

Inhaltsverzeichnis

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

4.3	Die bimolekulare Reaktion von DMC mit Wasserstoffatomen	66
4.3.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente	66
4.3.2	Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	67
4.4	Modifizierung eines Literaturmechanismus	70
4.5	Pyrolyse von DMC	73
4.5.1	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente	73
4.5.2	Mechanistische Untersuchungen	73
4.6	Oxidation von DMC	80
4.6.1	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente	80
4.6.2	Mechanistische Untersuchungen	80
4.7	Zusammenfassung und Ausblick	88
5	Oxidation von oxygenierten Kohlenwasserstoffen	91
5.1	Oxidation von Methylformiat	91
5.1.1	Einleitung	91
5.1.2	Modifikation eines Literaturmechanismus	93
5.1.3	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente	100
5.1.4	Mechanistische Untersuchungen	101
5.2	Zusammenfassung und Ausblick	107
5.3	Oxidation von Dimethoxymethan	108
5.3.1	Einleitung	108
5.3.2	Der Mechanismus	111
5.3.3	Stoßrohr/TOF-MS-Experimente	113
5.3.4	Mechanistische Untersuchungen	114
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	122
6	Kinetische Untersuchungen von Phosphin	123
6.1	Einleitung	123
6.2	Der unimolekulare Zerfall von PH_3	127
6.2.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente	127
6.2.2	Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	127
6.3	Die bimolekulare Reaktion von PH_3 mit Wasserstoffatomen	133
6.3.1	Stoßrohr/H-ARAS-Experimente	133
6.3.2	Experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	134
6.4	Trends innerhalb der fünften Hauptgruppe	138
6.5	Verunreinigungen des Stoßrohres	141
6.6	Zusammenfassung und Ausblick	143
7	Fazit	145
A	Anhang	147
A.1	Verwendete Chemikalien	147
A.2	Einstellungen Flugzeitmassenspektrometer	148

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