

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Zusammenfassung	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Reaktionskinetik.....	7
2.1.1 Grundlegende Begriffe.....	7
2.1.2 Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten.....	9
2.1.3 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten	10
2.1.4 Reaktionsmechanismen	13
2.1.4.1 Allgemeines.....	13
2.1.4.2 Sensitivitätsanalyse.....	14
2.1.4.3 Rate-of-Production-Analyse.....	15
2.2 Stoßwellentechnik.....	16
2.3 Atomresonanzabsorptionsspektroskopie.....	21
2.3.1 Lichtquelle für H-ARAS	21
2.3.2 Detektionssystem	22
2.3.3 Kalibrierverfahren für H-ARAS.....	23
2.4 Massenspektrometrie.....	25
2.4.1 Ionisation.....	25
2.4.2 Flugzeit-Massenanalysator.....	27
2.4.3 Detektion	29
2.4.4 Massenspektrometrie hinter Stoßwellen	30
3 Experimentelles	37
3.1 Das Stoßrohr	37
3.1.1 Stoßrohr mit optischer Detektion	37
3.1.2 Stoßrohr mit massenspektrometrischer Detektion	39
3.2 Atomresonanzabsorptionsspektroskopie.....	41
3.3 Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS).....	44
3.3.1 Aufbau.....	44
3.3.2 Steuerungselektronik und Messprogramm.....	47
3.3.3 Auswertung der TOF-MS-Daten.....	50
3.4 Programmpaket OpenSMOKE++	54
4 Kinetische Untersuchungen zu Dimethoxymethan	57
4.1 Einleitung	57

4.2	Der unimolekulare Zerfall von DMM	61
4.2.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente.....	61
4.2.2	Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.....	61
4.2.3	Quantenchemische Rechnungen	66
4.2.4	Statistische Reaktionstheorie	67
4.2.5	Relative Verzweigungsverhältnisse	70
4.3	Die bimolekulare Reaktion DMM + H.....	73
4.3.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente.....	73
4.3.2	Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion DMM + H.....	74
4.4	Modifizierung eines Literaturmechanismus	80
4.5	Pyrolyse von DMM	83
4.5.1	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente.....	83
4.5.2	Mechanistische Untersuchungen	83
4.6	Fazit und Ausblick	89
5	Pyrolyse höherer Oxymethylenether	93
5.1	Einleitung.....	93
5.2	Der unimolekulare Zerfall von OME-2	96
5.2.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente.....	96
5.2.2	Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.....	96
5.2.3	Modifizierung eines Literaturmechanismus	100
5.3	Pyrolyse von OME-2	104
5.3.1	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente.....	104
5.3.2	Validierung des modifizierten Mechanismus	104
5.4	Pyrolyse von OME-3	112
5.4.1	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente.....	112
5.4.2	Mechanistische Untersuchungen	112
5.5	Fazit und Ausblick	118
6	Pyrolyse von Methylformiat	121
6.1	Einleitung.....	121
6.2	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente.....	124
6.3	Startschritte der Pyrolyse.....	125
6.4	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente.....	133
6.5	Mechanistische Untersuchungen	134
6.6	Fazit und Ausblick.....	138
7	Fazit	139
A	Anhang.....	143
A.1	Verwendete Chemikalien.....	143
A.2	Einstellungen am TOF-MS.....	144
A.3	Kalibrierfaktoren für TOF-MS Auswertung.....	145

A.4	Experimentelle Bedingungen	146
A.4.1	DMM Stoßrohr/H-ARAS	146
A.4.2	DMM+H Stoßrohr/H-ARAS	148
A.4.3	DMM Stoßrohr/TOF-MS	149
A.4.4	OME-2 Stoßrohr/H-ARAS	150
A.4.5	OME-2 Stoßrohr/TOF-MS	151
A.4.6	OME-3 Stoßrohr/TOF-MS	152
A.4.7	MeFo Stoßrohr/H-ARAS	153
A.4.8	MeFo Stoßrohr/TOF-MS	154
A.5	PLOG-Parametrisierung	156
A.6	Konzentrations-Zeit-Profile (Stoßrohr/TOF-MS)	157
A.6.1	DMM-Pyrolyse	157
A.6.2	OME-2-Pyrolyse	159
A.6.3	OME-3-Pyrolyse	161
A.6.4	MeFo-Pyrolyse	164
Literaturverzeichnis		167
Veröffentlichungen		179