1.28 | 5.607 | 6.059 |
| 1.54 | 3.974 | 4.924 |
| 1.84 | 3.650 | 3.750 |
| 2.10 | 2.850 | 3.051 |
| 2.36 | 2.496 | 2.491 |
| 2.58 | 1.652 | 2.143 |
| 2.80 | 1.784 | 1.844 |
| 3.06 | 1.150 | 1.490 |
| 3.32 | 1.295 | 1.221 |
| 3.60 | 1.087 | 0.964 |
| 3.84 | 0.979 | 0.803 |
| 4.11 | 0.652 | 0.643 |

Tabelle A6. Massenspektrometrische Intensitäten für die Bestimmung der Konstante Styrol + H nach Gleichung (22). $I_R = 5.353 \times 10^{-10} \text{ A}$. Die angegeben I_o und I_m sind Mittelwerte aus zwei Messungen pro Meßpunkt.

| $\frac{t_R}{\text{ms}}$ | $\frac{I_o}{10^{-9} \text{ A}}$ | $\frac{I_m}{10^{-9} \text{ A}}$ |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 2.57 | 9.671 | 3.784 |
| 2.68 | 9.486 | 3.622 |
| 2.83 | 9.515 | 3.298 |
| 3.09 | 9.339 | 3.158 |
| 3.40 | 9.514 | 2.738 |
| 3.74 | 9.513 | 2.606 |
| 3.86 | 9.643 | 2.519 |
| 4.08 | 9.497 | 2.178 |
| 5.22 | 9.681 | 1.412 |

Tabelle A7. Ausgangsbedingungen und Ergebnisse der Experimente zum chemisch aktivierten Ethylbenzol. $l_R = 12.3 \text{ cm}$ $l_{\text{Rohr}} = 48.5 \text{ cm}$ $\langle T \rangle = 296 \text{ K}$ $[\text{H}]^R$ aus der Titration an der Substrateinlaßstelle (Gleichung (10)).

| $\frac{p}{\text{mbar}}$ | $\frac{V_s}{\text{ml min}^{-1}}$ | $\frac{\dot{v}}{\text{ms}^{-1}}$ | $\frac{t_R}{\text{ms}}$ | $\frac{[\text{H}]^R}{10^{-8} \text{ mol l}^{-1}}$ | $[\text{Sty}]_0$ | $\frac{[\text{H}]^R}{[\text{Sty}]_0}$ | $\frac{U_{\text{Sty}}}{\%}$ | $\frac{[\text{Sty}]_0 \cdot U_{\text{Sty}}}{10^{-8} \text{ mol l}^{-1}}$ | $[\text{EtBz}]$ | $[\text{Tol}]$ | $\frac{[\text{EtBz}] + [\text{Tol}]}{[\text{Sty}]_0 \cdot U_{\text{Sty}}}$ |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|---|------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--|-----------------|----------------|--|
| 1.51 | 286.8 | 44.5 | 2.76 | 36.79 | 3.444 | 10.7 | 37.5 | 1.292 | 1.010 | 0.537 | 119.7% |
| 1.63 | 287.8 | 41.1 | 2.99 | 37.65 | 3.420 | 11.0 | 42.5 | 1.454 | 1.194 | 0.207 | 96.4 % |
| 1.82 | 252.3 | 35.8 | 3.44 | 39.02 | 3.338 | 11.7 | 64.5 | 2.153 | 1.646 | 0.547 | 101.9 % |
| 2.03 | 230.0 | 31.6 | 3.90 | 40.53 | 3.450 | 11.7 | 82.4 | 2.843 | 2.084 | 1.049 | 110.2 % |
| 2.23 | 201.9 | 28.1 | 4.37 | 41.97 | 3.400 | 12.3 | 86.4 | 2.934 | 2.061 | 1.076 | 106.9 % |
| 2.52 | 175.8 | 24.4 | 5.04 | 44.05 | 3.413 | 12.9 | 92.8 | 3.167 | 1.919 | 1.057 | 94.0 % |
| 3.00 | 134.3 | 19.9 | 6.19 | 47.50 | 3.400 | 14.0 | 97.9 | 3.329 | 2.142 | 0.778 | 87.7 % |
| 3.52 | 109.3 | 16.6 | 7.40 | 51.24 | 3.410 | 15.0 | 98.3 | 3.352 | 2.157 | 0.575 | 81.5 % |
| 4.03 | 86.3 | 14.3 | 8.62 | 54.91 | 3.234 | 17.0 | 97.8 | 3.163 | 2.041 | 0.632 | 84.5 % |
| 4.53 | 79.9 | 12.6 | 9.74 | 58.51 | 3.384 | 17.5 | 98.2 | 3.324 | 1.900 | 0.422 | 69.9 % |
| 5.05 | 73.7 | 11.3 | 10.93 | 62.24 | 3.400 | 18.3 | 98.7 | 3.356 | 1.673 | 0.392 | 61.5 % |
| 5.51 | 67.3 | 10.3 | 11.99 | 65.55 | 3.405 | 19.3 | 98.6 | 3.357 | 1.488 | 0.335 | 54.3 % |
| 6.25 | 64.4 | 9.0 | 13.71 | 70.87 | 3.400 | 20.8 | 99.1 | 3.369 | 1.066 | 0.337 | 41.6 % |
| 7.02 | 57.2 | 7.9 | 15.49 | 76.41 | 3.410 | 22.4 | 99.3 | 3.386 | 0.833 | 0.197 | 30.4 % |
| 8.05 | 48.2 | 6.9 | 17.87 | 83.82 | 3.419 | 24.5 | 99.4 | 3.398 | 0.572 | 0.207 | 22.9 % |

Tabelle A8. Ergebnisse der Modellierung für die Reaktion Styrol + H zur Untersuchung chemisch aktivierten Ethylbenzols.
 $k_s = 7.3 \times 10^5 \cdot p \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ unverändert gelassen (Nur für dieses k_s gelten die k_a !); [EtBz]* - Ethylbenzol aus Benzyl + CH₃.

| $\frac{p}{\text{mbar}}$ | $\frac{k_a}{10^5 \text{ s}^{-1}}$ | D/S | $\frac{[\text{EtBz}]}{10^{-8} \text{ mol l}^{-1}}$ | $\frac{[\text{Tol}]}{10^{-8} \text{ mol l}^{-1}}$ | $\frac{[\text{ProdA}]}{10^{-9} \text{ mol l}^{-1}}$ | $\frac{[\text{ProdB}]}{10^{-9} \text{ mol l}^{-1}}$ | $\frac{[\text{EtBz}]^*}{10^{-12} \text{ mol l}^{-1}}$ | $\frac{[\text{Ethan}]}{10^{-10} \text{ mol l}^{-1}}$ | $\frac{[\text{Methan}]}{10^{-9} \text{ mol l}^{-1}}$ | $\frac{U_H}{\%}$ |
|-------------------------|-----------------------------------|-------|--|---|---|---|---|--|--|------------------|
| 1.51 | 5.95 | 0.540 | 1.368 | 0.770 | 1.313 | 0.337 | 1.198 | 6.189 | 5.016 | 17.6 |
| 1.63 | 4.89 | 0.411 | 1.553 | 0.664 | 1.451 | 0.328 | 0.851 | 4.655 | 4.641 | 17.6 |
| 1.82 | 4.89 | 0.368 | 1.665 | 0.643 | 1.913 | 0.390 | 0.726 | 4.206 | 4.894 | 18.1 |
| 2.03 | 3.65 | 0.246 | 1.973 | 0.515 | 2.756 | 0.515 | 0.440 | 2.678 | 4.287 | 18.8 |
| 2.23 | 3.87 | 0.238 | 2.011 | 0.513 | 3.377 | 0.450 | 0.398 | 2.528 | 4.521 | 19.0 |
| 2.52 | 6.20 | 0.337 | 1.896 | 0.698 | 4.019 | 0.767 | 0.667 | 4.205 | 6.393 | 20.5 |
| 3.00 | 4.16 | 0.190 | 2.076 | 0.446 | 6.455 | 0.707 | 0.257 | 1.722 | 4.656 | 19.9 |
| 3.52 | 3.29 | 0.128 | 2.048 | 0.310 | 9.154 | 0.689 | 0.122 | 0.844 | 3.567 | 19.6 |
| 4.03 | 2.56 | 0.087 | 1.813 | 0.197 | 11.412 | 0.598 | 0.051 | 0.360 | 2.480 | 18.5 |
| 4.53 | 2.25 | 0.068 | 1.723 | 0.156 | 14.360 | 0.606 | 0.034 | 0.240 | 2.109 | 19.0 |
| 5.05 | 2.47 | 0.067 | 1.510 | 0.143 | 16.729 | 0.713 | 0.031 | 0.220 | 2.097 | 19.1 |
| 5.51 | 2.57 | 0.064 | 1.326 | 0.126 | 18.743 | 0.772 | 0.027 | 0.188 | 1.995 | 19.1 |
| 6.25 | 5.20 | 0.114 | 1.001 | 0.190 | 20.519 | 1.572 | 0.071 | 0.494 | 3.369 | 19.6 |
| 7.02 | 4.77 | 0.093 | 0.778 | 0.136 | 23.426 | 1.527 | 0.045 | 0.320 | 2.826 | 19.6 |
| 8.05 | 5.17 | 0.088 | 0.523 | 0.105 | 26.185 | 1.720 | 0.038 | 0.265 | 2.717 | 19.8 |

