

Erzeugung von Radikalen aus teilhalogenierten
Methan-, Alkohol- und Etherderivaten und deren Reaktionen
sowie thermische und chemische Aktivierung von
1-Ethynyl-1-methylcyclopropan in der Gasphase

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Markus Hold

aus Kassel

Göttingen 2001

D 7

Referent: Prof. Dr. K. Hoyer mann

Korreferent: Prof. Dr. M. Buback

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Januar 2002

„Nur das Unbekannte ängstigt die Menschen;
wenn sie erst in den Ereignissen drinstehen,
fürchten sie sich nicht mehr“

(Antoine de Saint-Exupéry)

Für

Ina und Nikola

sowie

für

Michael,

der leider vor Fertigstellung seiner eigenen Dissertation
durch einen Unfall verstarb.

Bei Herrn Prof. Dr. K. Hoyer mann bedanke ich mich für die Ermöglichung dieser Dissertation und die Übernahme des Referats, bei Herrn Prof. Dr. M. Buback für die Übernahme des Korreferats.

Natürlich ist die vorliegende Arbeit nicht das Werk nur einer einzelnen Person.

Daher gilt zudem mein ganz besonderer Dank Herrn Prof. Dr. K. Hoyer mann für seine wertvollen Ratschläge und die anregenden Diskussionen sowie für die stete Hilfsbereitschaft zur Lösung sowohl experimenteller als auch theoretischer Probleme.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. I. Morozov für die gute Kooperation bei der Untersuchung der teilfluorierten Ether und Alkohole sowie für die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe während des Forschungsaufenthalts in Moskau.

Herrn Dr. U. Schmitt sowie Herrn Prof. Dr. M. Suhm danke ich für die Einweisung in das Computerprogramm „Gaussian98“.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre kollegiale Hilfe und das überaus freundschaftliche Arbeitsklima, namentlich bei Frau W. Heerdt und Frau G. Gnoyke sowie den Herren M. Fügener, Dr. C. Kersten, Dr. F. Nacke, J. Nothdurft, Dr. U. Tröger, J. Wehmeyer und T. Zeuch.

Hervorzuheben ist dabei die tatkräftige Hilfe bei dem Aufbau des GC-MS-Gerätes und die Unterstützung bei den Messungen am REMPI-TOF durch Herrn J. Wehmeyer sowie die gute Kooperation mit Herrn T. Zeuch und dessen Unterstützung bei den Messungen am FT-IR.

Den Herren Wehmeyer und Zeuch bin ich ferner sehr zu Dank verpflichtet für die Hilfe bei der Lösung experimenteller Probleme sowie für die fruchtbaren Diskussionen über die Planungen und Auswertungen vieler Messungen. Außerdem danke ich den Herren Dr. Nacke und Wehmeyer für die Überlassung ihrer Abbildungen der REMPI-TOF-Apparatur.

Für die Hilfe bei allen Problemen des Laboralltags danke ich Herrn D. Heinen und besonders Herrn W. Noack sowie den Mitarbeitern der Werkstätten unter der Leitung von V. Meyer, A. Knorr und H. Nolte.

Meiner lieben Frau Ina danke ich ganz herzlich für all ihre Hilfe und Unterstützung (insbesondere für die Durchsicht großer Teile des Manuskripts) sowie das Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit; gleiches gilt für unsere Familien.

Kurzgliederung

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

1.2 Herstellung und Verwendung der untersuchten Substanzen

1.3 Aufbau der Arbeit

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chemische Kinetik

2.2 Bestimmung von Produktverteilungen

2.3 Strömungsmechanik

3 Beschreibung der experimentellen Bedingungen

3.1 Apparaturen

3.2 Erzeugung der Fluor-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome

3.3 Dosierung der Gase und Flüssigkeiten

3.4 Reinheit der verwendeten Chemikalien

3.5 Ausführung und Auswertung der Messungen

4 Meßergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchung von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan

4.2 Untersuchungen teilfluorierter Ether

4.3 Untersuchungen teilfluorierter Alkohole

4.4 Untersuchungen von Methan-Derivaten

5 Zusammenfassung

Anhang

Literaturverzeichnis

Beschreibung des selbsterstellten Programms „GCMS-CP 1.4“

Beschreibung des selbsterstellten Programms „WinSiccon 1.7“

Beschreibung des selbsterstellten Programms „FFCP 1.2“

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	VII
Tabellenverzeichnis.....	XIII
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	XV
1 Einleitung.....	1
1.1 Problemstellung.....	1
1.2 Herstellung und Verwendung der untersuchten Substanzen.....	4
1.3 Aufbau der Arbeit.....	6
2 Theoretische Grundlagen.....	8
2.1 Chemische Kinetik.....	8
2.1.1 Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten	8
2.1.1.1 Absolutmethode.....	8
2.1.1.2 Relativmethode.....	10
2.1.2 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten.....	10
2.2 Bestimmung von Produktverteilungen.....	12
2.3 Strömungsmechanik.....	13
3 Beschreibung der experimentellen Bedingungen.....	16
3.1 Apparaturen.....	16
3.1.1 EI-Massenspektrometer mit Probennahme aus dem Molekularstrahl.....	16
3.1.1.1 Aufbauschema.....	16
3.1.1.2 Strömungsreaktoren.....	16
3.1.1.3 Probennahme.....	18
3.1.1.4 Probennachweis.....	19
3.1.1.5 Signalaufnahme.....	21
3.1.1.6 Computersteuerung und -auswertung.....	22
3.1.2 Strömungsreaktor mit Ofenheizung.....	26
3.1.3 GC-MS-Kopplung.....	27
3.1.3.1 Aufbauschema.....	27
3.1.3.2 Probentrennung.....	27
3.1.3.3 Probennachweis.....	28
3.1.3.4 Signalaufnahme.....	29
3.1.3.5 Computersteuerung und -auswertung.....	29
3.1.4 REMPI-Flugzeitmassenspektrometer mit Molekularstrahlprobennahme.....	33
3.1.4.1 Aufbauschema.....	33
3.1.4.2 Strömungsreaktor.....	34
3.1.4.3 Probennahme.....	34
3.1.4.4 Probennachweis.....	35
3.1.4.5 Signalaufnahme.....	38
3.1.4.6 Computersteuerung und -auswertung.....	38
3.1.5 FT-IR-Spektrometer mit Multireflektionskugelzelle.....	42
3.1.5.1 Aufbauschema.....	42
3.1.5.2 Multireflektionskugelzelle.....	42
3.1.5.3 LASER-Photolyse.....	43
3.1.5.4 Probennachweis.....	43
3.1.5.5 Signalaufnahme.....	44

4.3.1.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff...	143
4.3.1.5 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Stickstoffmonoxid.....	151
4.3.1.6 REMPI-Nachweis des Radikals.....	153
4.3.1.7 Diskussion der Ergebnisse.....	154
4.3.2 Das 2,2-Difluorethanol (CHF ₂ CH ₂ OH).....	155
4.3.2.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	155
4.3.2.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	157
4.3.2.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff	159
4.3.2.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff...	160
4.3.2.5 Diskussion der Ergebnisse.....	162
4.3.3 Das 2-Fluorethanol (CH ₂ FCH ₂ OH).....	163
4.3.3.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	163
4.3.3.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	163
4.3.3.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff	170
4.3.3.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff...	173
4.3.3.5 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Stickstoffmonoxid.....	181
4.3.3.6 Diskussion der Ergebnisse.....	182
4.3.4 Das 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutanol (CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH).....	183
4.3.4.1 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	183
4.3.4.2 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff...	189
4.3.4.3 Diskussion der Ergebnisse.....	197
4.4 Untersuchungen von Methan-Derivaten.....	198
4.4.1 Das Methan (CH ₄).....	198
4.4.1.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	198
4.4.1.2 Voruntersuchung: Nachweisempfindlichkeit von CO relativ zu Ar im EI-MS	198
4.4.1.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen.....	199
4.4.1.4 Diskussion der Ergebnisse.....	203
4.4.2 Das Chlormethan (CH ₃ Cl).....	204
4.4.2.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	204
4.4.2.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	204
4.4.2.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen.....	204
4.4.2.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen.....	209
4.4.2.5 REMPI-Nachweis des erzeugten Radikals.....	209
4.4.2.6 Diskussion der Ergebnisse.....	210
4.4.3 Das Dichlormethan (CH ₂ Cl ₂).....	212
4.4.3.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	212
4.4.3.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	212
4.4.3.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen.....	212
4.4.3.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen.....	218
4.4.3.5 REMPI-Nachweis des erzeugten Radikals.....	219
4.4.3.6 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Stickstoffmonoxid.....	220
4.4.3.7 Diskussion der Ergebnisse.....	227
4.4.4 Das 1,1,1,2-Tetrafluorethan (CF ₃ CH ₂ F).....	230
4.4.4.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	230
4.4.4.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen.....	231
4.4.4.3 Kinetik der Kombinationsreaktion des erzeugten Radikals.....	241
4.4.4.4 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen.....	243

4.4.4.5 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen.....	244
4.4.4.6 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff...	246
4.4.4.7 Diskussion der Ergebnisse.....	251
4.4.5 Das Iodethan (CH ₃ CH ₂ I).....	254
4.4.5.1 Erzeugung von Ethyl-Radikalen durch LASER-Photolyse.....	254
4.4.5.2 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff...	254
4.4.5.3 Diskussion der Ergebnisse.....	256
5 Zusammenfassung.....	257
5.1 Allgemeines zur Messung der Geschwindigkeitskoeffizienten.....	257
5.2 Ergebnisse der Analyse von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan.....	257
5.3 Ergebnisse der Analysen der teilfluorierten Ether.....	259
5.4 Ergebnisse der Analysen der teilfluorierten Alkohole.....	260
5.5 Ergebnisse der Analysen der Methan-Derivate.....	262
Anhang.....	267
Literaturverzeichnis.....	271
Beschreibung des selbsterstellten Programms „GCMS-CP 1.4“	<i>(eigene Seitennumerierung)</i>
Beschreibung des selbsterstellten Programms „WinSiccon 1.7“	<i>(eigene Seitennumerierung)</i>
Beschreibung des selbsterstellten Programms „FFCP 1.2“	<i>(eigene Seitennumerierung)</i>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Stark vereinfachtes Schema des katalysierten Ozon-Abbaus.....	2
Abbildung 2: Verkürztes Reaktionsschema der Abbaureaktionen in der Troposphäre	2
Abbildung 3: Schema des Abbaus von CF ₃ CH ₂ OH.....	3
Abbildung 4: Aufbauschema Massenspektrometer mit Molekularstrahlprobennahme.....	16
Abbildung 5: Temperierbarer Strömungsreaktor.....	17
Abbildung 6: Strömungsreaktor mit zwei MWE.....	17
Abbildung 7: Pulsnormierung.....	21
Abbildung 8: Schema Computersteuerung MS mit Molekularstrahlprobennahme.....	23
Abbildung 9: Strömungsreaktor mit Ofenheizung.....	26
Abbildung 10: Skizze der GC-MS-Kopplung.....	27
Abbildung 11: Schema Computersteuerung der GC-MS-Kopplung.....	30
Abbildung 12: Skizze des REMPI-Flugzeitmassenspektrometers [Quelle: Wehmeyer, J. (vorauss. 2002)].....	33
Abbildung 13: Mechanismen der Photoionisation [Quelle: Nacke, F. (1998), S. 6].....	36
Abbildung 14: Schema der Computersteuerung des Flugzeitmassenspektrometers [Nacke, F. (1998), S. 13].....	39
Abbildung 15: Skizze der FT-IR-Apparatur.....	42
Abbildung 16: zweistufiger Sättiger.....	48
Abbildung 17: Beispiel zur Illustration der Umsatzkorrektur.....	52
Abbildung 18: Denkbare Reaktionsprodukte nach thermischer Aktivierung.....	62
Abbildung 19: EI-Massenspektren vor und nach Pyrolyse.....	63
Abbildung 20: Vergleich IR-Spektren mit/ohne Pyrolyse bei 683 K.....	64
Abbildung 21: Ausschnitte aus hochaufgelöstem IR-Spektrum nach Pyrolyse bei 683 K.....	64
Abbildung 22: FT-IR-Spektrum von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan.....	65
Abbildung 23: Berechnetes IR-Spektr. 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan.....	65
Abbildung 24: Berechnetes IR-Spektrum von (Z)-3-Methyl-pent-3-en-1-in.....	66
Abbildung 25: Berechnetes IR-Spektrum von (E)-3-Methyl-pent-3-en-1-in.....	66
Abbildung 26: Berechn. IR-Spekt. von 3-Methyl-pent-4-en-1-in.....	67
Abbildung 27: Berechn. IR-Spekt. von Ethinylcyclobutan.....	67
Abbildung 28: Berechn. IR-Spekt. von 3-Methylpent-1,2,4-trien.....	67
Abbildung 29: Berechn. IR-Spekt. von 2-Methylpent-1-en-4-in.....	68
Abbildung 30: Berechnetes IR-Spekt. von Verbindung 10.....	68
Abbildung 31: Berechnetes IR-Spekt. von Verbindung 12.....	68
Abbildung 32: Berechnetes IR-Spekt. von 1,3-Cyclopentadien.....	69
Abbildung 33: Tatsächlich gemessenes IR-Spektrum von 1,3-Cyclopentadien [Quelle: Schrader, B. (1995)].....	69
Abbildung 34: IR-Spektren vor/nach Pyrolyse bei 853 K.....	70
Abbildung 35: IR-Spektren vor/nach Pyrolyse bei 905 K.....	73
Abbildung 36: Vergleich IR-Spektren nach Pyrolyse bei 853 K und 905 K (Ausschnitt).....	74
Abbildung 37: Vergleich IR-Spektren nach Pyrolyse bei 853 K und 905 K (Ausschnitt).....	74
Abbildung 38: Reaktionsmechanismus zur Bildung des Allen-Derivats.....	75
Abbildung 39: Reaktionsmechanismus zur Bildung des 1-Methyl-1,4-cyclopentadiens.....	75
Abbildung 40: Umlagerung einer Alkenyl-Gruppe.....	76
Abbildung 41: GC- und Massenspektrum von reinem 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan.....	77
Abbildung 42: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 905 K.....	77
Abbildung 43: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 905 K.....	78
Abbildung 44: Temperaturverlauf und Massenspektrum Nr. 68 des GC-Spektrums aus Abbildung 43.....	78
Abbildung 45: Massenspektren Nr. 71 und 74 des GC-Spektrums aus Abbildung 43.....	79

Abbildung 46: Massenspektren Nr. 76 und 80 des GC-Spektrums aus Abbildung 43.....	79
Abbildung 47: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 905 K.....	80
Abbildung 48: Massenspektren Nr. 124 und 128 des GC-Spektrums aus Abbildung 47.....	81
Abbildung 49: Massenspektren Nr. 134 und 135 des GC-Spektrums aus Abbildung 47.....	81
Abbildung 50: Massenspektren Nr. 139 und 142 des GC-Spektrums aus Abbildung 47.....	82
Abbildung 51: Massenspektren Nr. 145 und 152 des GC-Spektrums aus Abbildung 47.....	82
Abbildung 52: Literatur-Massenspektren der Verbindungen 3/4 sowie von 1-Methyl-1,3-Cyclopentadien.....	82
Abbildung 53: FT-IR-Spektrum vor/nach Pyrolyse bei 953 K.....	83
Abbildung 54: Vergleich IR-Spektren nach Pyrolyse bei 905 K und 953 K (Ausschnitt).....	84
Abbildung 55: Vergleich IR-Spektren nach Pyrolyse bei 905 K und 953 K (Ausschnitt).....	84
Abbildung 56: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 953 K.....	85
Abbildung 57: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 953 K (Ausschnitt).....	85
Abbildung 58: Temperaturverlauf und Massenspektrum Nr. 85 des GC-Spektrums in Abbildung 56.....	86
Abbildung 59: Massenspektren Nr. 88 und 92 des GC-Spektrums in Abbildung 56.....	86
Abbildung 60: Massenspektren Nr. 96 und 98 des GC-Spektrums in Abbildung 56.....	87
Abbildung 61: Massenspektren Nr. 100 und 106 des GC-Spektrums in Abbildung 56.....	87
Abbildung 62: Reaktionskanäle der Reaktion 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F-Atome.....	88
Abbildung 63: Kinetik 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F ; 298 K.....	89
Abbildung 64: Ringöffnung des Radikals.....	91
Abbildung 65: Ringöffnung unmittelbar nach Radiaklerzeugung.....	92
Abbildung 66: Denkbare Reaktionskanäle bei chemischer Aktivierung.....	93
Abbildung 67: Denkbare Produkte aus Kanal (b) der Abb. 66.....	93
Abbildung 68: Denkbare Produkte aus Kanal (c) der Abb. 66.....	94
Abbildung 69: Denkbare Produkte aus Kanal (d) der Abb. 66.....	94
Abbildung 70: Denkbare Produkte aus Kanal (e) der Abb. 66.....	94
Abbildung 71: Einzelzählung mit EI-MS für 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F +/- D.....	95
Abbildung 72: IR-Spektrum der „zweiten Fraktion“.....	96
Abbildung 73: IR-Spektrum der „fünften Fraktion“.....	97
Abbildung 74: GC-Spektrum bei 30 °C Säulentemperatur.....	97
Abbildung 75: Massenspektrum von GC-Peak Nr. 147.....	98
Abbildung 76: Massenspektrum von GC-Peak Nr. 158.....	98
Abbildung 77: Massenspektrum von GC-Peak Nr. 176.....	99
Abbildung 78: Massenspektrum von GC-Peak Nr. 184.....	99
Abbildung 79: EI-MS für 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F +/- H.....	100
Abbildung 80: IR-Spektrum nach chemischer Aktivierung mit H-Atomen.....	100
Abbildung 81: Ergebnisse der Pyrolyse bei 600 °C.....	102
Abbildung 82: HF-Bildung auf m/z 20.....	104
Abbildung 83: Änderungen m/z 50.....	104
Abbildung 84: MS CHF ₂ OCHF ₂ +/- F.....	104
Abbildung 85: Kinetik CHF ₂ OCHF ₂ + F.....	105
Abbildung 86: Kinetik CHF ₂ OCHF ₂ + F.....	106
Abbildung 87: Resonanzstrukturen des Übergangszustands.....	108
Abbildung 88: Massenspektrum von C ₄ F ₉ OCH ₃	109
Abbildung 89: Differenzmassenspektrum C ₄ F ₉ OCH ₃ +/- F.....	109
Abbildung 90: Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₄ ; 298 K.....	111
Abbildung 91: Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 268 K.....	112
Abbildung 92: Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 298 K.....	113
Abbildung 93: Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 328 K.....	114
Abbildung 94: Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 358 K.....	115

Abbildung 95: Arrhenius-Auftragung $C_4F_9OCH_3 + F$ rel. zu CH_2Cl_2	116
Abbildung 96: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ - Auftragung für $C_4F_9OCH_3 + F$	117
Abbildung 97: Differenzmassenspektrum $C_4F_9OCH_3 + F$ +/- O_2	118
Abbildung 98: EI-MS Einzelzählung für Produkte $C_4F_9OCH_3 + F$ +/- O_2	118
Abbildung 99: Kinetik $C_4F_9OCH_2 + O_2$ rel. zu $CHCl_2$; 298 K.....	120
Abbildung 100: Kinetik $C_4F_9OCH_2 + O_2$ rel. zu $CHCl_2$; 318 K.....	121
Abbildung 101: Kinetik $C_4F_9OCH_2 + O_2$ rel. zu $CHCl_2$; 338 K.....	122
Abbildung 102: Kinetik $C_4F_9OCH_2 + O_2$ rel. zu $CHCl_2$; 358 K.....	123
Abbildung 103: Arrhenius-Auftragung $C_4F_9OCH_2 + O_2$ rel. zu $CHCl_2$	125
Abbildung 104: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ für $C_4F_9OCH_2 + O_2$ rel. zu $CHCl_2$	125
Abbildung 105: REMPI-Nachweis des $C_4F_9OCH_2$ -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen	127
Abbildung 106: REMPI-Nachweis des $C_4F_9OCH_2$ -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen	127
Abbildung 107: REMPI-Nachweis des $C_4F_9OC_2H_4$ -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen	130
Abbildung 108: REMPI-Nachweis des $C_4F_9OC_2H_4$ -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen	131
Abbildung 109: Reaktionskanäle für $CF_3CH_2OH + F$	132
Abbildung 110: EI-MS-Produktuntersuchung CF_3CH_2OH +/- F	133
Abbildung 111: HF-Bildung f. $CF_3CH_2OH + F$	133
Abbildung 112: $I(m/z\ 98, 99)$ vs. Reaktionsstrecke und IP f. $CF_3CH_2OH + F$	133
Abbildung 113: Kinetik $CF_3CH_2OH + F$ rel. zu CH_4 ; 258 K.....	135
Abbildung 114: Kinetik $CF_3CH_2OH + F$ rel. zu CH_4 ; 278 K.....	136
Abbildung 115: Kinetik $CF_3CH_2OH + F$ rel. zu CH_4 ; 300 K.....	137
Abbildung 116: Kinetik $CF_3CH_2OH + F$ rel. zu CH_4 ; 328 K.....	138
Abbildung 117: Kinetik $CF_3CH_2OH + F$ rel. zu CH_4 ; 358 K.....	139
Abbildung 118: Arrhenius-Auftragung für $CF_3CH_2OH + F$ rel. zu CH_4	140
Abbildung 119: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ für $CF_3CH_2OH + F$	141
Abbildung 120: EI-MS-Produktuntersuchung CF_3CH_2OH +/- F +/- O_2	142
Abbildung 121: $I(m/z\ 79, 98)$ vs. $[O_2]$ f. $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$	142
Abbildung 122: Reaktionsschema $CF_3CHOH + O_2$	143
Abbildung 123: Kinetik $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K.....	144
Abbildung 124: Kinetik $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 278 K.....	145
Abbildung 125: Kinetik $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 298 K.....	146
Abbildung 126: Kinetik $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 328 K.....	147
Abbildung 127: Kinetik $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K.....	148
Abbildung 128: Arrhenius-Auftragung $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$	149
Abbildung 129: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2	150
Abbildung 130: Kinetik $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{NO\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 298 K.....	152
Abbildung 131: REMPI-Nachweis des aus $CF_3CH_2OH + F$ erzeugten Radikals.....	153
Abbildung 132: REMPI-Nachweis bei 388,601 nm.....	153
Abbildung 133: Reaktionskanäle für $CHF_2CH_2OH + F$	155
Abbildung 134: EI-MS Produktuntersuchung CHF_2CH_2OH +/- F	156
Abbildung 135: $I(80), I(81)$ vs. IP für $CHF_2CH_2OH + F$	156
Abbildung 136: Zerfallskanal des CHF_2CH_2O -Radikals.....	156
Abbildung 137: Kinetik $CHF_2CH_2OH + F$ rel. zu CH_4 ; 299 K.....	158
Abbildung 138: EI-MS Produktuntersuchung $\{CHF_2CH_2OH + F\} +/- \{O_2\}$	159
Abbildung 139: Reaktionsschema $\{CHF_2CH_2OH + F\} + \{O_2\}$	159
Abbildung 140: Kinetik $\{CHF_2CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_3Cl ; 300 K.....	161
Abbildung 141: EI-MS-Übersichtsspektrum CH_2FCH_2OH +/- F	163

Abbildung 142: Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 278 K.....	164
Abbildung 143: Meßwerte Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 298 K.....	165
Abbildung 144: Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 328 K.....	166
Abbildung 145: Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 358 K.....	167
Abbildung 146: Arrhenius-Auftragung f. $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4	168
Abbildung 147: $\ln(k)$ vs. $\ln(T/298\text{K})$ f. $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$	169
Abbildung 148: Einzelzählung mit EI-MS für $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} +/\text{-}\{\text{O}_2\}$	170
Abbildung 149: Denkbare Reaktionskanäle für $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$	170
Abbildung 150: IR-Spektren für Produktuntersuchung von $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$	171
Abbildung 151: IR-Spektren für Produktuntersuchung von $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$	172
Abbildung 152: Berechnete IR-Spektren von HCHO und FCHO	172
Abbildung 153: Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan;258K.....	174
Abbildung 154: Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan;278K.....	175
Abbildung 155: Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan;298K.....	176
Abbildung 156: Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan; 328K.....	177
Abbildung 157: Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan; 358K.....	178
Abbildung 158: Arrhenius $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan.....	179
Abbildung 159: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\text{CH}_2\text{FCHOH} + \text{O}_2$	180
Abbildung 160: EI-MS Produktuntersuchung $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} +/\text{-}\text{F} +/\text{-}\text{NO}$	181
Abbildung 161: EI-MS von reinem $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ sowie Differenzen bei Zugabe von F- Atomen.....	183
Abbildung 162: Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 258 K.....	184
Abbildung 163: Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 298 K.....	185
Abbildung 164: Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 338 K.....	186
Abbildung 165: Arrhenius-Auftragung f. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4	187
Abbildung 166: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$	188
Abbildung 167: $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K.....	190
Abbildung 168: $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 298 K.....	191
Abbildung 169: $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 299 K.....	192
Abbildung 170: $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 338 K.....	193
Abbildung 171: $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K.....	194
Abbildung 172: Arrhenius-Auftr. f. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHOH} + \text{O}_2$	195
Abbildung 173: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHOH} + \text{O}_2$ rel. zu CHCl_2	196
Abbildung 174: Massenspektrometrische Empfindlichkeit von CO rel. zu Ar	199
Abbildung 175: Literatur-EI-MS von HCHO sowie EI-MS für $\text{CH}_4 + \text{F} +/\text{-}\text{O}$	200
Abbildung 176: Reaktionskanäle f. $\text{CH}_3 + \text{O}$	203
Abbildung 177: EI-MS Produktuntersuchung $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$; 298 K.....	207
Abbildung 178: Reaktionskanäle für $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$	208
Abbildung 179: Energiediagramm der Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$; 298 K.....	208
Abbildung 180: REMPI-Wellenlängendurchlauf 368-402 nm f. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}$	209
Abbildung 181: REMPI-Nachweis CH_2Cl bei 376,025 nm.....	210
Abbildung 182: Theoretisches Energieprofil für $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$	211
Abbildung 183: EI-MS Produktuntersuchung $\text{CHCl}_2 + \text{O}$	215
Abbildung 184: Reaktionskanäle f. $\text{CHCl}_2 + \text{O}$	215
Abbildung 185: Standardbildungsenthalpien der Produkte aus $\text{CHCl}_2 + \text{O}$	216
Abbildung 186: Abschätzung $k(E)$ für unimolekularen Zerfall von $(\text{CHCl}_2\text{O})^*$	218
Abbildung 187: REMPI-Nachweis des CHCl_2 -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen....	219
Abbildung 188: REMPI-Nachweis des CHCl_2 -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen....	219
Abbildung 189: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	221
Abbildung 190: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	222
Abbildung 191: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	223

Abbildung 192: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	224
Abbildung 193: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	225
Abbildung 194: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	226
Abbildung 195: Theoretisches Energieprofil für $\text{CHCl}_2 + \text{O}$	228
Abbildung 196: EI-MS Übersichtsspektren $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} +/\text{- F}$	230
Abbildung 197: HF-Bildung aus $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$	230
Abbildung 198: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CHCl_3 ; 298 K.....	231
Abbildung 199: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K.....	233
Abbildung 200: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 278 K.....	234
Abbildung 201: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 299 K.....	235
Abbildung 202: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 318 K.....	236
Abbildung 203: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 338 K.....	237
Abbildung 204: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K.....	238
Abbildung 205: Arrhenius-Auftragung f. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$	239
Abbildung 206: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$	240
Abbildung 207: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{CF}_3\text{CHF}$; 298 K.....	242
Abbildung 208: Einzelzählung mit EI-MS für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F} +/\text{- O}$	243
Abbildung 209: Reaktionskanäle f. $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}$	243
Abbildung 210: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}$ rel. zu CH_3 ; 298 K.....	245
Abbildung 211: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}$ rel. zu CH_3 ; 298 K.....	246
Abbildung 212: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ rel. zu CH_3 ; 298 K.....	247
Abbildung 213: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ (Absolutmessung); 298 K.....	249
Abbildung 214: Tatsächlich gemessener und simulierter zeitlicher Verlauf der Radikal- Konzentration.....	250
Abbildung 215: Zeitliche Entwicklung der Absorbanz f. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OO}$ (1040-1070 $1/\text{cm}$).....	255
Abbildung 216: Zeitliche Entwicklung der Absorbanz f. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OO}$ (1040-1070 $1/\text{cm}$).....	255
Abbildung 217: Kinetik $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{O}_2$	255

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reinheit der verwendeten Chemikalien.....	49
Tabelle 2: Meßwerte der Kinetik 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F ; 298 K.....	88
Tabelle 3: Meßwerte Kinetik CHF ₂ OCHF ₂ + F.....	105
Tabelle 4: Meßwerte Kinetik CHF ₂ OCHF ₂ + F.....	106
Tabelle 5: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₄ ; 298 K.....	110
Tabelle 6: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 268 K.....	111
Tabelle 7: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 298 K.....	112
Tabelle 8: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 328 K.....	113
Tabelle 9: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 358 K.....	114
Tabelle 10: Werte für Arrhenius-Auftragung C ₄ F ₉ OCH ₃ + F rel. zu CH ₂ Cl ₂	115
Tabelle 11: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₂ + O ₂ rel. zu CHCl ₃ ; 298 K.....	119
Tabelle 12: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₂ + O ₂ rel. zu CHCl ₃ ; 318 K.....	120
Tabelle 13: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₂ + O ₂ rel. zu CHCl ₃ ; 338 K.....	121
Tabelle 14: Meßwerte Kinetik C ₄ F ₉ OCH ₂ + O ₂ rel. zu CHCl ₃ ; 358 K.....	122
Tabelle 15: Werte für Arrhenius-Auftragung C ₄ F ₉ OCH ₂ + O ₂ rel. zu CHCl ₃	123
Tabelle 16: Meßwerte Kinetik CF ₃ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 258 K.....	135
Tabelle 17: Meßwerte Kinetik CF ₃ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 278 K.....	136
Tabelle 18: Meßwerte Kinetik CF ₃ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 300 K.....	137
Tabelle 19: Meßwerte Kinetik CF ₃ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 328 K.....	138
Tabelle 20: Meßwerte Kinetik CF ₃ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 358 K.....	139
Tabelle 21: Werte für Arrhenius-Auftragung sowie k(T) für CF ₃ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄	140
Tabelle 22: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 258 K.....	144
Tabelle 23: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 278 K.....	145
Tabelle 24: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 298 K.....	146
Tabelle 25: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 328 K.....	147
Tabelle 26: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 358 K.....	148
Tabelle 27: Werte für Arrhenius-Auftragung {CF ₃ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂	149
Tabelle 28: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CH ₂ OH + F} + {NO} rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 298 K.....	151
Tabelle 29: Meßwerte Kinetik CHF ₂ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 299 K.....	157
Tabelle 30: Meßwerte Kinetik {CHF ₂ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₃ Cl; 300 K.....	160
Tabelle 31: Meßwerte Kinetik CH ₂ FCH ₂ OH + F; 278 K.....	164
Tabelle 32: Meßwerte Kinetik CH ₂ FCH ₂ OH + F; 298 K.....	165
Tabelle 33: Meßwerte Kinetik CH ₂ FCH ₂ OH + F; 328 K.....	166
Tabelle 34: Meßwerte Kinetik CH ₂ FCH ₂ OH + F; 358 K.....	167
Tabelle 35: Absolute k sowie Werte der Arrhenius-Auftragung f. CH ₂ FCH ₂ OH + F.....	168
Tabelle 36: Meßwerte Kinetik {CH ₂ FCH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu 1,4-Dioxan; 258 K.....	174
Tabelle 37: Meßwerte Kinetik {CH ₂ FCH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu 1,4-Dioxan; 278 K.....	175
Tabelle 38: Meßwerte Kinetik {CH ₂ FCH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu 1,4-Dioxan; 298 K.....	176
Tabelle 39: Meßwerte Kinetik {CH ₂ FCH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu 1,4-Dioxan; 328 K.....	177
Tabelle 40: Meßwerte Kinetik {CH ₂ FCH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu 1,4-Dioxan; 358 K.....	178
Tabelle 41: Werte für Arrhenius-Auftragung sowie k(T) für {CH ₂ FCH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu 1,4-Dioxan.....	179
Tabelle 42: Meßwerte Kinetik CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 258 K.....	184
Tabelle 43: Meßwerte Kinetik CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 298 K.....	185
Tabelle 44: : Meßwerte Kinetik CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH + F rel. zu CH ₄ ; 338 K.....	186
Tabelle 45: k(T) sowie Werte der Arrhenius-Auftragung f. CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH + F.....	187
Tabelle 46: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 258 K.....	189
Tabelle 47: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 298 K.....	190
Tabelle 48: Meßwerte Kinetik {CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH + F} + {O ₂ } rel. zu CH ₂ Cl ₂ ; 299 K.....	191

Tabelle 49: Meßwerte Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 338 K..	192
Tabelle 50: Meßwerte Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K..	193
Tabelle 51: $k(T)$ sowie Werte f. Arrhenius-Auftr. f. $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$	194
Tabelle 52: Massenspektrometrische Empfindlichkeit von CO rel. zu Ar.....	198
Tabelle 53: Abschätzung $k(E)$ für unimolekularen Zerfall von $(\text{CHCl}_2\text{O})^*$	217
Tabelle 54: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	221
Tabelle 55: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	222
Tabelle 56: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	223
Tabelle 57: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	224
Tabelle 58: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	225
Tabelle 59: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K.....	226
Tabelle 60: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CHCl_3 ; 298 K.....	231
Tabelle 61: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K.....	233
Tabelle 62: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 278 K.....	234
Tabelle 63: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 299 K.....	235
Tabelle 64: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 318 K.....	236
Tabelle 65: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 338 K.....	237
Tabelle 66: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K.....	238
Tabelle 67: $k(T)$ sowie Werte f. Arrhenius-Auftr. f. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$	239
Tabelle 68: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{CF}_3\text{CHF}$; 298 K.....	241
Tabelle 69: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}$ rel. zu CH_3 ; 298 K.....	244
Tabelle 70: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}$ rel. zu CH_3 ; 298 K.....	245
Tabelle 71: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ rel. zu CH_3 ; 298 K.....	247
Tabelle 72: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ (Absolutmessung); 298 K.....	249
Tabelle 73: Standardbildungsenthalpien.....	267
Tabelle 74: Lennard-Jones-Parameter.....	268

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

1.) Schreibweisen:

I(15)	Intensität bei $m/z = 15$ (bei EI-MS ist dies der DIFF-Wert = DATA ./ BKG)
$\Delta I(15)$	Mittlerer Fehler des Mittelwertes von I(15) für Konfidenzintervall von 95 %
+ F	deutet an, daß die Messung unter Anwesenheit von F-Atomen erfolgte
- F	deutet an, daß die Messung unter Abwesenheit von F-Atomen erfolgte
2,14E-12	andere Schreibweise für: $2,14 \cdot 10^{-12}$
exp(x)	andere Schreibweise für e^x ; e: Eulersche Zahl
[B]	Konzentration der Substanz B; Einheit: mol/cm^3
[m/z 16]	Intensität (\propto Konzentration) im MS gemessen bei m/z 16
(B)*	Teilchen B im angeregten Zustand
./.	andere Schreibweise für das Minuszeichen „-“
{CH ₄ +F}+{O ₂ }	Reaktion des aus CH ₄ + F erzeugten Radikals mit O ₂ (d.h. hier: $\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2$)

2.) Symbole:

ϕ	Gasfluß bezogen auf 101325 Pa und 273,15 K; Einheit: cm^3/min
ϑ	Temperatur; Einheit: °C
A	Präexponentieller Faktor (auch als „Arrhenius-Vorfaktor“ bezeichnet)
E_a	Aktivierungsenergie
I(15)	Intensität bei $m/z = 15$ (bei EI-MS ist dies der DIFF-Wert = DATA ./ BKG)
k	Geschwindigkeitskoeffizient
k oder k_B	Boltzmann-Konstante ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
k_{rel}	relativer Geschwindigkeitskoeffizient (siehe Gleichung (10), S. 10)
k_{abs}	(absoluter) Geschwindigkeitskoeffizient (entspricht k_a in Gleichung (10))
m/z	Masse/Ladung-Verhältnis; $z = n \cdot e =$ Ladung des Ions
M_r	relative Molekülmasse (früher als Molekulargewicht bezeichnet)
n	Stoffmenge
n(F2)	Anzahl Umdrehungen am Hoke-Ventil zur Dosierung des F2-Flusses
p	Druck
p_{StrR}	Druck im Strömungsreaktor
p_{vor}	Vordruck Helium im Sättiger bei Zugabe von flüssigen Substanzen
R	nicht näher charakterisierter (ggf. halogenierter) Kohlenwasserstoffrest
R	Gaskonstante ($8,31441 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)
s	Reaktionsstrecke im Strömungsreaktor
t	Zeit
T	Temperatur (in K)

3.) Abkürzungen:

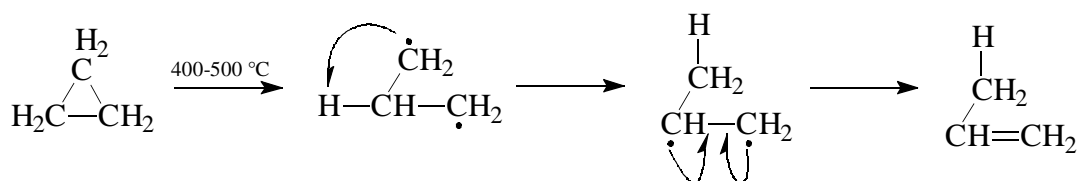
abs.	absolut
AC	alternating current (engl.) = Wechselstrom
AD	Analog-Digital
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
Aufl.	Auflage
berechn.	berechnetes

BKG	background (engl.) = Untergrund
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa (lat.) = etwa, ungefähr
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
DA	Digital-Analog
DATA	vom Einzelionenzähler unmittelbar ohne Korrekturen gemessene Intensität
EI	electron impact (engl.) = Elektronenstoßionisation
et al.	et alii (lat.) = und andere
evtl.	eventuell
f.	für
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatograph(ie)
ggf.	gegebenenfalls
i.a.	im allgemeinen
inkl.	inklusive
IP	Ionization potential (engl.); hier: Elektronenenergie für die EI-Ionisierung
IR	Infrarot
KW	Kohlenwasserstoff
Lit.	Literatur
m	mittelstark (zur Kennzeichnung von IR-Banden verwendet)
MCP	Multi Channel Plates (engl.)
MS	Massenspektrometer bzw. Massenspektrum (je nach Kontext)
MWE	Mikrowellenentladung
MWG	Mikrowellengenerator
rel.	relativ
REMPI	Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (engl.)
s	stark (zur Kennzeichnung von IR-Banden verwendet)
S.	Seite
SCCM	Standardkubikzentimeter/min (= $\text{cm}^3/(60 \text{ s})$ bei 101325 Pa und 273,15 K)
SCCS	cm^3/s bei 101325 Pa und 273,15 K
sd	standard deviation (engl.) = Standardabweichung
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SLM	$\text{dm}^3/(60 \text{ s})$ bei 101325 Pa und 273,15 K
swps	sweeps (engl.) (= Anzahl der Einzelspektren für die Mittelwertbildung)
u.a.	unter anderem
Univ.	Universität
var.	variabel
vgl.	vergleiche
vs.	versus (lat.) = gegen
w	wenig intensiv (zur Kennzeichnung von IR-Banden verwendet)
w.E.	willkürliche Einheiten
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Aufgrund ihrer hohen Ringspannung (für Cyclopropan beträgt diese¹ ca. 121 kJ/mol) können Cyclopropanderivate durch Zuführung von Energie („Aktivierung“) Reaktionen eingehen, die unter Öffnung des dreigliedrigen Rings verlaufen. Die thermische Aktivierung (bei 400-500 °C) von Cyclopropan bewirkt beispielsweise die Isomerisierung zu Propen, wobei überwiegend angenommen wird, daß diese Reaktion über eine diradikalische Zwischenstufe verläuft²:



Einen ersten Schwerpunkt in dieser Arbeit bildet die Untersuchung der (unimolekularen) Reaktionen von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan in der Gasphase nach dessen Aktivierung. Von anderen Arbeitsgruppen wurden bislang nur die Reaktionen nach thermischer Aktivierung (Pyrolyse) einiger ähnlicher hochgespannter Kohlenwasserstoffe (Cyclopropan-Derivate) beschrieben³. Eine solche thermische Aktivierung des 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan wird hier ebenfalls durchgeführt, um die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte zu identifizieren. Darüber hinaus soll überprüft werden, ob auch die chemische Aktivierung dieser Substanz möglich ist und welche Produkte ggf. dabei auftreten.

Als zweiter Schwerpunkt werden Reaktionen von Substanzklassen untersucht, die für die Atmosphärenchemie von Bedeutung sind bzw. sein könnten. Die Ozon-Schicht in der Atmosphäre dient für viele Lebewesen als Schutzschild vor dem Anteil der „harten“ UV-Strahlung der Sonne. Seit den dreißiger Jahren gibt es bereits kontinuierlich Messungen der Ozonschichtdicke, deren Gesamtauswertung 1991 bestätigte, daß sich mit Ausnahme der tropischen Breiten die Ozonsäulendichten in allen Regionen deutlich negativ entwickeln⁴, so daß dieses Phänomen von vielen Arbeitsgruppen untersucht wurde und noch immer Gegenstand aktueller Forschung ist. In diesem Zusammenhang wurde 1995 auch der Nobelpreis für Chemie an die drei Wissenschaftler F.S. Rowland, P. Crutzen und M.J. Molina verliehen und als Konsequenz nicht zuletzt auch aus deren Arbeiten die Produktion von

1 Carey, F.; Sundberg, R. (1995); S. 153.

2 March, J. (1992); S. 1076.

3 Vgl. Hopf, H.; Wachholz, G. (1987); S. 1259-1261 / Dalacker, V.; Hopf, H. (1974) / Hopf, H. et. al. (1989); S. 377-382 / Wachholz, G. (1987) / Hellwig, J. (1999); S. 14 ff.

4 Vgl. Zellner, R. (1993); S. 230-231.

Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) in den Industrieländern seit 1996 eingestellt⁵.

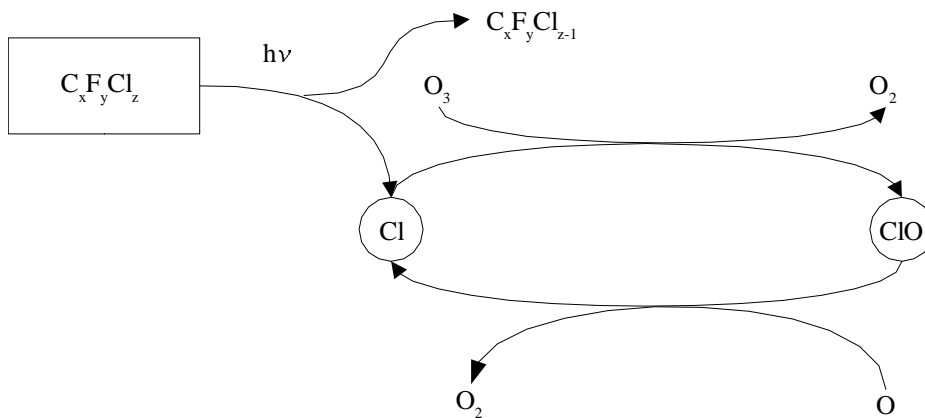


Abbildung 1: Stark vereinfachtes Schema des katalysierten Ozon-Abbaus

In Abbildung 1 ist ein stark vereinfachtes Schema des katalytischen Ozon-Abbaus⁶, der durch photolytische Spaltung der FCKW eingeleitet wird, dargestellt; dies ist nur möglich, weil die C-Cl-Bindung mit ca. 335 kJ/mol relativ zur C-F- und auch zur C-H-Bindung um etwa 20 bis 25 % schwächer ist⁷ und deshalb in der Stratosphäre schon durch den Anteil des Sonnenlichtes ($h\nu$) mit einer Wellenlänge kleiner als ca. 350 nm gespalten werden kann.

Die Problematik der FCKW wurde erst relativ spät erkannt, weil zwischen der Troposphäre (unterster Teil der Atmosphäre, bis ca. 12 km Höhe) und der Stratosphäre (Bereich oberhalb der Troposphäre, 12-30 km Höhe) nur ein sehr langsamer Stoffaustausch stattfindet⁴. Viele der anthropogen emittierten Gase werden deshalb bereits in der Troposphäre abgebaut, bevor sie in die Stratosphäre gelangen können; dies erfolgt meistens über eine H-Abstraktion durch OH-Radikale (aus Wasserdampf im Sonnenlicht gebildet) und einer Oxidation des entstehenden Kohlenwasserstoffradikales (siehe Abbildung 2), wobei die Reaktionsprodukte dann oft abregnen, bevor sie die Stratosphäre erreichen⁸.

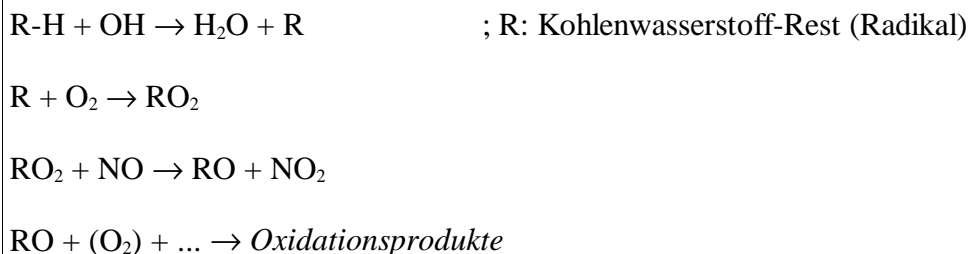


Abbildung 2: Verkürztes Reaktionsschema der Abbaureaktionen in der Troposphäre

Genau dieser Abbau erfolgt mit den chemisch äußerst inerten FCKW aber nur sehr langsam, so

5 Vgl. Zellner, R. (1995); S. 322-323.

6 Vgl. dazu Reaktionsschema in: Karger, G. (1993); S. 174

7 Vgl. Lide, D. (1991), Kapitel 9, S. 121, Tabelle 5, Zeile 3.

8 Pilling, M.J.; Seakins, P.W. (1995); S. 208.

daß z.B. CCl_2F_2 eine Lebensdauer von 120 Jahren⁹, das in dieser Arbeit untersuchte Chlormethan (CH_3Cl) aber lediglich von 1 Jahr aufweist¹⁰.

Aus den geschilderten Vorgängen läßt sich also entnehmen, daß CKW- und FCKW-Ersatzstoffe neben den erforderlichen physikalischen Eigenschaften

1. möglichst keine „labilen“ Bindungen wie C-Cl oder C-Br (Verhinderung der Halogen-Abspaltung in der Stratosphäre), dafür aber
2. möglichst C-H-Bindungen (Erleichterung des Abbaus in der Troposphäre) enthalten sollten.

Als solche scheinen einige teilfluorierte Ether sowie teilfluorierte Alkohole geeignet¹¹ und werden daher im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Dazu soll insbesondere die Kinetik der Abbaureaktion in der Troposphäre nachgestellt werden, indem durch Zugabe von F-Atomen ein H-Atom abstrahiert (dies soll die Reaktion mit OH ersetzen) und das entstandene Radikal mit O_2 umgesetzt wird. Ferner wird auch die analoge Reaktion mit NO statt O_2 durchgeführt; diese erscheint interessant, weil bei dem Einsatz von hochfliegenden SST-Flugzeugen¹² ein hoher NO-Ausstoß erwartet wird¹³, dessen Folgen besser vor der Weiterentwicklung dieses Flugzeugtyps abgeschätzt sein sollten.

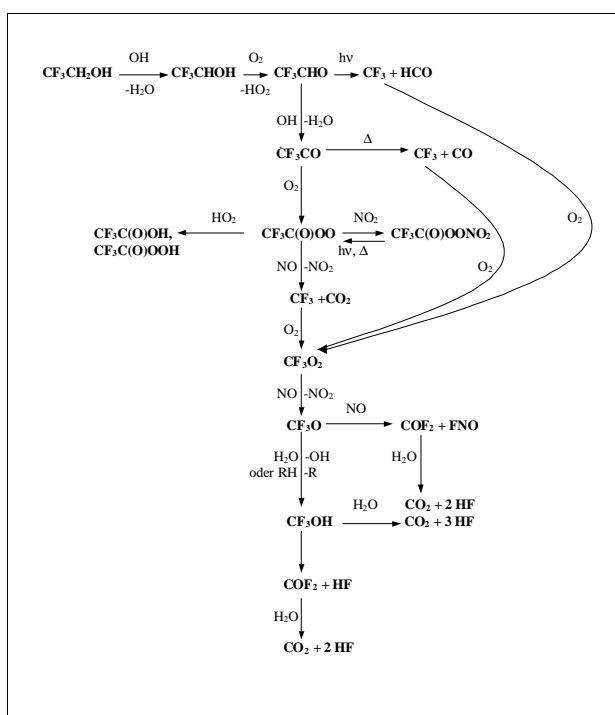


Abbildung 3: Schema des Abbaus von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

9 Zellner, R. (1995); S. 322.

10 Crutzen, P.; GDCh-Vortrag an der Univ. Göttingen vom 29.05.1997

11 Morozov, I. et al. (2000) / Dhooge, P. et al. (2000).

12 SST: SuperSonic Transport.

13 Vgl. Zellner, R. (1995); S. 322.

Abbildung 3 (S. 3) zeigt das wahrscheinliche Reaktionsschema¹⁴ für den Abbau des industriell bedeutsamen 2,2,2-Trifluorethanol. Man erkennt darin, daß die Reaktion des gebildeten Radikals mit molekularem Sauerstoff von entscheidender Bedeutung ist. Daher wurde diese Reaktion eingehender untersucht und unter anderem die Temperaturabhängigkeit ihres Geschwindigkeitskoeffizienten ermittelt.

Die Kenntnis der kinetischen Daten für die oben genannten Reaktionen der teilfluorierten Ether und Alkohole ist notwendig, um Modellrechnungen zur genaueren Charakterisierung der komplexen Atmosphärenchemie durchführen zu können.

Den dritten Schwerpunkt dieser Arbeit bilden die Reaktionen einiger (teilweise teilhalogener) Radikale, die aus Methan-Derivaten erzeugt wurden, mit Sauerstoff-Atomen. Hier soll u.a. überprüft werden, ob Methanal HCHO (so wie es die herrschende Meinung in der Literatur sieht) für die Reaktion von Methyl-Radikalen CH₃ mit atomarem Sauerstoff wirklich der einzige Produktkanal ist oder ob auch Kohlenmonoxid gebildet wird. Die Reaktionen mit atomarem Sauerstoff sind zum einen von theoretischem Interesse, um die mittels quantenmechanischer Rechnungen ermittelten Produktverteilungen im Experiment überprüfen zu können, zum anderen könnten aber auch sie für die Atmosphärenchemie von Belang sein; durch die Einwirkung von Sonnenlicht (UV-Anteil) entstehen in geringer Konzentration stets O-Atome ($O_2 + h\nu \rightarrow 2 O$; $O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$), die mit gebildeten Halogenkohlenwasserstoff-Radikalen reagieren könnten. Ferner wird für einige dieser Radikale auch die für die Atmosphärenchemie noch bedeutendere Reaktion mit molekularem Sauerstoff untersucht.

1.2 Herstellung und Verwendung der untersuchten Substanzen

Der hochgespannte Kohlenwasserstoff 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan wird zwar nicht industriell hergestellt, jedoch wurde im Arbeitskreis de Meijere eine Synthesemethode entwickelt, um diese Substanz immerhin im Multigrammaßstab synthetisieren zu können¹⁵. Ihre Verwendung dürfte ausschließlich zu Forschungszwecken erfolgen.

Methylnonafluorbutylether (C₄F₉-O-CH₃) und Ethylnonafluorbutylether (C₄F₉-O-C₂H₅) werden von der Firma „3M Deutschland GmbH, Neuss“ in großem Maßstab unter den Produktnamen „Novec HFE-7100“ bzw. „Novec HFE-7200“ vertrieben. Sie werden als Flüssigkeit für (leichte) Reinigungsarbeiten, für Formulierungen und als Wärmeübertragungsmedien

¹⁴ entnommen aus: Dorofeev, Y. et al. (2001).

¹⁵ Hellwig, J. (1999); S. 10 ff.

verwendet. Dabei sollen sie insbesondere früher verwendete die Ozonschicht schädigende FCKW bzw. CKW ersetzen¹⁶. Insbesondere Methylnonafluorbutylether dient als Ersatzprodukt für FCKW, HFCKW, Perchlorethylen und Trichlorethan in speziellen Lösungsmittel- und Industrieanwendungen¹⁷.

Das 2,2,2-Trifluorethanol ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ist ein wichtiges Synthese-Zwischenprodukt für die heute in der Medizin vorwiegend verwendeten Inhalationsanästhetika (Isofluran, Desfluran) sowie für die Agrochemie¹⁸. Ferner kann es aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften als Flüssigkeit in Kompressions-Wärmepumpen eingesetzt werden¹⁸. 2,2,2-Trifluorethanol wird auch als Lösungsmittel für organische Substanzen wie Nylon, Polymethacrylat, Ethylzellulose und Polyvinylacetat verwendet. Letztlich ist es auch ein wichtiges Material für optische Polymere und Elektronik-Bauteile¹⁸. Auf Grund dieser vielfältigen Einsatzbereiche dürfte 2,2,2-Trifluorethanol in erheblichen Mengen industriell hergestellt werden und könnte damit auch in die Atmosphäre gelangen.

Über eine großtechnische Produktion bzw. eine industrielle Verwendung der anderen teilfluorierten Ether und Alkohole lagen keinerlei Angaben vor.

Im Jahr 1981 wurden in West-Europa etwa 265000 t/a (100000 t/a in der BR-Deutschland) Chlormethan und 410000 t/a (170000 t/a in der BR-Deutschland) Dichlormethan hergestellt¹⁹. Chlorkohlenwasserstoffe werden auch in großem Maß von der Natur synthetisiert; so gibt es jährlich etwa fünf Millionen Tonnen biogenes Chlormethan²⁰. Der größte Teil hiervon (70 %) wird von marinen Organismen produziert; für die Atmosphärenchemie dürften insbesondere die durch terrestrische Holzabbauprozesse und Holzverbrennung (Waldbrände, Brandrodungen)²⁰ freigesetzten Mengen relevant sein.

Chlormethan wird heute hauptsächlich durch die Hydrochlorierung von Methanol hergestellt; Dichlormethan durch Chlorierung von Methan²¹.

Industrielle Verwendung²¹ findet Chlormethan zur Herstellung höherchlorierter Methane, als Methylierungsmittel in der organischen Chemie, zur Herstellung quartärer Ammonium-Salze und früher von Tetramethylblei als Kraftstoffadditiv. Wegen seiner hohen Verdampfungswärme wird es auch als Kühlmittel eingesetzt. Es ist ferner ein wichtiges Edukt zur Silikonherstellung durch die Rochow-Synthese, bei dem es in Gegenwart eines Kupfer-

16 Siehe Internet: „www.3M.com/fluids“ (Stand: Februar 2000)

17 Sicherheitsdatenblatt der Firma 3M zu „Novec HFE-7100“.

18 F-TECH INC, Tosoh Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo, 104-0031, Japan
(<http://www.f-techinc.co.jp/pages.etfeain.html>).

19 Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry (1986); S. 255

20 Naumann, K. (1993); S. 34

21 Römpf Chemie Lexikon (1991); S. 2746 und 2750

Katalysators mit Silizium umgesetzt wird: $2 \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Si} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Diese Methylchlorsilane werden dann hydrolysiert (heute mit Methanol, um das Edukt zurückzugewinnen) und die anschließende Kondensation liefert das Silikon.

Dichlormethan dient als Lösungs- und Extraktionsmittel, ist Bestandteil von Abbeiz-, Metallentfettungs- und Fleckenreinigungsmitteln und wird als Treibmittelzusatz für Polyurethan-Schaum und als Treibgaskomponente in Spraydosen verwendet. Die Verwendung in kosmetischen Artikeln ist auf 35 % beschränkt.

1.3 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 (S. 8) werden zunächst die theoretischen Grundlagen erläutert, welche für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind und einen engen Bezug zu den durchgeführten Experimenten haben. Natürlich existieren neben den dort erwähnten noch eine Vielzahl weiterer Methoden zur Bestimmung von Reaktionskinetiken, deren Beschreibung jedoch an dieser Stelle zu umfangreich sein würde.

Anschließend erfolgt im Experimentellen Teil (Kapitel 3, S. 16) die Beschreibung der verwendeten Apparaturen sowie die der praktischen Durchführung der Experimente. Weil einige Apparaturen im Rahmen dieser Arbeit wesentlich erweitert bzw. neu aufgebaut wurden, erfolgt hierfür eine entsprechend detaillierte Schilderung.

Die Meßergebnisse werden in Kapitel 4 (S. 62) dargestellt. Im Interesse einer leichteren Lesbarkeit wurde von einer strengen Aufteilung der reinen Meßwerte und deren weiterer Auswertung in verschiedene Kapitel abgesehen; die weitere Auswertung schließt sich daher stets unmittelbar an die zuvor dargestellten Meßwerte an. Am Ende der Untersuchung einer jeden Substanz findet eine Diskussion der Ergebnisse statt, die (sofern möglich) auch einen Vergleich mit den Resultaten anderer Arbeitsgruppen beinhaltet.

Im letzten Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

Der Anhang enthält u.a. Angaben zur Durchführung der Fehlerrechnung.

Den Abschluß dieser Arbeit bilden die ausführlichen Beschreibungen der selbsterstellten Computerprogramme, die als eigenständige Werke jeweils über ein separates Inhalts- und Stichwortverzeichnis verfügen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder sind dafür vorgesehen:

- 1.) W. Hack, M. Hold, K. Hoyer mann; Erzeugungs- und Oxidationsreaktionen der Radikale CH_2Cl und CHCl_2 in der Gasphase, Bunsentagung Dortmund, 13.-15. Mai 1999.
- 2.) S. Belotcerkovetc, W. Hack, M. Hold, K. Hoyer mann, I. Morozov, and E. Vasil'ev; Atmospheric Processes of Partially Fluorinated Ethers, Chemical Mechanisms of Atmospheric Processes, EC Workshop Copenhagen (Denmark), August 24-25, 1998.
- 3.) W. Hack, M. Hold, K. Hoyer mann, I. Morozov, E. Vasiliev; Mechanism and Rate of the Reactions of Fluorinated Oxygen-Containing Organic Radicals with Molecular Oxygen in the Gas Phase, International Discussion Meeting "Competitive processes in Vibrationally Highly Excited Molecules"; Göttingen, 4-7 October, 2000.
- 4.) W. Hack, M. Hold, K. Hoyer mann, I. Morozov, E. Vasiliev; Mechanism and Rate of the Reactions of Fluorinated Oxygen-Containing Organic Radicals with Molecular Oxygen in the Gas Phase. Atmospheric Chemistry Meeting, NOAA, Boulder, Colorado (USA), July 23-25, 2001.
- 5.) W. Hack, M. Hold, K. Hoyer mann, I. Morozov, E. Vasiliev; Mechanism and Rate of the Reactions of Fluorinated Oxygen-Containing Organic Radicals with Molecular Oxygen in the Gas Phase. 8th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Air Pollutants; Turin, 17-20 September 2001.
(<http://www.ei.jrc.it/ap/events/torino2001/>)
- 6.) Y. Dorofeev, W. Hack, M. Hold, K. Hoyer mann, I. Morozov, E. Vasiliev; Atmospheric reactions of 2,2,2-Trifluorethanol; to be published in Russian „Doklady Physical Chemistry“ 2001.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Chemische Kinetik

2.1.1 Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten

2.1.1.1 Absolutmethode

Für eine Elementarreaktion der Art $A + X \rightarrow \text{Produkte}$ gilt folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a [A][X] \quad (1)$$

Trennung der Variablen und Integration führt zu

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k_a \int_{t_0}^t [X] dt' \quad (2)$$

Mit der Anfangsbedingung $[A] = [A]_0$ bei t_0 erhält man:

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right) = k_a \int_{t_0}^t [X] dt' \quad (3)$$

Und unter der Bedingung pseudo-erster Ordnung ($[X] \gg [A]$) ergibt sich für $t_0 = 0$ aus Gleichung (3) folgender analytischer Ausdruck, weil sich dann die Konzentration $[X]$ während der Reaktion nur in kaum meßbarer Weise verringert und somit als konstant angesehen wird:

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right) = k_a [X] t \quad (4)$$

Durch eine Auftragung der linken Seite von Gleichung (4) gegen die Zeit t erhält man aus der Geradensteigung, sofern die Konzentration des Reaktanten X bekannt ist, den gesuchten Geschwindigkeitskoeffizienten k_a .

Experimentell ergeben sich bei dieser Art der Messung jedoch eine Vielzahl von Problemen. Die Bestimmung der Konzentration $[X]$ aus der massenspektrometrischen Intensität bedarf aufwendiger Kalibrierungsmessungen und im Fall vieler hier ausgeführter Messungen entspricht der Stoff X den Fluor bzw. Sauerstoffatomen, deren massenspektrometrische Empfindlichkeiten ohnehin sehr gering sind; bei der Konzentrationsbestimmung über eine bekannte Zuflußrate in Verbindung mit der Messung des Dissoziationsgrades ergeben sich als Fehlerquelle die Reaktionen mit Verunreinigungen in der Apparatur, z.B. mit Wasser, die nur

schwer quantifizierbar sind; eine „Titration“ wäre mit den gleichen Problemen behaftet.

Ein weiteres Problem stellt die Umrechnung der Reaktionsstrecke in die Reaktionszeit dar, die man üblicherweise unter Annahme einer laminaren Strömung nach Poiseuille (vgl. Kapitel 2.3) durchführt; diese laminare Strömung stellt sich aber nach Zumischen des 2. Reaktanten nicht sofort ein und man erhält in diesem Zusammenhang gleich das nächste Problem, nämlich die Mischzeit. Bei extrem schnellen Reaktionen ist die Mischzeit im Verhältnis zur Reaktionszeit nicht zu vernachlässigen, so daß die Zeitbestimmung mit einem hohen Fehler behaftet ist. Jedoch können, um diesen Fehler gering zu halten, nicht beliebig lange Reaktionsstrecken gewählt werden, da dann insbesondere auch zu große Umsätze und unerwünschte Folgereaktionen auftreten könnten; um dann noch hinreichend genau die Endkonzentration $[A]_t$ messen zu können, wäre evtl. eine hohe Ausgangskonzentration $[A]_0$ erforderlich, die aber zu einer Verletzung der Bedingungen pseudo-erster Ordnung führen würde.

Abschließend soll noch ein für die Auswertungen in dieser Arbeit erforderlicher Spezialfall, nämlich derjenige der Radikalkombination ($R + R$), behandelt werden.

Für diese Elementarreaktion der Art $R + R \rightarrow \text{Produkte}$ gilt folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{d[R]}{dt} = -2k_r [R]^2 \quad (5)$$

Trennung der Variablen und Integration führt zu

$$\int_{[R]_0}^{[R]_t} \frac{d[R]}{[R]^2} = -2k_r \int_{t_0}^t dt' \quad (6)$$

Mit der Anfangsbedingung $[R] = [R]_0$ bei $t = t_0 = 0$ erhält man:

$$\frac{1}{[R]_t} - \frac{1}{[R]_0} = 2k_r t \quad (7)$$

Gleichung (7) läßt sich umformen zu:

$$\frac{[R]_0}{[R]_t} = 1 + 2[R]_0 k_r t \quad (8)$$

Durch eine Auftragung der linken Seite von Gleichung (8) gegen die Reaktionszeit t erhält man aus der Geradensteigung, sofern die Anfangskonzentration des Reaktanten R bei $t = t_0$ bekannt ist, den gesuchten Geschwindigkeitskoeffizienten k_r .

2.1.1.2 Relativmethode

Zur Vermeidung der im vorhergehenden Kapitel (Absolutmethode) genannten Probleme wird für die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten extrem schneller Reaktionen oft die sogenannte Methode der Relativmessung verwendet. Dazu benötigt man eine (Referenz-) Substanz B, deren Geschwindigkeitskoeffizient k_b bezüglich der Reaktion mit dem selben Reaktanten X bereits bekannt ist. Für diese Elementarreaktion $B + X \rightarrow \text{Produkte}$ läßt sich dann analog zu Gleichung (3) folgende Gleichung aufstellen:

$$\ln\left(\frac{[B]_0}{[B]_t}\right) = k_b \int_{t_0}^t [X] dt' \quad (9)$$

Läßt man nun beide Reaktionen gleichzeitig im Strömungsreaktor ablaufen und geht man davon aus, daß sie sich gegenseitig nicht beeinflussen und daß die Konzentration $[X]$ für die beiden Reaktanten A und B immer gleich ist, d.h. also $\int [X] dt'$ in Gleichung (3) und (9) identisch sind, so erhält man:

$$\frac{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right)}{\ln\left(\frac{[B]_0}{[B]_t}\right)} = \frac{k_a \int_{t_0}^t [X] dt'}{k_b \int_{t_0}^t [X] dt'} = \frac{k_a}{k_b} \equiv k_{\text{rel}} \quad (10)$$

Es genügt also, das Verhältnis (!) der Konzentrationen zu Beginn der Reaktion ($[A]_0$ bzw. $[B]_0$ bei $t_0 = 0$) und am Ende der Reaktion ($[A]_t$ bzw. $[B]_t$ bei $t_{\text{ende}} = t$) für jeweils Stoff A und B zu messen und man erhält dann aus der Steigung der doppelt logarithmischen Auftragung von $\ln([A]_0/[A]_t)$ gegen $\ln([B]_0/[B]_t)$ den Wert k_{rel} und mit dem bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten k_b unmittelbar den gesuchten k_a .

2.1.2 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

Von Arrhenius wurde bereits 1889 publiziert, daß für eine Vielzahl von Geschwindigkeitskoeffizienten folgende Temperaturabhängigkeit gilt²²:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Hierbei wird A als präexponentieller Faktor und E_a als (experimentelle) Aktivierungsenergie

²² Pilling, M.J.; Seakins, P.W. (1995); S. 19-21

bezeichnet; R ist die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Der A-Faktor kann als Stoßzahl bei unendlich hoher Temperatur interpretiert werden und wird in dieser Gleichung als temperaturunabhängig angesehen.

Bei der Herleitung des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten aus der Stoßtheorie mit der Annahme, daß der Stoßquerschnitt eine Funktion der Relativgeschwindigkeit ist, wird der präexponentielle Faktor allerdings sehr wohl temperaturabhängig: Er enthält die relative Geschwindigkeit der Stoßpartner und daraus ergibt sich eine $T^{1/2}$ -Abhängigkeit²³. Aus der Theorie des aktivierten Komplexes erhält man ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit, so daß die empirischen Daten allgemein besser mittels folgender Gleichung angegeben werden sollten:

$$k = A T^n \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) \quad (12)$$

mit $n \in \mathbb{P}$ (reelle Zahlen).

Für Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie, die in einem geringen Temperaturintervall beschrieben werden sollen, ist Gleichung (11) aber völlig ausreichend, da vorwiegend der Exponentialterm den Temperatureinfluß bewirkt; betrachtet man z.B. eine Reaktion mit 100 kJ/mol Aktivierungsenergie, dann erhöht sich der präexponentielle Faktor bei einem Temperaturanstieg von 300 auf 310 K nur um 1,7 % (bei $T^{1/2}$ -Abhängigkeit), während sich der Exponentialterm um den Faktor 364 % erhöht. Im Rahmen der Meßgenauigkeit gibt es für solche Reaktionen also keinen offensichtlichen Widerspruch zwischen der theoretischen Gleichung aus der Stoßtheorie und der empirischen Arrheniusgleichung.

Bei Reaktionen mit sehr geringer Aktivierungsenergie werden die Meßwerte häufig durch Gleichung (13) beschrieben²⁴:

$$k = A T^n \quad (13)$$

mit $n \in \mathbb{P}$ (reelle Zahlen).

Die Stoßzahl einer Reaktion läßt sich (genauer als in der oben erwähnten Stoßtheorie) bei einer beliebigen Temperatur mit Hilfe folgender Formel berechnen:

$$Z_{AB} = N_A \pi (\sigma_{AB})^2 \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M_{AB}}} \Omega_{AB} \quad (14)$$

mit N_A : Avogadrokonstante; σ_{AB} : Lennard-Jones-Länge; M_{AB} : reduzierte Molmasse

²³ Atkins, P.W. (1990), S. 665 ff.

²⁴ Führt man eine Reihenentwicklung von Gleichung (12) durch, erhält man:

$$k = A T^n (1 + \{E/(RT)\}/1! + \{E/(RT)\}^2/2! + \{E/(RT)\}^3/3! + \dots);$$

allgemein gilt Gleichung (13) also nur, wenn $E/(RT) \ll 1$ ist.

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad M_{AB} = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}$$

Für das Stoßintegral Ω_{AB} gilt²⁵:

$$\Omega_{AB} = \frac{1,16145}{(T')^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320 \cdot T')} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787 \cdot T')}$$

mit: $T' = kT/\epsilon_{AB}$; k: Boltzmann-Konstante; ϵ_{AB} : Lennard-Jones-Potential: $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \cdot \epsilon_B}$

2.2 Bestimmung von Produktverteilungen

Unterstellt sei folgende unimolekulare Reaktion²⁶, bei der ein Edukt A in die Produkte P_1 bis P_n zerfällt:

$$A \rightarrow P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Wenn A mit einem Anteil α_i (mol-%) zu P_i reagiert, dann gilt allgemein für die Konzentrationsänderungen:

$$-\alpha_i d[A] = d[P_i] \quad \text{und} \quad \sum \alpha_i = 1 \quad ; \text{für } i = 1 \dots n$$

Man hat theoretisch also $n+1$ Gleichungen, um die n Variablen α_i zu bestimmen. Wie schon erwähnt wurde, ist die am Massenspektrometer gemessene Intensität individuell für jeden untersuchten Stoff in dessen Konzentration umzurechnen. Dabei gehen neben stoffspezifischen auch gerätespezifische Parameter ein, so daß die Verwendung von tabellierten Umrechnungsfaktoren (Eichkonstanten) schwierig und mit vielen Fehlern behaftet sein kann. Vereinfachend sei ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität und der Konzentration unterstellt, dann gilt:

$$I(P_i) = \epsilon_i [P_i] \quad ; \text{mit } I(P_i): \text{Intensität des Produktes } i ; \epsilon_i : \text{Eichkonstante von } i$$

Setzt man dies in obige Gleichungen ein, dann erhält man Gleichung (15) :

$$\alpha_i = - \frac{\epsilon_A dI(P_i)}{\epsilon_i dI(A)} \quad (15)$$

Sofern also das Verhältnis der Eichkonstanten des Produktes i und des Eduktes A bekannt ist, können gemäß Gleichung (15) aus der Steigung einer Auftragung von den Intensitäten der Produkte gegen diejenigen des Eduktes die gesuchten *Anteil*-Parameter α_i bestimmt werden.

²⁵ REID/PRAUSNITZ/SHERWOOD (1977); Gleichung 9-43

²⁶ Die Formulierung für eine bimolekulare Reaktion ist nur ein formales Problem; daher lassen sich die weiteren Ergebnisse auch auf diesen Reaktionstyp anwenden.

Weil lediglich das *Verhältnis* der Eichkonstanten eingeht, kann man davon ausgehen, daß sich die gerätespezifischen Anteile rauskürzen, so daß man näherungsweise auch tabellierte Werte aus der Literatur verwenden kann. Dabei ist aber unbedingt zu beachten, daß eine Änderung der EI-Elektronenenergie am Massenspektrometer einen stark unterschiedlichen Einfluß auf die Intensitäten bei den verschiedenen Substanzen haben kann; insbesondere wenn in der Nähe der Ionisierungsenergie einer Substanz gearbeitet wird.

2.3 Strömungsmechanik

Welche Strömungsart im System vorherrscht, kann mit Hilfe der Reynoldszahl R_e abgeschätzt werden; sie wird folgendermaßen berechnet:

$$R_e = \frac{2 r v \rho}{\eta} \quad (16)$$

mit r : Radius; v : Strömungsgeschwindigkeit; ρ : Dichte; η : Viskosität

Liegt ihr Wert unter 2300 (bei Strömung in einem Kreisrohr), dann handelt es sich um eine laminare Strömung. Unter den üblichen Meßbedingungen ($v \approx 50$ m/s) ergibt sich für Helium ($\rho = 1,36 \cdot 10^{-7}$ g/cm³ ; $\eta = 1,96 \cdot 10^{-5}$ Pa·s), das stets über 90 Vol-% des Gesamtgasflusses ausmachte, eine Reynoldszahl von etwa 6,6; damit lag also ein laminares Strömungsprofil vor.

Diese laminare Strömung bildet sich jedoch erst nach der Einlauflänge $L_e = 0,116 \cdot r \cdot R_e$ aus; sie betrug in der vorliegenden Arbeit (mit $r = 0,95$ cm) etwa 0,7 cm.

Für die lineare Strömungsgeschwindigkeit gilt:

$$v = \frac{\Phi_{\text{ges}}}{\pi r^2} \frac{T p_0}{T_0 p} \quad (17)$$

mit $\Phi_{\text{ges}} : \sum \Phi_i$; gesamter Gasfluß bei $p = 101325$ Pa und $T = 273,15$ K

r : Radius des Strömungsreaktors

p : Druck im Strömungssystem

T : absolute Temperatur im Strömungssystem; die Einheit ist K

$T_0 = 273,15$ K ; $p_0 = 101325$ Pa

Die Verweilzeit im Strömungssystem (Reaktionszeit) ergibt sich daraus zu

$$t = \frac{s}{v} \quad (18)$$

mit s : Reaktionsstrecke (Sondenstellung)

Die Konzentration c der Substanz i im Strömungssystem kann man folgendermaßen berechnen:

$$c_i = [i] = \frac{\Phi_i}{\Phi_{\text{ges}}} \frac{p}{T \cdot R} \quad (19)$$

mit Φ_i : Gasfluß der Substanz i bei $p = 101325 \text{ Pa}$ und $T = 273,15 \text{ K}$

Die Wechselwirkung zwischen Strömung, Diffusion und chemischer Reaktion wird unter Vernachlässigung von Druck- und Temperaturgradienten und bei Vorliegen eines Poiseuille-Profiles durch die *Kontinuitätsgleichung* angegeben²⁷:

$$2v \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) + \frac{\partial c}{\partial t} \quad (20)$$

mit r, z : Zylinderkoordinaten
 v : mittlere Flußgeschwindigkeit
 R : Reaktorradius
 c : Konzentration
 D : binärer Diffusionskoeffizient
 t : Zeit

Gleichung (20) ist analytisch nicht geschlossen lösbar, es existieren jedoch einige Näherungen, so z.B. eine Abschätzung bei Relativmessungen für die axiale Diffusion unter Vernachlässigung von radialer Diffusion und von Wandreaktionen²⁸:

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} \left(1 + \frac{D}{v^2} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} \right)}{\ln \frac{[B]_0}{[B]_t} \left(1 + \frac{D}{v^2} \ln \frac{[B]_0}{[B]_t} \right)} \quad (21)$$

mit v : lineare Flußgeschwindigkeit
 D : binärer Diffusionskoeffizient

Der binäre Diffusionskoeffizient läßt sich näherungsweise mit Hilfe der Chapman-Enskog-Gleichung für ideale Gase unter Annahme eines Lennard-Jones-Potentials ausrechnen²⁹:

$$D_{AB} = 2,66 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3}}{p \sqrt{M_{AB}} \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (22)$$

27 HOWARD, C.J. (1979).

28 Vgl. dazu HOYERMANN, K. (1975). S. 931.

29 REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. (1987).

mit

$$M_{AB} = \frac{2}{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

und

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

D_{AB} : binärer Diffusionskoeffizient [cm^2/s]

T : Temperatur [K]

p : Druck [bar]

M_A, M_B : Molmasse von Trägergas A bzw. Gas B [g/mol]

σ_A, σ_B : Lennard-Jones-Länge von Substanz A bzw. B [10^{-10} m]

Ω_D : Diffusions-Stoßintegral [dimensionslos]

Für das Stoßintegral läßt sich folgende Näherung angeben³⁰:

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T'^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 T')} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T')} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 T')}$$

mit

$$T' = \frac{k_B T}{\epsilon_{AB}}$$

$$\text{und } \epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

k_B : Boltzmann-Konstante

T : absolute Temperatur

ϵ_A, ϵ_B : Lennard-Jones-Energie von Substanz A bzw. B

3 Beschreibung der experimentellen Bedingungen

3.1 Apparaturen

3.1.1 EI-Massenspektrometer mit Probennahme aus dem Molekularstrahl

3.1.1.1 Aufbauschema

Zur Untersuchung der Kinetik und der Mechanismen schneller Reaktionen, die homogen in der Gasphase ablaufen, hat sich die nachstehend beschriebene Anordnung (vgl. Abbildung 4) als geeignet erwiesen. Die Apparatur bestand aus einem Strömungssystem, das die Transformation von der Zeit- in die Streckenskala erlaubt, und einem Massenspektrometer, welches eine kontinuierliche und sehr empfindliche Probenanalyse gestattet. Sie läßt sich in die drei Bereiche *Reaktor*, *Probennahme* und *Nachweis* unterteilen. Da dieser Aufbau schon ausführlich beschrieben wurde³¹, erfolgt hier in den folgenden Unterkapiteln nur eine verkürzte Darstellung, so wie sie für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig ist.