Abb. A1. Druckabhängigkeit der Kalibrierfaktoren für die Methan (●)- Ethan (○)- und Propankalibrierung(■) für die Kalibriergerade Gleichung (8).

| p mbar | Kal.- faktor | Korr.- koeff. | p mbar | Kal.- faktor | Korr.- koeff. | p mbar | Kal.- faktor | Korr.- koeff. |
|--|-----------------|------------------|---|-----------------|------------------|---|-----------------|------------------|
| Methankalibrierung | | | Ethankalibrierung | | | Propankalibrierung | | |
| 1.04 | 0.0207 | 0.9999 | 2.20 | 0.0102 | 0.9999 | 1.52 | 0.0068 | 0.9999 |
| 2.82 | 0.0338 | 0.9999 | 2.98 | 0.0121 | 0.9999 | 2.80 | 0.0102 | 0.9999 |
| 4.49 | 0.0428 | 0.9999 | 3.98 | 0.0142 | 0.9999 | 4.48 | 0.0127 | 0.9999 |
| 6.42 | 0.0462 | 0.9999 | 5.97 | 0.0164 | 0.9999 | 6.19 | 0.0139 | 0.9999 |
| 8.05 | 0.0473 | 0.9999 | 7.89 | 0.0177 | 0.9998 | 8.04 | 0.0141 | 0.9999 |
| $a^{16}=0.037 \cdot 0.532^{1/p} \cdot p^{0.162}$ | | | $a^{30} = 0.017 \cdot 0.260^{1/p} \cdot p^{0.09}$ | | | $a^{44}=0.019 \cdot 0.215^{1/p} \cdot p^{-0.039}$ | | |

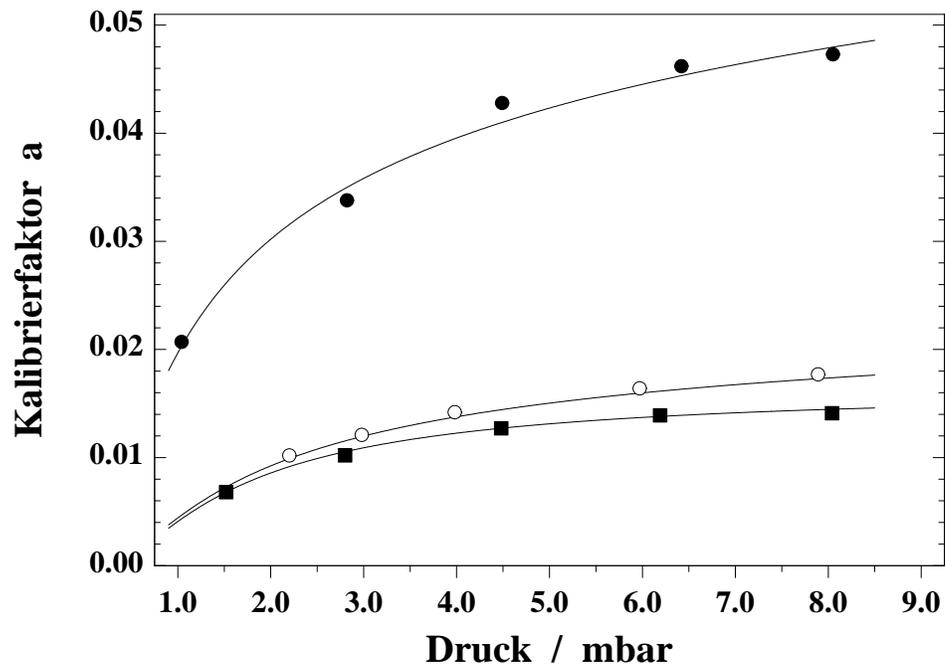


Abb. A2. Druckabhängigkeit der Kalibrierfaktoren für die Methan(○) - Ethan(●) - und Propankalibrierung(■) für die Konzentrationen in Tabelle A1.

| p mbar | Kal.- faktor | Korr.- koeff. | p mbar | Kal.- faktor | Korr.- koeff. | p mbar | Kal.- faktor | Korr.- koeff. |
|--|-----------------|------------------|--|-----------------|------------------|---|-----------------|------------------|
| Methankalibrierung | | | Ethankalibrierung | | | Propankalibrierung | | |
| 1.19 | 0.2402 | 0.9994 | 1.22 | 0.2249 | 0.9999 | 1.21 | 0.4198 | 0.9999 |
| 1.85 | 0.3660 | 0.9996 | 2.21 | 0.3300 | 0.9993 | 1.83 | 0.5749 | 0.9996 |
| 2.41 | 0.3809 | 0.9999 | 2.71 | 0.3401 | 0.9998 | 2.49 | 0.6045 | 0.9994 |
| 3.39 | 0.3938 | 0.9998 | 3.15 | 0.3344 | 0.9998 | 3.31 | 0.6176 | 0.9993 |
| 4.87 | 0.3783 | 0.9999 | 4.54 | 0.3309 | 0.9997 | 4.65 | 0.5685 | 0.9999 |
| 6.58 | 0.3469 | 0.9999 | 6.60 | 0.2912 | 0.9999 | 6.38 | 0.4939 | 0.9999 |
| 8.53 | 0.3252 | 0.9999 | 8.42 | 0.2578 | 0.9998 | 8.33 | 0.4241 | 0.9998 |
| $a^{16}=0.483-0.0186\cdot p-0.309/p^2$ | | | $a^{30}=0.429-0.0198\cdot p-0.268/p^2$ | | | $a^{44}=3.457\cdot 0.0948^{1/p} \cdot p^{-0.851}$ | | |