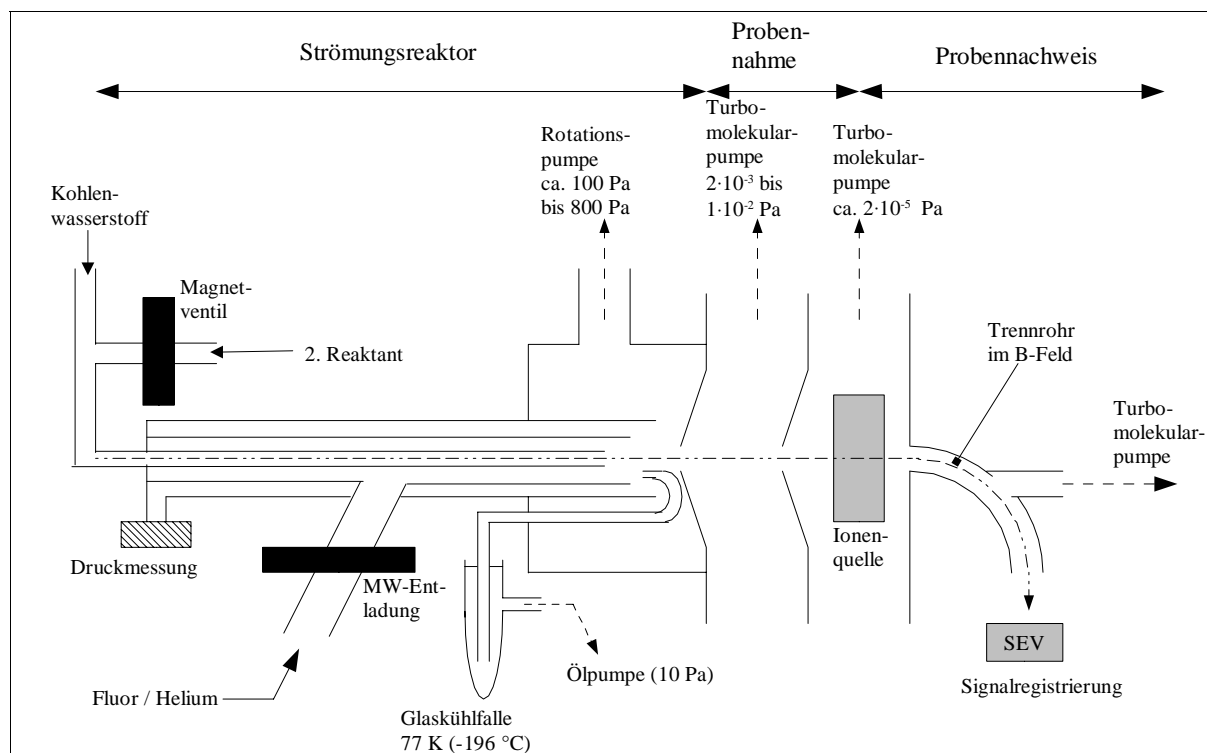


Abbildung 4: Aufbauschema Massenspektrometer mit Molekularstrahlprobennahme

3.1.1.2 Strömungsreaktoren

Es wurden im wesentlichen nur zwei verschiedene Arten an Strömungsreaktoren verwendet. Die erste Art hatte lediglich *einen* seitlichen Einlaß, an dem die Mikrowellenentladung angebracht war, dafür jedoch Raum für den Durchfluß einer Temperierflüssigkeit. Die zweite

31 HOYERMANN, K. (1979).

Art konnte zwar nicht temperiert werden, hatte aber *zwei* seitliche Einlässe, an denen jeweils eine Mikrowellenentladung angebracht war.

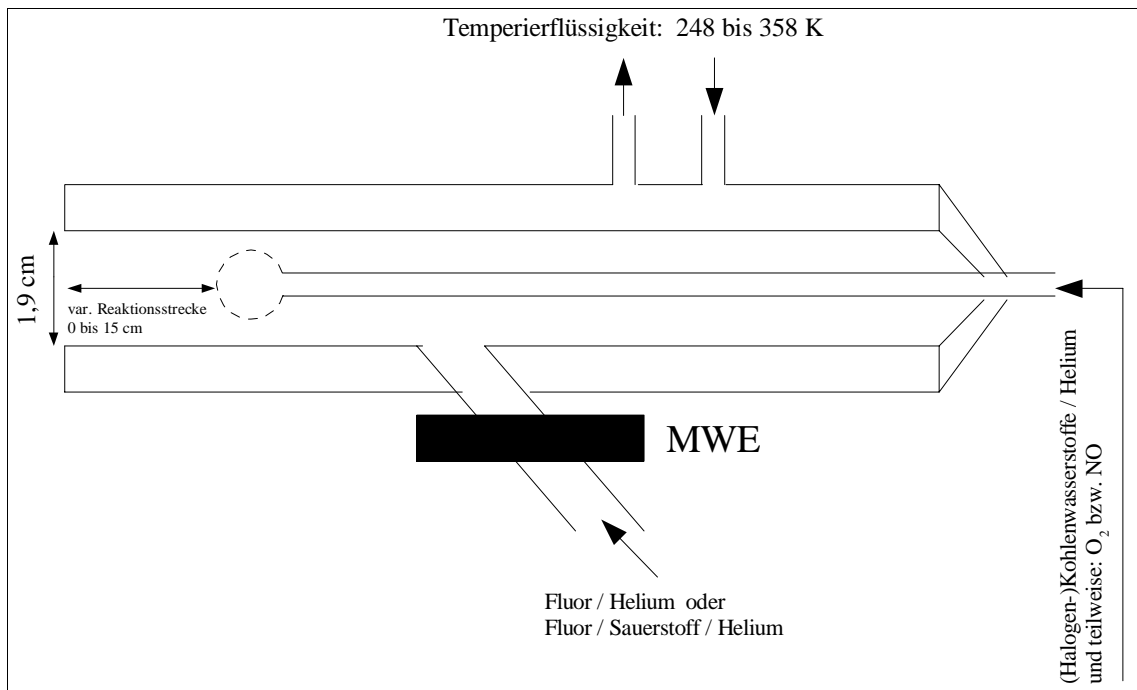


Abbildung 5: Temperierbarer Strömungsreaktor

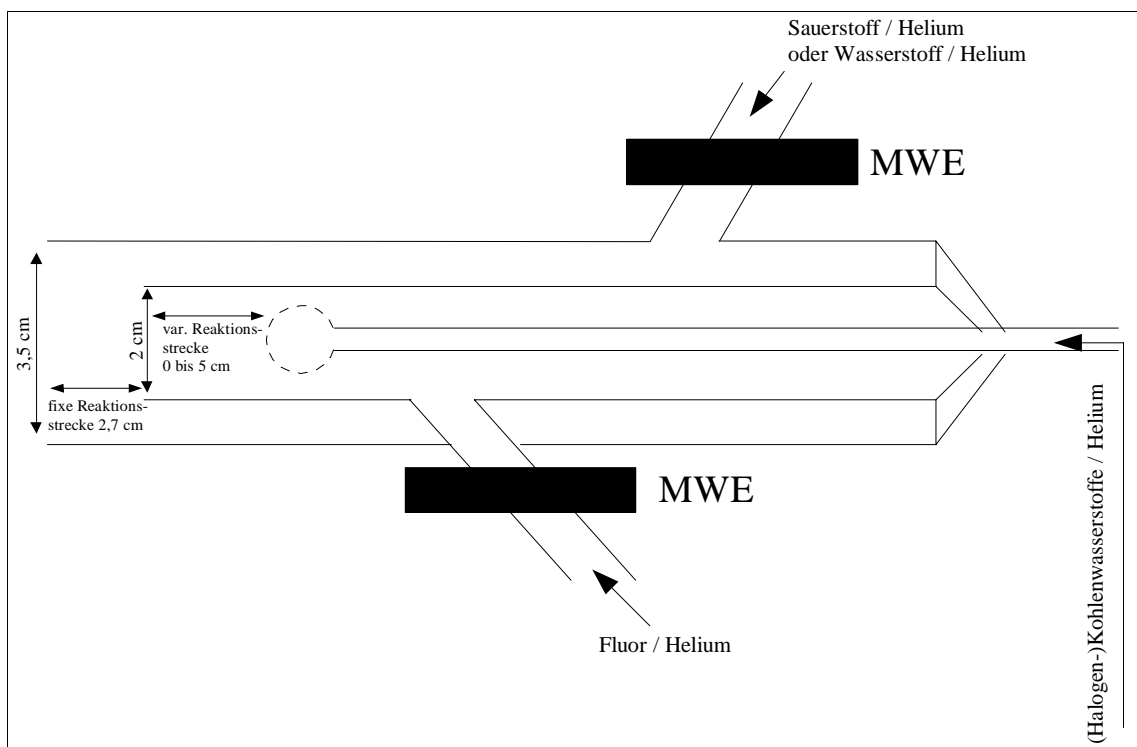


Abbildung 6: Strömungsreaktor mit zwei MWE

Die Reaktoren bestanden aus einem Pyrexglasrohr (Strömungssystem), in dessen Inneren sich eine verschiebbare Sonde befand, die zur besseren Durchmischung in eine Lochkugel von ca.

1 cm Durchmesser endete. Durch diese Sonde wurde die zu untersuchende Substanz zugeführt; sie war relativ zum äußeren Rohr verschiebbar, so daß verschiedene Strecken und damit Reaktionszeiten eingestellt werden konnten. An dem seitlichen Einlaß war über eine Metallverschraubung ein Quarzröhrchen angebracht, in dem durch elektrodenlose Mikrowellenentladung die jeweiligen Atome, z.B. F-Atome aus F_2 , erzeugt werden konnten.

Durch eine Sperrschiebereinblockpumpe (Leybold Heraeus, E 250; 250 m³ / h Saugleistung) wurde im Strömungsreaktor ein Druck von 100 bis 800 Pa (0,8-6 Torr) erzeugt, der durch die hohe Saugleistung der Pumpe auch bei hohem Gasfluß aufrecht erhalten werden konnte.

Der Druck im Strömungsreaktor wurde mit einem Druckaufnehmer (BARATRON MKS 622; 0-10 mbar) gemessen.

An das Strömungssystem war ein Kryostat (Julabo F40, Ultratemp 2000) angeschlossen, mit dem die Kühlflüssigkeit (Ethylenglykol/Wasser-Mischung) im Strömungssystem auf Temperaturen zwischen ca. 248 K und 368 K (-25 bis +95 °C) gebracht werden konnte. Die Schläuche zwischen dem Kryostaten und dem Strömungssystem waren der besseren Isolierung wegen aus Perbunan, weshalb der Temperaturgradient als vernachlässigbar angesehen und die Temperatur direkt am Kryostaten abgelesen wurde. Eine Testmessung mit einem Thermoelement im Innern des Strömungsreaktors bestätigte, daß diese Temperatur im Innern des Strömungsreaktors identisch war mit der der Temperierflüssigkeit.

3.1.1.3 Probennahme

Durch eine Expansionsdüse erreichte ein kleiner Teil des Reaktionsgemisches das Zwischenvakuum. Das Strömungssystem wurde mittels eines Tombakkörpers so justiert, daß die Nachweisempfindlichkeit maximal war.

Der Druck von 10^{-3} bis 10^{-4} Pa (ca. 10^{-5} bis 10^{-6} Torr) im Zwischenvakuum wurde durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold Heraeus, Turbovac 450) mit vorgeschalteter Ölrotationspumpe (Leybold Heraeus, Trivac D 60 A) erzeugt.

Vom Zwischenvakuumbereich wurde durch einen Abschäler (*Skimmer*) ein Molekularstrahl in den Hochvakuumbereich ausgeblendet; der Skimmer hatte eine Höhe von 17 mm, einen Innenwinkel von 17° und eine Öffnung mit einem Durchmesser von 0,8 mm. Diese Werte ergaben sich aus Berechnungen³² und sind ein Kompromiß zwischen geringen Strahl-Skimmer-Wechselwirkungen und einem gut fokussiertem Molekularstrahl. Dadurch war auch die Detektion kurzlebiger Spezies (z.B. Radikale) möglich, denn die Reaktion wurde nach der Probennahme quasi „eingefroren“, weil Stöße zwischen den Molekülen auf Grund der geringen

32 HOYERMANN, K. (1979)

Konzentrationen nun sehr unwahrscheinlich waren. Die relativen Konzentrationen entsprachen dabei prinzipiell den Verhältnissen am Ende des Strömungsreaktors.

Um weitere Reaktionen (Folgereaktionen) im Probennahme- und Nachweisteil zu vermeiden, war ein sehr gutes Vakuum ($< 10^{-4}$ Pa) erforderlich; dieses wurde durch eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Balzers, TPH 270) mit vorgeschalteter Ölrötationspumpe (Edwards E30) erzeugt. Der Druck im Hochvakuumteil lag zwischen $7 \cdot 10^{-5}$ und $7 \cdot 10^{-6}$ Pa ($5 \cdot 10^{-7}$ bis $5 \cdot 10^{-8}$ Torr).

Für ein ölfreies Hochvakuum im Trennteil sorgte eine Turbomolekularpumpe (Leybold Heraeus Turbovac 150), deren Vorvakuum von einer Ölrötationspumpe (Brand RD 8) erzeugt wurde.

Der Druck im Zwischen- und Hochvakuumteil wurde mit Ionisationsvakuumetern nach Penning (Leybold Heraeus, Penningvac PM 41) gemessen.

Zusätzlich bestand aber auch die Möglichkeit, unmittelbar am Ende des Strömungsreaktors einen Teil der Reaktionsmischung in einer Glaskühlfalle oder die gesamte Reaktionsmischung (abgesehen von dem Teil, der als Molekularstrahl abgenommen wurde) in einer Metallkühlfalle bei -196 °C auszufrieren. Dadurch konnten (insbesondere bei komplexen Produktmischungen) ergänzend FT-IR- und GC-MS-Analysen durchgeführt werden.

3.1.1.4 Probennachweis

Im Hochvakuumteil der Apparatur befand sich ein einfachfokussierendes Sektorfeldmassenspektrometer (VARIAN MAT, CH5). Der Ionenquellenraum war zur besseren Evakuierung und besseren Ausbildung eines Molekularstrahls vergrößert worden. In der Ionenquelle wurden durch Wechselwirkungen zwischen aus einer Rheniumdraht-Kathode emittierten Elektronen und den Molekülen (überwiegend) positiv geladene Molekülionen erzeugt; dieses Verfahren wird als *electron impact* (EI) bezeichnet. Die so erzeugten Molekülionen wurden mit einer Spannung von 3 kV beschleunigt und über ein elektrooptisches Linsensystem auf den Eintrittsspalt eines sich zwischen zwei Magnetpolen befindenden, im Winkel von 90° gebogenen, Trennröhres fokussiert. Im Inneren des Trennröhres wurden die Ionen durch das Magnetfeld auf eine Kreisbahn gezwungen und es passierten nur solche den Austrittsspalt, für die folgende Beziehung gilt³³:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 \cdot B^2}{2 \cdot U} \quad (23)$$

mit m: Masse; z: Ladung;

33 HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. (1995); S. 221.

r: Radius; B: magnetische Flußdichte; U: Beschleunigungsspannung

Gleichung (23) wird häufig als massenspektrometrische Grundgleichung bezeichnet und läßt sich leicht durch das Gleichsetzen der Lorenzkraft und der Zentripetalkraft, die auf ein bewegtes Ion im Magnetfeld wirken, herleiten.

Durch Variation der Magnetfeldstärke, bei konstantem Ablenkradius und konstanter Beschleunigungsspannung, ist es also möglich, nur Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis (m/z) zu registrieren.

Es hat sich gezeigt, daß bei Ionisierungsenergien kleiner als 70 eV hauptsächlich einfach positiv geladene Ionen entstehen²² und damit das registrierte Verhältnis m/z identisch mit der Masse des Ions ist.

Durch eine wohldefinierte zeitliche Änderung des Magnetstromes können mehrere Massen hintereinander durchlaufen und somit ein Spektrum registriert werden. Wird am Massenspektrometer hingegen ein konstanter Magnetstrom eingestellt, so kann selektiv die Intensität einer bestimmten Masse registriert werden. Die dem Magnetfeld proportionale Hall-Spannung wird über ein Teslameter registriert und zur Berechnung des m/z -Verhältnisses verwendet.

Bei der EI-Ionisierung werden nicht nur Ionen mit der Masse gebildet, die dem Muttermolekül (d.h. der zu registrierenden Substanz) entsprechen, sondern infolge der hohen Überschußenergie auch Fragmente, welche bei einer bestimmten EI-Elektronenenergie eine für die jeweilige Substanz charakteristische Intensitätsverteilung aufweisen. Die Ionisierungsenergien³⁴ organischer Substanzen liegen meistens in der Größenordnung 8-15 eV, während die Bindungsenergien³⁵ der C-C-Bindungen organischer Moleküle häufig in der Größenordnung 290-340 kJ/mol (= 3,0-3,5 eV) liegen; man erkennt durch diese Abschätzung, daß selbst bei niedrigen EI-Elektronenenergien von 17 bis 20 eV schon genug Überschußenergie zur Spaltung einer C-C-Bindung und damit zur Fragmentierung vorliegt. Diese Fragmentierungsspektren sind für eine Vielzahl von Substanzen bekannt (meistens für 70 eV) und erleichtern damit ihre Identifizierung. Für Radikale existieren jedoch keine solchen Spektrensammlungen, weil der Anregungszustand des Radikales aus verschiedenen radikalerzeugenden Reaktionen und damit die Fragmentierung unterschiedlich sein kann. Bei dem verwendeten Massenspektrometer konnte die EI-Elektronenenergie entweder fest auf 70 eV oder stufenlos zwischen 4,5 und 29,5 eV eingestellt werden. Bei einer Verringerung der Energie nimmt der Fragmentierungsanteil ab und man kann ggf. aufgrund einer relativen Intensitätszunahme auf der interessierenden Masse erkennen, ob ein bestimmtes Molekül bzw.

³⁴ Lide, D. (1991); Abschnitt 10, S. 213 ff.

³⁵ Lide, D. (1991); Abschnitt 9, S. 115 ff.; Tabelle 3.

Radikal bei der Reaktion gebildet wird oder ob es sich nur um ein Fragment des Muttermoleküls handelt.

Die durch den Austrittsspalt austretenden Ionen treffen entweder auf einen Faraday-Auffänger oder auf einen aus 17 Dynoden bestehenden Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), der mit einer Spannung zwischen 1,5 und 2,0 kV betrieben wurde. Die Ladungsverstärkung des SEV betrug dabei etwa 10^5 bis 10^6 . Alle in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte wurden über den SEV aufgenommen; der Faraday-Auffänger wurde lediglich zur Messung der Ladungsverstärkung des SEV genutzt.

3.1.1.5 Signalaufnahme

Das vom SEV verstärkte Signal wurde über eine dreiteilige Baugruppe (SSR Instruments; Model 1120 Amplifier/Diskriminator/Pulsformer) in einen Zweikanalzähler (SSR Instruments; Model 1110 Digital Synchronous Computer) gegeben. Dabei floß die durch ein einzelnes Ion am SEV erzeugte Ladung über einen 50Ω Widerstand schnell ab und der dabei erzeugte Spannungspuls wurde im ersten Teil der Baugruppe (Amplifier) um den Faktor 2300 verstärkt; im zweiten Teil (Diskriminator) wurden zur Störsignalunterdrückung alle Signale unter $50 \mu\text{V}$ „ausgeschieden“ und im dritten Teil schließlich aus den verbleibenden Signalen ein normierter Puls (vgl. Abbildung 7) geformt.

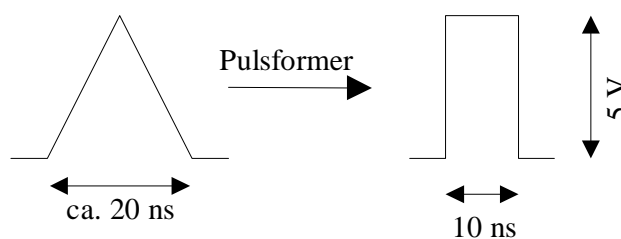


Abbildung 7: Pulsnormierung

Diese normierten Pulse wurden nun auf den Zweikanalzähler gegeben, der sie über eine voreingestellte Zeit aufsummierte; anschließend wurde diese Summe („DATA-Wert“) dann an einen angeschlossenen Personal Computer weitergeleitet. Parallel dazu wurde das Signal auch auf einen Vielkanalanalysator (Tracor Northern NS-575 A Digital Signal Analyser; 15 MHz) gegeben, auf dem es optisch verfolgt werden konnte.

Da die Anzahl der pro Zeiteinheit auf den SEV auftreffenden Ionen etwa proportional der Konzentration der jeweiligen Substanz am Ort der Probennahme ist, führt eine Konzentrationsänderung durch Variation der Reaktionsparameter zu einer Intensitätsänderung des jeweiligen Peaks, welche mittels des Zweikanalzählers recht empfindlich nachgewiesen werden konnte. Unter Umständen vereinzelt auftretende Störpulse, die oberhalb der

Diskriminatorschwelle lagen, wurden als einzelner Puls registriert und dürften gegenüber der Gesamtzahl der Pulse zu vernachlässigen sein.

Das für eine bestimmte Konzentration registrierte Signal ist stoffspezifisch und auch von experimentellen Parametern (Art der Probennahme, Einstellung der Ionenoptik) abhängig. Daher können (unter sonst gleichen Bedingungen) aus unterschiedlichen Signalen für ein und denselben Stoff zwar die relativen, jedoch nicht die absoluten Konzentrationen angegeben werden; letztere müßten durch eine Kalibrierung bestimmt werden. Für unterschiedliche Stoffe ist nicht einmal die Ermittlung der relativen Konzentrationen möglich, was insbesondere bei der Bestimmung von Produktverzweignungsverhältnissen zu beachten ist.

3.1.1.6 Computersteuerung und -auswertung

Der an die Apparatur angeschlossene Personal Computer (Typ: 80386) war mit drei Schnittstellen (Appli Data, PA110, PA150 und PA300) ausgerüstet:

- PA110: Interface mit 64 digitalen optoentkoppelten Eingängen
- PA150: Interface mit 16 digitalen Ausgängen
- PA300: 12 Bit A/D-Wandler mit 16 Kanälen und 2 Logik-Treibern

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bereits während der Anfertigung der Diplomarbeit³⁶ entwickeltes Programm zur Steuerung und Auswertung der Messungen wesentlich erweitert; es wird nachfolgend mit „WinSiccon 1.7“ bezeichnet. Es wurde in der Programmiersprache „Object-Pascal“ geschrieben und als 16-Bit-Programm mit „Delphi 1.02“ der Firma Borland compiliert. Es wurde auf dem Betriebssystem Windows 3.1 ausgeführt.

Zunächst sollen kurz die unten in Abbildung 8 erwähnten Funktionen beschrieben werden:

Über die PA150 wurde vom Programm „WinSiccon 1.7“ ein Startimpuls gegeben, der den Zweikanalzähler veranlaßte, eine vom Benutzer voreingestellte Zeit zu zählen. Im Programm konnte man die Anzahl der Messungen zwischen 1 und 10 beliebig vorgeben. Über die PA110 wurden die Kanäle DATA, BKG und DIFF des Zweikanalzählers im BCD-Format eingelesen, wobei der DATA-Wert unmittelbar die Anzahl der während einer voreingestellten Zählzeit registrierten normierten Pulse (vgl. Abbildung 7, S. 21) angab und BKG ein ggf. vorher aufgenommenes Hintergrundsignal; DIFF war die Differenz aus DATA und BKG. Diese Werte wurden sofort auf dem Bildschirm ausgegeben und auf die Festplatte geschrieben. Sofern man die Option, mehrfach hintereinander zu messen, genutzt hat, wurden auch der arithmetische Mittelwert und der mittlere Fehler des Mittelwertes für ein vorgegebenes Konfidenzintervall (in

³⁶ Hold, M. (1997); S. 17 ff.

der vorliegenden Arbeit 95 %) berechnet und ausgegeben, so daß man starke Schwankungen sofort erkennen und eine Wiederholung der Messung durchführen konnte; bei Relativmessungen wurden zudem noch jeweils die gemessenen Logarithmenverhältnisse grafisch dargestellt und eine lineare Regression mit allen bisher gemessenen Werten durchgeführt.

Über die PA300 wurde eine vom Teslameter ausgegebene Spannung digitalisiert und in den Rechner eingelesen; das m/z -Verhältnis ist dieser Spannung proportional und wurde daher vom Programm über eine Eichkurve³⁷ berechnet und angezeigt.

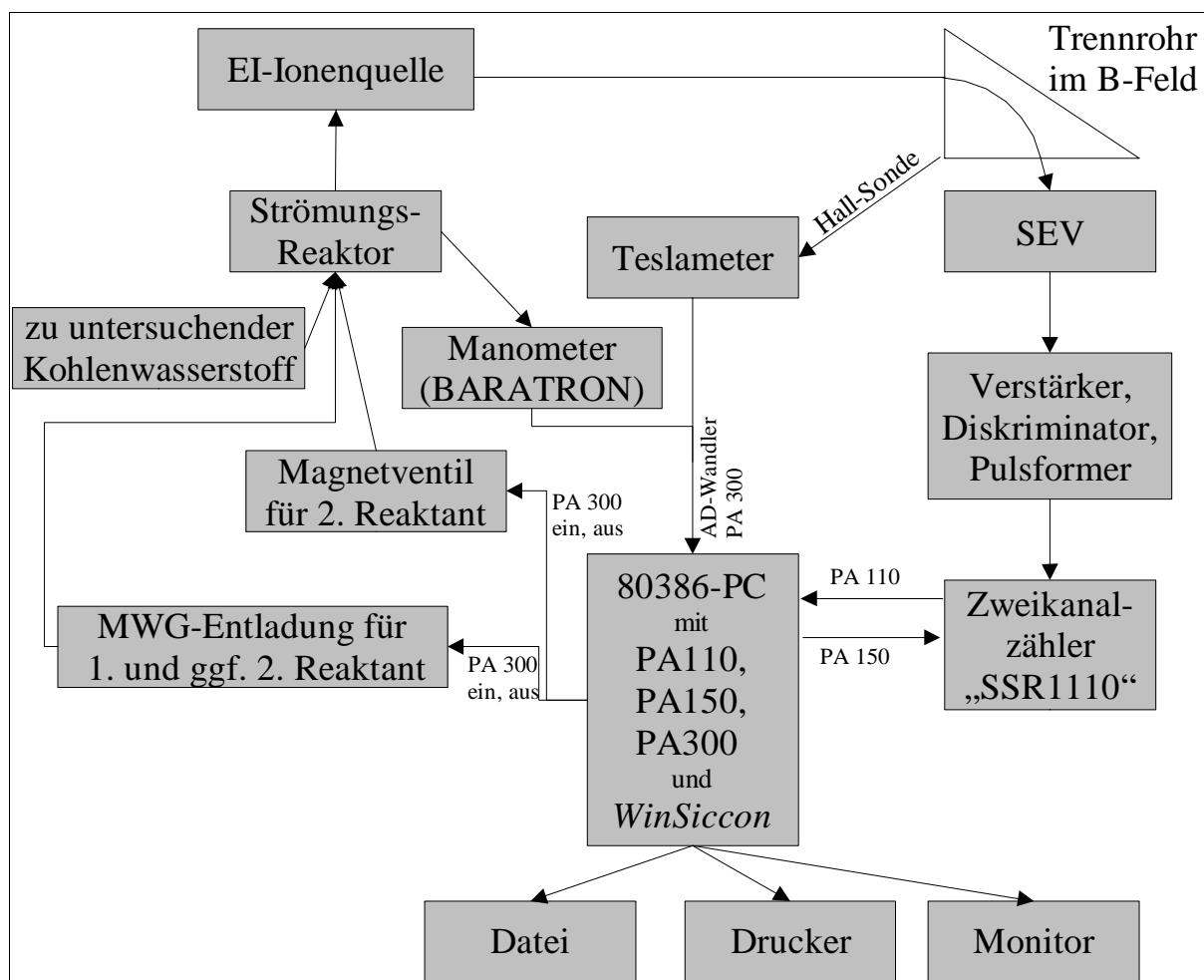


Abbildung 8: Schema Computersteuerung MS mit Molekularstrahlprobennahme

Weiterhin konnte mit dem 5 V-Signal des 1. Logik-Treibers der PA300 über einen Optokoppler der Mikrowellengenerator vom Programm automatisch ein- bzw. ausgeschaltet werden. Diese Funktion ermöglichte es, schnell hintereinander, mit einer dem Programm vorgegebenen Pause nach dem Ein- bzw. Ausschalten (um Anstiegs- bzw. Abfallflanken abzuschneiden), zu zählen und damit weitgehend konstante Versuchsbedingungen zu erlangen.

37 Die Eichkurve wurde mit Perfluorkerosin bis zu m/z 430 aufgenommen.

Im Meßprotokoll wurde automatisch der jeweilige Zustand („ein“/„aus“) des MWG sowie die Pause-Zeit eingetragen.

Mittels des 2. Logik-Treibers der PA300 konnte entweder ein zweiter Mikrowellengenerator oder aber ein TTL-Schalter und mit letzterem ein Magnetventil zur Zugabe eines weiteren Reaktanten vom Programm angesteuert werden. Auch hierbei konnten analog zum 1. Logik-Treiber Pausezeiten vor und nach dem Ein- bzw. Abschalten vorgegeben werden.

Da die detaillierte Beschreibung von „WinSiccon 1.7“ recht umfangreich ist, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch eine ausführliche Programmdokumentation³⁸ erstellt, die alle Programmteile erklärt sowie die im Programm verwendeten Formeln angibt und auch den Inhalt aller für die Auswertung erzeugten Dateien beschreibt.

Die wichtigsten Fähigkeiten des Programms sollen kurz stichpunktartig erwähnt werden:

- ◆ m/z-Anzeige kann als eigenes Fenster ständig angezeigt werden.
- ◆ Meßprotokoll kann vollständig am Bildschirm eingesehen werden.
- ◆ Meßtexte beliebiger Länge können vor jedem Meßzyklus eingegeben werden und erscheinen dann automatisch im Meßprotokoll.
- ◆ Bei Messung gegen eine Referenzsubstanz werden die aufgenommenen Meßwertpaare unmittelbar nach jedem Meßzyklus grafisch dargestellt und auch eine lineare Regression angezeigt. Dies erfolgt sowohl bei den radikalerzeugenden Reaktionen als auch bei den Reaktionen der Radikale mit einem 2. Reaktant.
- ◆ Die Fehlerrechnung erfolgt nun für ein Konfidenzintervall, das den Mittelwert wahlweise mit 50, 68, 75, 95 oder 99 % Wahrscheinlichkeit überstreicht.
- ◆ Evtl. vorhandene Hintergrundwerte einer bestimmten m/z-Zahl können getrennt für die eigentliche Messung und die Referenz-Messung inkl. Fehler eingegeben werden und werden bei der Auswertung (DIFF-Werte) berücksichtigt; die erfaßten Fehler gehen über Fehlerfortpflanzung in die weiteren Berechnungen ein.
- ◆ Bei der Messung der Reaktion eines Radikals mit einem Reaktant kann bei Überlagerung mit Fragmenten aus den Muttermolekülen durch *WinSiccon* unterstützt umsatzkorrigiert gemessen werden. Die grafisch angezeigte lineare Regression erfolgt dann bereits unter Berücksichtigung dieser Umsatzkorrekturen und stellt daher unmittelbar das Ergebnis dar.
- ◆ Die Zugabe eines Reaktanten (in *WinSiccon* mit „2. Reaktant“ bezeichnet) zu erzeugten Radikalen kann auch computergesteuert mittels Magnetventil erfolgen. Wahlweise kann aber auch computergesteuert eine zweite Mikrowellenentladung gestartet werden.

38 Hold, M. (2001); Programmbeschreibung für WinSiccon Version 1.7.

- ◆ Die gesamten Ergebnisse (inkl. ggf. durchgeführter BKG- und/oder Umsatzkorrektur) werden sinnvoll aufbereitet in verschiedene Dateien geschrieben, die einen unmittelbaren Import und somit eine rasche (Nach-)Auswertung mittels Tabellenkalkulation ermöglichen.
- ◆ Durch einmalig hinterlegte Eichkurven bzw. Konversionsfaktoren können äußerst bequem die Gasflüsse durch „Hoke“-Dosierventile bzw. „Tylan“-Massenflußregler ermittelt werden; aus diesen Werten werden dann die Konzentrationen und Reaktionszeiten im Strömungsreaktor berechnet.
- ◆ Es können Massenspektren aufgenommen werden, wobei das Programm im Anschluß an die Registrierung die in den Rohmeßdaten erkennbar zusammengehörenden Peaks zu jeweils einem Meßpunkt (m/z-Mittelwert und aufsummierter DATA-Wert) zusammenfaßt und gesondert in einer Datei abspeichert. Diese „Peak-Dateien“ können nun problemlos voneinander subtrahiert werden, um automatisch ein Differenzspektrum zu erzeugen.

Mittels der hier beschriebenen Apparatur und des dafür entwickelten Programms „WinSiccon“ wurden außer den in dieser Arbeit dargestellten auch eine Reihe anderer Substanzen erfolgreich untersucht; es erfolgte damit z.B. die Ermittlung der Produkte und Kinetik von Reaktionen verschiedener Xylole (Dimethylbenzol) mit Fluor-Atomen und der dadurch erzeugten Radikale mit Sauerstoff-Atomen³⁹, die analoge Untersuchung von methylsubstituierten Alkenen⁴⁰ sowie diejenige von chloresubstituierten Alkenen^{41, 42}.

39 Giesecking, T. (1998).

40 Zeuch, T. (1999).

41 Heerdt, W. (2001).

42 Fügener, M. (2001).

3.1.2 Strömungsreaktor mit Ofenheizung

Für die thermische Aktivierung, bei der die Aufheizung über die Reaktorwand erfolgt, wurde die in Abbildung 9 skizzierte Apparatur aufgebaut.

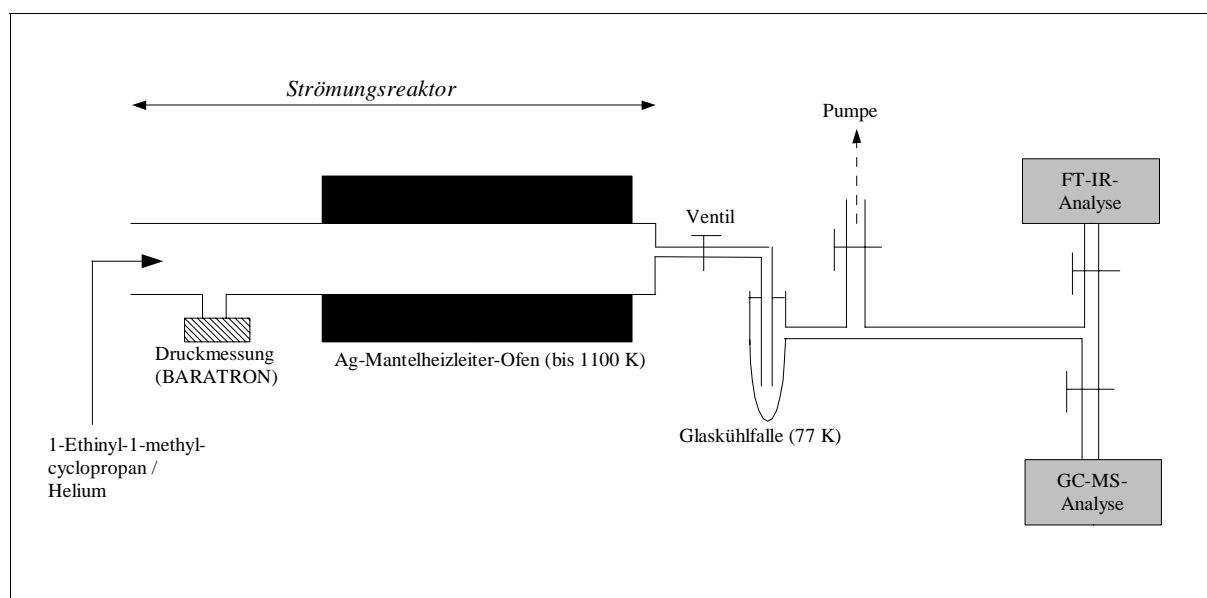


Abbildung 9: Strömungsreaktor mit Ofenheizung

Ein Strömungsreaktor aus Quarzglas (Innendurchmesser: 20 mm) war auf einer Länge von 200 mm mit einem elektrisch beheizbaren Silber-Mantelheizleiterofen (Wanddicke: 7 mm) umgeben. Mit dieser Ofenheizung konnten Temperaturen bis 1100 K mit einem genau definierten Temperaturprofil (± 1 K) erreicht werden. Um „Wandreaktionen“ zu vermindern, wurde ein Glasreaktor gegenüber einem Metallreaktor bevorzugt.

Der Druck im Strömungsreaktor wurde mittels eines Druckmessers (MKS, BARATRON 122A, 0-100 mbar) kontrolliert und konnte über das Ventil zur Pumpe (Leybold Heraeus, D12A) in einem Bereich von etwa 100 bis 5000 Pa (1-50 mbar) eingestellt werden.

Die Temperatur innerhalb des Ofens wurde mit einem NiCr-Ni-Thermoelement gegen 0 °C (Eis/Wasser-Mischung) als Referenztemperatur gemessen.

Die Reaktionsprodukte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlten Glaskühlfalle gesammelt und konnten anschließend im FT-IR-Spektrometer oder im Massenspektrometer bzw. der GC-MS-Kopplung analysiert werden.

Kapillarsäule zwischen 25 °C und 320 °C verändert werden⁴⁴. Auch ein linearer Temperaturanstieg während der Analyse konnte programmiert werden. Beim Injizieren wurde ein Split-Ventil zu einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Leybold Heraeus, D6) geöffnet, um ein „Überladen“ der Kapillarsäule zu verhindern; ein großer Teil der injizierten Substanz wurde damit gleich abgepumpt und nur der verbleibende Rest gelangte in die Kapillarsäule. Durch ein Feindosierventil zwischen der Injektionskammer und dieser Pumpe konnte der Fluß durch den Split variiert werden.

Als Trägergas, d.h. als mobile Phase, diente Helium. Dieses wurde über ein Dosierventil (Hoke, Mikro-Mite) in die Injektionskammer geleitet, so daß dort ein Druck von ca. 1,2 bar abs. herrschte.

Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Analysen kam eine 60 m lange Kapillarsäule mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Schichtdicke der stationären Phase von 1,0 µm (Macherey-Nagel, Optima 5) zum Einsatz. Ihre stationäre Phase bestand im Mittel zu 95% aus Polydimethylsiloxan und 5% Polydiphenylsiloxan.

3.1.3.3 Probennachweis

Der Nachweis der die Kapillarsäule verlassenden Substanzen erfolgte in einem Sektorfeldmassenspektrometer (VARIAN MAT, CH7). Letzteres war quasi der „Detektor“ des Gaschromatographen.

Durch die Möglichkeit der Feld-Regelung konnte mit diesem Gerät eine sehr hohe Durchlaufgeschwindigkeit des magnetischen Massendurchlaufs von bis zu einer Sekunde pro Massendekade erreicht werden. Bzgl. der Massenauftrennung im Magnetfeld gelten analog die Ausführungen oben in Kap. 3.1.1.4 (S. 19).

Die Ionisierung erfolgte nach dem EI-Verfahren, wobei die Energie der EI-Elektronen stufenlos zwischen 5 und 105 eV eingestellt werden konnte. Um den Vergleich mit Literaturspektren zu ermöglichen, wurde jedoch stets mit 70 eV gearbeitet. Eine hohe Nachweisempfindlichkeit wurde durch einen Emissionsstrom von 2 mA erreicht.

Die durch den Austrittsspalt austretenden Ionen trafen auf einen aus 17 Dynoden bestehenden Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), der mit einer Spannung zwischen 2,5 und 3,2 kV betrieben wurde.

Das zum massenspektrometrischen Nachweis erforderliche Hochvakuum in der Ionenquelle und im Trennrohr wurde durch zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer, TPH 200) erzeugt,

⁴⁴ Detailliert dazu: Struppe, H. in: Leibnitz, E.; Struppe, H. (1984); S. 97 ff.

denen eine Drehschieberpumpe (Edwards E2M28) vorgeschaltet war. Damit konnte der Druck auch bei eingeschaltetem Trägergasfluß durch den GC auf ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Pa ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar) gesenkt werden.

3.1.3.4 Signalaufnahme

Zur Datenaufnahme wurde zunächst die Spannung der Hall-Sonde über eine AD-Wandlerkarte (ComputerBoards; CIO-DAS802/16) in einem Personalcomputer (Pentium I) erfaßt, um die Massenzahl zu ermitteln. Das Signal, das ein am SEV auftreffendes Ion erzeugte, wurde direkt an einen schnellen Vorverstärker (EG&G ORTEC; VT120A) mit einer Eingangsimpedanz von 50Ω sowie einer Ansprechzeit kleiner als 1 ns geleitet und dort um den Faktor 200 verstärkt. Dadurch erzeugte ein einzelnes Ion einen NIM-Puls in einer Höhe von ca. -800 mV. Die Anzahl an Pulsen wurde von einer 100 MHz-Zählerkarte (EG&G ORTEC; multichannel scaling card: MCS-plus) jeweils für eine programmierte Zeit in einem einzelnen Kanal aufsummiert. Diese Zeit konnte zwischen 2 μ s und 30 min variiert werden. Insgesamt standen bis zu 8192 Kanäle zur Erfassung eines Massenspektrums zur Verfügung. Die Zählerkarte war ebenfalls in dem Personalcomputer installiert.

Die Programmierung der Zählerkarte erfolgte über ein mitgeliefertes Programm (EG&G ORTEC; MCS-32 Operating Software Version 2). Dieses Programm wurde seinerseits jedoch von einem selbsterstellten Programm (das nachfolgend mit „GCMS-CP“ bezeichnet wird) gesteuert, das auch die Errechnung der Massenzahl sowie die Injektion der (Gas-)Probe in das GC-MS-Gerät übernahm.

Ferner konnte die Temperatur im GC-Ofen mittels eines Thermoelements ausgelesen und gespeichert werden.

3.1.3.5 Computersteuerung und -auswertung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Programm („GCMS-CP“) geschrieben, das die Registrierung von GC-MS-Daten und deren weitere Auswertung komfortabel ermöglichte.

Weil das Massenspektrometer der „Detektor“ des Gaschromatographen war, mußten nach Injektion der Probe ständig in rascher Folge einzelne Massenspektren registriert werden.

Aus diesem Grund wurde am Massenspektrometer ein zyklischer Massendurchlauf mit schnellem Rücksprung eingestellt. Das Massenspektrometer fuhr also den Magnetstrom beginnend bei der gewünschten Start-m/z bis zu einer eingestellten Stop-m/z hoch und fiel dann sehr rasch auf die Start-m/z zurück, um dann den Zyklus von neuem zu beginnen.

Sobald der Benutzer dem Programm den Startbefehl erteilte, öffnete das Programm zunächst

das Split-Ventil an der GC-Injektionskammer (um den Druck in der Kammer herabzusetzen), dann öffnete es ganz kurz (üblicherweise für 15 ms) das Ventil zur Injektion der Substanzmischung und schloß danach wieder das Split-Ventil.

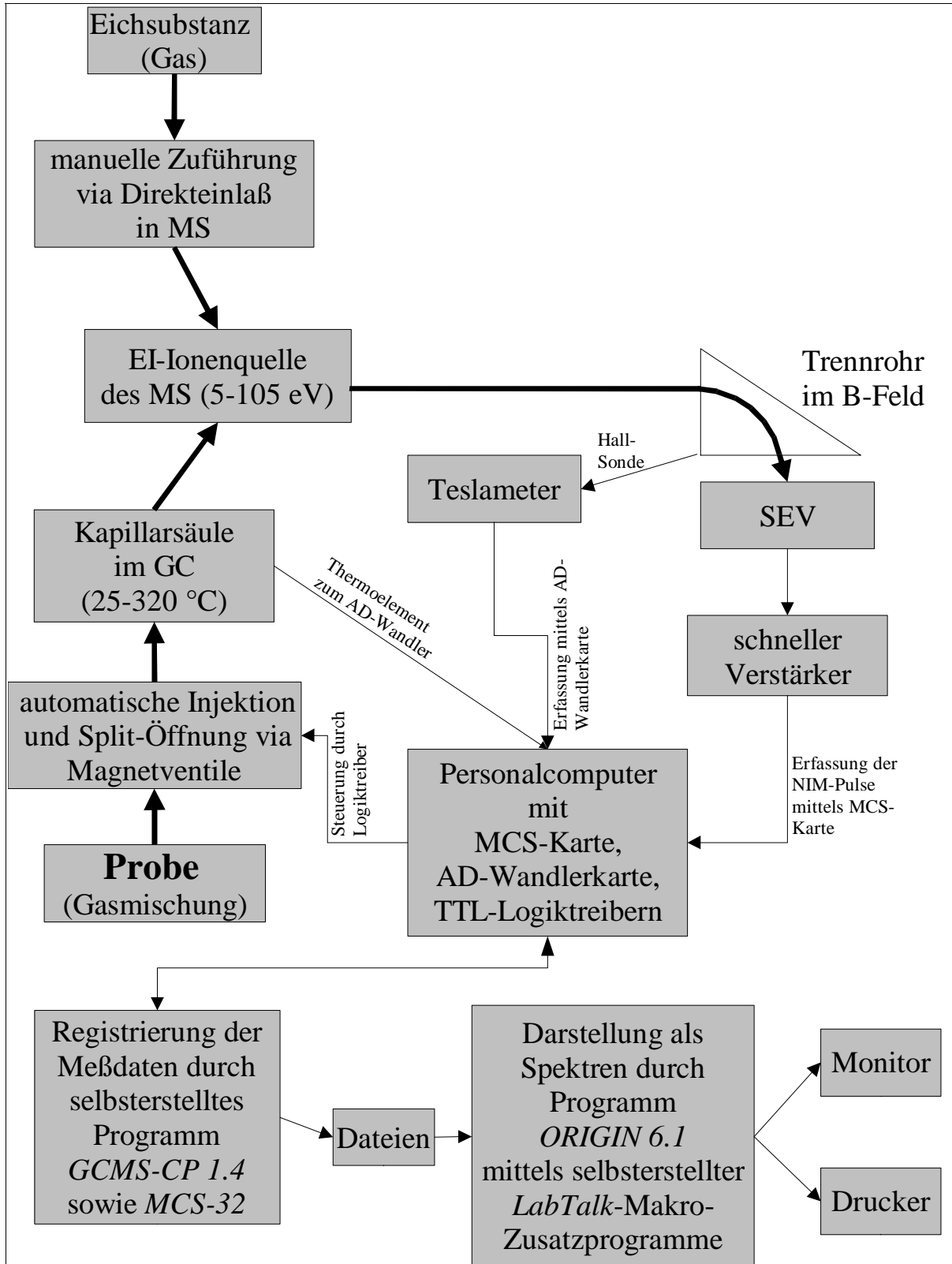


Abbildung 11: Schema Computersteuerung der GC-MS-Kopplung

Nun wurden automatisch in rascher Folge einzelne Massenspektren registriert.

Dazu wurde die AD-Karte vom „GCMS-CP“-Programm auf externe Triggerung etc. programmiert und zunächst nur in eine Aufnahmebereitschaft versetzt. Gleichzeitig startete es das „MCS-32“-Programm, teilte ihm die vom Benutzer gewünschte Aufnahmezeit pro Kanal und die Anzahl aufzunehmender Kanäle (die bis zum Erreichen der gewünschten Stop- m/z notwendig ist) mit und versetzte dann auch dieses zunächst nur in eine Aufnahmebereitschaft.

Das Programm prüfte nun ständig, ob die m/z -Zahl unter die vom Benutzer gewünschte Start- m/z fiel und gab beim nächsten Erreichen der Start- m/z das Signal zur Datenaufnahme. Letzteres bestand aus einem kurzen 5V-TTL-Puls als Startsignal an die MCS-Karte, welche daraufhin mit der Zählung der ankommenden NIM-Pulse in die einzelnen Kanäle begann. Bei jedem Wechsel zwischen den einzelnen Kanälen gab die MCS-Karte ihrerseits einen 5V-TTL-Puls aus, der als Triggersignal der AD-Karte diente. Bei jedem Triggersignal erfaßte die AD-Karte nun die Hall-Spannung sowie die Spannung des Thermoelements.

Dieses aufwendig erscheinende Vorgehen mit den TTL-Pulsen hat den Vorteil, daß sowohl die AD- als auch die MCS-Karte nur einmal vor Beginn der Messung von der Software Befehle zur Erzeugung der Meßbereitschaft entgegennehmen mußte; danach aber konnten die Karten unabhängig von der Software und damit zeitlich echt parallel Daten aufnehmen. Alle so registrierten Daten wurden zunächst auf der jeweiligen Karte selbst zwischengespeichert.

Das Problem war jedoch, daß der Speicherplatz auf der AD- und MCS-Karte lediglich für *ein* einzelnes Spektrum ausreichte. Daher mußten zwischen den einzelnen Massenspektren die Rohdaten (d.h. die digitalisierten Werte) vom „MCS-32“- und vom „GCMS-CP“-Programm aus den Karten ausgelesen und auf der Festplatte zwischengespeichert werden. Dieser Vorgang erforderte jedoch etwas Rechenzeit, weil die Karten nicht echt-, sondern nur quasi-parallel ausgelesen werden konnten. Da die Zeit für den Rücksprung von der Stop- m/z auf die Start- m/z alleine nicht ausreichte, mußte man dem Programm eine zusätzliche (empirisch zu bestimmende) Verzögerungszeit zugestehen. Sie betrug bei dem hier verwendeten Personalcomputer ca. 500 ms.

Erst am Ende der gesamten Datenaufnahme wurden die Rohdaten der einzelnen Massenspektren in die eigentlichen Werte konvertiert und in fortlaufend nummerierten Dateien gespeichert. Dabei wurde auch die Summe der DATA-Werte über alle m/z -Werte in jedem einzelnen Massenspektrum ermittelt. Letztere wurde für jedes Massenspektrum zusammen mit der Nummer dieses Spektrums und der Zeit seit Injektion in die Kapillarsäule sowie der Temperatur im GC-Ofen in einer separaten Datei gespeichert; sie stellt das GC-Spektrum dar.

Die Konvertierung der Rohdaten durch das „GCMS-CP“-Programm umfaßte folgende Schritte: Die Hall-Spannung war zunächst nur als 16-Bit digitalisierter Wert gespeichert und mußte daher in den analogen Spannungswert umgerechnet werden und erst danach konnte aus einem (vom Benutzer erstellten) m/z-Kalibrierungspolynom der eigentliche m/z-Wert errechnet werden. Ebenso waren die Zählwerte der einzelnen Kanäle (hier als DATA-Werte bezeichnet) zunächst nur als 32-Bit digitalisierte Werte gespeichert und mußten noch in den Dezimalwert umgewandelt werden. Schließlich wurden die Ergebnisse dieser Konvertierungen in einer Datei zusammengefaßt, so daß zu jedem DATA-Wert eines Kanals auch die zugehörige m/z-Zahl angegeben war. Diese Massenspektren-Dateien wurden fortlaufend numeriert.

Um die aufgenommenen Daten mühelos als Spektren darstellen und ausdrucken zu können, wurden für das Programm „Origin 6.1“ in dessen Programmiersprache „LabTalk“ einige Zusatzprogramme entwickelt.

Die genaue Beschreibung des „GCMS-CP“-Programms und der erstellten „LabTalk“-Zusatzprogramme ist recht umfangreich. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine ausführliche Dokumentation für diese Programme erstellt⁴⁵. „GCMS-CP“ wurde in der Programmiersprache „Object-Pascal“ geschrieben und als 32-Bit-Programm mit „Delphi 2.01“ der Firma Borland kompiliert. Es ist unter den Betriebssystemen Windows 95/98 und NT lauffähig. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde es unter Windows NT 4.0 ausgeführt.

Seit dem Sommersemester 2001 wird mittels der hier beschriebenen GC-MS-Kopplung und der dazu erstellten Programme auch ein Versuch im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums für LAK Chemie durchgeführt.

45 Hold, M. (2001); Programmbeschreibung für GCMS-CP Version 1.4.

3.1.4 REMPI-Flugzeitmassenspektrometer mit Molekularstrahlprobennahme

3.1.4.1 Aufbauschema

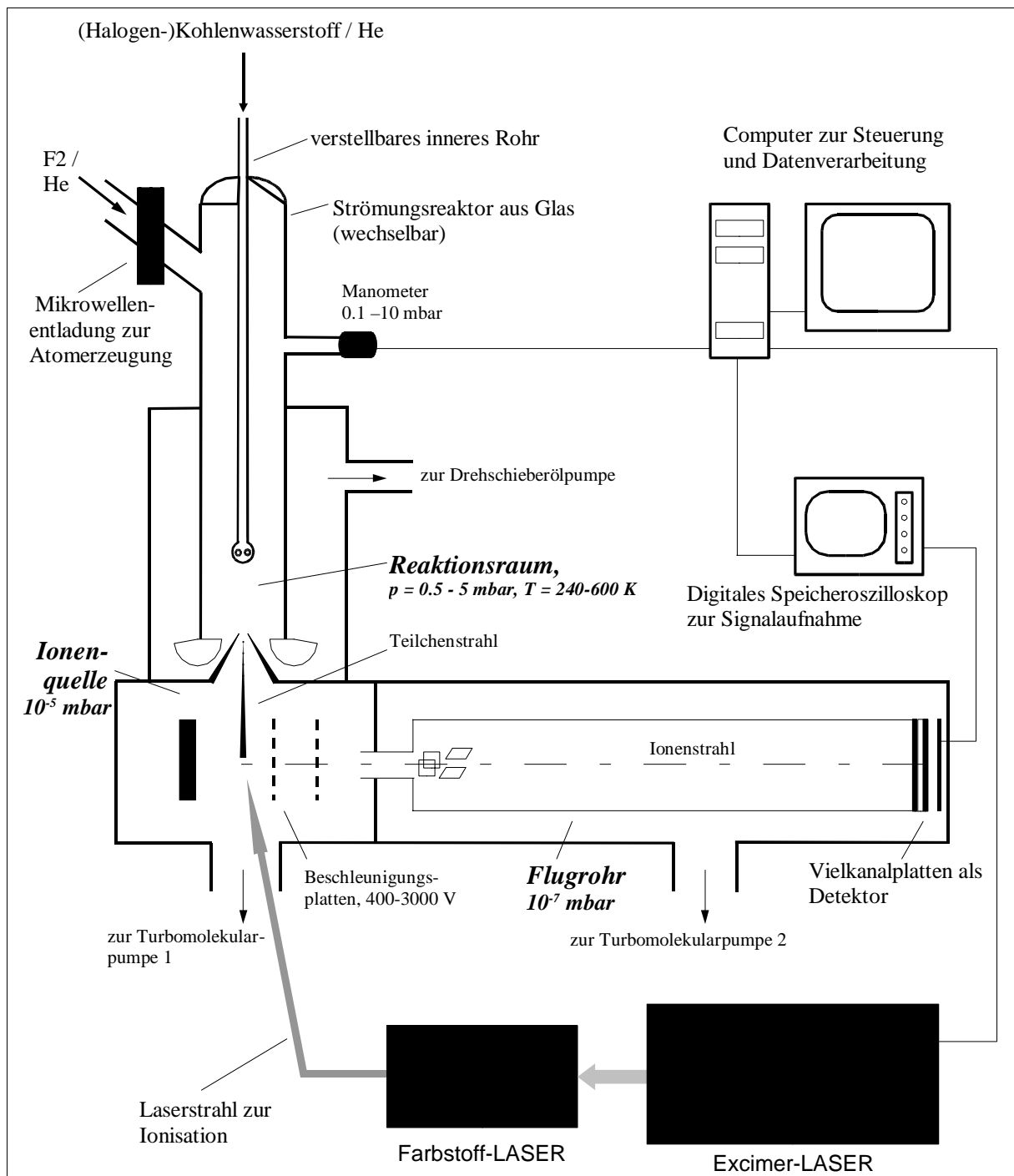


Abbildung 12: Skizze des REMPI-Flugzeitmassenspektrometers [Quelle: Wehmeyer, J. (vorauss. 2002)]

In Bezug auf den Strömungsreaktor und die Molekularstrahlprobennahme gleicht das REMPI-Flugzeitmassenspektrometer im Prinzip dem oben in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen EI-Sektorfeldmassenspektrometer. Jedoch erfolgt hier die Ionisierung durch die Photonen eines LASERs und die Massenauftrennung findet in einem Flugrohr statt. Da dieser Aufbau schon

mehrfach ausführlich beschrieben wurde⁴⁶, erfolgt hier in den folgenden Unterkapiteln nur eine stark verkürzte Darstellung, so wie sie für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig ist.

Die Apparatur eignet sich sowohl für einen (teilweise spezifischen) Radikal-Nachweis als auch für die Messung von Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion eines Radikals mit einem anderen Reaktanten.

3.1.4.2 Strömungsreaktor

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Strömungsreaktor verwendet, der im Prinzip dem oben in Abbildung 6 (S. 17) beschriebenen Reaktor gleicht. Abweichend davon war jedoch für die radikalerzeugende Reaktion des (Halogen-)Kohlenwasserstoffs mit Fluor-Atomen eine Reaktionsstrecke von 1,0 cm und für die weitere Reaktion des Radikals mit dem zweiten Reaktanten (in dieser Arbeit: NO) eine fixe Reaktionsstrecke von 3,0 cm eingestellt. Ferner betrug der Innendurchmesser lediglich 2,2 cm. Auch war an dem Einlaß für den zweiten Reaktanten keine Mikrowellenentladung angebracht, da dies für die Reaktion des Radikals mit NO nicht notwendig war.

An dem anderen seitlichen Einlaß (für Fluor/Helium) war über eine Metallverschraubung ein Quarzröhrchen angebracht, in dem durch elektrodlose Mikrowellenentladung die Fluor-Atome erzeugt werden konnten.

Durch eine zweistufige Pumpe (Leybold Heraeus, DK 100; 100 m³ / h Saugleistung) wurde im Strömungsreaktor ein Druck von 50 bis 500 Pa (0,5-5,0 mbar) erzeugt, der durch die hohe Saugleistung der Pumpe auch bei hohem Gasfluß aufrecht erhalten werden konnte.

Der Druck im Strömungsreaktor wurde mit einem Druckaufnehmer (BARATRON MKS 122; 0-10 mbar) gemessen.

3.1.4.3 Probennahme

Durch eine Expansionsdüse (Skimmer) erreichte ein kleiner Teil des Reaktionsgemisches als Teilchenstrahl die Ionenquelle. Der Strömungsreaktor wurde mittels eines Tombakkörpers so justiert, daß die Nachweisempfindlichkeit maximal war.

Der Skimmer hatte eine Höhe von 20 mm, einen Innenwinkel von 34° und eine Öffnung mit einem Durchmesser von 0,8 mm. Durch diese Probennahme war auch die Detektion kurzlebiger Spezies (z.B. Radikale) möglich, denn die Reaktion wurde nach dem Skimmer quasi „eingefroren“, weil Stöße zwischen den Molekülen auf Grund der geringen Konzentrationen nur noch sehr unwahrscheinlich waren. Die relativen Konzentrationen

⁴⁶ Heinemann, P. (1986) / eine aktuelle Beschreibung findet sich in: Nacke, F. (1998); S. 3 ff.

entsprachen dabei prinzipiell den Verhältnissen am Ende des Strömungsreaktors.

Um weitere Reaktionen (Folgereaktionen) im Probennahme- und Nachweisteil zu vermeiden, war ein sehr gutes Vakuum erforderlich; der Druck von 10^{-3} bis 10^{-4} Pa (10^{-5} bis 10^{-6} mbar) in der Ionenquelle wurde durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold Heraeus, Turbovac 360) mit vorgeschalteter Drehschieberölpumpe (Leybold Heraeus, Trivac D 25 B) erreicht.

Für ein ölfreies Hochvakuum im Flugrohr (Trennteil) sorgte eine Turbomolekularpumpe (Leybold Heraeus Turbovac 150), deren Vorvakuum von einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Leybold Heraeus, D6) erzeugt wurde.

Der Druck in der Ionenquelle und im Flugrohr wurde mit Ionisationsvakuumetern nach Penning (Leybold Heraeus, Penningvac PM 41) gemessen.

3.1.4.4 Probennachweis

Im Hochvakuumteil der Apparatur befand sich zum massenspektrometrischen Nachweis ein modifiziertes Bendix-MA2-Flugzeitmassenspektrometer.

Die Beschleunigungsstrecke für die Ionen bestand aus 3 Platten mit kreisförmigen Öffnungen, an denen unterschiedliche Spannungen variabler Höhe anliegen. An der dritten Platte lag die Hauptbeschleunigung von -2.7 kV bis -3.1 kV (bezogen auf das Ionenquellengehäuse, das auf Masse liegt) an. An den Beschleunigungsbereich, in dem alle Ionen die gleiche kinetische Energie erhalten, schloss sich die feldfreie Driftstrecke (145 cm) an. Hier spalteten sich die Ionen je nach Masse-Ladungs-Verhältnis in eine unterschiedliche Flugzeit t auf, die sich durch folgende Gleichung beschreiben läßt:

$$t = \left(\frac{s}{\sqrt{2 \cdot e \cdot U}} \right) \cdot \sqrt{m}$$

s = Driftstrecke

e = Ladung des Ions

U = Beschleunigungsspannung

m = Masse des Ions

Diese Flugzeit t ist die Zeit, die ein Ion nach Durchlaufen des Beschleunigungsbereichs bis zum Erreichen des Detektors benötigt.

Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wurden die Ionen über ein Linsensystem (bestehend aus horizontalen und vertikalen Platten sowie einer kreisrunden Ionenlinse, deren Potentiale jeweils unterschiedlich eingestellt werden konnten) auf den Detektor fokussiert. Letzterer bestand aus zwei durch einen Kupfering getrennte Vielkanal-Verstärkerplatten (Multi Channel Plates, MCP) (Varian 8946, Durchmesser 25 mm) und einem Auffänger. Die

MCP wurden gemäß ihrer Spezifikation mit einer Spannung von jeweils 1 kV betrieben, was im Tandembetrieb einen Verstärkungsfaktor von 10^6 ergab. Die Ladung floß über einen 50- Ω -Widerstand gegen Masse ab und erzeugte einen kurzen Spannungspuls, der anschließend weiterverarbeitet wird (siehe unten Signalaufnahme). Mit dieser Anordnung wurde innerhalb ca. 50 μ s ein gesamtes Massenspektrum erhalten. Die Massenauflösung beträgt $\Delta m/m \approx 300$ (10%-Tal-Definition).

Bei der Trennung in einem Flugrohr darf die Ionisierung naturgemäß nicht kontinuierlich erfolgen, sondern sie muß gepulst sein. Je kürzer diese Pulse zur Ionisierung sind, je höher ist das Auflösungsvermögen. In der hier verwendeten Anordnung wurden kurze LASER-Pulse zur Ionisierung verwendet.

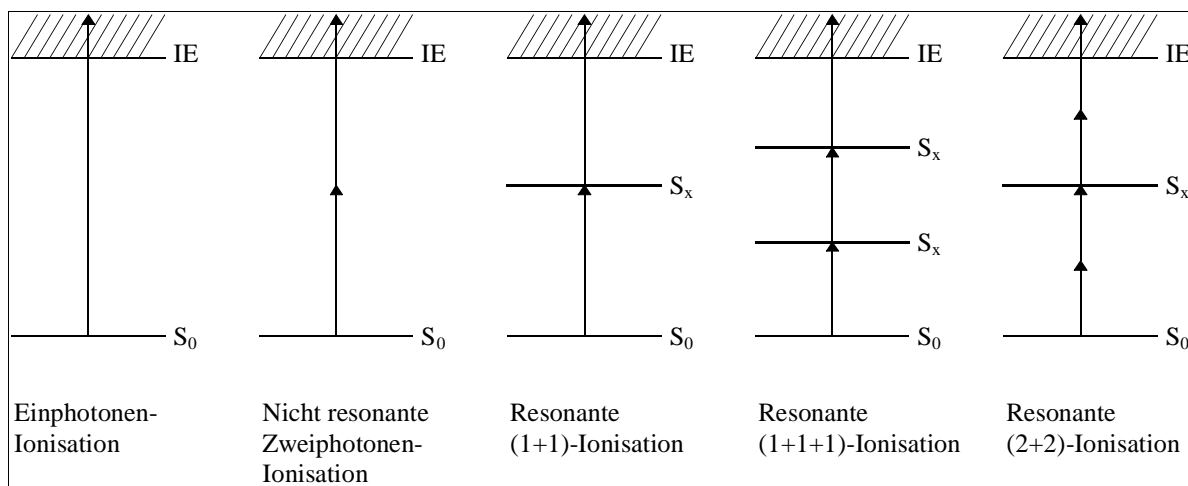


Abbildung 13: Mechanismen der Photoionisation [Quelle: Nacke, F. (1998), S. 6]

Dieses Verfahren nennt sich Mehrphotonenionisation (bzw. REMPI = Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)⁴⁷. Es beruht auf der Wechselwirkung mit Licht. Um ein Molekül mit einem Ionisierungspotential von 10 eV ionisieren zu können, benötigt man Licht einer Wellenlänge von 124 nm (Vakuum-UV). Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei höheren Wellenlängen mehrere Photonen absorbiert werden, ist sehr gering. Erst durch den Einsatz von Laserlicht, bedingt durch die hohe Lichtintensität ($10^6 - 10^9$ W/cm²), wird die simultane Aufnahme mehrerer Photonen wahrscheinlicher. Die Ionenausbeute nimmt dabei mit der Zahl der benötigten Photonen ab. Spezifischer und empfindlicher gelingt die Ionisation, wenn die Absorption über angeregte Molekül- oder Rydbergzustände verläuft. Dabei wird zunächst ein elektronisch angeregter Zustand durch Absorption eines oder mehrerer Photonen bevölkert, von dem aus durch Aufnahme eines weiteren Photons das Ionisationskontinuum erreicht wird. Abbildung 13 zeigt die grundsätzlichen Mechanismen der Photoionisation.

⁴⁷ Vgl. zu den gesamten Ausführungen hierzu: Nacke, F. (1998), S. 5-8 und die dort zitierte Literatur.

Die Aufnahme weiterer Photonen zum Erreichen des Ionisationskontinuums steht in Konkurrenz mit möglichen Verlustprozessen. Das kann Fluoreszenz in niedrigere Zustände, strahlungslose innere Konversion in Schwingungszustände niedriger liegender elektronischer Zustände oder Prädissoziation in kleinere neutrale Moleküle sein.

Eine Beeinträchtigung des Ionensignals durch Verlustprozesse ist vernachlässigbar, wenn die Ionisation mit 10^{-11} - 10^{-12} s schnell gegenüber der Fluoreszenzlebensdauer mit 10^{-8} - 10^{-9} s oder einer Stoßdesaktivierung im Molekularstrahl ist.

Die Multiphotonenionisation von Radikalen verläuft oft über besondere elektronische Zustände, den Rydbergzuständen. Dies sind elektronische Niveaus, die durch wasserstoffähnliche Orbitale beschrieben werden können. Für die Energieterme der Rydbergorbitale gilt⁴⁷:

$$E_R = IP - \frac{R}{(n - \delta)^2}$$

IP = adiabatisches Ionisierungspotential

R = Rydbergkonstante

n = Hauptquantenzahl

δ = Quantendefekt

Eine Ionisation aus diesen Zuständen ist aufgrund des großen Absorptionsquerschnitts leicht möglich.

Neben den Mutterionen treten infolge der hohen Energiedichte auch oft Fragmentationen auf, und zwar um so mehr, je kürzer die Wellenlänge des Laserlichts ist. Da für die Photofragmentierung die simultane Aufnahme weiterer Photonen ein sehr unwahrscheinlicher Prozeß ist, wird sie nach dem sogenannten „Ladder-Switching-Model“ erklärt⁴⁸. Danach werden erst nach der Ionisation weitere Photonen aufgenommen, die zu einer Fragmentierung führen. Dies kann stufenweise bis hin zu C_1 -Fragmenten erfolgen. Für einen überlagerungsfreien Nachweis der Radikale muß die Energiedichte des Lasers soweit abgesenkt werden, daß keine Fragmentierung mehr auftritt.

Das Licht für die Mehrphotonenionisation wurde von einem durchstimmbaren Farbstofflaser (Lambda Physik FL 2002) erzeugt, der von einem Excimerlaser (Lambda Physik LPX 205 iCC) mit einer mittleren Pulsenergie von 400 mJ bei 308 nm (XeCl) und einer Pulslänge von 28 ns gepumpt wurde. Mit Hilfe verschiedener Farbstoffe ließ sich ein Wellenlängenbereich von $\lambda = 320$ - 970 nm kontinuierlich abdecken. Je nach Konversionsrate des verwendeten

⁴⁸ Dietz, W.; Neusser, H.J.; Bosel, U.; Schlag, E.W.; Lin, S.N. (1982)

Farbstoffs betrug die Pulsenergie 1-50 mJ bei einer Pulslänge von 20 ns. Der Laserstrahl wurde durch ein Quarzprisma um 90° umgelenkt und mit einer Quarzlinse ($f = 40$ mm) in das Zentrum der Ionenquelle fokussiert, wo er senkrecht auf den Molekularstrahl traf. Zur gleichzeitigen Energiemessung wurde ein Teil des Strahls durch eine Quarzplatte ausgekoppelt und von einem Piezokopf gemessen, der mit einem Joulemeter der Firma Gentec ED 200 geeicht wurde.

3.1.4.5 Signalaufnahme

Beim Flugzeitmassenspektrometer erfordert die Verarbeitung der am Detektor anfallenden Signale wegen der geringen Laufzeitunterschiede der Ionen im Flugrohr eine schnelle Meßelektronik (z.B. für $m/z = 50$ und 51 : $\Delta t \approx 150$ ns). Diese bestand aus einem digitalen Speicheroszilloskop (LeCroy DSO 9350 AL), das über eine IEEE488-Schnittstelle (GPIB) verfügte. Über letztere fand die Kommunikation mit einem Personalcomputer (Pentium I) statt, in den eine GPIB-Schnittstellen-Karte (National Instruments, GPIB-PCII) eingebaut war. Die Synchronisation zwischen der Ionenerzeugung und der Datenaufnahme geschah durch den Lichtstrahl des Farbstofflasers, der durch einen Photomultiplier (Hamamatsu 1P28) verstärkt, in einen TTL-Puls umgewandelt und dann auf den externen Triggereingang des digitalen Speicheroszilloskops gegeben wurde. Nach Eingang dieses Trigger-Pulses nahm das digitale Speicheroszilloskop mit einer Abtastrate von 500 MHz das Ausgangssignal (Spannung) der Vielkanal-Verstärkerplatten (MCP) auf, bis ein komplettes Massenspektrum registriert war (typischerweise nach 50 μ s). Jeder einzelne Spannungswert wurde dabei in 8 Bit digitalisiert. Um eine höhere statistische Zuverlässigkeit zu erhalten, konnte das Oszilloskop aus mehreren hintereinander aufgenommenen Spektren selbständig den Mittelwert bilden. Dieses Mittelwertspektrum wurde in 12 Bit digitalisiert, d.h. in einer beträchtlich höheren Auflösung als jedes Einzelspektrum. Es hat sich gezeigt, daß erst nach etwa 300-600 Einzelspektren ein reproduzierbares Mittelwertspektrum entsteht. Durch die schnelle Aufnahmegeschwindigkeit und eine Wiederholfrequenz der LASER-Pulse von 3-6 Hz ließ sich dieses Erfordernis jedoch leicht realisieren.

3.1.4.6 Computersteuerung und -auswertung

Sowohl für die Aufnahme von Multiphotonenionisations-Spektren als auch für die kinetischen Messungen stand das von F. Nacke⁴⁹ entwickelte Programm „TofShell“ zu Verfügung, das es ermöglichte, sich wiederholende Meßprozeduren automatisch ablaufen zu lassen. Damit war es auch möglich, in kurzer Zeit eine größere Anzahl von Meßpunkten und damit eine höhere

49 Nacke, F. (1998); S. 12-13.

statistische Zuverlässigkeit zu erlangen.

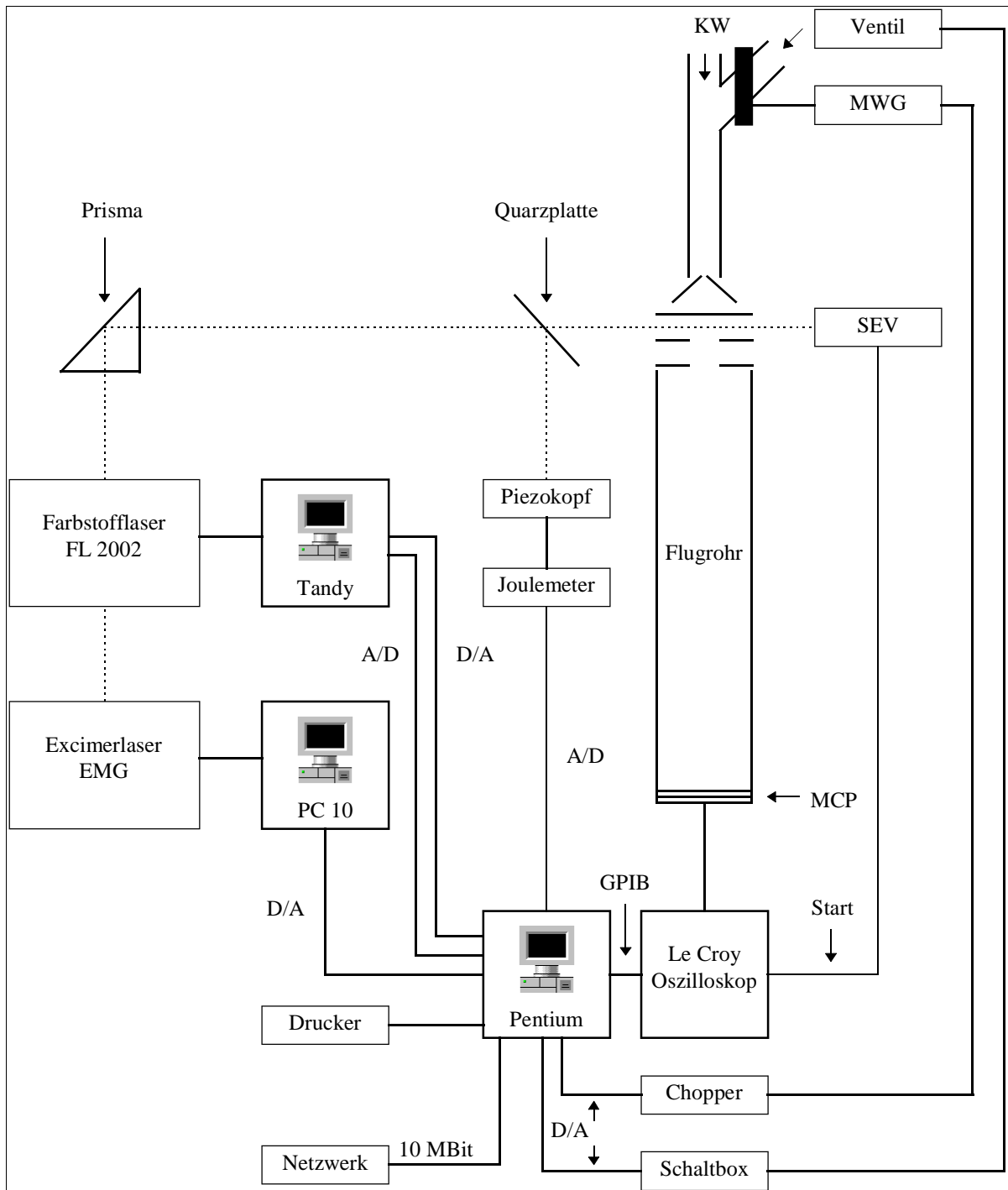


Abbildung 14: Schema der Computersteuerung des Flugzeitmassenspektrometers [Nacke, F. (1998), S. 13]

Der Personalcomputer war mit einer AD-DA-Wandlerkarte von Addi-Data (PA 310, 16 AD-Eingänge 0-10 V, 6 DA-Ausgänge 0-10 V, 2 Logiktreiber 5V) ausgerüstet. Der Excimerlaser wurde durch einen Commodore PC-10, der Farbstofflaser über einen Tandy TRS-80 angesteuert.

Die schematischen Verknüpfungen⁵⁰ zeigt oben Abbildung 14.

Der prinzipielle Ablauf soll im folgenden kurz vorgestellt werden.

a) Automatischer Wellenlängendurchlauf:

Das Programm triggerte den Excimerlaser über einen Softwareinterrupt und ließ die mit dem Joulemeter (Baumbach We019, JM) gemessene Energie des Farbstofflasers über einen A/D-Eingang ein. Gleichzeitig wurde das Oszilloskop über den GPIB-Bus abgefragt, ob die vorher eingestellte Zahl an Spektren akkumuliert ist. War dies der Fall, so hörte das Programm auf, den Excimerlaser anzutriggern, übertrug und verarbeitete das gemittelte Spektrum und gab dem Tandy des Farbstofflasers einen Puls. Dieser erhöhte durch ein BASIC-Programm die Wellenlänge des Farbstofflasers um einen vorher eingestellten Wert (Scanning Step), indem ein Schrittmotor das Gitter um einen bestimmten Winkel veränderte und gab anschließend eine Bestätigung in Form eines Spannungssignals ab. Dieses wurde über einen A/D-Eingang der Karte des Pentiums eingelesen und das Programm fuhr weiter fort, bis die Endwellenlänge erreicht war.

Die Verarbeitung der Spektren bestand darin, daß in bis zu zwei vorher festgelegten Bereichen des Flugzeitmassenspektrums das Intensitätsmaximum oder Peak-Integral ermittelt und abgespeichert wurde.

b) Kinetikmessung:

Bei einer kinetischen Messung (Relativmessung) wurde über einen D/A-Ausgang eine 5-V-Spannung auf die Schaltbox gegeben, woraufhin sich ein Magnetventil öffnete und den Zufluß für einen Reaktanten freigab. Anschließend triggerte das Programm den Excimerlaser, bis die vorher eingestellte Spektrenzahl am Oszilloskop erreicht war. Dann hörte das Programm auf, den Excimerlaser anzutriggern, übertrug und verarbeitete das gemittelte Spektrum und schloß das Magnetventil. Danach lief die gleiche Prozedur ohne Reaktantenzugabe ab. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die vorher festgelegte Zahl an Messungen erreicht war. Aus den vorangegangenen Messungen resultierte ein Wertepaar, das gesondert abgespeichert und dessen Ergebnis in einer Vorauswertung (lineare Regression) graphisch angezeigt wurde. Die Meßprozedur konnte nun mit einer veränderten Reaktantenkonzentration wiederholt werden.

Das Programm „TofShell“ wurde in Borland Pascal 7.0 mit Hilfe des objektorientierten

⁵⁰ Das Schema wurde entnommen aus: Nacke, F. (1998), S. 13.

Zusatzpaketes Turbo Vision geschrieben⁵¹. Da der Quelltext des Programms zur Verfügung stand, konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch einige Änderungen bzw. Erweiterungen vorgenommen werden. Hervorzuheben ist, daß nunmehr die im Oszilloskop gebildeten Mittelwertspektren mit ihrer vollen Auflösung von 12 Bit (zuvor nur 8 Bit) vom Oszilloskop an den Personalcomputer bzw. an „TofShell“ übertragen wurden. Dadurch konnten bereits nach wenigen Meßzyklen (oft bereits nach einem) reproduzierbare Meßwerte erreicht werden. Eine weitere Verbesserung mit der gleichen Zielrichtung war die Möglichkeit, den Signal-Peak zu integrieren. Der Benutzer erhielt die Möglichkeit, entweder nur das Peakmaximum oder aber das Integral des Peaks als Meßwert von „TofShell“ auswerten zu lassen. Für die Berechnung des Integrals konnte der Benutzer die Integrationsgrenzen als %-Wert des Peakmaximums festlegen, d.h. der Computer integrierte den Peak ausgehend vom Peakmaximum nacheinander in beide Richtungen, bis jeweils das Signal unter den gewünschten %-Wert des Peakmaximums fiel. Das Programm führte dazu eine numerische Intergration nach der Trapezregel durch. Falls die Grundlinie einen von null verschiedenen Wert hatte, konnte der Benutzer einen Korrekturwert für die Grundlinie eingeben (was im üblicherweise gewählten AC-Meßmodus des Oszilloskops eigentlich nur bei sehr schwachen Signalen relevant war). Die Möglichkeit zur Auswertung mittels des Integrals stand sowohl bei dem automatischen Wellenlängendurchlauf als auch bei den Kinetikmessungen zur Verfügung. Schließlich wurde auch einprogrammiert, die vom Programm aufgenommenen Werte und durchgeführten Vorauswertungen in solchen ASCII-Textdateien speichern zu lassen, die zur Nachauswertung unmittelbar in jede gängige Tabellenkalkulation unter „Windows“ importiert werden konnten.