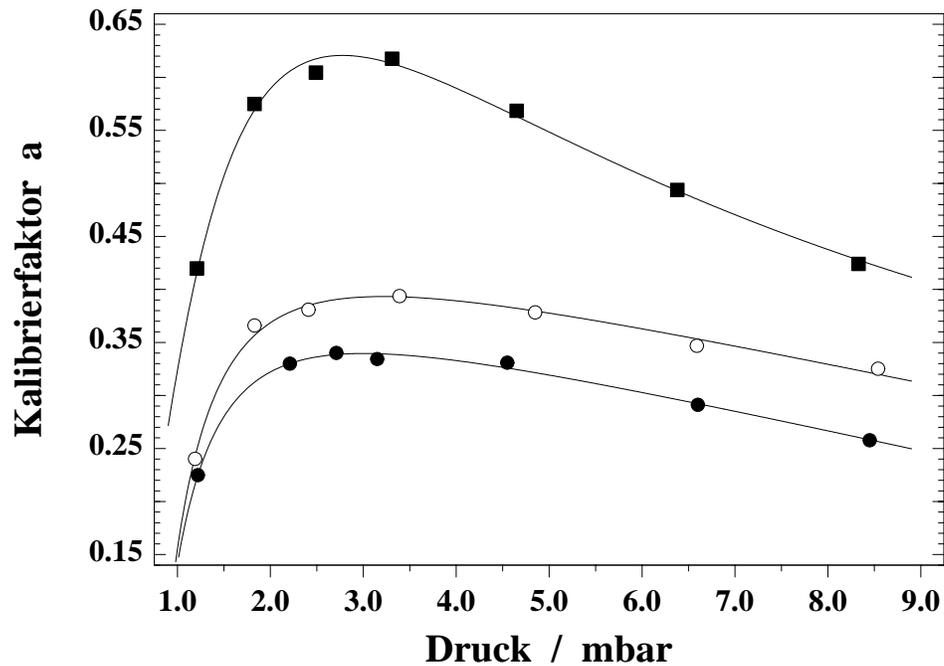


Abb. A3. H-Kalibriergeraden.

titriert an der Einlaßstelle für He, H₂ und H

● $l = 46.0 \text{ cm}$

$$[\text{H}]^{\text{E}} = 1.615 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} + 2.313 \times 10^{-7}$$

■ $l = 48.5 \text{ cm}$

$$[\text{H}]^{\text{E}} = 1.315 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} + 2.346 \times 10^{-7}$$

○ titriert an der Dosierstelle der Reaktanten

$l_{\text{R}} = 12.3 \text{ cm}$

$$[\text{H}]^{\text{R}} = 7.191 \times 10^{-8} \cdot p/\text{mbar} + 2.593 \times 10^{-7}$$

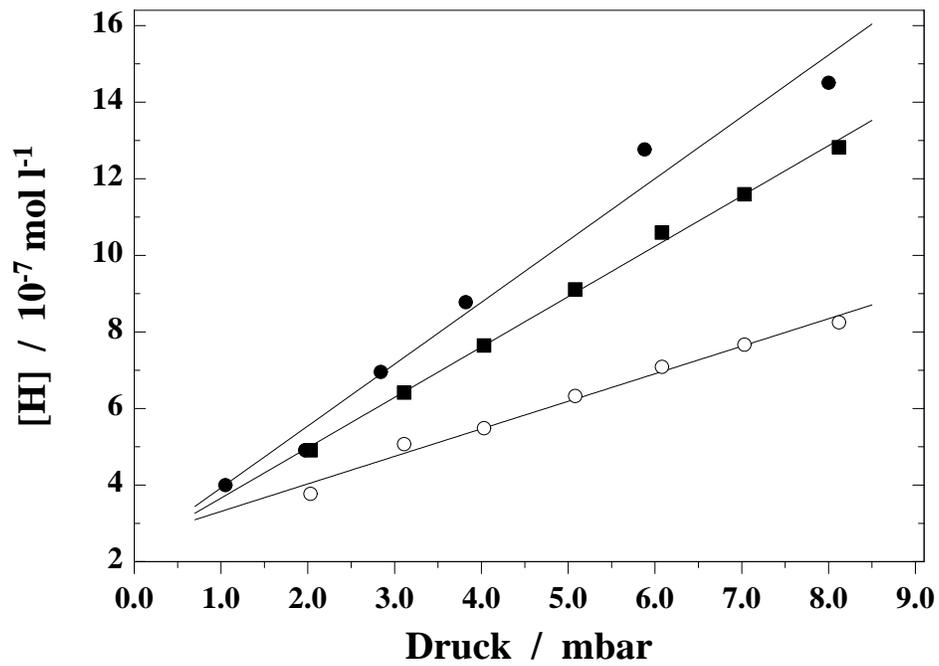


Abb. A4. Sättigung des Helium-Trägergasstromes mit Styrol (●), Ethylbenzol (○) und Toluol (□).

$$\Delta S = \frac{R}{P_D \cdot M \cdot V} \cdot \sqrt{(T \cdot \Delta m)^2 + (m \cdot \Delta T)^2 + \left(-\frac{m \cdot T}{P_D}\right)^2 \cdot (\Delta p_D)^2 + \left(-\frac{m \cdot T}{V}\right)^2 \cdot (\Delta V)^2} \quad (\text{A1})$$

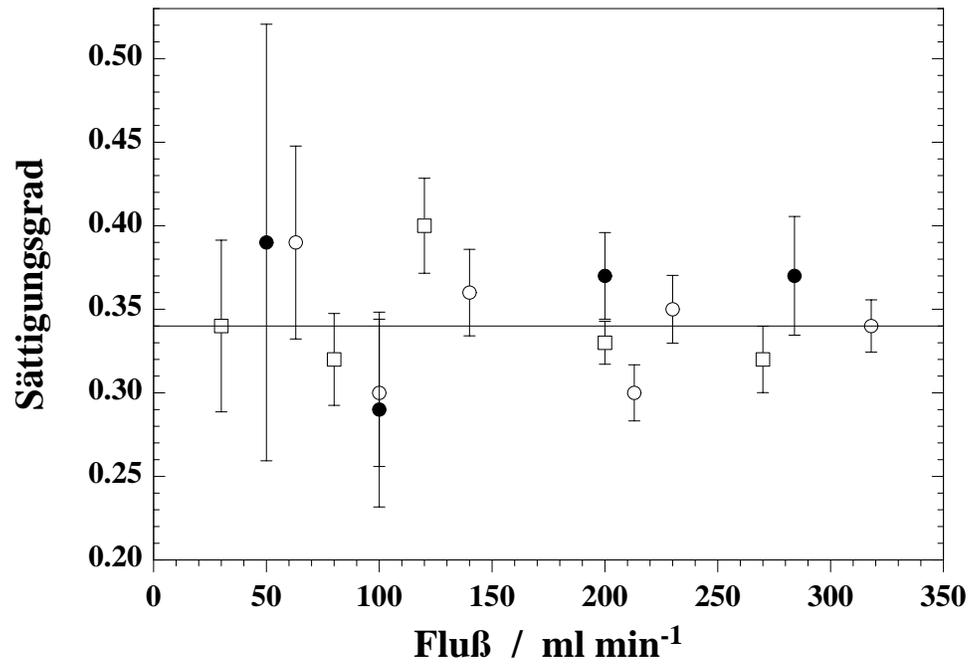


Abb. A5. 70-eV-Massenspektrum von n-Propylbromid.