51 Nacke, F. (1998); S. 12.

3.1.5 FT-IR-Spektrometer mit Multirefleksionskugelzelle

3.1.5.1 Aufbauschema

Das FT-IR-Spektrometer mit Multirefleksionskugelzelle konnte einerseits einfach zur Messung von IR-Spektren beliebiger Substanzen in der Gasphase, andererseits in Kombination mit dem Photolyse-LASER zur quantitativen Endproduktanalyse und schließlich sogar zur zeitaufgelösten Messung ($5 \mu\text{s}$) von Reaktionskinetiken in Absorption verwendet werden.

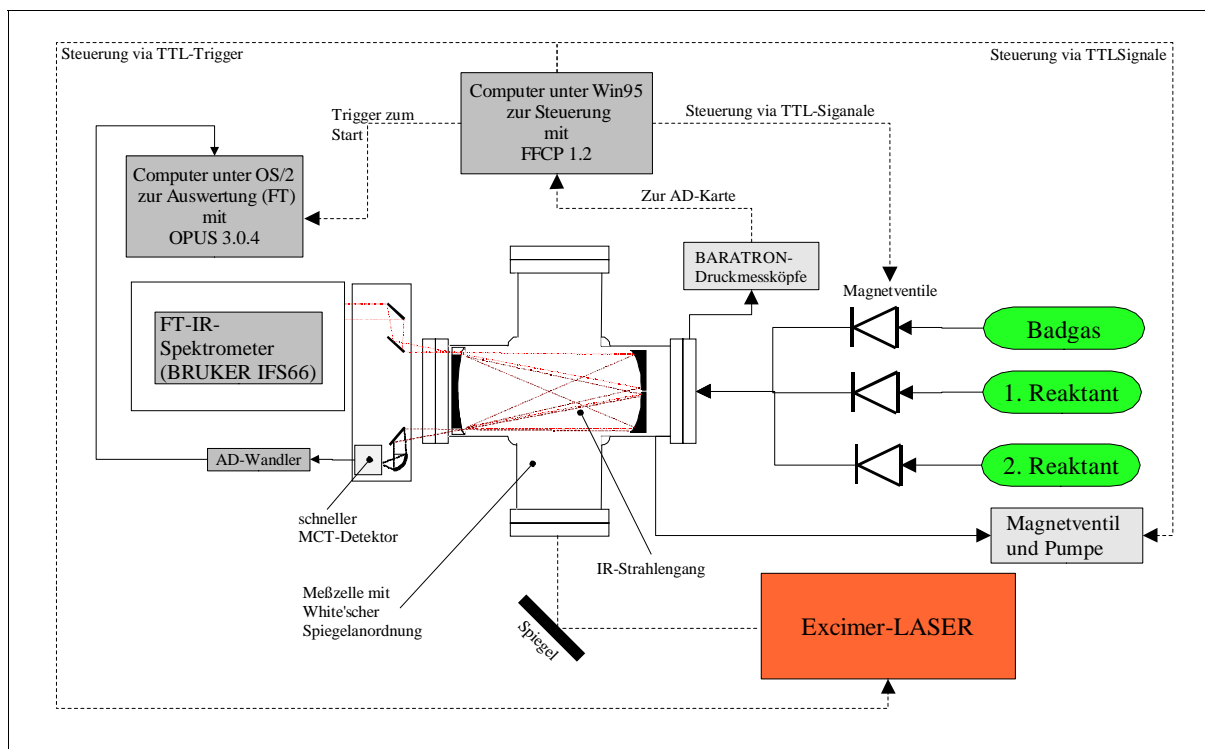


Abbildung 15: Skizze der FT-IR-Apparatur

Die einzelnen Komponenten werden in den nachfolgenden Unterkapiteln näher beschrieben. Weil die Anordnung jedoch schon früher ausführlich dargestellt wurde⁵², erfolgt hier nur eine sehr verkürzte Schilderung, so wie sie für das Verständnis dieser Arbeit notwendig ist.

3.1.5.2 Multirefleksionskugelzelle

Die Multirefleksionskugelzelle, die als Nachweis- und Photolysezelle diente, bestand aus einer Edelstahlkugel aus VA-Stahl (VAB Elmshorn VA 1.4311) mit sechs CF 100 Flanschöffnungen. Das Zellvolumen⁵³ betrug $4,98 \text{ dm}^3$. Der untere Flansch war über ein Eckventil und eine Kühlfalle mit einer Vakuumpumpe (Brand RD 15) verbunden. Oberhalb des Eckventils befanden sich zwei Druckmeßköpfe (MKS, BARATRON 0-100 mbar und 0-1000 mbar), um den Gesamtdruck in der Zelle zu ermitteln. Von den vier horizontal liegenden Flanschen dienten jeweils zwei gegenüberliegende zur Justage der Spiegeloptik

⁵² Träger, U. (1997); S. 3 ff. / Kersten, C. (1999); S. 4-8.

⁵³ Träger, U. (1997); S. 22.

(Spiegelanordnung nach White) und zwei als Ein- und Austrittsfenster für den Strahl des Excimer-LASERs. Der vordere Flansch war mit zwei Gaseinlaßhähnen, der obere mit einem Gaseinlaßhahn versehen. Zur computergesteuerten Befüllung der Zelle waren vor den Gaseinlaßhähnen Magnetventile angebaut. Die Zelle war auf einer optischen Bank aufgebaut. Über einen Parabolspiegel ($f = 153,7$ mm) und einen Planspiegel wurde der IR-Strahl durch ein KBr-Fenster in die Zelle fokussiert. In der Zelle befanden sich drei goldbeschichtete Spiegel, die im Abstand ihrer Brennweite ($f = 200$ mm) aufgebaut waren. Mittels dieser White'schen Anordnung konnte ein Lichtweg bis zu 8 m durch bis zu über 40 Reflexionen erreicht werden. Das Nachweisvolumen zwischen diesen Spiegeln betrug⁵⁴ 400 cm³. Der die Photolysezelle verlassende IR-Strahl wurde über einen Planspiegel und mit einem Ellipsoidspiegel ($f = 250/40$ mm) auf das Detektorfenster fokussiert.

3.1.5.3 LASER-Photolyse

Zur Photolyse der Vorläufer der Reaktionspartner wurde ein Excimer-LASER (Lambda Physik, Compex 102) verwendet. Die Wellenlänge des LASER-Lichts betrug mit der in dieser Arbeit verwendeten LASER-Füllung 193 nm (ArF). Die Energie eines LASER-Pulses lag bei 100 - 120 mJ; sie sank jedoch nach Passieren einiger Umlenkspiegel auf 30 - 50 mJ bei Eintritt in die Photolysezelle. Die Repititionsrate konnte mittels eines selbsterstellten Programms (siehe unten) zwischen $0,1$ und 20 Hz eingestellt werden. Das im Nachweisvolumen liegende Reaktionsvolumen betrug⁵⁴ ca. $12,3$ cm³.

3.1.5.4 Probennachweis

Der Probennachweis erfolgte IR-spektrometrisch. Für die Aufnahme der IR-Spektren stand ein FT-IR-Spektrometer (BRUKER; Typ: IFS 66) zur Verfügung. Die Fourier-Transformation⁵⁵ wurde dabei unmittelbar nach der Registrierung des Interferogramms auf einem Personalcomputer (Pentium III mit OS/2) durch die mitgelieferte Software (BRUKER, OPUS 3.0.4) durchgeführt. Mit diesem Gerät war eine sehr hohe Auflösung (bis zu $0,12$ cm⁻¹) möglich. Durch die Fourier-Transformation-Technik betrug die Aufnahmezeit für ein komplettes IR-Spektrum lediglich wenige Sekunden.

Das Gerät kann bis zu 60 Interferogrammpunkte pro Sekunde aufnehmen, was bei einer Auflösung von 32 cm⁻¹ zu einer maximalen Zeitauflösung von 20 ms führt⁵⁶. Ist eine höhere Zeitauflösung erwünscht, so kann dies im sogenannten „Step Scan“-Modus realisiert werden; je nach verwendetem Detektor läßt sich damit im mittleren IR-Bereich unter Verwendung

⁵⁴ Tröger, U. (1997); S. 35.

⁵⁵ Vgl. hierzu: Tröger, U. (1997); S. 12-18.

⁵⁶ Tröger, U. (1997); S. 18.

einer im Personalcomputer eingebauten Transientenrekorderkarte (12 Bit Digitalisierung) eine Zeitauflösung bis etwa 40 ns erreichen⁵⁷.

Bei der „Step Scan“-Meßtechnik⁵⁸ wird im Unterschied zum „normalen“ Meßverfahren der bewegliche Spiegel des „Michelson-Interferometers“ fest positioniert und in dieser Position zeitaufgelöst die jeweiligen Interferogrammpunkte⁵⁹ der verschiedenen Zeitscheiben registriert. Dann wird der Spiegel auf die für die Aufnahme des nächsten Interferogrammpunkts erforderliche Position bewegt und dort wiederum zeitaufgelöst die jeweiligen Interferogrammpunkte der verschiedenen Zeitscheiben registriert. Dieser Vorgang wird bis zur vollständigen Aufnahme aller Interferogrammpunkte wiederholt. Aus diesen Punkten kann nun mittels der FT für jede Zeitscheibe ein IR-Spektrum berechnet werden.

Zur Durchführung einer „Step Scan“-Messung ist es jedoch erforderlich, für jeden zu messenden Interferogrammpunkt eine absolut identische Probensituation zu schaffen, d.h. die Reaktanten müssen jedesmal in identischen Konzentrationen vorliegen und der Photolyse-LASER-Puls muß identische Energie aufweisen sowie zur selben Zeit in die Zelle eintreten. Ferner müssen auch sonst alle experimentellen Parameter identisch sein (z.B. Verzögerungszeit zwischen LASER-Puls und Datenaufnahme, Empfindlichkeit des Detektors, Temperatur, etc.).

Um ein komplettes Absorptionsspektrum bei einer Auflösung von 16 cm^{-1} aufzunehmen, benötigt man fast 2000 Interferogrammpunkte⁶⁰. Zur Erhöhung der statistischen Sicherheit ist es sinnvoll, jeden Interferogrammpunkt wiederholt aufzunehmen und daraus einen Mittelwert zu bilden, so daß mindestens 4000 oder 6000 identische Einzelexperimente notwendig sind. Es bietet sich daher an, einen möglichst kleinen, aber für die gewünschte Reaktion charakteristischen Bereich des Spektrums auszuwählen und durch geeignete Filter den IR-Strahl auf diesen Bereich zu begrenzen. Dadurch läßt sich die Zahl der aufzunehmenden Interferogrammpunkte und damit die der notwendigen identischen Einzelexperimente drastisch reduzieren.

3.1.5.5 Signalaufnahme

Wie bereits oben beschrieben wurde, trat der vom Spektrometer mittels eines Globars erzeugte IR-Strahl nach einigen Reflexionen in der Nachweiszelle aus dieser durch ein KBr-Fenster wieder aus und wurde auf einen Detektor fokussiert. Für alle Messungen in dieser Arbeit wurde stets ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (Hg/Cd/Te) verwendet. Mit

⁵⁷ persönliche Mitteilung während des „IR PD - Praxiskurses“ bei der Fa. BRUKER am 06.10.1999.

⁵⁸ Vgl. hierzu: Tröger, U. (1997); S. 18-20.

⁵⁹ Vgl. hierzu: Tröger, U. (1997); S. 13 ff.

⁶⁰ Tröger, U. (1997); S. 20.

diesem Detektor waren zeitaufgelöste Messungen bis 5 μs möglich; er konnte im Wellenzahlbereich von 600 bis 5000 cm^{-1} eingesetzt werden. Das Ausgangssignal des Detektors wurde von einem AD-Wandler des FT-IR-Spektrometers aufgenommen und zusammen mit den anderen Geräteparametern von der mitgelieferten Software (BRUKER, OPUS 3.0.4) zu einem IR-Spektrum verarbeitet.

3.1.5.6 Computersteuerung und -auswertung

Das FT-IR-Spektrometer konnte durch die mitgelieferte Software (BRUKER, OPUS 3.0.4) vom Personalcomputer aus gesteuert werden. Mit dieser Software war auch die weitere Bearbeitung der registrierten IR-Spektren möglich (Erzeugung von Transmissionspektren aus den Einkanalspektren, Umwandlung von Transmissionspektrum in Absorptionsspektrum, Subtraktion von Spektren, Drucken, Export in ASCII-Datei, etc.).

Wie bereits oben erwähnt wurde, war zur Aufnahme von zeitaufgelösten Absorptionsspektren im „Step Scan“-Modus die Durchführung vieler absolut identischer Einzelexperimente erforderlich. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation ein Programm erstellt, das mit „FFCP Version 1.2“ bezeichnet wird. Es wurde in der Programmiersprache „Object-Pascal“ geschrieben und als 32-Bit-Programm mit „Delphi 2.01“ der Firma Borland kompiliert. Es ist unter den Betriebssystemen Windows 95/98 und NT lauffähig. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde es unter Windows 95 ausgeführt. Das Programm steuert die wiederholte identische Füllung der Photolysezelle und sorgt für den Start der „Step Scan“-Messung.

Quasi als Nebenprodukt dieser Zielvorgaben für eine „Step Scan“-Messung ermöglicht das Programm auch das automatische Einfüllen eines bestimmten Reaktanten in die Zelle bis zu einem vorgegebenen Druck, die Triggerung des LASERs (und ggf. der FT-IR-Software) sowie die Steuerung der Pumpe.

Die gesamte Beschreibung des „FFCP“-Programms ist recht umfangreich und daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine ausführliche Programmbeschreibung erstellt⁶¹.

Der prinzipielle Programmablauf läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Zur Vorbereitung einer Messung müssen die beiden Reaktanten und das Badgas mit einem geeigneten Vordruck bzw. einer geeigneten Einstellung des Dosierventils an die Zelle angeschlossen werden. Ferner muß das Programm „Opus“ im „Step Scan“-Modus mit den gewünschten Parametern (insbesondere externer Triggerung) gestartet und in Aufnahmebereitschaft versetzt werden.

⁶¹ Hold, M. (2001); Programmbeschreibung für FFCP Version 1.2.

Nun übernimmt das Programm „FFCP“ die weitere Steuerung/Kontrolle.

Bei der automatischen „Step-Scan“-Messung wird zunächst die Pumpe gestartet, dann erst nach einer kurzen Verzögerungszeit (um eine Verunreinigung der Zelle zu vermeiden) das Magnetventil zwischen Pumpe und Reaktionszelle geöffnet und die Zelle so lange evakuiert, bis der Druck unter einen vom Benutzer vorgegebenen Wert gesunken ist. Dann schließt dieses Magnetventil und die Pumpe wird abgeschaltet (um Vibrationen während der Messung zu vermeiden).

Jetzt wird das entsprechende Magnetventil geöffnet, um den 1. Reaktanten in die Zelle einzufüllen. Dabei wird ständig der Druck gemessen und das Magnetventil bei Erreichen des gewünschten Fülldruckes geschlossen. Die Druckmessung erfolgt dabei automatisch mit dem Druckmeßgerät, das die höchst mögliche Genauigkeit bietet. Auf diese Weise werden nacheinander die drei Gase in den gewünschten Mengen eingefüllt.

Nach Füllung der Zelle wartet das Programm eine vorgegebene Zeit bis zur vollständigen Durchmischung und gibt dann zeitgleich einen Trigger-TTL-Puls zum Start sowohl an den LASER als auch an „Opus“. Sofern mehrere Photolysen derselben Füllung gewünscht sind, wartet das Programm eine vorgegebene Zeit und gibt dann erneut die Trigger-Pulse an den LASER und „Opus“.

Danach wird die Reaktionsmischung abgepumpt und die Füllprozedur startet wie oben beschrieben von neuem.

3.2 Erzeugung der Fluor-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome

Die für die Reaktionen benötigten Atome wurden durch eine elektrodenlose Mikrowellenentladung ($\lambda/4$ -Resonator; Bosch Radarmed) mit einer mittleren Ausgangsleistung von 70 Watt erzeugt. Das Zünden der Mikrowelle wurde durch ein schwaches elektrisches Wechselfeld (15 kV/cm; 10 kHz) erleichtert. Fluor und Sauerstoff wurden als hochverdünnte Gasmischungen mit Helium eingesetzt und vor der Entladung noch weiter mit Helium verdünnt. Bei der Erzeugung der Fluor-Atome befand sich im Entladungsröhrchen eine Al_2O_3 -Keramik, um die Reaktion mit dem Quarzröhrchen (Bildung von Siliziumfluorid) zu vermindern.

Der Dissoziationsgrad von Fluor (gemessen auf $m/z = 38$) lag bei 75 bis 95 %, derjenige von Sauerstoff (untergrundkorrigiert gemessen auf $m/z = 32$) in Abwesenheit von Fluor bei 20 %. Bei gleichzeitiger Zugabe von Sauerstoff und Fluor, so wie es bei der Durchführung der Messungen der Fall war, blieb der Dissoziationsgrad von Fluor fast unverändert, während der von Sauerstoff auf 40-50 % anstieg.

3.3 Dosierung der Gase und Flüssigkeiten

3.3.1 Messungen in der Multirefleksionszelle an der FT-IR-Apparatur

Weil man auf Grund der hohen Nachweisempfindlichkeit für Messungen in der Multirefleksionszelle nur eine sehr geringe Konzentration (einen Partialdruck im 1 mbar-Bereich oder darunter) benötigt, gelang auch bei allen untersuchten flüssigen Substanzen das Einfüllen in die Zelle mittels des eigenen Dampfdrucks dieser Substanzen. Die Konzentration in der Zelle konnte durch Messung des Druckanstiegs beim Einfüllen nach dem idealen Gasgesetz berechnet werden.

Bei flüssigen Substanzen mit hohem Dampfdruck oder bei Gasen aus Druckgasflaschen wurde ein Feindosierventil (Hoke Mikro-Mite) zwischengeschaltet, um einen langsamen und damit kontrollierbaren Druckanstieg in der Zelle zu gewährleisten.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen war es nicht erforderlich, während der Aufnahme der IR-Spektren weitere Substanzen in die Zelle einströmen zu lassen.

3.3.2 Messungen in Strömungsreaktoren

Alle in einen Strömungsreaktor gegebenen Substanzen wurden so weit mit Helium verdünnt, daß letzteres mehr als 90 Vol-% des gesamten Gasflusses ausmachte. Helium eignet sich

besonders gut als Trägergas, weil es eine hohe Wärmeleitfähigkeit hat und damit die gleichmäßige und schnelle Temperierung der Reaktionsmischung gewährleistet ist (isotherme Bedingungen im Strömungssystem); dies ist eine wichtige Voraussetzung für die Messung der Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskoeffizienten.

Die Dosierung von nicht aggressiven Gasen bzw. Flüssiggasen (z.B. Helium, Argon, Chlormethan, Methan sowie Ethan) erfolgte mit geeichten Flußmessern (Tylan FC 260).

Die aggressiven Gase (z.B. Fluor, Stickstoffmonoxid) wurden über ein Feindosierventil (Hoke Mikro-Mite) zugegeben.

Die untersuchten Flüssigkeiten wurden in einen Sättiger (siehe unten Abbildung 16) gegeben, dann mit Helium als Trägergas ein Druck von $3,0 \cdot 10^5$ Pa (absolut) eingestellt und diese Gasmischungen ebenfalls über ein selbst kalibriertes Feindosierventil (Hoke, Mikro-Mite) dem Strömungsreaktor zugeführt.

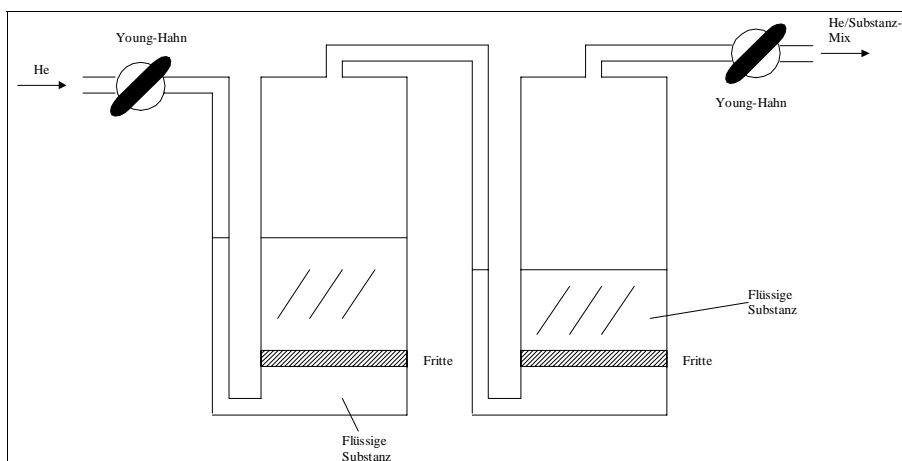


Abbildung 16: zweistufiger Sättiger

3.4 Reinheit der verwendeten Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt:

Substanz	Reinheit	Hersteller/Verkäufer
Helium	99,996 %	Messer-Griesheim, Frankfurt a. M.
Argon	99,998 %	Messer-Griesheim
Methan CH ₄	99,995 %	Messer-Griesheim

Substanz	Reinheit	Hersteller/Verkäufer
Ethan C_2H_6	99,5 %	Messer-Griesheim
Helium/Fluor-Gasmischung (0,5 Vol-% Fluor)	99,996 % (Helium)	Messer-Griesheim
Helium/Fluor-Gasmischung (5,0 Vol-% Fluor)	99,996 % (Helium)	Messer-Griesheim
Dichlormethan CH_2Cl_2	99,5 % (enthält 20 ppm 2-Methyl-2-buten als Stabilisator)	Merck, Darmstadt
Chlormethan CH_3Cl	99,5 %	Prax-Air, Oevel (Belgien)
Bis(difluormethyl)ether CHF_2OCHF_2	97 %	Fluorochem LTD, Wesley Street, Old Glossop, Derbyshire SK13 9RY
Sauerstoff	99,995 %	Messer Griesheim
Stickstoffmonoxid NO	99,5 %	Messer Griesheim
1-Ethynyl-1-methylcyclopropan		Inst. f. Organische Chemie, Arbeitskreis de Meijere, Universität Göttingen
Kohlenmonoxid CO	>99 %	
Ethylnonafluorbutylether $C_4F_9OC_2H_5$		3M Deutschland GmbH, Carl-Schurz-Str. 1, 41453 Neuss
Methylnonafluorbutylether $C_4F_9OCH_3$		3M Deutschland GmbH
2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-butanol $CF_3CF_2CF_2CH_2OH$	98 %	Aldrich, Milwaukee, WI 53201 USA
2-Fluorethanol CH_2FCH_2OH	95 %	Aldrich
1,1,1,2-Tetrafluorethan	99+ %	Aldrich
2,2,2-Trifluorethanol CF_3CH_2OH	99+ %	Lancaster

Tabelle 1: Reinheit der verwendeten Chemikalien

3.5 Ausführung und Auswertung der Messungen

3.5.1 Messungen im Strömungsreaktor mit dem EI-Massenspektrometer

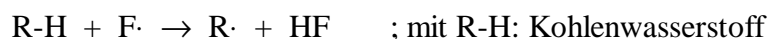
3.5.1.1 Allgemeines

Alle untersuchten Reaktionen wurden in einem isothermen Strömungssystem durchgeführt. In diesem lag eine laminare Strömung mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit vor (vgl. dazu Kapitel 2.3, S.13). Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet sich in Kap. 3.1.1 (S. 16).

Das Ventil zwischen der Pumpe E 250 und dem Strömungssystem war während der Messungen stets vollständig geöffnet, um einen möglichst geringen Druck zu erreichen; dies war wichtig, um Folgereaktionen gering zu halten.

Bei EI-Elektronenenergien (IP) im Bereich von 4,5 bis 29,5 eV wurde stets ein Emissionsstrom von 22 μA , bei IP = 70 eV einer von 30 μA eingestellt.

Alle untersuchten Radikale wurden durch Zugabe von Fluor-Atomen (= erster zugegebener Reaktant) zu den Kohlenwasserstoffen⁶² erzeugt:



3.5.1.2 Durchführung der Produktuntersuchungen

Zu Beginn einer Meßreihe wurden zunächst Massenspektren unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen aufgenommen, um einen Überblick über die ablaufenden Reaktionen zu bekommen. Alle Übersichtsspektren wurden mit dem Zweikanalzähler bei 100 bzw. 200 ms Zählzeit pro Meßpunkt und linearem Massendurchlauf registriert.

Anschließend wurden nacheinander am Massenspektrometer gezielt die m/z-Zahlen für die sich im Übersichtsspektrum ändernden Signale eingestellt und letztere nochmals mit längeren Einzelionen-Zählzeiten (üblicherweise 5-10 Messungen mit je 10 Sekunden) gemessen. Auf diese Weise wurden die qualitativen Produktuntersuchungen durchgeführt.

Für quantitative Produktuntersuchungen war die Ermittlung der massenspektrometrischen Empfindlichkeiten erforderlich (vgl. Kap. 2.2, S. 12). Dazu wurden die als Produkte entstehenden Substanzen separat in verschiedenen bekannten Konzentrationen (berechnet nach Gleichung (19), S. 14) in die Apparatur gegeben und diese Konzentration dann als Funktion des DATA-Werts aus der Einzelionenzählung aufgenommen.

3.5.1.3 Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten nach der Relativmethode

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten wurde überwiegend die Relativmethode

⁶² In den Begriff *Kohlenwasserstoff* sind hier auch die teilhalogenierten Kohlenwasserstoffe, Ether und Alkohole mit einbezogen.

gemäß Kapitel 2.1.1.2 (S. 10) eingesetzt.

Dabei wurde jeweils die Reaktion unter gleichen Bedingungen mit und ohne Umsatz untersucht. Die Reaktionsstrecke blieb konstant. Bei der Radikalerzeugung wurde dazu die Änderung der Intensität des Kohlenwasserstoffs gemessen und eine Variation der Umsätze durch Verändern der zugegebenen Fluor-Atom-Konzentration erreicht. Bei der Umsetzung der Radikale wurde entsprechend die Änderung der Intensität des Radikales gemessen und die Konzentration des zweiten Reaktanten variiert, während die Fluor-Atom-Konzentration konstant blieb. Die für die Auswertung verwendeten Werte sind Mittelwerte aus 3 bis 10 Messungen bei Zählzeiten von 5 bis 30 Sekunden; die genauen Versuchsbedingungen sind jeweils bei den Meßwerttabellen vermerkt.

Für die Messung der Umsetzung eines Kohlenwasserstoffs mit einem anderen Reaktanten wurde praktisch so vorgegangen, daß der zu untersuchende Kohlenwasserstoff und die Referenzsubstanz gleichzeitig unter großer Verdünnung mit Helium ($[\text{He}] > 90 \text{ Vol-\%}$) in das Strömungssystem geleitet und sodann die interessierende m/z -Zahl des Kohlenwasserstoffs am Massenspektrometer eingestellt wurde; nun erfolgte unter Abwesenheit des anderen Reaktanten die wiederholte Messung der Intensität (meistens 5 Messungen bei je 10 Sekunden Zählzeit), dann wurde der andere Reaktant zugegeben und die Messung in gleicher Weise wiederholt. Die zwischen der Zugabe des anderen Reaktanten und dem Beginn der (zweiten) Zählung liegende Pause wurde so gewählt, daß zum Start der Zählung ein konstantes Signal vorlag. Analog wurden auch die Messungen auf dem m/z -Wert der Referenzsubstanz durchgeführt. Aus den so erhaltenen vier Mittelwerten konnte nun ein Wert für die doppelt-logarithmische Auftragung gemäß Gleichung (10) (S. 10) berechnet werden (vgl. Kap. 2.1.1.2, S. 10). Dabei wurde für die Konzentration zur Zeit $t'=0$ der DATA-Wert *ohne* Zugabe des anderen Reaktanten und für diejenige zur Zeit $t'=t$ derjenige *mit* Zugabe des anderen Reaktanten eingesetzt. Die gesamte soeben beschriebene Prozedur wurde bei verschiedenen Konzentrationen des anderen Reaktanten wiederholt. Die Steigung der doppelt-logarithmischen Auftragung wurde mittels linearer Regression (*Methode der kleinsten Quadratsumme*) berechnet.

Sofern ein meßbarer Untergrund (BKG) bei einer Masse vorlag, wurde dieser unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Messung durchgeführt werden sollte, registriert und für die Auswertung vom späteren Meßwert (DATA) subtrahiert; das Steuerungsprogramm „WinSiccon“ führte letztere Korrektur dann automatisch durch.

Sofern bei den Reaktionen der erzeugten Radikale der interessierende m/z -Wert des Radikals

noch mit einem Fragment des Ausgangsmoleküls (Vorläufer des Radikales) überlagert war, erfolgte eine *Umsatzkorrektur* dieses Wertes. Das Verfahren sei am Beispiel von Methan erklärt:

Soll die Reaktion des (aus Zugabe von Fluor-Atomen zu Methan-Gas erzeugten) Methylradikals ($M_r = 15$) mit O-Atomen ($\cdot\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$) gemessen werden, so ist auf m/z 15 auch bei nicht sehr hoher EI-Elektronenenergie noch ein Fragment von Methan ($M_r = 16$) zu erkennen. Die für die weitere Auswertung verwendeten (umsatz-)korrigierten Intensitäten I^{korr} wurden dann folgendermaßen berechnet:

$$I^{\text{korr}}(15+F-O) = I^{\text{überlagert}}(15+F-O) - I(15-F-O) \frac{I(16+F-O)}{I(16-F-O)} \quad (24)$$

$$I^{\text{korr}}(15+F+O) = I^{\text{überlagert}}(15+F+O) - I(15-F-O) \frac{I(16+F-O)}{I(16-F-O)}$$

Dabei bedeuten:

$I(16-F-O)$ = Intensität auf m/z 16, ohne Zugabe von F- und O-Atomen

$I(16+F-O)$ = Intensität auf m/z 16, bei Zugabe von F-, aber ohne die von O-Atomen

$I^{\text{überlagert}}(15+F+O)$ = tatsächlich gemessene Intensität auf m/z 15 bei Zugabe von F u. O

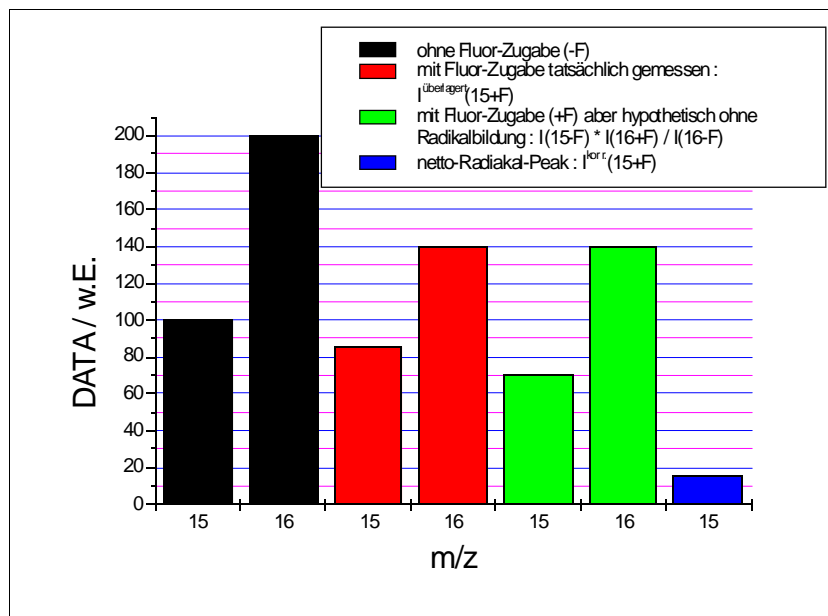


Abbildung 17: Beispiel zur Illustration der Umsatzkorrektur

Zur Berechnung von Gleichung (24) muß zunächst also auf m/z 16 das Verhältnis der Intensitäten $I(16+F-O)$ zu $I(16-F-O)$ bestimmt werden, d.h. die relative Abnahme des Molekülonen-Peaks bei Zugabe von Fluor-Atomen (= Umsatz der radikalerzeugenden Reaktion). Der reine Fragmentanteil auf m/z 15 wird durch diese Reaktion natürlich in gleicher

Höhe vermindert; wenn man also (hypothetisch) annimmt, das Radikal selbst würde auf m/z 15 *kein* Signal zeigen, würde man die in Abbildung 17 grün gezeichneten Peaks erwarten, die beide bezogen auf die schwarzen Peaks um den selben Prozentsatz (in diesem Beispiel: 30 %) vermindert sind. Das Verhältnis der Intensitäten auf m/z 16 zu dem auf m/z 15 in Höhe von $200/100=2,00$ sollte also auch nach Fluor-Atom-Zugabe erhalten bleiben.

Faktisch sinkt dieses Verhältnis aber auf 1,65, denn tatsächlich wird auf m/z 15 nicht eine Intensität von 70 (hypothetischer grüner Peak in Abbildung 17), sondern von 85 (roter Peak) gemessen. Die Differenz aus dem grünen hypothetischen und dem roten tatsächlichen Wert auf m/z 15 ergibt die umsatzkorrigierte (d.h. die wahre) Signalintensität des Radikals. Nur dieser umsatzkorrigierte (in Abbildung 17 blau dargestellte) Wert wird vom Programm „WinSiccon“ zur weiteren Auswertung (Erstellung der doppelt-logarithmische Auftragung gemäß Gleichung (10), S. 10) herangezogen.

Das Computerprogramm ermöglicht auch eine konsequente Fehlerrechnung mit Fehlerfortpflanzung, so daß alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen Fehler der Mittelwerte für ein Konfidenzintervall von 95 % berechnet sind. Eine ausführliche Erläuterung der Fehlerrechnung findet man in der Programmbeschreibung⁶³.

Als Fehler der Steigungen und Achsenabschnitte aus den linearen Regressionen sind die jeweiligen Standardabweichungen angegeben.

Aufgrund der endlichen Bandbreite des 85-MHz-Zweikanalzählers treten bei Ionenströmen größer als ca. 10^6 s^{-1} Sättigungserscheinungen („pulse pile up“) auf, die zu einer Verfälschung der Zählung führen; im Experiment wurde daher immer weit unterhalb dieses Wertes gezählt.

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der radikalerzeugenden Reaktion des Kohlenwasserstoffs mit Fluor-Atomen fand der Strömungsreaktor in Abbildung 5 (S. 17) Verwendung. Die Kohlenwasserstoffe wurden durch die innere Sonde zugegeben und die durch Mikrowellenentladung aus Fluor-Molekülen erzeugten Fluor-Atome durch den seitlichen Einlaß zugeführt. Die Reaktionsstrecke lag typischerweise bei 1-3 cm. Die Messung der Intensität ohne Umsatz erfolgte durch Abschalten der Mikrowellenentladung, wobei der F_2 -Fluß in den Strömungsreaktor aber beibehalten wurde. Durch Voruntersuchungen war sichergestellt, daß der Kohlenwasserstoff unter den relevanten Bedingungen keine meßbare Reaktion mit Fluor-Molekülen (F_2) einging.

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion des erzeugten Kohlenwasserstoffradikals mit molekularem Sauerstoff oder mit Stickstoffmonoxid kam

63 Hold, M. (2001); Programmbeschreibung zu Winsiccon 1.7; Kap. 5.4, S. 31 ff..

ebenfalls der Strömungsreaktor in Abbildung 5 (S. 17) zum Einsatz. Wie soeben beschrieben, wurden zur radikal erzeugenden Reaktion Fluor-Atome durch den seitlichen MWE-Einlaß zugeführt. Zusätzlich zum Kohlenwasserstoff wurde durch die innere Sonde noch molekularer Sauerstoff bzw. Stickstoffmonoxid zugeführt, um die Reaktion mit dem Radikal zu ermöglichen. Die Reaktionsstrecken lagen typischerweise bei 2-5 cm. Zur Messung der Intensität des Radikals ohne Umsatz wurde der Zufluß des molekularen Sauerstoffs bzw. Stickstoffmonoxids computergesteuert durch ein Magnetventil abgeschaltet. Die Zugabe von Helium kompensierte den Druck im Strömungsreaktor, sofern dieser durch das Schließen des Magnetventils für den zweiten Reaktanten meßbar abnahm.

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion des erzeugten Kohlenwasserstoffradikals mit atomarem Sauerstoff fand häufig ebenfalls der Strömungsreaktor in Abbildung 5 (S. 17) Verwendung. Wie oben beschrieben, wurden zur radikal erzeugenden Reaktion durch den seitlichen MWE-Einlaß Fluor-Atome und zusätzlich zu diesen noch atomarer Sauerstoff zugeführt (welcher durch Mikrowellenentladung aus molekularem Sauerstoff erzeugt worden war). Die Reaktionsstrecken lagen typischerweise bei 2-4 cm. Zur Messung der Intensität des Radikals ohne Umsatz wurde der Zufluß des molekularen und damit auch der des atomaren Sauerstoffs computergesteuert durch ein Magnetventil abgeschaltet. Weil es sich dabei um einen vergleichsweise geringen Teilgasfluß handelte, war eine Druck-Kompensation mit Helium nicht erforderlich.

Zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion des erzeugten Kohlenwasserstoffradikals mit atomarem Sauerstoff wurde zum Teil auch der Strömungsreaktor in Abbildung 6 (S. 17) verwendet und ebenso für die Untersuchung der Reaktion des Radikals mit Wasserstoffatomen genutzt. Im Gegensatz zu dem oben Beschriebenen, konnten hiermit jedoch keine Messungen zur Temperaturabhängig durchgeführt werden. Auch hierbei wurden zur radikal erzeugenden Reaktion Fluor-Atome durch den ersten seitlichen MWE-Einlaß zugeführt. Durch den zweiten seitlichen MWE-Einlaß strömte atomarer Sauerstoff bzw. atomarer Wasserstoff (welcher durch Mikrowellenentladung aus molekularem Sauerstoff bzw. molekularem Wasserstoff erzeugt worden war), um die Reaktion mit dem Radikal zu ermöglichen. Die Reaktionsstrecken lagen typischerweise bei 2-4 cm. Die Messung der Intensität ohne Umsatz erfolgte durch Abschalten der Mikrowellenentladung, wobei der O₂-Fluß bzw. H₂-Fluß in den Strömungsreaktor aber beibehalten wurde.

Auf eine Diffusions-Korrektur nach Gleichung (21) (S. 14) wurde verzichtet, da die dafür zu berücksichtigenden Änderungen weit geringer als die Meßfehler waren⁶⁴.

3.5.1.4 Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten nach der Absolutmethode

Aus den in Kap. 2.1.1.1 (S. 8) genannten Gründen ist die Methode der Absolutmessung mit einigen Schwierigkeiten verbunden, so daß sie in der vorliegenden Arbeit nur für einige ausgewählte Reaktionen Verwendung fand. Alle Reaktionen wurden isotherm in dem in Abbildung 5 (S. 17) beschriebenen Strömungsreaktor ausgeführt.