$[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}] = 4.6 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 4.3 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 2300 V

Auflösung: 25

5 s pro Masse

| | | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| Massezahl | 26 | 27 | 28 | 29 | 32 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
| Anteil in % | 12.6 | 78.6 | 46.5 | 12.7 | 2.2 | 1.9 | 3.3 | 7.1 | 27.7 | 6.2 |
| Massezahl | 41 | 42 | 43 | 57 | 79 | 81 | 82 | 122 | 124 | |
| Anteil in % | 66.3 | 13.9 | 100 | 4.3 | 2.0 | 1.6 | 2.4 | 6.3 | 5.6 | |

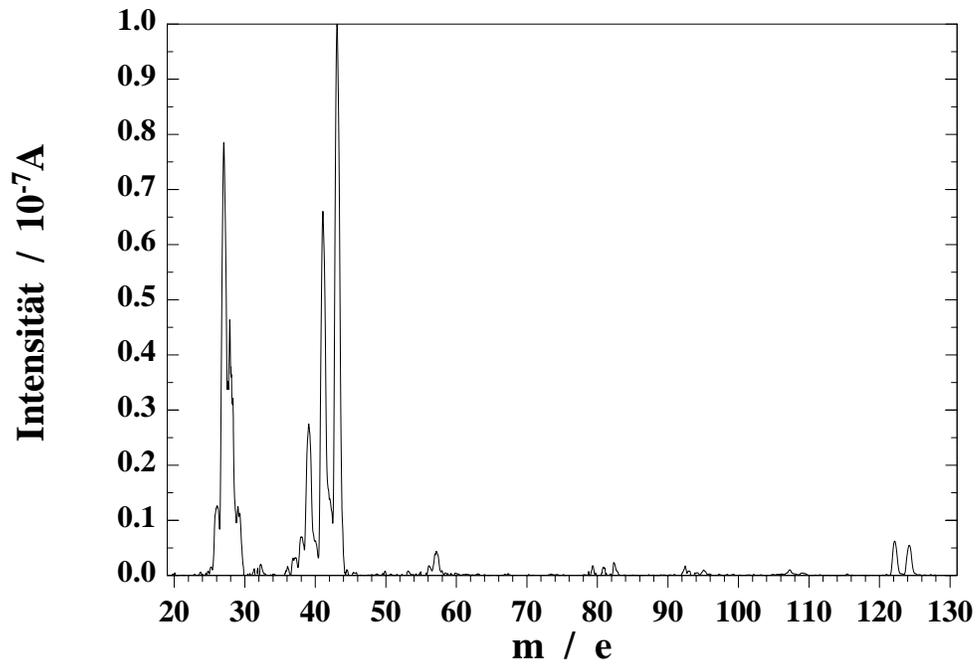


Abb. A6. 70-eV-Massenspektren von s-Butylbromid.

$[s\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}] = 2.1 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 4.3 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 2450 V

Auflösung: 25

5s pro Masse

Die Tabelle gilt für Spektrum a).

a) ohne Reaktion

b) Ausschnitt aus dem Reaktionsspektrum. $t_R = 24 \text{ ms}$, Umsatz $\approx 31 \%$.

($m/e \ 41 = 100 \%$, $m/e \ 43 = 24.3 \%$, $m/e \ 57 = 82.6 \%$)

(Die absoluten Intensitäten aus Spektrum a) und b) sind nicht vergleichbar, da sie jeweils auf den 100%-Peak normiert wurden.)

| | | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| Massezahl | 26 | 27 | 28 | 29 | 38 | 39 | 41 | 50 | 51 | 53 |
| Anteil in % | 14.0 | 61.7 | 68.5 | 90.7 | 6.6 | 34.5 | 100 | 3.4 | 2.6 | 4.2 |
| Massezahl | 54 | 55 | 56 | 57 | 136 | 138 | | | | |
| Anteil in % | 2.0 | 6.9 | 13.7 | 94.6 | 1.6 | 1.5 | | | | |

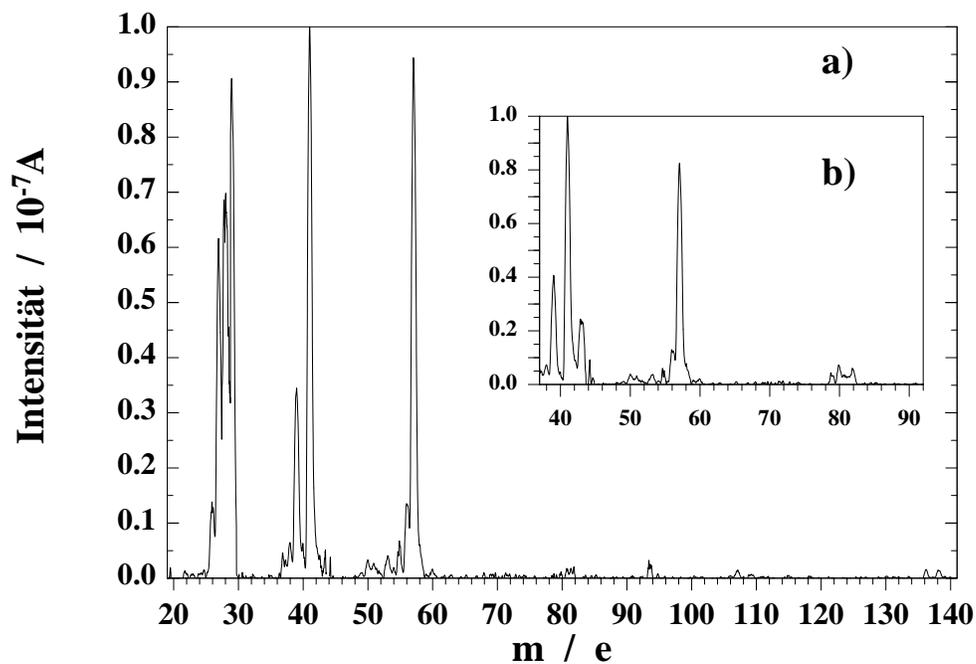


Abb. A7. 30-eV-Massenspektrum von Styrol.

$[\text{Ph-CH=CH}_2] = 6.8 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 4 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 3500 V

Auflösung: 20

5 s pro Masse

| | | | | | | | | | | |
|-------------|------|-----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|
| Massezahl | 39 | 51 | 52 | 63 | 77 | 78 | 79 | 89 | 101 | 102 |
| Anteil in % | 7.8 | 8.5 | 8.0 | 5.2 | 23.4 | 37.8 | 4.0 | 2.4 | 2.0 | 10.0 |
| Massezahl | 103 | 104 | 105 | 106 | | | | | | |
| Anteil in % | 51.7 | 100 | 13.0 | 1.0 | | | | | | |

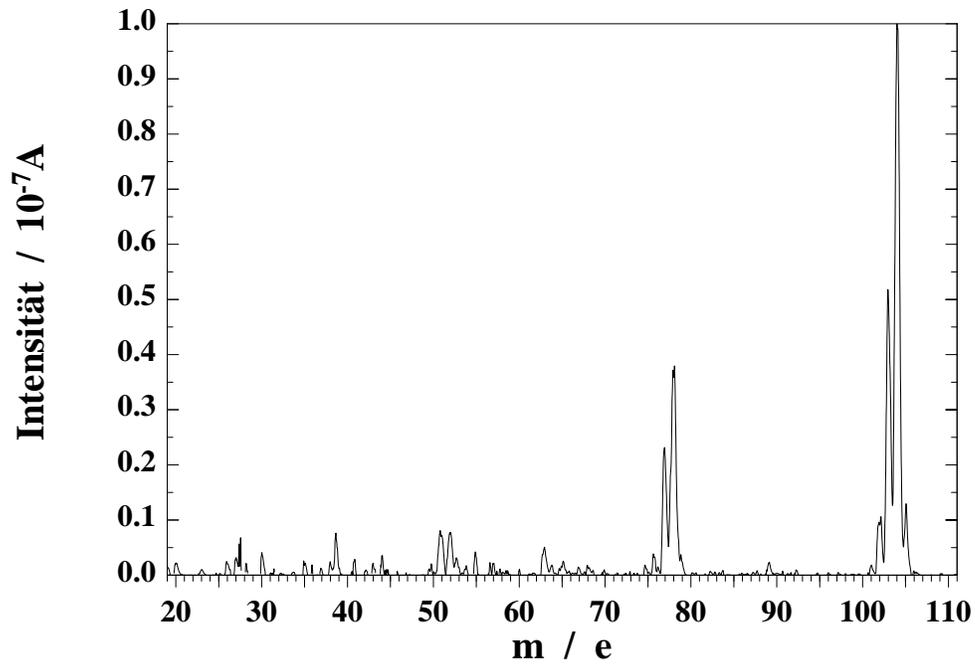


Abb. A8. 30-eV-Massenspektrum von Ethylbenzol.

$[\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_3] = 1.9 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 1.4 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 3200 V

Auflösung: 20

5 s pro Masse

| | | | | | | | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|
| Massezahl | 30 | 32 | 39 | 51 | 65 | 77 | 78 | 79 | 91 | 92 |
| Anteil in % | 5.5 | 4.6 | 3.9 | 2.7 | 8.5 | 6.0 | 9.0 | 4.5 | 100 | 11.3 |
| Massezahl | 93 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | | | | |
| Anteil in % | 1.2 | 2.6 | 1.5 | 4.0 | 25.2 | 3.0 | | | | |

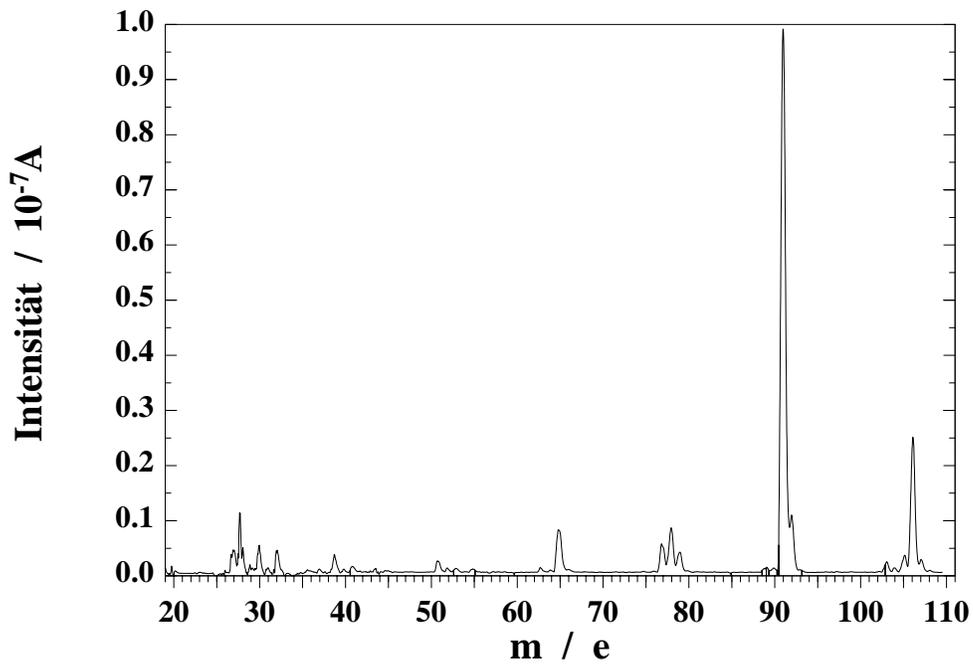


Abb. A9. 30-eV-Reaktionspektrum (Ausschnitt von A12) von Styrol + H.

$[\text{Ph-CH=CH}_2]_0 = 6.8 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 4 \text{ mbar}$

$t_R = 7.5 \text{ ms}$

Umsatz $\approx 93 \%$

SEV-Spannung = 3500 V

Auflösung: 20

5 s pro Masse

| | | | | | | | | | | |
|-------------|-----|------|------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|
| Massezahl | 27 | 32 | 44 | 65 | 67 | 77 | 78 | 79 | 81 | 83 |
| Anteil in % | 4.0 | 14.2 | 12.5 | 9.0 | 8.4 | 12.9 | 9.8 | 12.2 | 9.9 | 5.6 |
| Massezahl | 91 | 92 | 93 | 103 | 104 | 105 | 106 | 107 | | |
| Anteil in % | 100 | 5.2 | 5.2 | 7.1 | 6.5 | 8.6 | 27.3 | 5.4 | | |

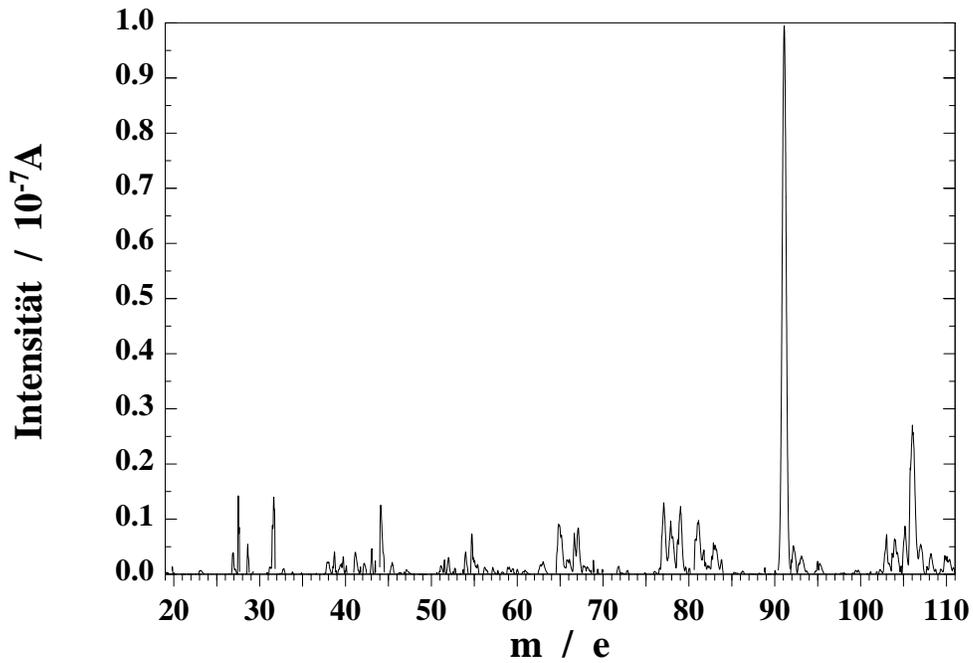


Abb. A10. 30-eV-Massenspektrum von Toluol.

$[\text{Ph-CH}_3] = 5.5 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 1.4 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 3200 V

Auflösung: 20

5 s pro Masse

| | | | | | | | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Massezahl | 39 | 51 | 63 | 65 | 66 | 77 | 89 | 90 | 91 | 92 |
| Anteil in % | 6.0 | 4.9 | 2.7 | 15.4 | 2.7 | 2.4 | 2.9 | 2.0 | 100 | 78.8 |
| Massezahl | 93 | | | | | | | | | |
| Anteil in % | 6.9 | | | | | | | | | |

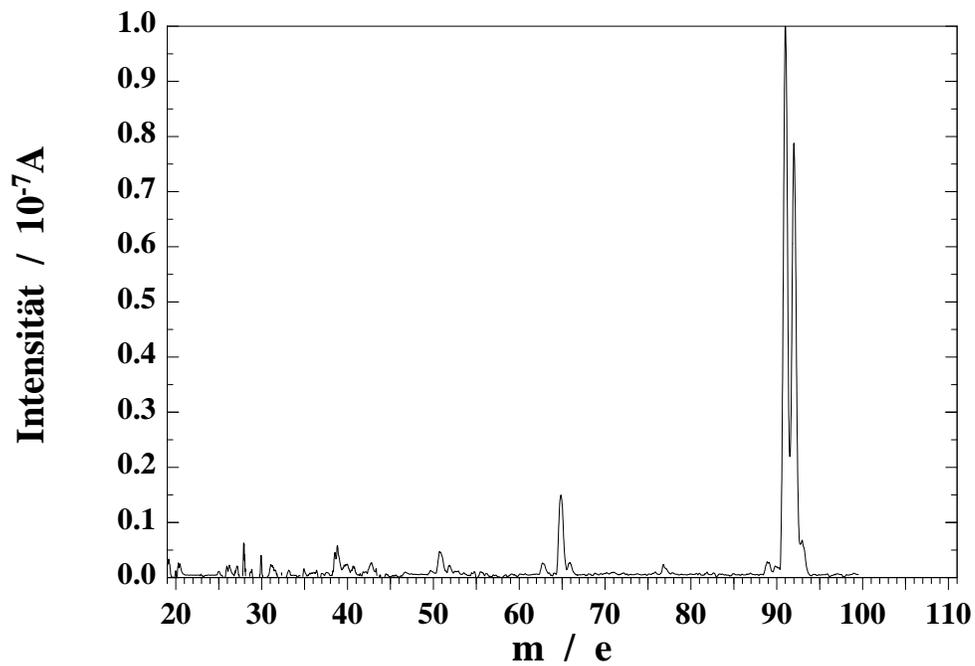


Abb. A11. Druckabhängigkeit der Kalibrierfaktoren für die Ethylbenzol (● a^{106}) - und Toluolkalibrierung (○ $15 \cdot a^{93}$).