Zum einen erfolgte die Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Kombinationsreaktion von Radikalen mittels der Absolutmethode. Dazu wurden durch die Reaktion eines geeigneten Vorläufer-Kohlenwasserstoffs mit Fluor-Atomen die Radikale erzeugt, dann das Signal auf dem m/z-Wert des Radikals als Funktion der Reaktionsstrecke (durch Verschiebung der inneren Sonde) aufgenommen. Für die Sondenstellung, für die das Signal maximale Intensität aufwies, wurde unter der Annahme, daß die Radikalerzeugung beendet war und hier die Kombination begann, die Reaktionszeit der Kombination $t_0 = 0$ gesetzt. Nun mußten die nötigen Werte für eine Auftragung gemäß Gleichung (8) (S. 9) registriert werden. Dazu wurde jeweils für verschiedene Reaktionsstrecken (und damit für verschiedene Reaktionszeiten) das Signal auf dem m/z-Wert des Radikals mit und ohne Zugabe von Fluor-Atomen gemessen. Die Umrechnung der Reaktionsstrecken in die Reaktionszeiten erfolgte nach Gleichung (18) (S. 13). Die Ausgangskonzentration des Radikals wurde aus der Konzentration des Vorläufer-Kohlenwasserstoffs (berechnet nach Gleichung (19), S. 14) und dessen Umsatz nach Zugabe von Fluor-Atomen berechnet. Dieser Umsatz wurde auf der m/z-Zahl des Molekülionenpeaks des Vorläufer-Kohlenwasserstoffs bei derjenigen Reaktionsstrecke gemessen, die die maximale Signalintensität auf der m/z-Zahl des Radikals aufwies. Weil in dem Ausdruck auf der linken Seite der Gleichung (8) (S. 9) lediglich das Verhältnis von Konzentrationen eingeht, ist eine Kalibrierung und Umrechnung der DATA-Werte für die Reaktionszeiten $t > 0$ in die entsprechenden Konzentrationen nicht erforderlich. Statt der Konzentrationen konnte dort direkt die Differenz der DATA-Werte mit Zugabe und ohne Zugabe von Fluor-Atomen (= DATA-Wert des reinen Radikals ohne BKG) eingesetzt werden.

Zum anderen wurde der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion von Radikalen mit molekularem Sauerstoff mittels der Absolutmethode analog ermittelt. Zur Auswertung fand hierzu jedoch die Gleichung (4) (S. 8) Verwendung; die Messungen wurden mit einem

⁶⁴ Dies ergab eine exemplarische Rechnung für $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{F}$ bei 298 K mit $v = 5750 \text{ cm/s}$ und $D_{\text{AB}} = 317 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Überschuß an molekularem Sauerstoff, d.h. unter der Bedingung pseudo-erster Ordnung durchgeführt. Die Konzentration des molekularen Sauerstoffs wurde gemäß Gleichung (19) (S. 14) berechnet, wobei der Fluß durch einen geeichten Flußmesser bestimmt worden war.

3.5.2 Verwendung des Strömungsreaktors mit Ofenheizung

In dem in Kapitel 3.1.2 (S. 26) beschriebenen Strömungsreaktor mit Ofenheizung wurde die thermische Aktivierung des 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan durchgeführt. Die Zuführung der Substanz fand über einen Sättiger (Abbildung 16, S. 48) statt (vgl. Kap. 3.3, S. 47), wobei sie stark mit Helium verdünnt wurde ($[\text{He}] \approx 90\text{-}95 \text{ Vol-\%}$). Über das Ventil zur Pumpe konnte der gewünschte Druck im Strömungsreaktor eingestellt werden. Die Konzentrationen ergaben sich aus Gleichung (19) (S. 14). Die Reaktionszeiten wurden gemäß Gleichung (18) (S. 13) für $s = 200 \text{ mm}$ berechnet. Soweit Temperatur, Aktivierungsenergie und Vorfaktor bekannt waren, konnte aus Gleichung (11) (S. 10) der Geschwindigkeitskoeffizient k berechnet werden. Mit diesem und mit der Reaktionszeit t konnte für die Isomerisierungsreaktion der Umsatz berechnet werden. Für eine solche Reaktion vom Typ $\text{KW} \rightarrow \text{Produkte}$ gilt folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{d[\text{KW}]}{dt} = -k \cdot [\text{KW}]$$

Durch Lösung dieser Differentialgleichung erhält man den Bruchteil, auf den die Konzentration des Edukts KW nach Ablauf der Reaktion (d.h. am Ende des Reaktorofens) abgesunken ist:

$$\frac{[\text{KW}]_{t_{\text{ende}}}}{[\text{KW}]_{t_0}} = \exp\{-k \cdot (t_{\text{ende}} - t_0)\} \quad (25)$$

Umgekehrt kann man nach der Messung dieses Bruchteils in einem Experiment mit Hilfe der Gleichung (25) in Verbindung mit der Gleichung (11) (S. 10) auch eine grobe Abschätzung der (Arrhenius-)Aktivierungsenergie und des Vorfaktors vornehmen.

Unter Fluß von Helium wurde zunächst die Stabilisierung der gewünschten Ofentemperatur abgewartet, dann das 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan zugegeben und anschließend erst die Produkte in der Glaskühlfalle bei 77 K ausgefrorenen. Danach konnte die Kühlfalle an die evakuierte Multirefleksionskugelzelle des FT-IR-Spektrometers angeschlossen und dort ganz langsam bis auf 25 °C erwärmt werden. Weil mit dem FT-IR-Gerät in schneller Folge Spektren aufgenommen werden konnten, war so eine gewisse Stofftrennung (eine Art „fraktionierende Destillation“) mit anschließender IR-Charakterisierung möglich. Durch das Programm „Opus“ konnten Spektren erstellt werden, die nur die jeweils neu hinzugekommenen Banden zeigten.

Alternativ wurde die ausgefrorene Produktmischung mit der GC-MS-Kopplung analysiert.

3.5.3 Messungen mit der GC-MS-Kopplung

Die GC-MS-Apparatur wurde bereits oben in Kap. 3.1.3 (S. 27) eingehend beschrieben; dort ist auch die verwendete Kapillarsäule und das Trägergas, etc. angegeben.

Für alle in dieser Arbeit durchgeführten qualitativen Analysen wurden die Substanzen als Gasmischung in den Gaschromatographen injiziert, d.h bei flüssigen Substanzmischungen wurde die auf Grund ihres Dampfdrucks über ihr befindliche Gasphase verwendet.

Die EI-Elektronenenergie betrug stets 70 eV, um den Vergleich mit Literaturmassenspektren zu ermöglichen.

3.5.4 Messungen mit dem REMPI-Flugzeitmassenspektrometer

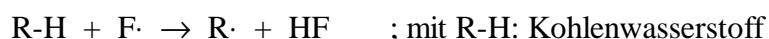
3.5.4.1 Allgemeines

Durch das REMPI-Ionisierungsverfahren können Radikale ionisiert und dann im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen werden. Oft werden selektiv sogar nur Radikale ionisiert und der Radikalvorläufer-Kohlenwasserstoff erscheint nicht im Massenspektrum.

Alle untersuchten Reaktionen wurden in einem isothermen Strömungssystem durchgeführt. In diesem lag eine laminare Strömung mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit vor (vgl. dazu Kapitel 2.3, S.13). Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet sich in Kap. 3.1.4 (S. 33).

Das Ventil zwischen der Pumpe DK 100 und dem Strömungsreaktor war während der Messungen stets vollständig geöffnet, um einen möglichst geringen Druck zu erreichen; dies war wichtig, um Folgereaktionen gering zu halten.

Alle untersuchten Radikale wurden durch Zugabe von Fluor-Atomen (= erster zugegebener Reaktant) zu den Kohlenwasserstoffen⁶⁵ erzeugt:



Die Gasflüsse wurden in der Regel so eingestellt (vgl. dazu Kap. 3.3, S. 47), daß der Umsatz des Kohlenwasserstoffs bei 10-30 % lag.

Die Energie des LASERs war so niedrig gewählt, daß keine Fragmente des Vorläufer-Kohlenwasserstoffs auf der m/z-Zahl des erwarteten Radikals zu messen waren.

Die Umrechnung der am Oszilloskop gemessenen Flugzeiten in die m/z-Zahlen erfolgte durch

⁶⁵ In den Begriff *Kohlenwasserstoff* sind hier auch die teilhalogenierten Kohlenwasserstoffe, Ether und Alkohole mit einbezogen.

Vermessung von Substanzen mit bekanntem REMPI-Massenspektrum und Extra- bzw. Interpolation mittels des Zusammenhangs: $t \propto m^{1/2}$.

3.5.4.2 Aufnahmen mit dem automatischen Wellenlängendurchlauf

Mit dem automatischen Wellenlängendurchlauf konnte auf bequeme Art und Weise festgestellt werden, bei welchen Wellenlängen des Farbstoff-LASERs das Signal des erzeugten Radikals maximal wurde, bzw. ob überhaupt ein REMPI-Signal existiert.

Das prinzipielle Verfahren ist bereits oben in Kap. 3.1.4 (S. 33) dargestellt worden.

Dem Computerprogramm wurden eine oder zwei Flugzeiten (und damit m/z -Zahlen) angegeben, für die ein Radikal-Signal erwartet wurde. Ausgehend von diesen Flugzeiten sucht das Programm nun in dem registrierten Massenspektrum in einem zuvor festgelegten kleinen Zeitintervall nach dem Signal-Maximum und speichert dieses zusammen mit der erfaßten Energie des Farbstoff-LASERs. Diese Prozedur wird für verschiedene Wellenlängen wiederholt, wobei der Computer automatisch die Wellenlänge in einer vom Benutzer festgelegten Schrittweite ändert.

3.5.4.3 Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten nach der Relativmethode

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten wurde ausschließlich die Relativmethode gemäß Kapitel 2.1.1.2 (S. 10) eingesetzt.

Dabei wurde jeweils die Reaktion unter gleichen Bedingungen mit und ohne Umsatz untersucht. Die Reaktionsstrecke blieb konstant. Für die Reaktion der Radikale mit einem weiteren Reaktanten wurde die Änderung der Intensität des Radikales gemessen und die Konzentration des zweiten Reaktanten variiert, während die Fluor-Atom-Konzentration konstant blieb. Für die Auswertung wurden überwiegend die Peak-Integrale verwendet, die sich mit einer Integrationsgrenze von 10 % des Peak-Maximums ergaben. Diese sind fast ausschließlich aus Mittelwertspektren berechnet worden, die aus 600 Einzelspektren gebildet wurden. Die genauen Versuchsbedingungen sind jeweils bei den Meßwerttabellen vermerkt.

Für die Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion eines Radikals mit einem anderen Reaktanten wurde praktisch so vorgegangen, daß der zu untersuchende Radikalvorläufer-Kohlenwasserstoff und die Radikalvorläufer-Referenzsubstanz sowie die zur Radikalerzeugung notwendigen Fluor-Atome gleichzeitig unter großer Verdünnung mit Helium ($[He] > 90 \text{ Vol-\%}$) in das Strömungssystem geleitet wurden. Dem Steuerungsprogramm wurden nun die Flugzeiten für das zu untersuchende und das Referenz-Radikal angegeben sowie ein kleines Zeitintervall, in dem es jeweils automatisch das Maximum des

Signals suchte. Nun erfolgte unter Anwesenheit des anderen Reaktanten die Messung der Signal-Intensität, dann wurde der Zufluß des anderen Reaktanten mittels Magnetventil abgeschaltet und die Messung in gleicher Weise wiederholt. Die zwischen der Abschaltung des anderen Reaktanten und dem Beginn der (zweiten) Zählung liegende Pause wurde so gewählt, daß zum Start der Zählung ein konstantes Signal vorlag.

Aus den so erhaltenen vier Meßwerten konnte nun ein Wert für die doppelt-logarithmische Auftragung gemäß Gleichung (10) (S. 10) berechnet werden (vgl. Kapitel 2.1.1.2, S. 10). Dabei wurde für die Konzentration zur Zeit $t'=0$ die Signalintensität *ohne* Zugabe des anderen Reaktanten und für die Konzentration zur Zeit $t'=t$ diejenige *mit* Zugabe des anderen Reaktanten eingesetzt.

Die gesamte soeben beschriebene Prozedur wiederholte sich bei verschiedenen Konzentrationen des anderen Reaktanten.

Die Steigung der doppelt-logarithmischen Auftragung wurde mittels linearer Regression (*Methode der kleinsten Quadratsumme*) berechnet.

3.5.5 Messungen mit dem FT-IR-Spektrometer

Eine ausführliche Beschreibung der gesamten Apparatur findet sich in Kap. 3.1.5 (S. 42).

Die Reaktanten wurden als Gase mit Hilfe von Magnetventilen, die vom Programm „FFCP“ gesteuert wurden, in die Reaktionszelle eingefüllt, wobei der Zufluß ggf. durch ein Dosierventil (HOKE, Mikro-Mite) vor dem Magnetventil vermindert wurde.

Die Radikalerzeugung durch den Photolyse-LASER bei 193 nm konnte auf dreierlei Art erfolgen:

1. Durch Photolyse von Iod-Kohlenwasserstoffen gemäß $R-I + h\nu \rightarrow R\cdot + I\cdot$
2. Durch Photolyse von $CFCl_3$ gemäß $CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2\cdot + Cl\cdot$
und anschließende Reaktion des Cl-Atoms mit dem Radikalvorläufer-Kohlenwasserstoff gemäß $R-H + Cl\cdot \rightarrow R\cdot + HCl$
3. Durch Photolyse von Ketonen gemäß $RC(=O)R + h\nu \rightarrow 2 R\cdot + CO$

In der vorliegenden Arbeit wurden lediglich die ersten beiden Möglichkeiten genutzt.

In die Zelle wurde der gewünschte Radikalvorläufer-Kohlenwasserstoff sowie der zweite Reaktant bzw. dessen Vorläufer eingefüllt. Für die Untersuchung der Reaktion eines Radikals

mit molekularem Sauerstoff konnte letzterer direkt eingefüllt werden, weil er auf Grund des sehr geringen Absorptionskoeffizienten ($0,2 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$) in kaum meßbarer Weise photolytisch in atomaren Sauerstoff gespalten wurde⁶⁶. Die Untersuchung der Reaktion eines Radikals mit atomarem Sauerstoff wurde durch Zugabe von SO_2 zur Reaktionsmischung und anschließende Cophotolyse gemäß $\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow \text{SO} + \text{O}$ ermöglicht⁶⁶.

Vor Beginn der Reaktion und nach einer bestimmten Anzahl von Pulsen des Photolyse-LASERs wurden IR-Spektren aufgenommen und die Veränderung der Banden ausgewertet. Die zur Auswertung herangezogenen FT-IR-Spektren wurden vom Programm „Opus“ zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses als Mittelwertspektren aus vielen (üblicherweise 20-100) Einzelspektren berechnet.

Für quantitative Auswertungen wurden die interessierenden Bereiche integriert.

Die zeitaufgelöste Messung zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion eines Radikals mit molekularem Sauerstoff wurde nach der Absolutmethode unter der Bedingung pseudo-erster Ordnung ausgeführt (siehe Kap. 2.1.1.1, S. 8). Für die Auswertung ist jedoch zu beachten, daß nicht die Abnahme des Radikals, sondern die Zunahme des Peroxy-Komplexes zeitaufgelöst verfolgt wurde. Gleichung (4) (S. 8) läßt sich jedoch unter Einbeziehung der Stöchiometrie und der Massenbilanz auch hierfür heranziehen. Für die Elementarreaktion $\text{A} + \text{X} \rightarrow \text{P}$ läßt sich Gleichung (4) umstellen zu

$$[\text{A}]_t = [\text{A}]_0 \cdot \exp\{-k_a[\text{X}]t\} \quad ; \quad \text{für: } [\text{X}] \gg [\text{A}]$$

Für $t = 0$ gilt: $[\text{A}] = [\text{A}]_0$ sowie $[\text{P}]_0 = 0$.

Für $t > 0$ gilt: $[\text{P}]_t = [\text{A}]_0 - [\text{A}]_t$.

Für $t \rightarrow \infty$ gilt: $[\text{P}]_\infty = [\text{A}]_0$

Damit folgt: $[\text{P}]_t = [\text{A}]_0 - [\text{A}]_t = [\text{A}]_0 - [\text{A}]_0 \cdot \exp\{-k_a[\text{X}]t\}$

$$\Rightarrow \quad [\text{P}]_t = [\text{A}]_0 \cdot \left(1 - \exp\{-k_a[\text{X}]t\}\right)$$

$$\Rightarrow \quad \ln\left\{1 - \frac{[\text{P}]_t}{[\text{A}]_0}\right\} = -k_a[\text{X}]t \quad \Rightarrow \quad \ln\left\{1 - \frac{[\text{P}]_t}{[\text{P}]_\infty}\right\} = -k_a[\text{X}]t$$

⁶⁶ Vgl. Tröger, U. (1997); S. 28.

$$\Rightarrow \ln \left\{ \frac{[P]_{\infty} - [P]_t}{[P]_{\infty}} \right\} = -k_a [X] t \quad (26)$$

Aus der Steigung der Auftragung der linken Seite von Gleichung (26) gegen die Reaktionszeit t läßt sich also bei bekannter Konzentration des Reaktanten X der Geschwindigkeitskoeffizient k_a ermitteln.

Weil auf der linken Seite von Gleichung (26) lediglich das Verhältnis der Konzentrationen des Produktes P eingeht, ist es möglich, dort die Absorbanzen einzusetzen. Die Konzentrationen sind letzteren nämlich gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz⁶⁷ direkt proportional. Die Absorbanz (auch als Extinktion E bezeichnet) ist der dekadische Logarithmus des Kehrwerts der Transmission T ($T = I/I_0$); letztere ergibt sich unmittelbar aus dem IR-Spektrum.

Für die Absorbanz E gilt also:

$$E = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad ; \quad \begin{array}{l} \text{mit } I: \text{ Intensität, } I_0: \text{ Intensität vor Durchtritt durch die Probe,} \\ c: \text{ Konzentration, } l: \text{ Länge der Absorptionsstrecke} \\ \epsilon: \text{ molarer dekadischer Absorptionskoeffizient} \end{array}$$

Die Software „Opus“ des FT-IR-Geräts ermöglicht die automatische Umwandlung der gemessenen Transmissionsspektren in Absorptionsspektren und die anschließende Integration der interessierenden Banden.

Letztlich wurden in den Term auf der linken Seite von Gleichung (26) statt der Konzentrationen also die entsprechenden Integralwerte des Absorptionsspektrums eingesetzt.

Mit dem gemessenen Druck bzw. Druckanstieg konnte die Konzentration einer eingefüllten Substanz über das ideale Gasgesetz gemäß $c = p/(R \cdot T)$ berechnet werden. Auf diese Art wurde die Konzentration des im Überschuß vorliegenden Reaktanten X berechnet.

⁶⁷ Vgl. dazu: Wedler, G. (1987); S. 532 f.

eine kurze Aufenthaltszeit im Reaktor die Bildung von Folgeprodukten (z.B. **7**) schmälern. Weil kinetische Daten für die Ringöffnung, d.h. die Reaktion von **1** zu **2**, nicht vorlagen, wurde aus Experimenten bei höheren Temperaturen (siehe unten) eine Aktivierungsenergie von 189 kJ/mol und ein Arrhenius-Vorfaktor von 10^{12} s^{-1} abgeschätzt⁶⁸. Damit errechnet man für 40 ms Reaktionszeit und einer Temperatur von 583 K keinen signifikanten Umsatz, bei 683 K aber immerhin einen von etwa 1 Promille (berechnet mittels Gleichung (25), S. 56).

Erste Experimente wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur bei 555 K und einem Druck von 15 hPa mit einer Reaktionszeit von 50 ms durchgeführt. Erwartungsgemäß war unter diesen Bedingungen kein Umsatz bzw. keine Produktbildung meßbar.

Experimente bei 683 K und einem Druck von 10 hPa (10 mbar) mit einer Reaktionszeit von 40 ms wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur wiederholt, wobei sich in den Spektren Anzeichen für einen äußerst geringen Umsatz zeigten.

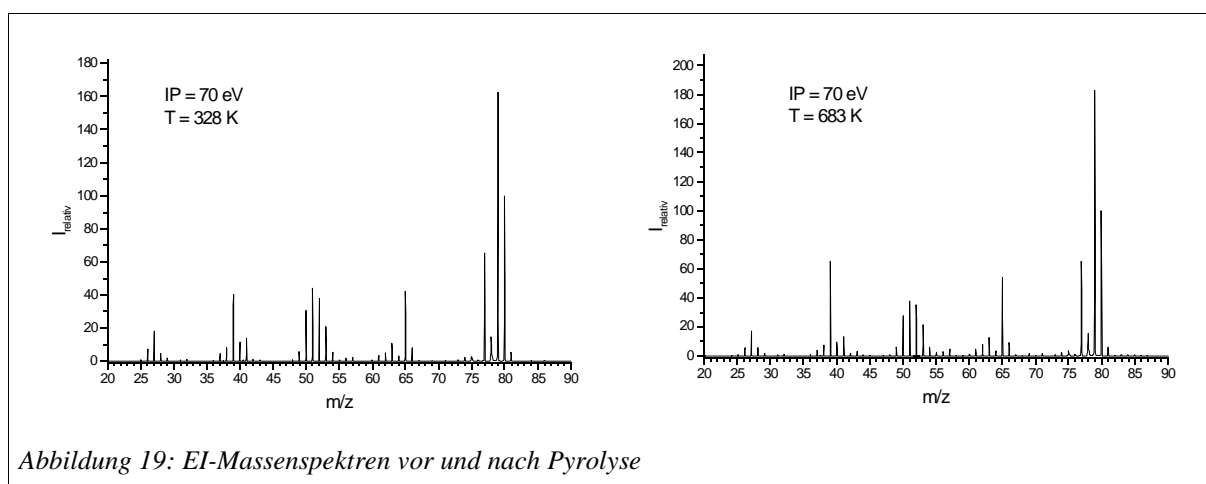


Abbildung 19: EI-Massenspektren vor und nach Pyrolyse

In den Massenspektren der Abbildung 19 lassen sich geringe Veränderungen der relativen Intensitäten erkennen; dieses Phänomen wurde auch bei einer niedrigeren EI-Elektronenenergie von $IP = 22 \text{ eV}$ beobachtet, bei der üblicherweise die Fragment-Ionen-Bildung herabgesetzt wird. Das Auftauchen neuer Peaks hingegen war nicht zu erwarten, da die potentiellen Reaktionsprodukte **3** bis **5** alle in etwa das gleiche Fragmentierungsmuster aufweisen dürften⁶⁹.

Die IR-Analyse zeigt in den Spektren mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} eine Zunahme der Banden bei 756, 850, 902, 949, 1032, 1150, 1209, 1264, 1392, 1451, 1717, 2886 und 2940 cm^{-1} (vgl. unten Abbildung 20).

Die Interpretation wird allerdings dadurch erschwert, daß für die potentiellen

⁶⁸ Vgl. dazu auch die tabellierte Werte für andere Cyclopropan-Derivate in: Hopf, H. et al. (1989); S. 380 sowie in: Pilling, M.; Seakins, P. (1995); S. 123.

⁶⁹ So jedenfalls 3-Methyl-pent3-en-1-in; vgl. NIST (1990), Mass Spectral Database.

Reaktionsprodukte **3** bis **7** weder Spektren aus der Literatur vorlagen, noch diese Substanzen (kommerziell) beschafft werden konnten; daher mußte auf Tabellen mit charakteristischen IR-Gruppenfrequenzen sowie auf Vergleichsspektren strukturell ähnlicher Verbindungen zurückgegriffen werden.

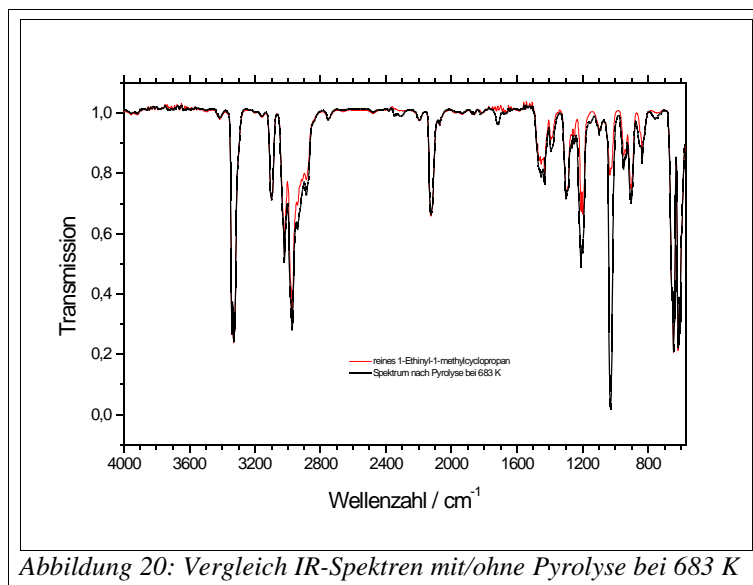


Abbildung 20: Vergleich IR-Spektren mit/ohne Pyrolyse bei 683 K

Ein hochaufgelöstes ($0,15 \text{ cm}^{-1}$) IR-Spektrum zeigt einige schwache neue Banden (vgl. Abbildung 21). Diejenigen bei 652 cm^{-1} und 1029 cm^{-1} sprechen für die Bildung von Verbindung **3** und/oder **4** (vgl. dazu das Spektrum⁷⁰ des strukturell ähnlichen 3-Penten-1-in mit den Hauptbanden bei 656 cm^{-1} und 1024 cm^{-1}). Die Banden bei 881 cm^{-1} und 1013 cm^{-1} sprechen für die Bildung von Verbindung **5** (vgl. dazu das Spektrum⁷¹ des strukturell ähnlichen 2-Methylbut-1-en-3-in mit den Banden bei 890 cm^{-1} und 1010 cm^{-1}).

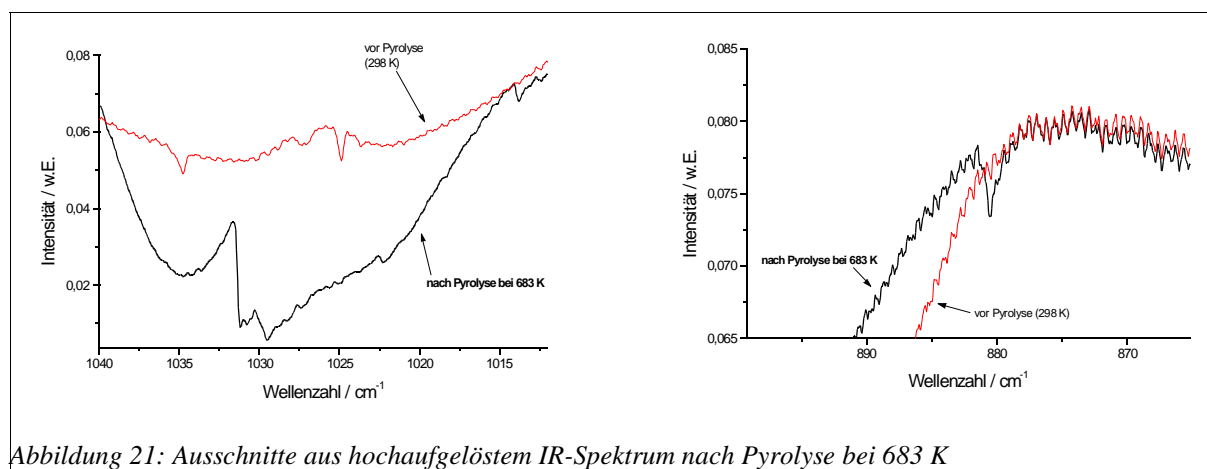


Abbildung 21: Ausschnitte aus hochaufgelöstem IR-Spektrum nach Pyrolyse bei 683 K

Um die Folgerungen aus dem Vergleich mit den charakteristischen IR-Gruppenfrequenzen

⁷⁰ NIST Chemistry WebBook (2001).

⁷¹ Pouchert, Ch. (1978).

bzw. Vergleichsspektren ähnlicher Substanzen untermauern zu können, wurden zudem die IR-Spektren einiger potentieller Isomerisierungsprodukte in Abbildung 18 (S. 62) mit dem Programmpaket „Gaussian98“ nach der Methode „B3LYP/6-31G*“ berechnet. Zuvor fand mit diesem Programm eine Geometrieoptimierung statt. Die so erhaltenen Wellenzahlen mußten jedoch zur Anpassung an experimentelle Werte noch mit einem Korrekturfaktor versehen werden. Durch Vergleich zwischen dem gemessenen (Abbildung 22) und dem berechneten IR-Spektrum (Abbildung 23) des Edukts 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan zeigte sich, daß ein Korrekturfaktor von 0,953 zu einer recht guten Anpassung führt. Unterhalb von 1500 cm^{-1} gibt es jedoch generell größere Abweichungen, so daß leider gerade in diesem wichtigen „Fingerprintbereich“ ein Vergleich mit den berechneten Spektren nur unter Vorbehalt möglich ist.

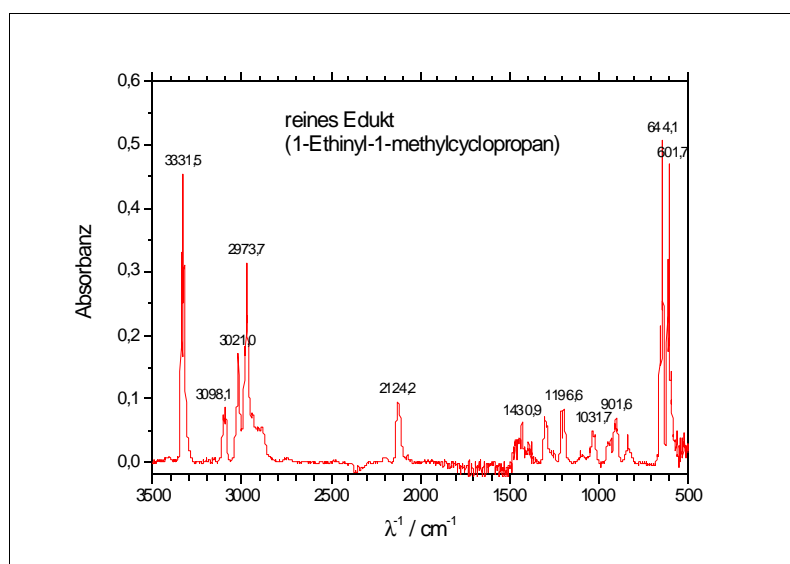


Abbildung 22: FT-IR-Spektrum von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan

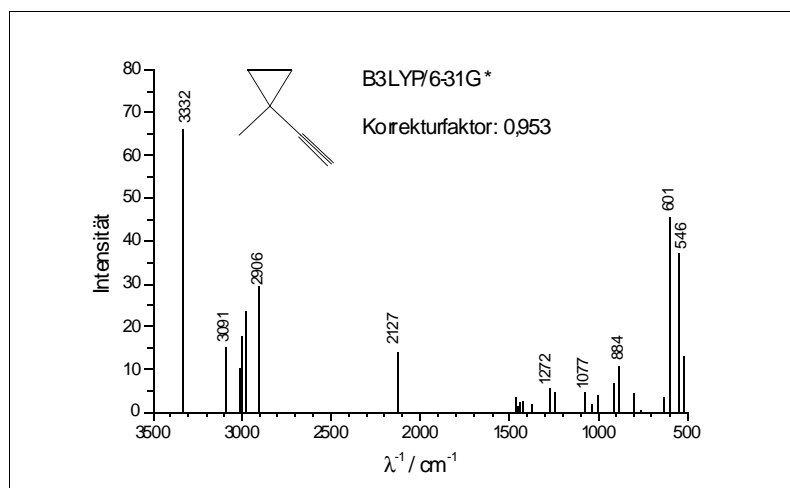


Abbildung 23: Berechnetes IR-Spektr. 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan

Auch die berechneten IR-Spektren der übrigen potentiellen Produkte wurden einheitlich mit dem Korrekturfaktor 0,953 angepaßt; die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten läßt sich anhand der CH-Schwingung der Ethin-Gruppe kontrollieren, die nach der Skalierung stets zutreffend bei 3300 cm^{-1} liegt.

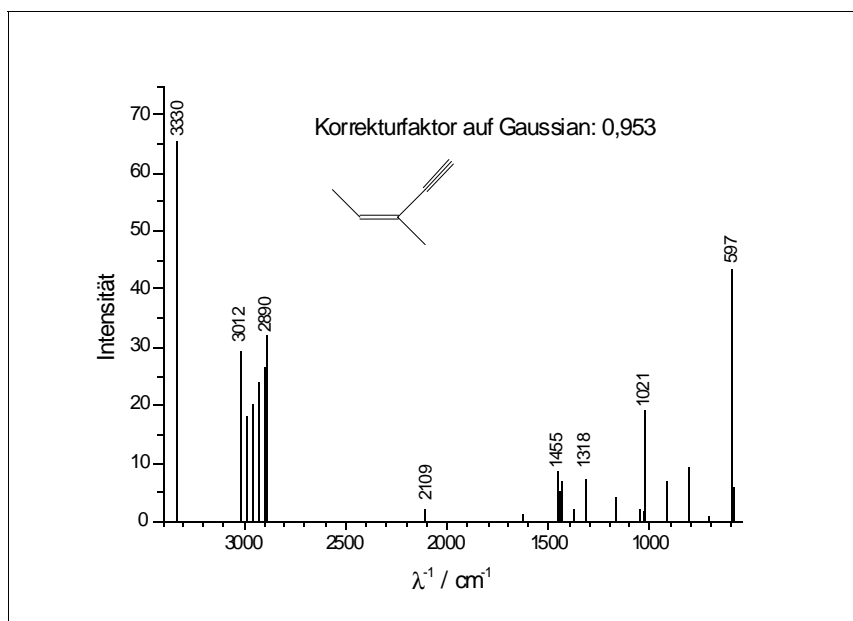


Abbildung 24: Berechnetes IR-Spektrum von *(Z)*-3-Methyl-pent-3-en-1-in

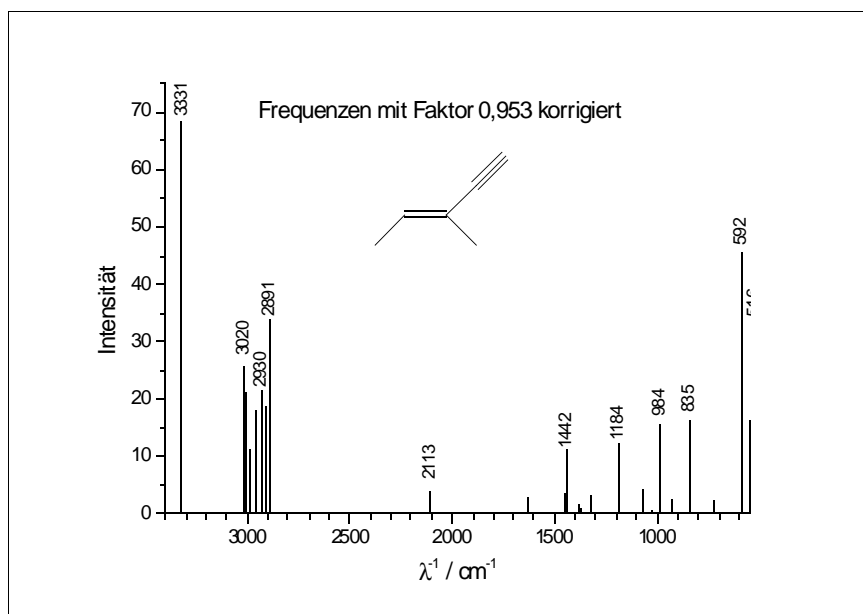


Abbildung 25: Berechnetes IR-Spektrum von *(E)*-3-Methyl-pent-3-en-1-in

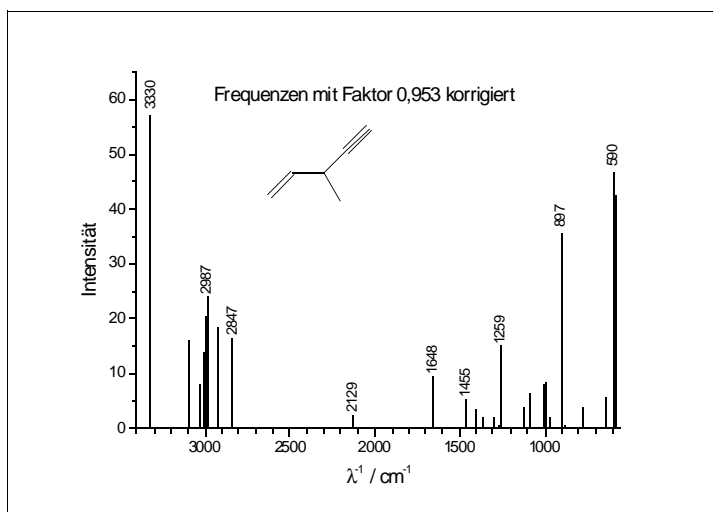


Abbildung 26: Berechn. IR-Spekt. von 3-Methyl-pent-4-en-1-in

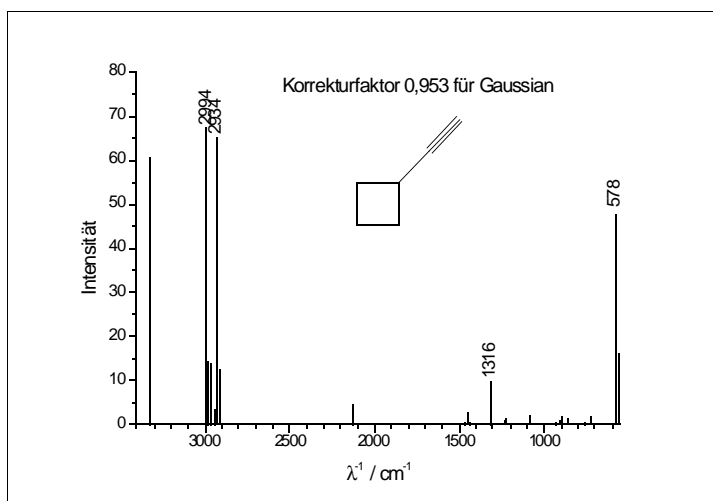


Abbildung 27: Berechn. IR-Spekt. von Ethynylcyclobutan

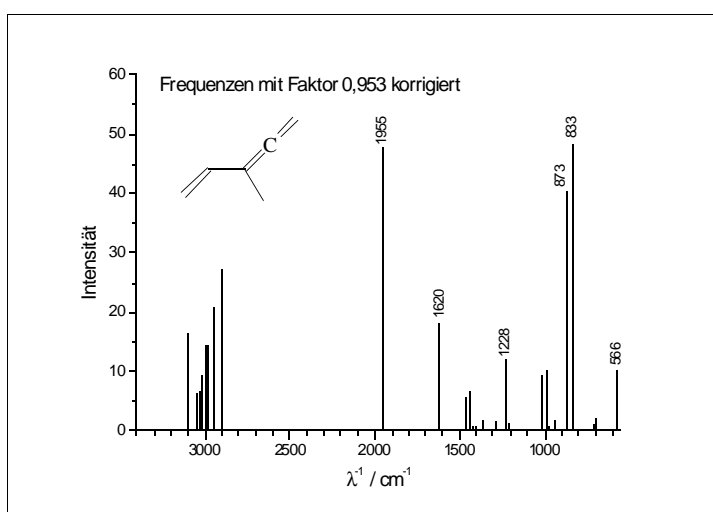


Abbildung 28: Berechn. IR-Spekt. von 3-Methylpent-1,2,4-trien

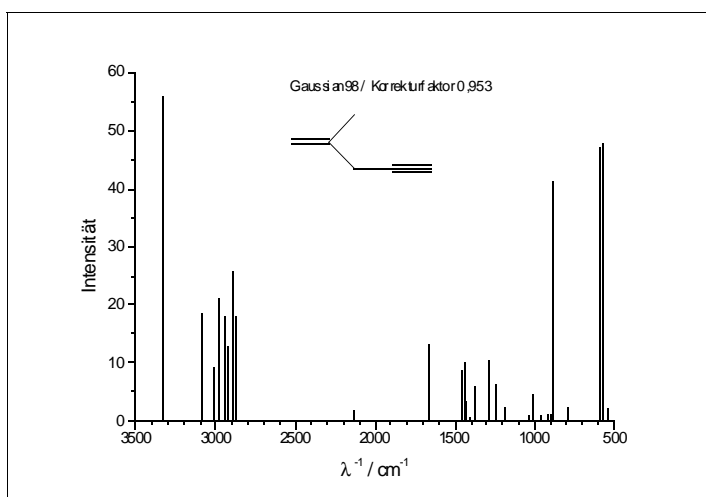


Abbildung 29: Berechn. IR-Spekt. von 2-Methylpent-1-en-4-in

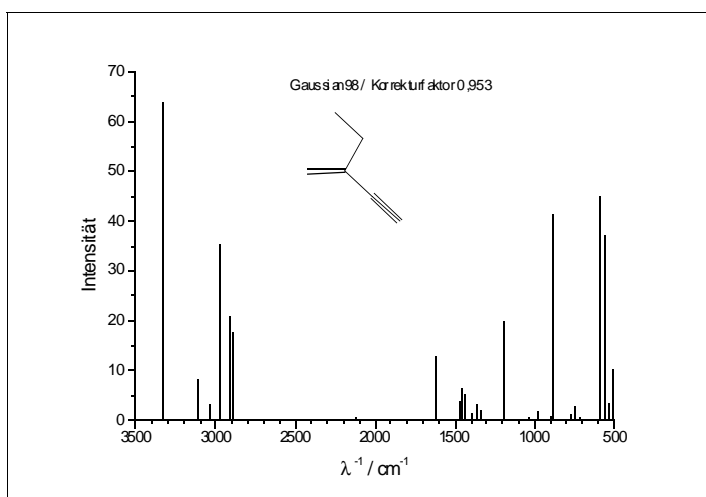


Abbildung 30: Berechnetes IR-Spekt. von Verbindung 10

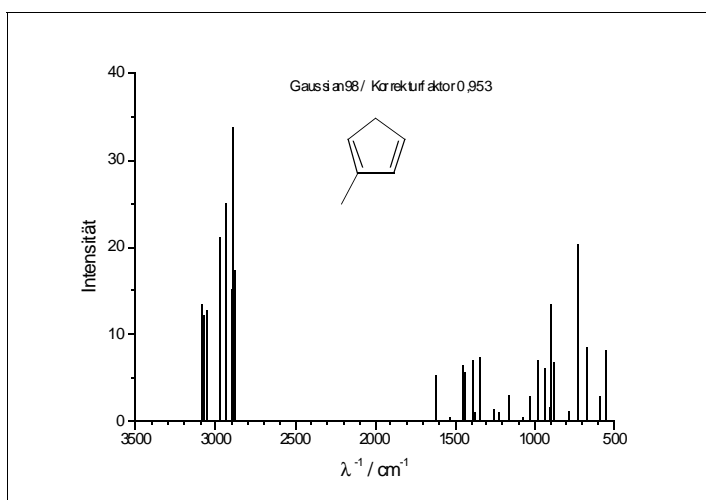


Abbildung 31: Berechnetes IR-Spekt. von Verbindung 12

Der Vergleich des berechneten IR-Spektrums von 1-Methyl-1,4-cyclopentadien (Verbindung

12 der Abbildung 18), das oben in Abbildung 31 abgebildet ist, mit dem tatsächlich gemessenen Spektrum von 1,3-Cyclopentadien läßt jedoch Zweifel an der Vollständigkeit des berechneten Spektrums aufkommen, daher wurde auch das IR-Spektrum von 1,3-Cyclopentadien berechnet.