| p mbar | Kal.- faktor | Korr.- koeff. | p mbar | Kal.- faktor | Korr.- koeff. |
|-------------------------|-----------------|------------------|--------------------|-----------------|------------------|
| Ethylbenzolkalibrierung | | | Toluolkalibrierung | | |
| 1.38 | 0.2773 | 0.9921 | 1.40 | 0.0328 | 0.9951 |
| 1.80 | 0.5168 | 0.9959 | 1.78 | 0.0500 | 0.9982 |
| 2.30 | 0.6800 | 0.9940 | 2.38 | 0.0605 | 0.9972 |
| 3.28 | 0.9544 | 0.9993 | 3.43 | 0.0807 | 0.9986 |
| 5.38 | 1.3417 | 0.9974 | 5.42 | 0.1279 | 0.9995 |
| 8.17 | 1.6989 | 0.9995 | 8.53 | 0.1711 | 0.9986 |

$a^{106} = 0.7876 \cdot \ln p + 0.030$
 $a^{93} = 0.0264 \cdot 0.938^p \cdot p^{1.13}$

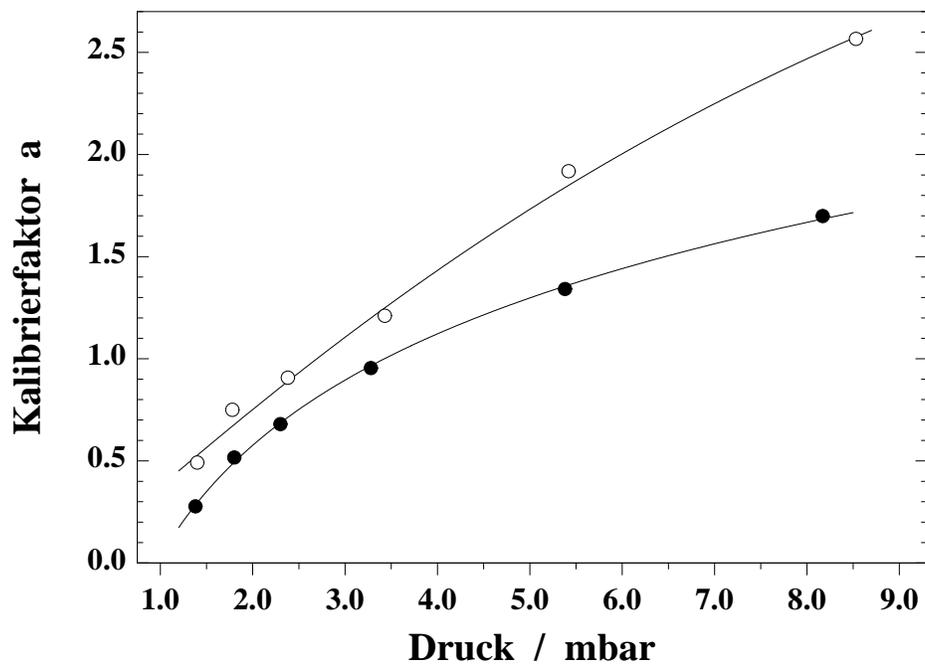


Abb. A12. 30-eV-Reaktionsspektrum von Styrol + H.

$$[\text{Ph-CH=CH}_2]_0 = 6.8 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$$

$$p = 4 \text{ mbar}$$

$$t_R = 7.5 \text{ ms}$$

$$\text{Umsatz} \approx 93 \%$$

$$\text{SEV-Spannung} = 3500 \text{ V}$$

$$\text{Auflösung: } 20$$

$$5 \text{ s pro Masse}$$

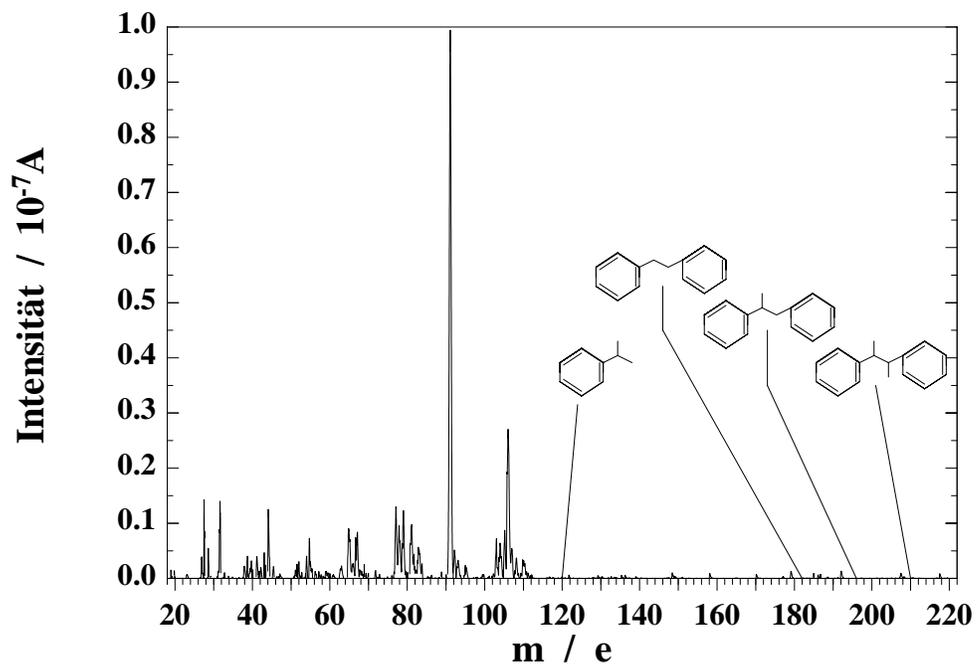


Abb. A13. Nach SACM berechnete Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von Ethylbenzol, Reaktion (R11) (\circ), und vereinfachte Ausgleichsfunktion ($-$), Gleichung (36), zur Bestimmung des Parameters s^* .

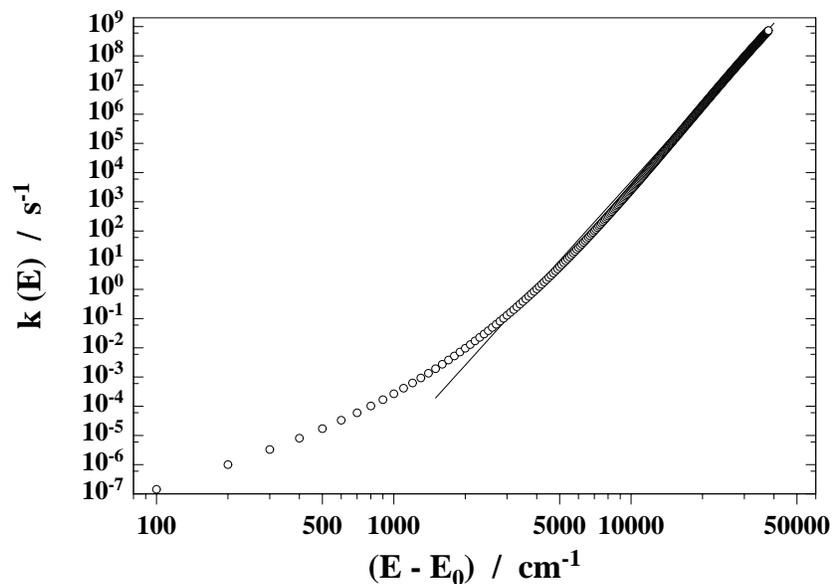


Abb. A14. Modellierte Zerfallskonstanten bei Vorgabe der Stabilisierungskonstante $k_s = 7.3 \times 10^5 \cdot \text{p s}^{-1} \text{mbar}^{-1}$.

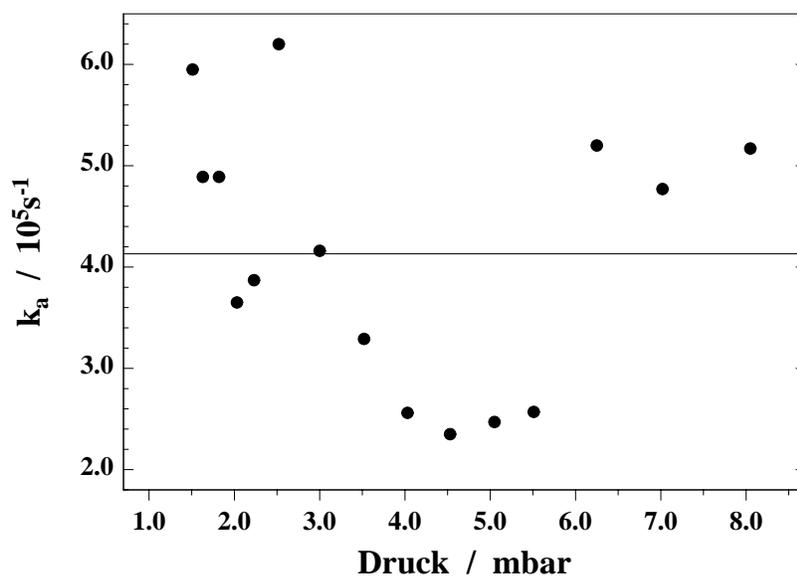
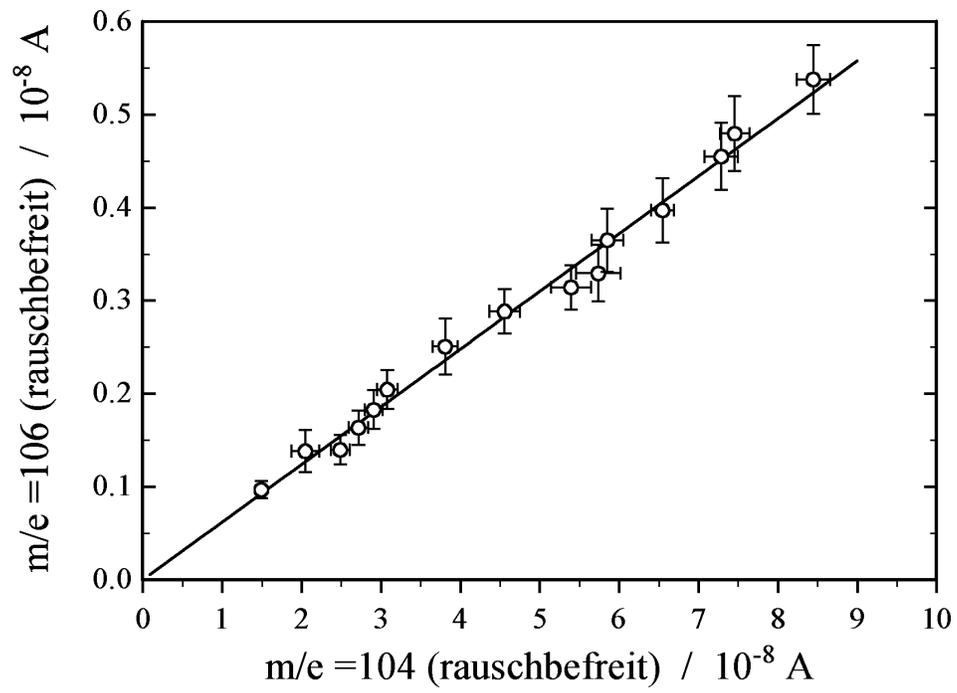


Abb. A15. Intensitäten auf $m/e = 106$ bei Styrolfluß. Messungen ohne Mikrowelle.



6 Quellennachweis

- /1/ B. S. Rabinovitch, R. W. Diesen
J. Chem. Phys. **30** (1959) 735
- /2/ B. S. Rabinovitch, R. F. Kubin, R. E. Harrington
J. Chem. Phys. **38** (1963) 405
- /3/ M. Hoare
J. Chem. Phys. **38** (1963) 1630
- /4/ J. Gebhardt, K. Scherzer
J. Prakt. Chem. **330** (1988) 853
- /5/ J. Gebhardt
Dissertation, Merseburg 1989
- /6/ K. Scherzer, J. Gebhardt, M. Olzmann
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 1265
- /7/ M. Olzmann, J. Gebhardt, K. Scherzer
Int. J. Chem. Kinet. **23** (1991) 825
- /8/ T. Meinike
Dissertation, Halle 1996
- /9/ M. Olzmann
Habilitationsschrift, Halle 1999
- /10/ K. Hoyer mann, A. W. Preuss, H. Gg. Wagner
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79** (1975) 156
- /11/ M. Bartels, P. Heinemann, K. Hoyer mann
Twentieth Symposium (International) on Combustion,
The Combustion Institute, 1984 p. 723
- /12/ U. Brand, H. Hippler, L. Lindemann, J. Troe
J. Phys. Chem. **94** (1990) 6305
- /13/ H. Hippler, V. Schubert, J. Troe, H. Wendelken
Chem. Phys. Lett. **84** (1981) 253

- /14/ N. Ikeda, N. Nakashima, K. Yoshihara
J. Chem. Phys. **82** (1985) 5285
- /15/ K. Tsukiyama, R. Bersohn
J. Chem. Phys. **86** (1987) 745
- /16/ K. Luther, J. Troe, K.-M. Weitzel
J. Phys. Chem. **94** (1990) 6316
- /17/ H. Hippler, C. Riehn, J. Troe, K.-M. Weitzel
J. Phys. Chem. **94** (1990) 6321
- /18/ M. Damm, F. Deckert, H. Hippler
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101** (1997) 1901
- /19/ M. Damm, F. Deckert, H. Hippler, G. Rink
PCCP **1** (1999) 81
- /20/ J. Triebert
Dissertation, Halle 1996
- /21/ C. J. Howard
J. Phys. Chem. **83** (1979) 3
- /22/ M. Wutz, H. Adam, W. Walcher
Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, 5. Auflage, Fried. Vieweg & Sohn
Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Wiesbaden (1992)
- /23/ K. Hoyer mann
in: *Physical Chemistry, an Advanced Treatise* (W. Jost, Ed), Vol VI B, S. 931,
Academic Press New York 1975
- /24/ J. Seeba
Dissertation, Göttingen 1994
- /25/ H. Brenner
Langmuir **Vol. 6** No. 12 (1990) 1715
- /26/ R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling
The Properties of Gases and Liquids, Fourth Edition, Mc Graw Hill, Boston,
Burr Ridge, Dubuque, Madison, New York, San Francisco, St. Louis (1987)
- /27/ L. F. Phillips, H. I. Schiff
J. Chem. Phys. **37** (1962) 1233
- /28/ M. P. Halsted, D. A. Leadhart, R.M. Marshall, J. H. Purnell
Proc. Roy. Soc. (London) **A316** (1970) 575