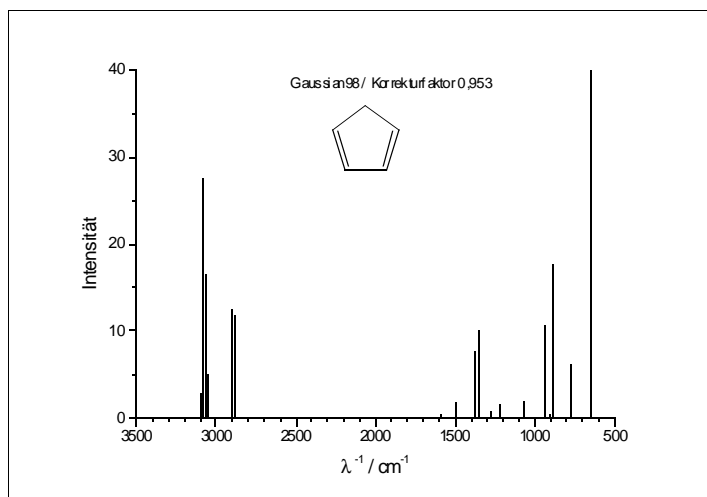


Abbildung 32: Berechnetes IR-Spekt. von 1,3-Cyclopentadien

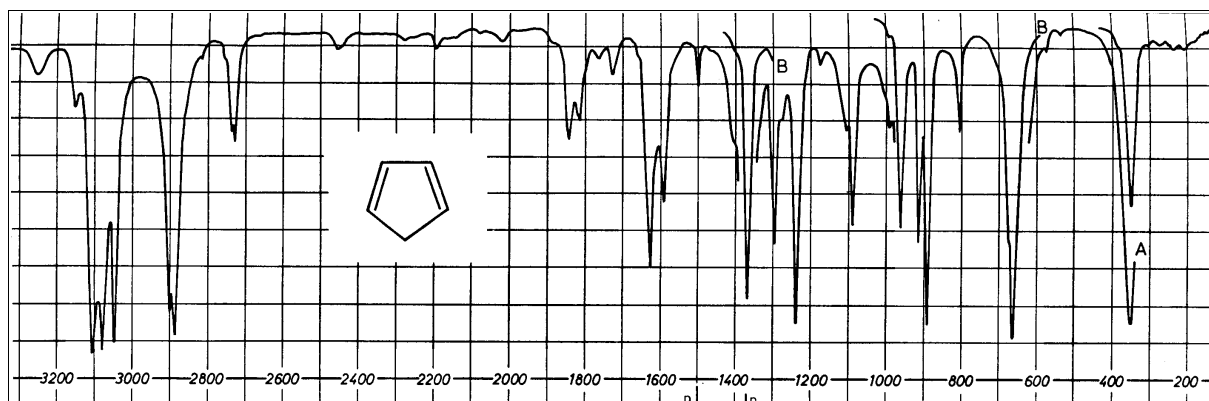


Abbildung 33: Tatsächlich gemessenes IR-Spektrum von 1,3-Cyclopentadien [Quelle: Schrader, B. (1995)]

Der direkte Vergleich von Abbildung 32 mit Abbildung 33 macht deutlich, daß in dem berechneten IR-Spektrum die Banden bei 1730, 1810, 1850 und 2750 cm^{-1} vollständig fehlen. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese Banden in dem berechneten Spektrum in Abbildung 31 des strukturell sehr ähnlichen 1-Methyl-1,4-cyclopentadien (Verbindung 12 der Abbildung 18) ebenfalls fehlen.

Die weiteren Experimente zur thermischen Aktivierung wurden nunmehr in der in Kap. 3.1.2 (S. 26) beschriebenen Apparatur ausgeführt, um bei höheren Temperaturen einen höheren Umsatz erzielen zu können. Die Ausführung und Auswertung dieser Messungen ist in Kap. 3.5.2 (S. 56) beschrieben.

Das erste Experiment in dieser Apparatur wurde bei 805 K (532 °C) realisiert. Im Strömungsreaktor herrschte dabei ein Druck von 33 mbar. Der gesamte Fluß betrug 219 SCCM. Daraus ließ sich eine Reaktionszeit von 191 ms berechnen. Unter diesen Bedingungen konnte anhand einer FT-IR-Analyse kein nennenswerter Umsatz festgestellt werden.

Daher wurde das Experiment bei 853 K (580 °C) wiederholt. Im Strömungsreaktor herrschte hierbei ein Druck von 23 mbar. Der Fluß an Helium betrug 91,3 SCCM, derjenige an 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan 3,5 SCCM. Daraus ließ sich eine Konzentration in Höhe von $1,2 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³ sowie eine Reaktionszeit von 287 ms berechnen. Es zeigte sich in der FT-IR-Analyse (vgl. dazu Kap. 3.1.5, S. 42 sowie Kap. 3.5.5, S. 59), daß dabei ein größerer Teil des Edukts umgesetzt worden sein mußte. Abbildung 34 zeigt den direkten Vergleich der FT-IR-Spektren des Edukts 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan und der Substanz-Mischung nach thermischer Aktivierung bei 853 K.

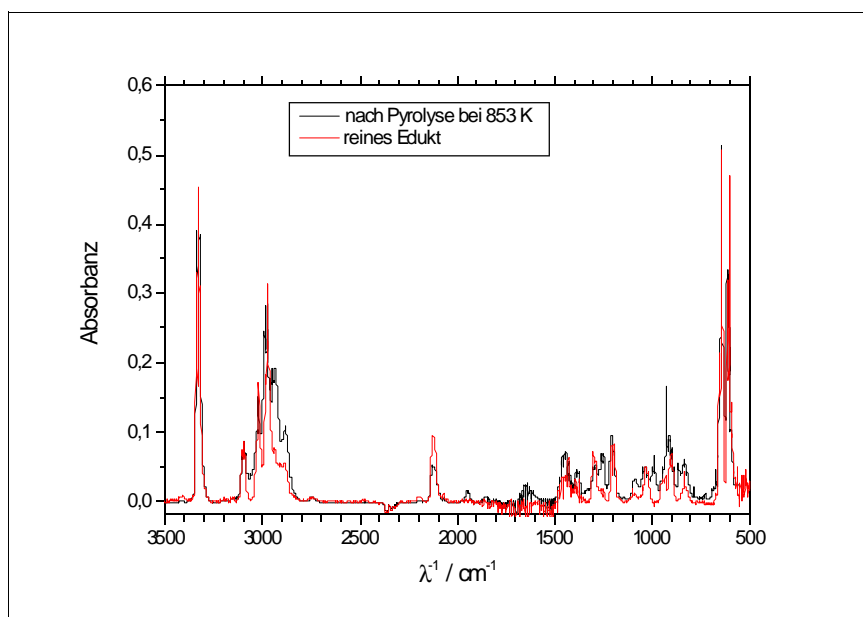


Abbildung 34: IR-Spektren vor/nach Pyrolyse bei 853 K

Die Abnahme des Edukts erkennt man in Abbildung 34 anhand der Bande bei 2128 cm⁻¹, wobei letztere nicht sehr charakteristisch sein dürfte, weil sich aus den berechneten Spektren ergibt, daß auch einige potentielle Produkte hier eine schwache Bande zeigen (vgl. oben die Abbildungen 24 bis 28). Quantitative Auswertungen kommen somit nicht in Betracht.

Die im Kap. 3.5.5 (S. 59) beschriebene „fraktionierende Destillation“ durch langsames Erwärmen der Kühlfalle wurde zwar durchgeführt, brachte aber keine brauchbare Trennung, so daß die Auswertung mit dem IR-Spektrum der gesamten ausgefrorenen Substanz-Mischung vorgenommen werden soll.

Insgesamt zeigt die Produktmischung in Abbildung 34 Banden bei⁷² 568 (w), 597 (w), 605, 610, 617, 669 (w), 674, 729, 734 (w), 787, 808 (w), 821, 833, 837, 842, 845 (w), 857 (w), 863, 898, 915, 927, 950, 987, 995, 1020, 1022, 1035, 1037, 1049, 1070, 1090, 1200, 1207, 1251, 1263, 1287, 1302, 1327 (w), 1378, 1442, 1450, 1458, 1461, 1466, 1475, 1478, 1633, 1642, 1650, 1842, 1850, 1950, 2128, 2882, 2890 (w), 2937, 2950, 2962, 2974, 2977, 2983, 2990, 3020, 3030, 3093, 3332 cm⁻¹.

Für die Bildung von Verbindung **3** der Abbildung 18 (S. 62) sprechen die Banden bei 597, 808, 915, 1022, 1302, 1378, 1450, 1458, 1633, 2128, 2890 und 3332 cm⁻¹. Dies zeigt ein Vergleich mit dem berechneten Spektrum der Abbildung 24 (S. 66). Die Bande bei 808 cm⁻¹ rührt von der C-H -Schwingung aus R₂C=CRH her; weil diese üblicherweise stark⁷³, im gemessenen Spektrum aber nur sehr schwach ist, dürfte Verbindung **3** bei dieser Temperatur (noch) kein Hauptprodukt sein. Die Banden bei 1378, 1450 und 1458 cm⁻¹ können den Methylgruppen zugeordnet werden. Diejenige bei 1633 cm⁻¹ resultiert aus der C=C -Bindung. Die C≡C -Bindung bewirkt die Bande bei 2128, die CH-Schwingung in C≡C-H diejenige bei 1302 und 3332 cm⁻¹.

Für die Entstehung von Verbindung **4** der Abbildung 18 (S. 62) sprechen die Banden bei 597, 837, 987, 1442, 2128, 2890 und 3332 cm⁻¹. Dies zeigt ein Vergleich mit dem berechneten Spektrum der Abbildung 25 (S. 66). Problematisch ist, daß die Banden bei 592 und 1184 cm⁻¹, die als starke Banden berechnet wurden, im gemessenen Spektrum praktisch nicht auffindbar sind. Bezüglich derjenigen bei 592 cm⁻¹ könnte die in diesem Bereich nur noch geringe Empfindlichkeit des Detektors verantwortlich sein, denn lt. Hersteller ist dieser erst oberhalb 600 cm⁻¹ einsetzbar. Die Bande bei 1184 cm⁻¹ wurde möglicherweise fehlerhaft berechnet, zumal in den Spektren des strukturell ähnlichen 2-Methylbut-1-en-3-in⁷⁴ und des trans-3-Penten-1-in⁷⁵ keinerlei Banden in diesem Bereich vorkommen.

Auch Verbindung **5** der Abbildung 18 (S. 62) dürfte nach der thermischen Aktivierung bei 853 K gebildet worden sein. Hierfür sprechen die Banden bei 617, 787, 898, 987, 995, 1020, 1090, 1263, 1458, 1650, 2128, 2990, 3093 und 3332 cm⁻¹. Dies zeigt ein Vergleich mit dem berechneten Spektrum der Abbildung 26 (S. 67). Die Bande bei 898 in Verbindung mit der bei 987 cm⁻¹ ist charakteristisch⁷⁶ für R-CH=CH₂. Diese Struktureinheit wird ferner durch Banden

72 Zur Kennzeichnung der Intensitäten der IR-Banden wird die Abkürzung „(s)“ für starke, (m) für mittelstarke und „(w)“ für wenig intensive Banden verwendet.

73 Lide, D. (1991); Abschnitt 9 S. 126.

74 Pouchert, Ch. (1978).

75 NIST Chemistry WebBook (2001).

76 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (1995); S. 45 Tabelle 2.3.

bei 1458, 1650 und 1850 cm^{-1} bestätigt⁸⁰. Charakteristisch für Verbindung **5** ist auch diejenige bei 2882 cm^{-1} , die aus der C-H -Schwingung der Struktureinheit $\text{R}_3\text{C-H}$ herrührt⁷⁷.

Für die Bildung von Verbindung **6** der Abbildung 18 (S. 62), deren berechnetes IR-Spektrum in Abbildung 27 (S. 67) zu sehen ist, könnte allenfalls die Bande bei 1327 cm^{-1} im gemessenen Spektrum sprechen. Allerdings enthält das berechnete Spektrum keine Banden, die nicht auch in den Spektren der anderen potentiellen Produkte auftreten, so daß eine sichere Identifizierung mittels der IR-Spektroskopie sehr schwer bzw. unmöglich ist.

Sehr wohl dürfte jedoch Verbindung **7** der Abbildung 18 (S. 62) gebildet worden sein, was sich aus den Banden bei 568, 833, 863, 995, 1020, 1442, 1466, 1633, 1950, 2990 und 3093 cm^{-1} durch Vergleich mit dem berechneten Spektrum in Abbildung 28 (S. 67) ergibt. Besonders charakteristisch ist die Bande bei 1950 cm^{-1} , die aus der $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Struktureinheit herrührt, weil in diesem Bereich praktisch keine anderen starken Banden auftreten⁷⁸. Ein Mechanismus zur Bildung dieses Allen-Derivats wird unten in Abbildung 38 (S. 75) vorgeschlagen.

Unter den bei 853 K noch relativ milden Reaktionsbedingungen ist es eher unwahrscheinlich, daß Verbindung **12** der Abbildung 18 (S. 62) gebildet wird; denn der unten in Abbildung 39 (S. 75) vorgeschlagene Bildungsmechanismus verläuft über eine energetisch sehr ungünstige „carbenartige“ Zwischenstufe. Im IR-Spektrum (Abbildung 34, S. 70) finden sich zudem auch keine der für Verbindung **12** mutmaßlich charakteristischen Banden, so wie sie gemäß den Erläuterungen direkt unterhalb von Abbildung 33 (S. 69) zu erwarten wären.

Den bisher vorgeschlagenen Produkten (Verbindungen **3** bis **7**) ist gemeinsam, daß sie alle vermutlich durch eine [1,2]-H-Umlagerung aus der diradikalischen Zwischenstufe **2** der Abbildung 18 (S. 62) gebildet werden. Diese Zwischenstufe **2** dürfte energetisch deutlich niedriger liegen als die Zwischenstufe **8**, weil erstere zum einen durch Mesomerie (vgl. die als zweite Grenzstruktur formulierte Struktur **11**) und zum anderen ihre Radikalstelle am C3-Atom durch die Methylgruppe stabilisiert wird⁷⁹. Die Radikalstellen der Zwischenstufe **8** liegen hingegen beide an primären C-Atomen und damit energetisch sehr hoch. Aus diesen Gründen ist zu erwarten, daß die Verbindungen **9** und **10** unter den gewählten relativ milden Reaktionsbedingungen nicht entstehen. Für diese ist die Struktureinheit $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ maßgeblich, für die Banden bei 885-895, 1640-1660, 1740-1780 und 3000-3100 cm^{-1} zu erwarten wären⁸⁰. Im Spektrum fehlen aber zumindest diejenigen bei 885-895 und 1740-1780 cm^{-1} , die gemäß

77 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (1995); S. 44 Tabelle 2.1.

78 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (1995); S. 48 sowie S. 48 Tabelle 2.9.

79 Vgl. dazu: Carey, F.A.; Sundberg, R.J. (1995); S. 656-660.

80 Lide, D. (1991); Abschnitt 9 S. 126.

den Tabellen für charakteristische IR-Frequenzen⁸⁰ aber als starke bzw. mittelstarke Banden auftreten müßten. Somit dürften die Verbindungen **9** und **10** tatsächlich nicht entstanden sein.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß durch die thermische Aktivierung bei 853 K die Verbindungen **3** bis **7** der Abbildung 18 (S. 62) gebildet worden sein dürften, wobei Verbindung **6** weder bestätigt noch ausgeschlossen werden kann.

Um einen höheren Umsatz zu erzielen und ggf. Zugang zu den energetisch ungünstigeren Produkten zu erlangen, wurde ein weiteres Experiment in der in Kap. 3.1.2 (S. 26) beschriebenen Apparatur bei 905 K (632 °C) durchgeführt. Die Ausführung und Auswertung dieser Messung ist in Kap. 3.5.2 (S. 56) beschrieben. Im Strömungsreaktor herrschte dabei ein Druck von 22,9 mbar. Der Fluß an Helium betrug 91,3 SCCM, derjenige an 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan 3,5 SCCM. Daraus ließ sich eine Konzentration von $1,1 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³ sowie eine Reaktionszeit von 271 ms berechnen.

Mit der in der Glaskühlfalle ausgefrorenen Produkt-Mischung wurde zunächst eine FT-IR-Analyse (vgl. dazu Kap. 3.1.5, S. 42 sowie Kap. 3.5.5, S. 59) vorgenommen.

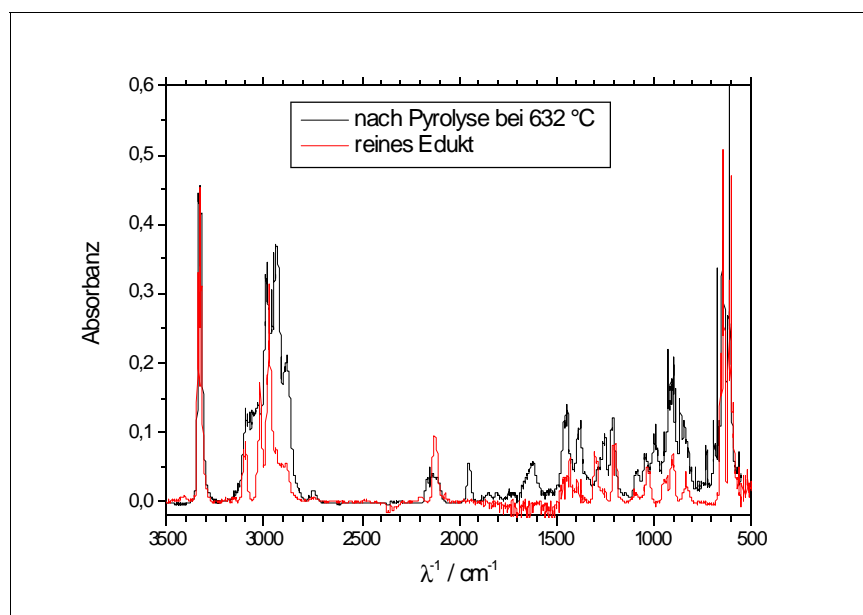


Abbildung 35: IR-Spektren vor/nach Pyrolyse bei 905 K

Zum besseren Vergleich werden nachfolgend Ausschnitte aus den IR-Spektren des Edukts und der Produkt-Mischungen nach den Pyrolysen bei 853 und 905 K dargestellt.

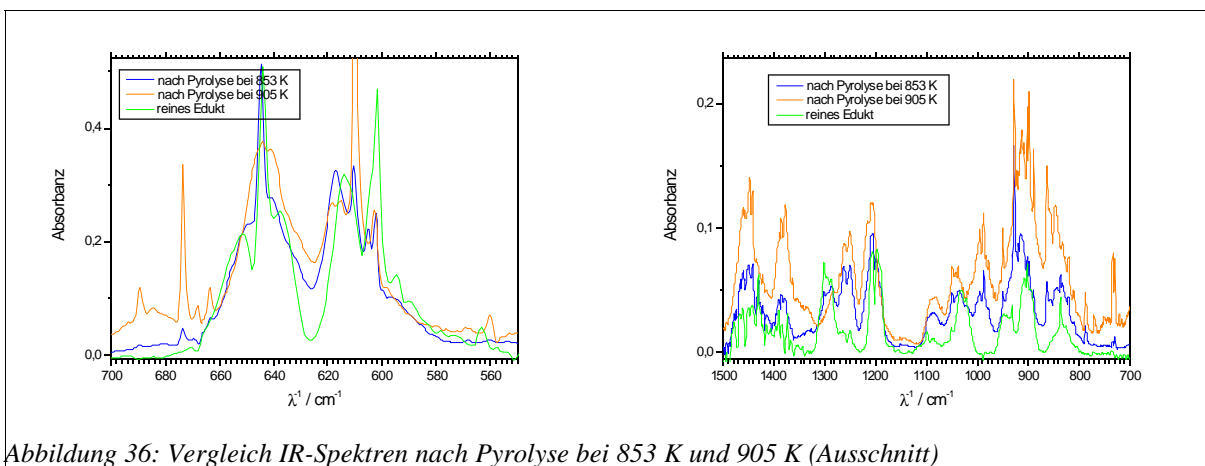


Abbildung 36: Vergleich IR-Spektren nach Pyrolyse bei 853 K und 905 K (Ausschnitt)

Aus Abbildung 36 ist erkennbar, daß nahezu alle nach der Pyrolyse bei 853 K im IR-Spektrum entstandenen Banden nach der Pyrolyse bei 905 K noch verstärkt wurden. Dies betrifft die Banden bei⁷² 560, 598, 605, 610 (s), 615, 668, 674 (s), 729 (s), 734 (s), 787 (s), 808 (w), 821, 833, 837 (w), 846 (s), 857 (w), 863 (s), 898 (s), 915, 927 (s), 950 (s), 987 (s), 995 (s), 1037 (s), 1049 (s), 1070, 1090, 1208 (s), 1251 (s), 1262 (s), 1378 (s), 1443 (s), 1448 (s), 1457, 1461 (s) cm^{-1} . Neu hinzugekommen sind Banden bei 618, 641, 664, 685 (w), 689, 750, 770 (s), 811, 889, 902, 912, 923, 979, 1028 (w), 1083, 1153 (w), 1215, 1270 (w), 1282 (w), 1335 (w), 1357 (w), 1364 (w), 1386 (s), 1422, 1436 (w), 1493 (w) cm^{-1} . Nach der Pyrolyse bei 905 K nicht mehr zu erkennen waren im Gegensatz zur Pyrolyse bei 853 K die Banden bei 842, 1020, 1022, 1035, 1200, 1287, 1302, 1327, 1466, 1475 und 1478 cm^{-1} .

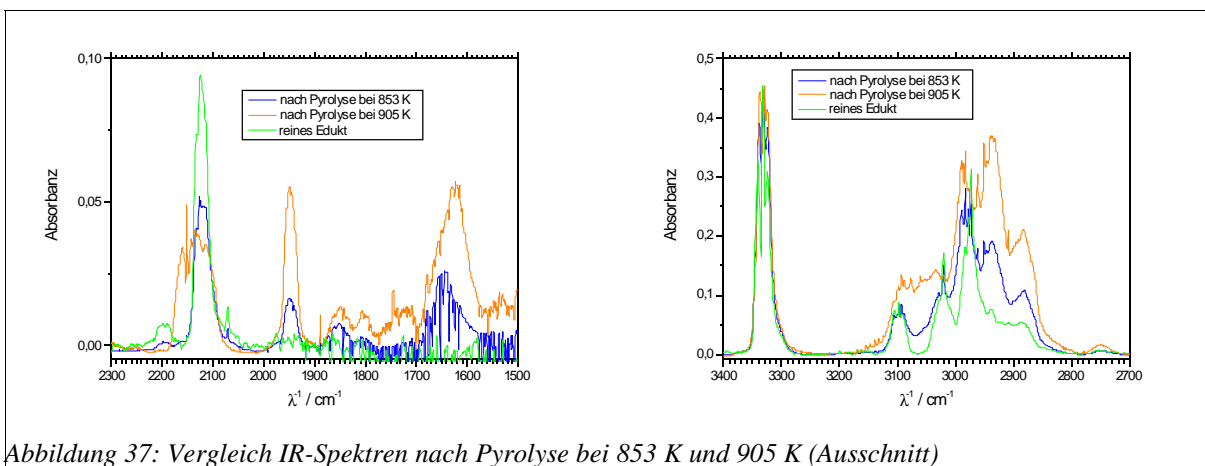


Abbildung 37: Vergleich IR-Spektren nach Pyrolyse bei 853 K und 905 K (Ausschnitt)

Auch aus Abbildung 37 ist erkennbar, daß nahezu alle nach der Pyrolyse bei 853 K im IR-Spektrum entstandenen Banden nach der Pyrolyse bei 905 K noch verstärkt wurden. Dies betrifft die Banden bei 1615, 1622, 1630, 1639, 1842, 1849, 1945, 1950 (s), 2115, 2134, , 2883 (s), 2893 (w), 2938 (s), 2950 (s), 2962 (s), 2974 (w), 2977 (w), 2983 (s), 2932, 2941,

2947 (w), 2988, 2990 (s), 2996, 3088, 3093, 3099, 3325 und 3337 cm^{-1} . Neu hinzugekommen sind Banden bei 1647, 1656, 1665, 1677, 1708 (w), 1745, 1800 (w), 1807 (w), 1889, 2142 (w), 2151 (s), 2160, 2752 (w), 2910 (s), 3036, 3061, 3077 und 3330 cm^{-1} . Nach der Pyrolyse bei 905 K nicht mehr zu erkennen waren im Gegensatz zur Pyrolyse bei 853 K die Banden bei 3020, 3030 und 3332 cm^{-1} .

Die IR-Spektren zeigen somit, daß die Pyrolyse bei 905 K gegenüber der bei 853 K prinzipiell die gleichen Produkte hervorbringt, wobei der Umsatz des Edukts deutlich gestiegen ist. Auffallend ist die überproportionale Zunahme der Bande bei 1950 cm^{-1} ; daraus kann gefolgert werden, daß Verbindung **7** in Abbildung 18 (S. 62) tatsächlich als Folgeprodukt bei höheren Temperaturen entsteht. Ein plausibler Reaktionsmechanismus für diese Folgereaktion ist in Abbildung 38 dargestellt⁸¹.

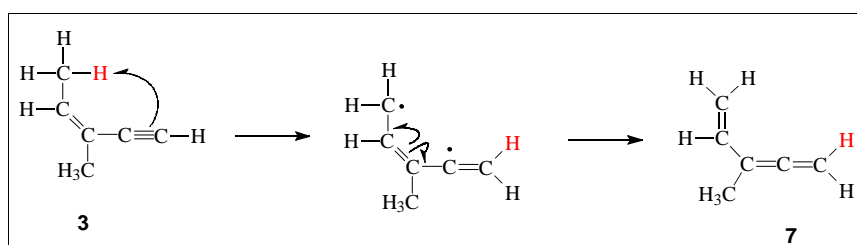


Abbildung 38: Reaktionsmechanismus zur Bildung des Allen-Derivats

Insbesondere die neu hinzugekommenen Banden bei 1745, 1807 (w), 1889 und 2752 (w) cm^{-1} sprechen nunmehr aber auch für eine zumindest geringe Bildung von Verbindung **12** (vgl. die Erläuterungen direkt unterhalb von Abbildung 33, S. 69). Für diese Folgereaktion ist in Abbildung 39 ein denkbarer Reaktionsmechanismus dargestellt⁸², wobei die Ringschließung und die [1,5]-H-Umlagerung auch in einem Schritt erfolgen könnten.

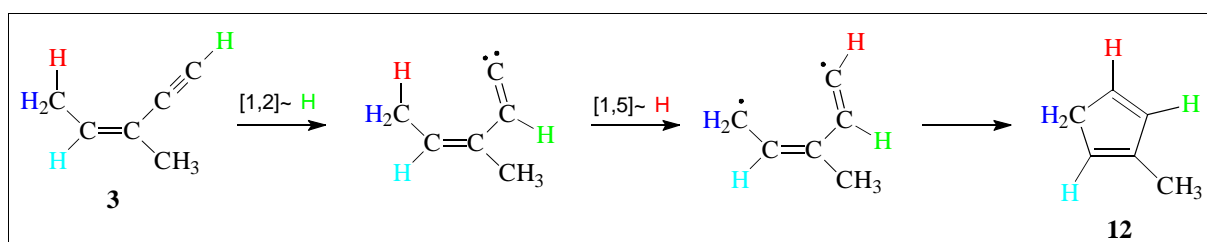


Abbildung 39: Reaktionsmechanismus zur Bildung des 1-Methyl-1,4-cyclopentadiens

Insbesondere die neu hinzugekommenen Banden bei 889, 1647, 1656 und 1745 cm^{-1} sprechen für die Entstehung der Verbindungen **9** und/oder **10**. Für diese ist die Struktureinheit $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ maßgeblich, für die Banden bei 885-895, 1640-1660, 1740-1780 und 3000-3100 cm^{-1} zu erwarten sind⁸³. Die neue Bande bei 1436 sowie die starken Banden bei 729 und 734 cm^{-1}

81 Vgl. den ähnlich formulierten Mechanismus in: Hopf, H.; Wachholz, G. (1987); S. 1259.

82 Vgl. den ähnlich formulierten Mechanismus in: Hopf, H.; Wachholz, G. (1987); S. 1260.

83 Lide, D. (1991); Abschnitt 9, S. 126.

dürften der Methylengruppe (CH₂) der Verbindung **9** und/oder **10** zuzurechnen sein und deren Bildung somit bestätigen, denn diese Gruppe ist nur in diesen Verbindungen enthalten. Die Verbindung **10** wird vermutlich aus der Zwischenstufe **8** nach einer [1,2]-Umlagerung der Methyl-Gruppe gebildet, während Verbindung **9** nach einer [1,2]-Umlagerung der Ethinyl-Gruppe entsteht. Es hat sich gezeigt, daß in Radikalen die Wanderung von Phenyl- oder Alkenyl-Gruppen beträchtlich schneller als die von Alkyl-Gruppen ist, weil erstere vermutlich über einen in Abbildung 40 dargestellten dreigliedrigen Ring als Zwischenstufe verläuft⁸⁴.

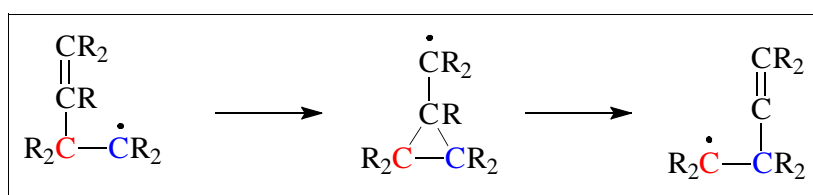


Abbildung 40: Umlagerung einer Alkenyl-Gruppe

Sicherlich fungiert in dem in Abbildung 40 dargestellten Mechanismus eine Alkenyl-Gruppe in gleicher Weise wie die Alkenyl-Gruppe. Daher ist zu erwarten, daß aus der Zwischenstufe **8** bevorzugt die Verbindung **9** der Abbildung 18 (S. 62) entsteht, weil die [1,2]-Umlagerung der Ethinyl-Gruppe deutlich schneller verlaufen müßte als die der Methyl-Gruppe. Die berechneten IR-Spektren der Verbindung **9** und **10** (Abbildung 29 bzw. 30, S. 68) unterscheiden sich aber nur unwesentlich, so daß diese Vermutung anhand der Spektren nicht untermauert werden kann.

Aus der FT-IR-Analyse läßt sich also entnehmen, daß die Spektren der nach thermischer Aktivierung bei 905 K erhaltenen Produkt-Mischung genügend Anhaltspunkte dafür bieten, um die Entstehung aller der in Abbildung 18 (S. 62) formulierten Produkte anzunehmen.

Um eine Vorstellung davon zu erhalten, in welchen Mengen die Produkte entstehen, wurde ferner eine GC-MS-Analyse (siehe dazu Kap. 3.1.3, S. 27 sowie Kap. 3.5.3, S. 57) vorgenommen. Natürlich wurde die dazu in der Glaskühlfalle ausgefrorene Produkt-Mischung unter den gleichen Reaktionsbedingungen gewonnen, wie die oben zur FT-IR-Analyse verwendete. Die thermische Aktivierung erfolgte daher ebenfalls bei 905 K; die Durchführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.2 (S. 56) beschrieben. Im Strömungsreaktor herrschte ein Druck von 21 mbar. Der Fluß an Helium betrug 91,3 SCCM, derjenige an 1-Ethinyl-1-methylcyclopropan 3,5 SCCM. Daraus läßt sich eine Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³ sowie eine Reaktionszeit von 249 ms berechnen.

Vor der eigentlichen Analyse der Produktmischung wurde zunächst eine GC-MS-Analyse nur

⁸⁴ Vgl. March, J. (1992); S. 1064-1066.

mit dem Edukt (1-Ethynyl-1-methylcyclopropan) durchgeführt, um ein authentisches Massenspektrum dieser Verbindung und die Retentionszeit zu erhalten. Es wurde ein Temperaturprogramm für die Heizung des GC-Ofens (und damit der Kapillarsäule) gewählt, das die Temperatur zunächst 12 Minuten bei 100 °C hielt und danach mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute bis auf 290 °C erhöhte; die Spektren sind in Abbildung 41 dargestellt.

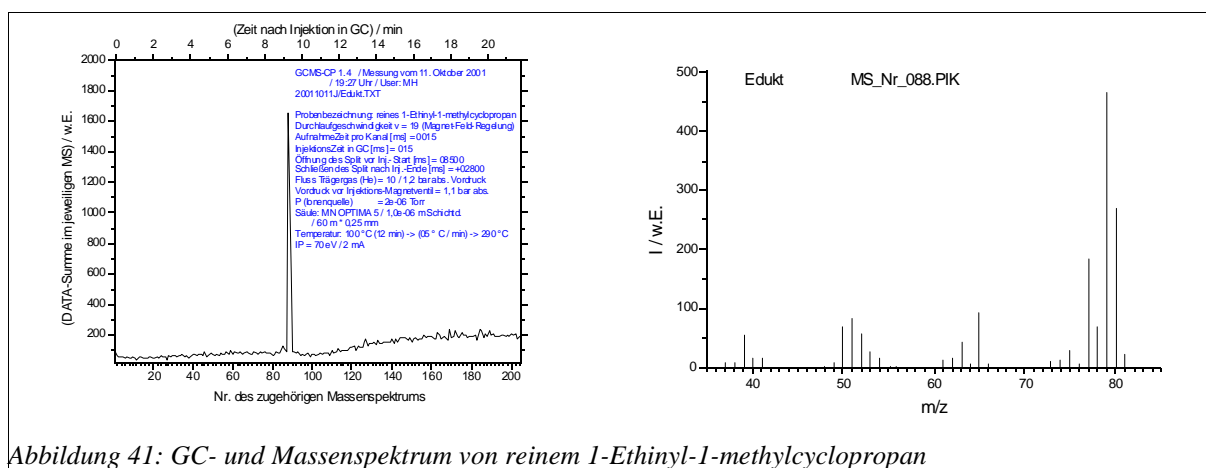


Abbildung 41: GC- und Massenspektrum von reinem 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan

Die erste Analyse der Produkt-Mischung erfolgte bei einer Injektor-Temperatur von 110 °C und einem Temperaturprogramm für die Heizung des GC-Ofens (und damit der Kapillarsäule), das die Temperatur zunächst eine Minute bei 90 °C hielt und danach mit einer Heizrate von 5 °C pro Minute bis auf 260 °C erhöhte; das GC-Spektrum ist in Abbildung 42 dargestellt.

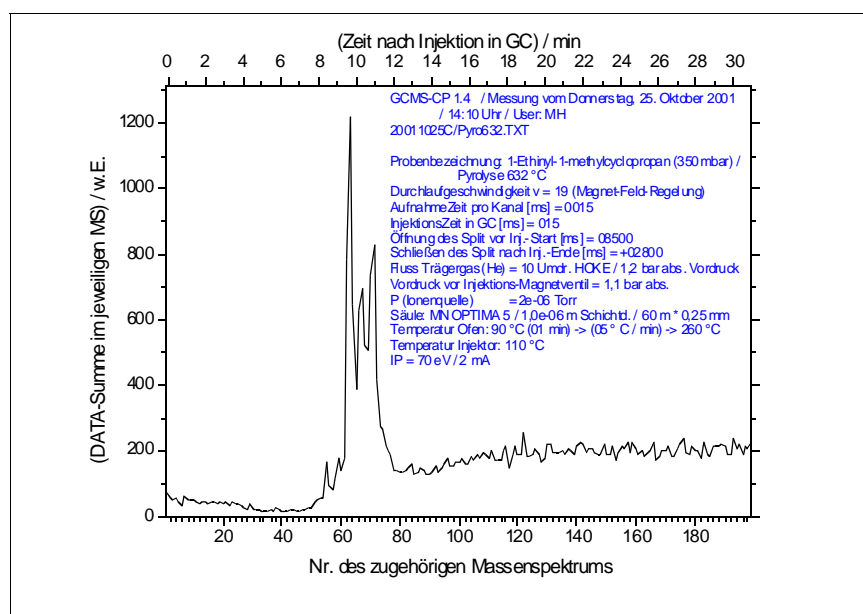


Abbildung 42: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 905 K

In dem GC-Spektrum der Abbildung 42 läßt sich erkennen, daß unter diesen Analyse-Bedingungen noch keine vollständige Trennung in die einzelnen Komponenten der

Produktmischung möglich war. Daher wurde dieselbe Mischung nochmals einer GC-MS-Analyse unterzogen, jedoch wurde nun ein Temperaturprogramm gewählt, das bei einer Säulen-Temperatur von 70 °C statt 90 °C startete; die Heizrate von 5 °C/min wurde beibehalten. Das GC-Spektrum ist in Abbildung 43 abgebildet.