- /29/ W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina
Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12, JPL Publication 97-4, (1997)
- /30/ U. C. Sridharan, F. Kaufman
Chem. Phys. Lett. **102** (1983) 45
- /31/ M. F. R. Mulcahy, R. H. Smith
J. Chem. Phys. **54** (1971) 5215
- /32/ A. A. Westenberg, N. deHaas
J. Chem. Phys. **58** (1973) 4066
- /33/ K. Hoyer mann, H. Gg. Wagner, J. Wolfrum
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71** (1967) 599
- /34/ *Physical and Thermodynamic Properties of pure Chemicals: Data Compilation*
(ed. T. E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibul, C. C. Stebbins) Taylor & Francis, Washington, London 1998
- /35/ C. Vinckier, N. van Hoof
Int. J. Chem. Kinet. **26** (1994) 527
- /36/ Massenspektren–Datenbank *MSPAC 200S Version 2.0*
(*NIST Data Base 53.000*, National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg MD, 1991) zum Gaschromatograph–Massenspektrometer „Shimadzu GCMS–QP2000”
- /37/ P. Deuflhard, G. Bader, U. Nowak
in: *Modelling of Chemical Reaction Systems*, Springer Series in Chemical Physics 18, Springer–Verlag, Berlin, 1981
- /38/ T. Meinike, L. Engelmann, M. Olzmann, K. Scherzer
Int. J. Chem. Kinet. **30** (1998) 721
- /39/ J. Triebert, T. Meinike, M. Olzmann, K. Scherzer
Z. Phys. Chem. **191** (1995) 47
- /40/ W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, D. H. Frizzell
NIST Chemical Kinetics Database: Version 6.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburgh MD, 1994
- /41/ M. J. Lexton, R. M. Marshall, H. Purnell
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **88** (1992) 663

- /42/ H. Gg. Wagner, R. Zellner
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76** (1972) 440
- /43/ K. R. Jennings, R. J. Cvetanovic
J. Chem. Phys. **35** (1961) 1233
- /44/ J. L. Jourdain, G. Le Bras, J. Combourieu
Chem. Phys. Lett. **78** (1981) 483
- /45/ H. S. Johnston
Gas Phase Reaction Rate Theory, Ronald Press, New York 1966
- /46/ H. S. Johnston, C. Parr
J. Am. Chem. Soc. **85** (1960) 2544
- /47/ N. L. Arthur, J. A. McDonell
J. Chem. Phys. **57** (1972) 3228
- /48/ N. L. Arthur, J. A. McDonell
J. Chem. Phys. **56** (1972) 3100
- /49/ M. Olzmann
private Mitteilung
- /50/ A. A. Westenberg, N. deHaas
J. Chem. Phys. **62** (1975) 3321
- /51/ W. E. Jones, J. L. Ma
Can. J. Chem. **64** (1986) 2192
- /52/ W.-K. Aders, D. Pangritz, H. Gg. Wagner
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79** (1975) 90
- /53/ A. B. Callear, L. A. Cooper
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **86** (1990) 1763
- /54/ R. E. Rebbert, S. G. Lias, P. Ausloos
Int. J. Chem. Kinet. **5** (1973) 893
- /55/ S. Vasileiadis, S. W. Benson
Int. J. Chem. Kinet. **29** (1997) 915
- /56/ K. Lorenz, H. Gg. Wagner, R. Zellner
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83** (1979) 556
- /57/ J. Triebert, L. Engelmann, M. Olzmann, K. Scherzer
Z. Phys. Chem. **205** (1998) 33

- /58/ D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz
J. Phys. Chem. Ref. Data **21** (1992) 411
- /59/ J. Munk, P. Pagsberg, E. Ratajczak, A. Sillesen
Chem. Phys. Lett. **132** (1986) 417
- /60/ J. Warnatz
in: *Combustion Chemistry* (ed. W. C. Gardiner jr). Springer-Verlag, New York (1984)
- /61/ M. J. Kurylo, N. C. Peterson, W. Braun
J. Chem. Phys. **54** (1971) 4662
- /62/ W. Tsang
J. Phys. Chem. Ref. Data **20** (1991) 221
- /63/ J. A. Kerr, M. J. Parsonage
Evaluated Kinetics Data on Gas Phase Addition Reactions. Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds.
Butterworth London (1972)
- /64/ C. E. Canosa, R. M. Marshall, A. Sheppard
Int. J. Chem. Kinet. **13** (1981) 295
- /65/ T. Kyogoku, T. Watanabe, S. Tsunashima, S. Sato
Bull. Chem. Soc. Jpn. **56** (1983) 19
- /66/ D. G. Dalglish, J. H. Knox
J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1966) 917
- /67/ H. Hippler, J. Troe
J. Phys. Chem. **94** (1990) 3803
- /68/ H. Hippler, L. Lindemann, J. Troe
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **92** (1988) 440
- /69/ L. Ackermann, H. Hippler, P. Pagsberg, C. Reihls, J. Troe
J. Phys. Chem. **94** (1990) 5247
- /70/ F. Markert, P. Pagsberg
Chem. Phys. Lett. **209** (1993) 445
- /71/ M. C. Sauer jr., B. Ward
J. Phys. Chem. **71** (1967) 3971

- /72/ P. M. Holt, J. A. Kerr
Int. J. Chem. Kinet. **9** (1977) 185
- /73/ W. Müller-Markgraf, J. Troe
J. Phys. Chem. **92** (1988) 4899
- /74/ A. M. Bass, A. H. Laufer
Int. J. Chem. Kinet. **5** (1973) 1053
- /75/ K. Doerffel
Statistik in der analytischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
GmbH, Leipzig 1990
- /76/ J. Troe
J. Phys. Chem. **87** (1983) 1800
- /77/ *CurveExpert Version 1.34*
Copyright© 1995 - 1997 by Daniel Hyams Microsoft Corporaion 1993
- /78/ Y. Kajii, K. Obi, I. Tanaka, N. Ikeda, N. Nakashima, K. Yoshihara
J. Chem. Phys. **86** (1987), 6115
- /79/ J. Gang, M. J. Pilling, S. H. Robertson
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93** (1997) 1481
- /80/ V. D. Knyazev, I. A. Dubinsky, I. R. Slagle, D. Gutman
J. Phys. Chem. **98** (1994) 11099
- /81/ *CRC Handbook of Chemistry an Physics*, 76. Ausgabe, CRC Press,
Boca Raton 1995

Lebenslauf

Name: Lutz Engelmann
Geburtsdatum: 23. 09. 1970
Geburtsort: Halle
Familienstand: ledig, keine Kinder

Schulbildung

1977 - 1987 10-klassige allgemeinbildende polytechnische Oberschule (Realschule) in Halle
1987 - 1989 Abitur an den Spezialklassen für Chemie an der Technischen Hochschule in Merseburg
1989 - 1990 Grundwehrdienst
03/1990 - 08/1990 Arbeit in der Leuna-Werke AG

Studium

09/1990 - 1993 Chemiestudium an der Technischen Hochschule in Merseburg
1993 - 09/1995 Fortsetzung des Chemiestudiums an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
11/1994 - 09/1995 Diplomarbeit auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie „Kinetische Untersuchungen zur intramolekularen Isomerisierung von 1-Methylallylradikalen“

Berufstätigkeit

10/1995 - 01/1996 tätig als Hilfsassistent am Institut für Physikalische Chemie
02/1996 - 11/1999 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität
12/1996 - 10/1999 Anfertigung der Dissertationsschrift

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß die vorliegende Dissertation

**„Untersuchungen zur Kinetik der Reaktionen von Wasserstoffatomen
mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Halogenalkanen“**

von mir selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt und andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt wurden.

Halle, im Oktober 1999