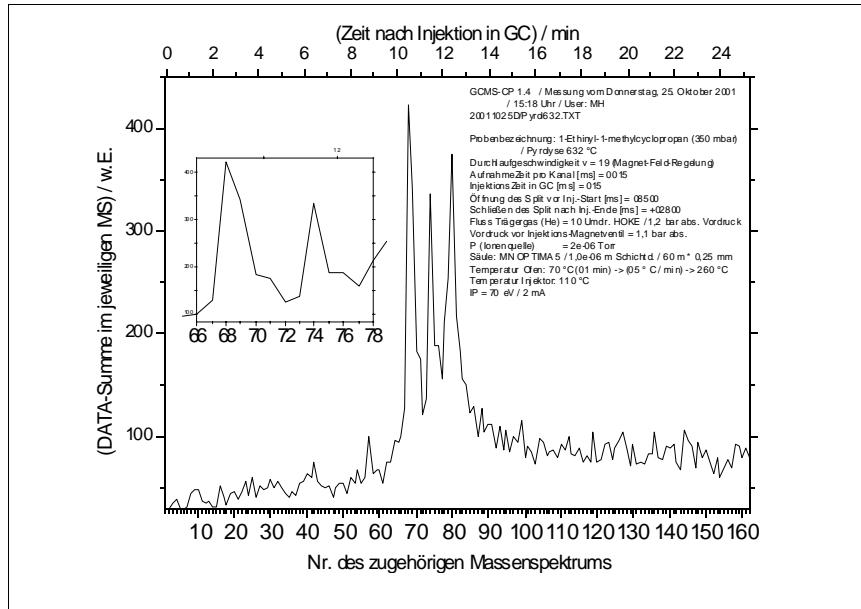


Abbildung 43: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 905 K

Das GC-Spektrum in Abbildung 43 zeigt schon eine deutlich bessere Trennung und läßt erkennen, daß mindestens drei Hauptprodukte entstanden sind. Ein genauerer Blick auf die ersten beiden großen GC-Peaks zeigt jedoch, daß diese möglicherweise noch nicht vollständig getrennt waren (vgl. die Ausschnittvergrößerung in Abbildung 43). Bestätigt wird diese Vermutung durch das unterschiedliche Aussehen der Massenspektren Nr. 74 und 76 (vgl. Abbildungen 45 und 46).

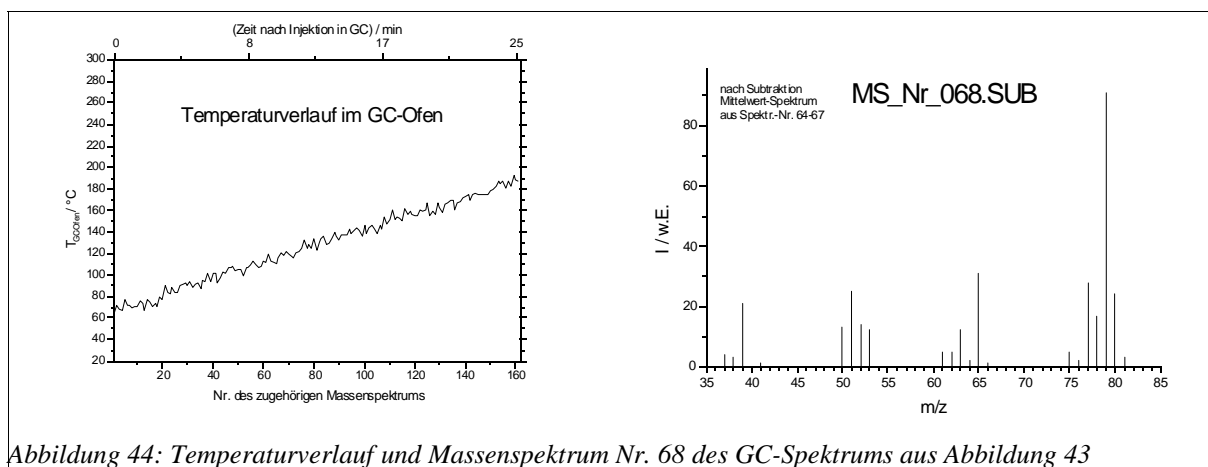


Abbildung 44: Temperaturverlauf und Massenspektrum Nr. 68 des GC-Spektrums aus Abbildung 43

Die Massenspektren Nr. 68, 74 und 80 (Abbildungen 44 bis 46) der Hauptkomponenten des

GC-Spektrums zeigen keine Übereinstimmung mit dem des Edukts (Abbildung 41), so daß man von einem sehr hohen Umsatz ausgehen kann.

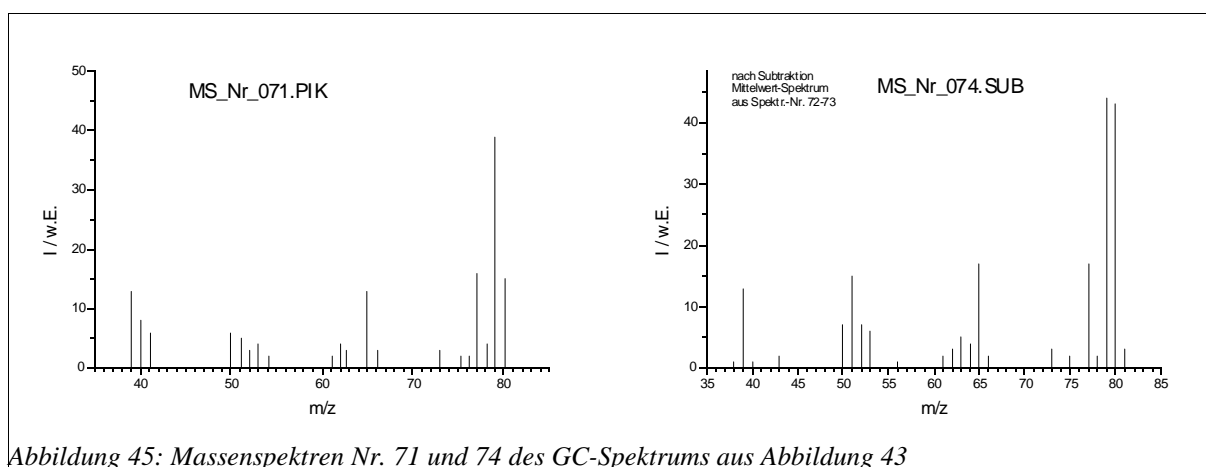


Abbildung 45: Massenspektren Nr. 71 und 74 des GC-Spektrums aus Abbildung 43

Das Massenspektrum Nr. 76 (Abbildung 46) des kleinen nicht vollständig getrennten GC-Peaks dürfte vom Edukt stammen (vgl. das authentische Spektrum in Abbildung 41). Setzt man die Grundlinie in dem GC-Spektrum der Abbildung 43 auf 100 und führt damit eine numerische Integration über alle Peaks (Massenspektren Nr. 66 bis 87) durch, ergibt sich eine Fläche von 2169 w.E.; die Integration des verbliebenen Edukt-GC-Peaks (Massenspektrum Nr. 75 bis 77) ergibt eine Fläche von 89 w.E. Damit berechnet man einen Anteil von lediglich $89/2169 = 4\%$ des Edukts in der Produktmischung. Unter der Voraussetzung, daß der Arrhenius-Vorfaktor wie bei vielen ähnlichen Cyclopropan-Derivaten in der Größenordnung von 10^{12} s^{-1} liegt⁸⁵, ergibt sich aus Gleichung (25) (S. 56) mit einer Aktivierungsenergie von 189 kJ/mol ein Rest des Edukts in Höhe von 5 %, also in gleicher Höhe wie soeben in dieser GC-MS-Analyse ermittelt (vgl. zur Berechnung Kap. 3.5.2, S. 56).

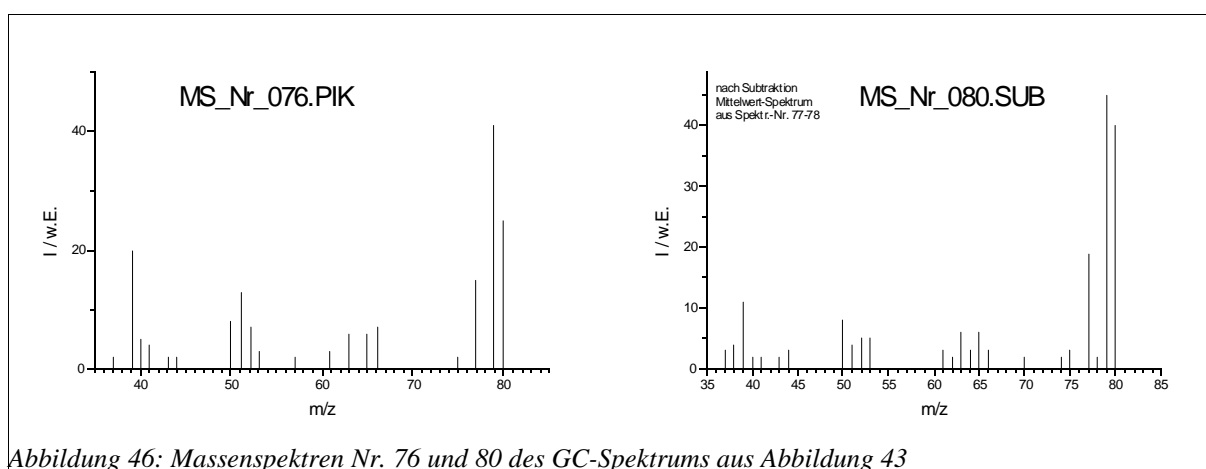


Abbildung 46: Massenspektren Nr. 76 und 80 des GC-Spektrums aus Abbildung 43

Zur besseren Trennung der Produkte wurde versucht, die Temperatur der Kapillarsäule noch

85 Vgl. dazu die tabellierten Werte für andere Cyclopropan-Derivate in: Hopf, H. et al. (1989); S. 380.

weiter abzusenken, jedoch zeigte das GC-Spektrum bei einer Säulen-Temperatur von 50 °C keine vernünftige Trennung mehr, sondern nur noch *einen* sehr breiten Peak. Da die Siedetemperatur des Edukts⁸⁶ 57 °C, diejenige der Verbindungen **3** und **4** aus Abbildung 18 (S. 62) 66-67 °C beträgt⁸⁷, ist zu vermuten daß die Säulentemperatur nicht wesentlich unter die Siedetemperaturen abgesenkt werden darf. Für die Massenspektren des GC-Spektrums in Abbildung 43 ist der Bereich m/z 25 bis m/z 220 registriert worden, wobei sich aber herausstellte, daß oberhalb m/z 80 keine nennenswerten Peaks auftraten. Durch Reduzierung des aufzunehmenden Massenbereichs auf m/z 25 bis m/z 110 konnte bei gleicher Durchlaufgeschwindigkeit eine etwa doppelt so hohe Auflösung des GC-Spektrums erreicht werden.

Daher wurde die GC-MS-Analyse mit dem gleichen Temperaturprogramm (Start bei 70 °C), jedoch der erhöhten Auflösung durch doppelte Zahl registrierter Massenspektren innerhalb der gleichen Analysenzeit, wiederholt. Das so erhaltene GC-Spektrum ist in Abbildung 47 dargestellt.

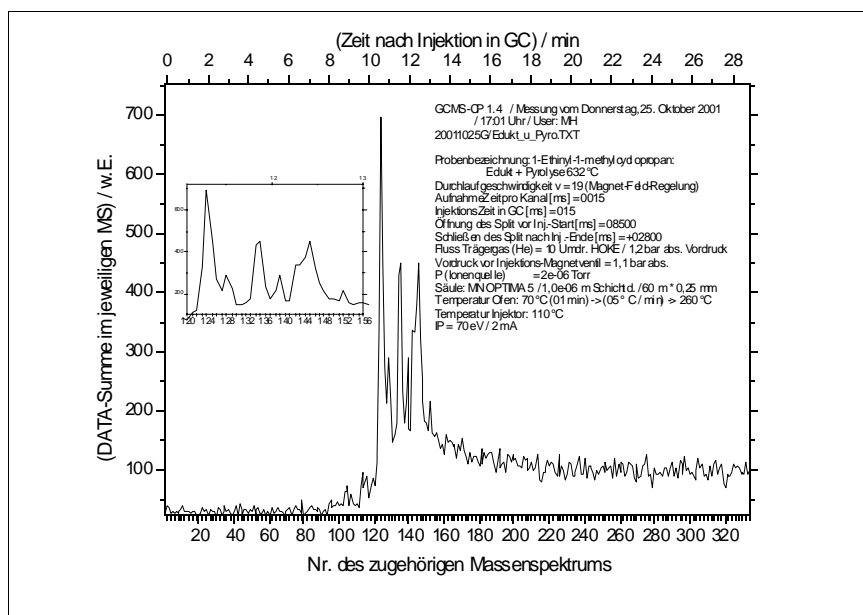


Abbildung 47: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 905 K

In der Ausschnittvergrößerung der Abbildung 47 kann man nun erkennen, daß unmittelbar nach dem ersten großen GC-Peak (MS Nr. 124) ein kleinerer, nicht vollständig getrennter, GC-Peak (MS Nr. 128) vorhanden ist, dem ein Nebenprodukt zugerechnet wird. Möglicherweise besteht auch der mittlere große GC-Peak (MS Nr. 134 und 135) aus zwei nicht getrennten Komponenten, denn die zugehörigen Massenspektren sind etwas unterschiedlich. Deutlich ist nun der Peak des nicht umgesetzten Edukts (MS Nr. 139) zu

86 Hellwig, J. (1999); S. 59.

87 Lide, D. (1991); Abschnitt 3, S. 370.

erkennen. Mit großer Wahrscheinlichkeit besteht auch der letzte große GC-Peak aus zwei nicht getrennten Komponenten (Massenspektren Nr. 142 und 145). Ein weiteres Nebenprodukt dürfte dem letzten kleinen GC-Peak (MS Nr. 152) zuzuordnen sein.

Die Identifizierung der Komponenten anhand der Massenspektren wird dadurch erschwert, daß lediglich für Verbindung **3** bzw. **4** der Abbildung 18 (S. 62) ein Massenspektrum vorlag (zu sehen in Abbildung 52, S. 82)⁸⁸. Für die Identifizierung der Verbindung **12** kann nur das Massenspektrum des nahezu identischen 1-Methyl-1,3-Cyclopentadien herangezogen werden (dargestellt in Abbildung 52, S. 82)⁸⁹. Für alle übrigen potentiellen Produkte lagen jedoch keine Massenspektren vor.

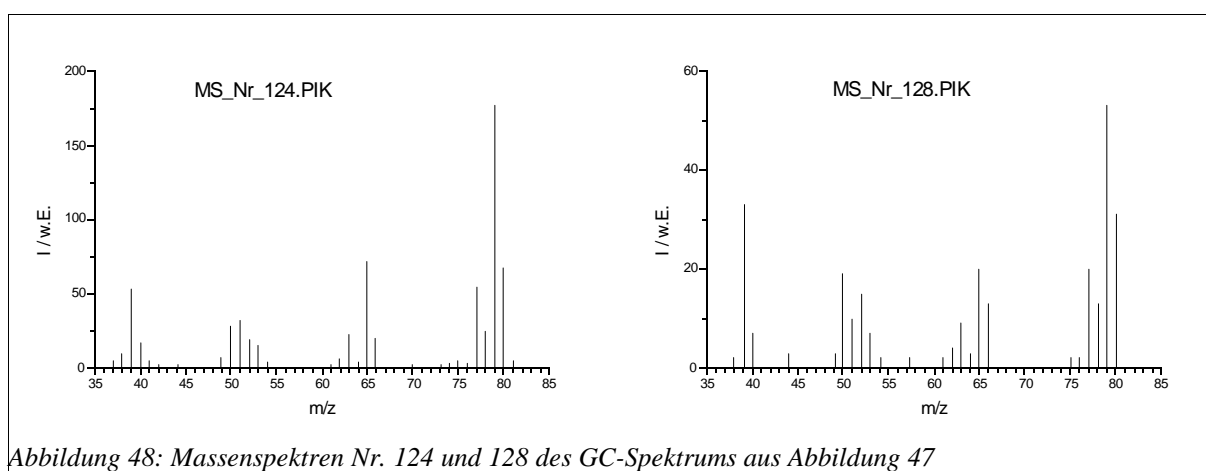


Abbildung 48: Massenspektren Nr. 124 und 128 des GC-Spektrums aus Abbildung 47

Es ist anzunehmen, daß das Massenspektrum Nr. 128 (Abbildung 48) der Verbindung **12** entstammt, weil diese aus energetischen Gründen (vgl. Abbildung 39, S. 75) nur als Nebenprodukt in Betracht kommen dürfte. Die Übereinstimmung mit dem Literaturspektrum des ähnlichen 1-Methyl-1,3-Cyclopentadiens (Abbildung 52, S. 82) ist akzeptabel.

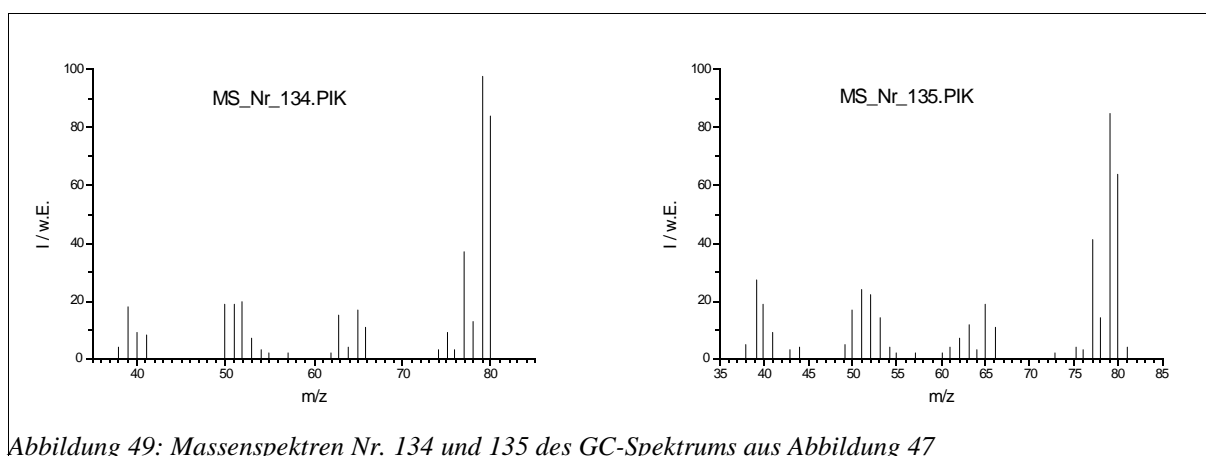


Abbildung 49: Massenspektren Nr. 134 und 135 des GC-Spektrums aus Abbildung 47

⁸⁸ NIST Chemistry WebBook (2001); in dieser Datenbank war nicht angegeben, ob es sich um das (E)- oder (Z)-Isomere handelt oder eine Mischung beider.

⁸⁹ NIST Mass Spectral Database (1990).

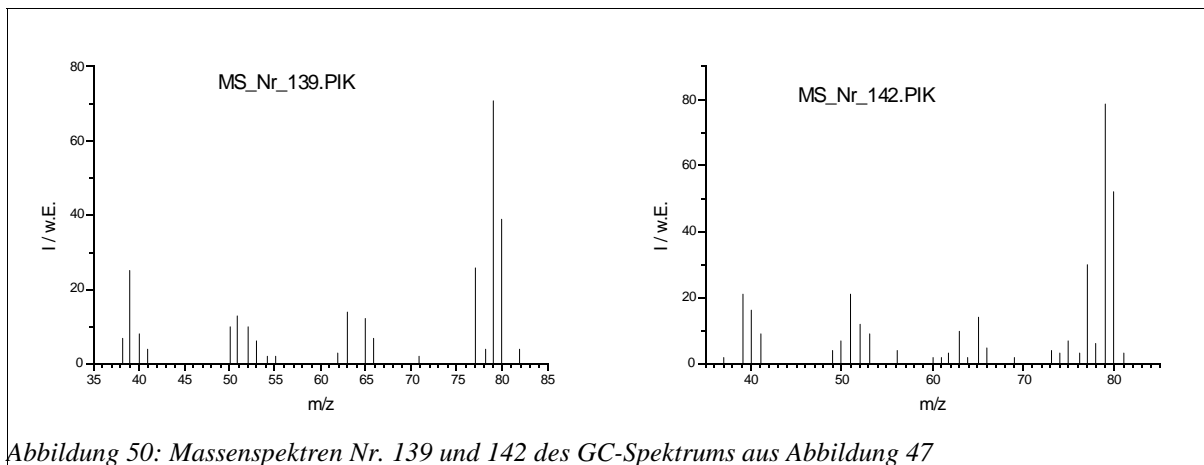


Abbildung 50: Massenspektren Nr. 139 und 142 des GC-Spektrums aus Abbildung 47

Das Massenspektrum Nr. 139 müßte von nicht umgesetztem Edukt stammen.

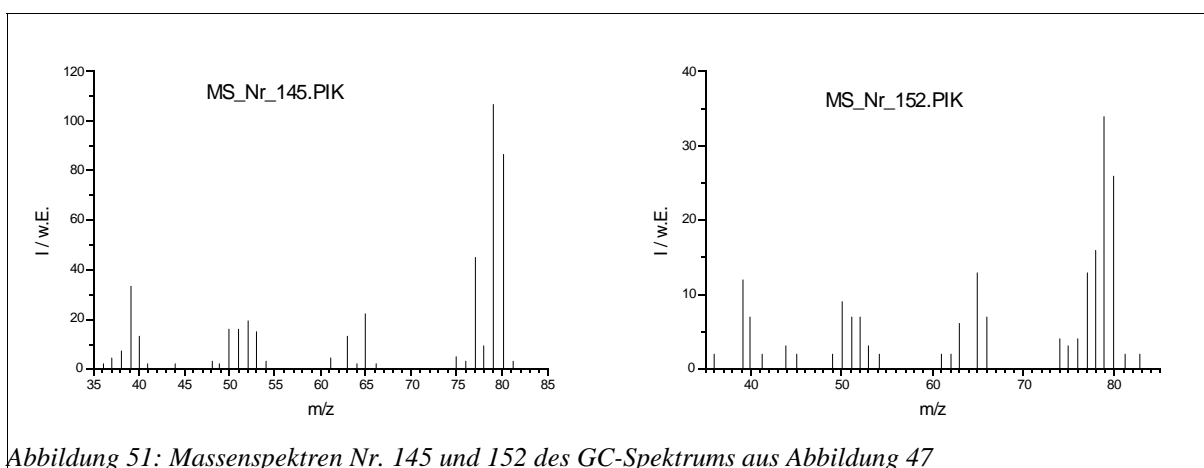


Abbildung 51: Massenspektren Nr. 145 und 152 des GC-Spektrums aus Abbildung 47

Nach Vergleich mit dem Literaturspektrum (Abbildung 52) dürfte das Massenspektrum Nr. 145 (Abbildung 51) der Verbindung **3** oder **4** der Abbildung 18 (S. 62) zuzuordnen sein. Letzteres ist auch im Einklang mit der vorangegangenen GC-MS-Analyse (Abbildung 43, S. 78), bei der das Massenspektrum (MS-Nr. 80 in Abbildung 46, S. 79) des letzten der großen GC-Peaks ebenfalls mit diesem Literaturspektrum übereinstimmt.

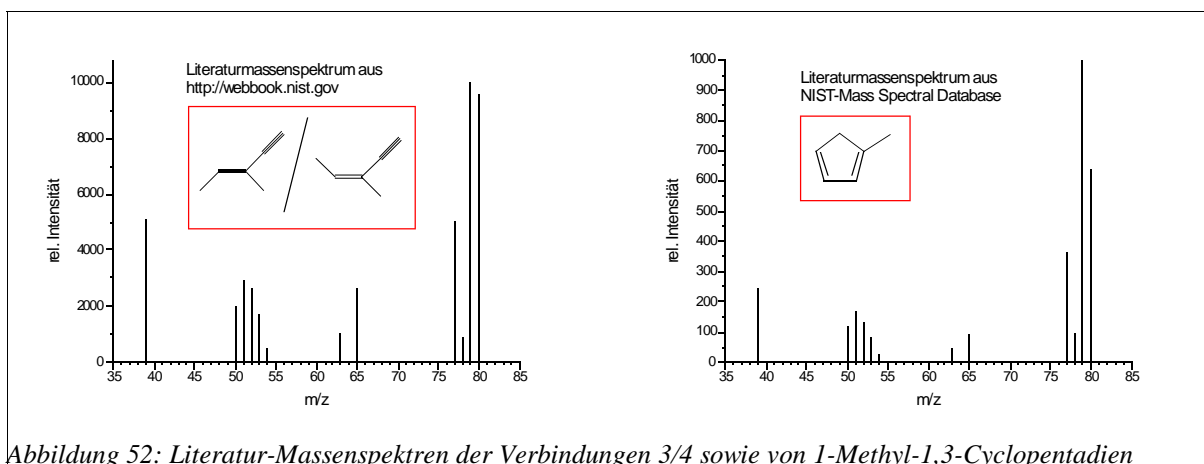


Abbildung 52: Literatur-Massenspektren der Verbindungen **3/4** sowie von *1-Methyl-1,3-Cyclopentadien*

Als Ergebnis der GC-MS-Analyse der Produkt-Mischung aus der Pyrolyse bei 905 K ist also festzuhalten, daß diese aus 4 oder 5 Hauptprodukten und 2 Nebenprodukten sowie etwas Edukt besteht. Verbindung **3** bzw. **4** der Abbildung 18 (S. 62) ist wahrscheinlich als Hauptprodukt und Verbindung **12** als Nebenprodukt anzusehen; die Aktivierungsenergie kann mit einem Arrhenius-Vorfaktor von 10^{12} s^{-1} auf 189 kJ/mol geschätzt werden.

Ohne einen Vergleich mit den authentischen IR-, GC- und Massenspektren der potentiellen Produkte aus Abbildung 18 (S. 62) ist eine weitergehende Zuordnung zu den GC-Peaks bzw. überhaupt die sichere Identifizierung der Produkte nicht möglich. Keine dieser Substanzen konnte jedoch kommerziell beschafft werden

Den Abschluß der Untersuchungen zur thermischen Aktivierung bildete ein Experiment bei 953 K (680 °C). Im Strömungsreaktor herrschte hierbei ein Druck von 23,7 mbar. Der Fluß an Helium betrug 129,7 SCCM, derjenige an 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan 8,3 SCCM. Daraus ließ sich eine Konzentration in Höhe von $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ sowie eine Reaktionszeit von 183 ms berechnen. Aus der FT-IR-Analyse (vgl. dazu Kap. 3.1.5, S. 42 sowie Kap. 3.5.5, S. 59) erhielt man das in Abbildung 53 blau eingezeichnete Spektrum.

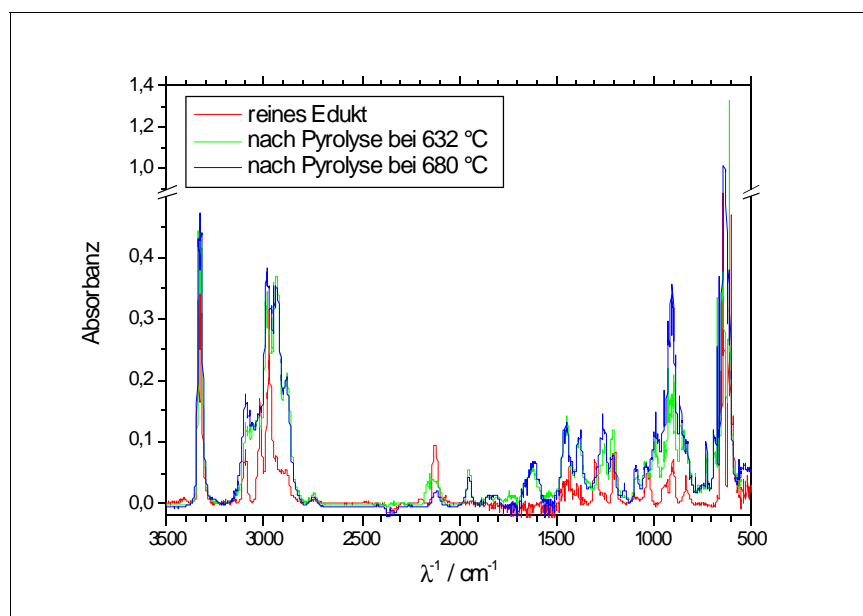


Abbildung 53: FT-IR-Spektrum vor/nach Pyrolyse bei 953 K

Man erkennt in Abbildung 53, daß die Banden der Pyrolyse bei 953 K gegenüber der bei 905 K großenteils gleich geblieben, viele stärker geworden und auch einige ganz neu sind; nur wenige haben an Intensität verloren.

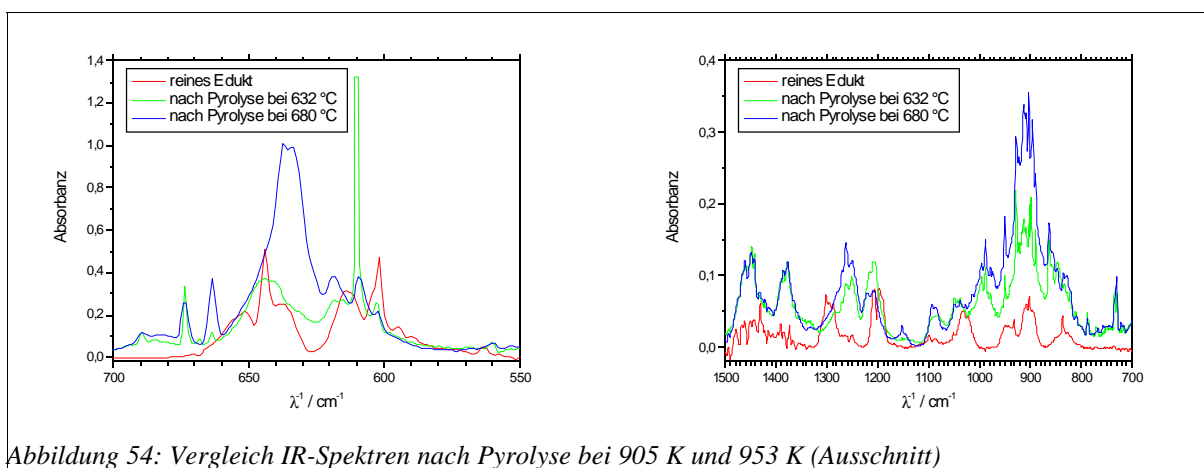


Abbildung 54: Vergleich IR-Spektren nach Pyrolyse bei 905 K und 953 K (Ausschnitt)

Den Ausschnittvergrößerungen in Abbildung 54 kann man entnehmen, daß die Banden bei 673, 674, 730 (m), 787 (m), 1378 (m), 1386 (m), 1443 (m), 1449 (m) und 1461 (m) cm^{-1} in etwa die gleichen sind, die bei 663, 863, 890, 896 (s), 903 (s), 912 (s), 927 (s), 950 (m), 987 (m), 996 (m), 1087 (w), 1093 (w), 1250 (m) und 1262 (m) cm^{-1} stärker wurden, diejenigen bei 619 (m), 634 (s), 637 (s), 979 (w) und 1152 (w) cm^{-1} neu hinzukamen und die bei 609, 1208 und 1222 cm^{-1} gegenüber der Pyrolyse bei 905 K abnahmen.

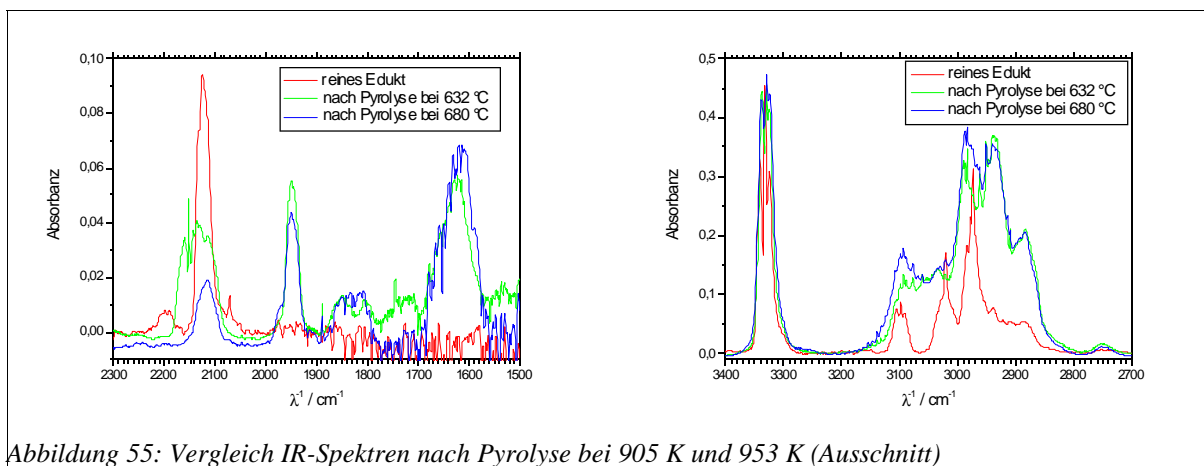


Abbildung 55: Vergleich IR-Spektren nach Pyrolyse bei 905 K und 953 K (Ausschnitt)

In den Ausschnittvergrößerungen in Abbildung 55 erkennt man, daß die Banden bei 1650, 1657, 1678, 1850, 2750, 2884, 2940, 2951 und 2962 cm^{-1} in etwa die gleichen sind, die bei 1614, 1620, 1632, 1639, 1807, 2967, 2983, 2988, 3077, 3093 und 3099 cm^{-1} stärker wurden, diejenigen bei 1589 (m), 1814 (w), 1827 (w), 1833 (w), 1969 (m), 3021 und 3061 cm^{-1} neu hinzukamen und die bei 1888, 1945, 1950 und 2115 cm^{-1} abnahmen.

Ergänzend zur FT-IR-Analyse wurde wieder eine GC-MS-Analyse (vgl. dazu Kap. 3.5.3, S. 57) mit der ausgefrorenen Produkt-Mischung vorgenommen (Abbildung 56).

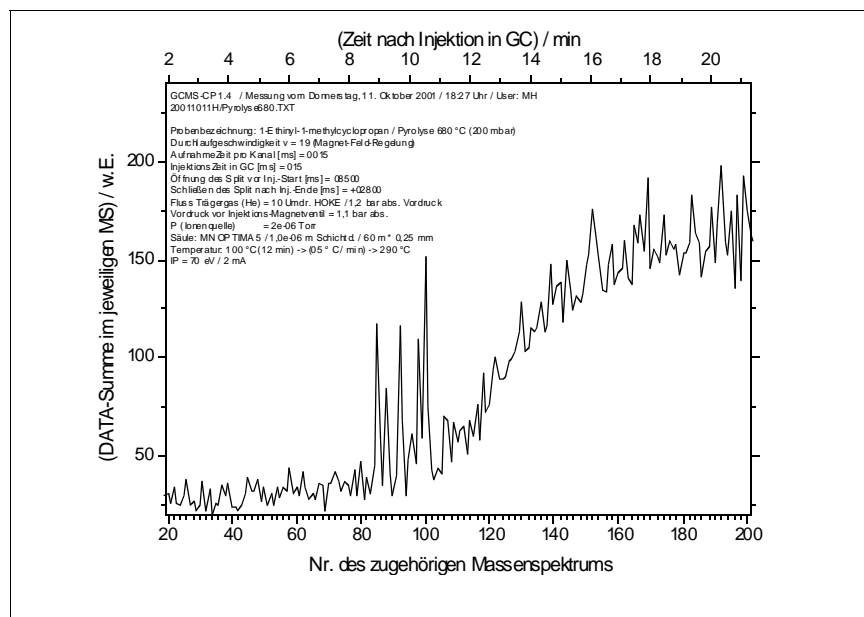


Abbildung 56: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 953 K

Obwohl das gewählte Temperaturprogramm die Analyse mit 100 °C Säulentemperatur startete und diese nach 12 min mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 290 °C steigerte, kam es ca. 10 min nach der Injektion zu einem starken Anstieg der Grundlinie. Möglicherweise sind dafür höher siedende Produkte verantwortlich, die durch Kombination zweier oder mehrerer temporär entstandener Radikale gebildet worden sein könnten. Die Untersuchung soll hier jedoch auf die Isomerisierungsprodukte des Edukts ($M_r = 80$) beschränkt bleiben; daher werden nachfolgend nur die GC-Peaks bis MS-Nr. 106 ausgewertet, welche keine Signale oberhalb m/z 80 zeigen.

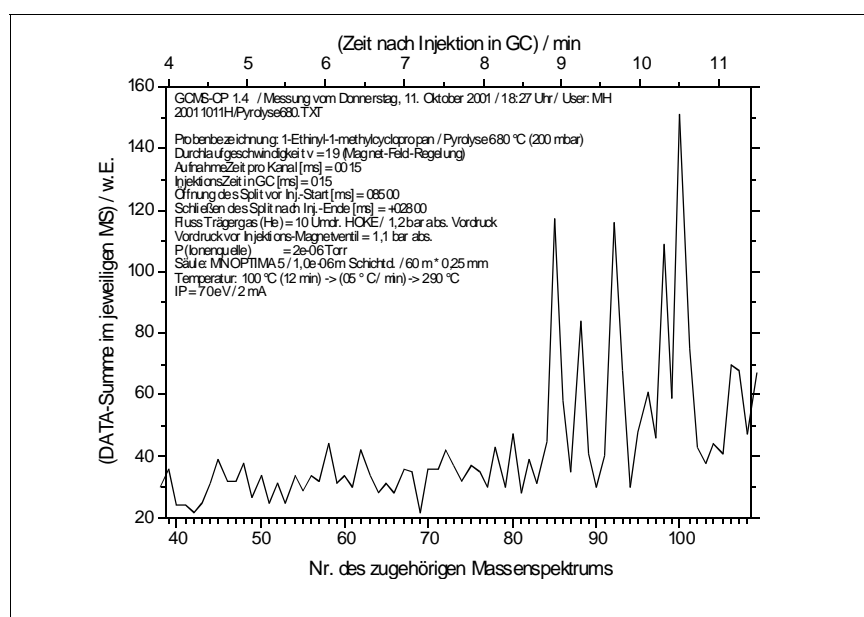


Abbildung 57: GC-Spektrum nach Pyrolyse bei 953 K (Ausschnitt)

Abbildung 57 enthält den nachfolgend näher untersuchten Ausschnitt des GC-Spektrums.

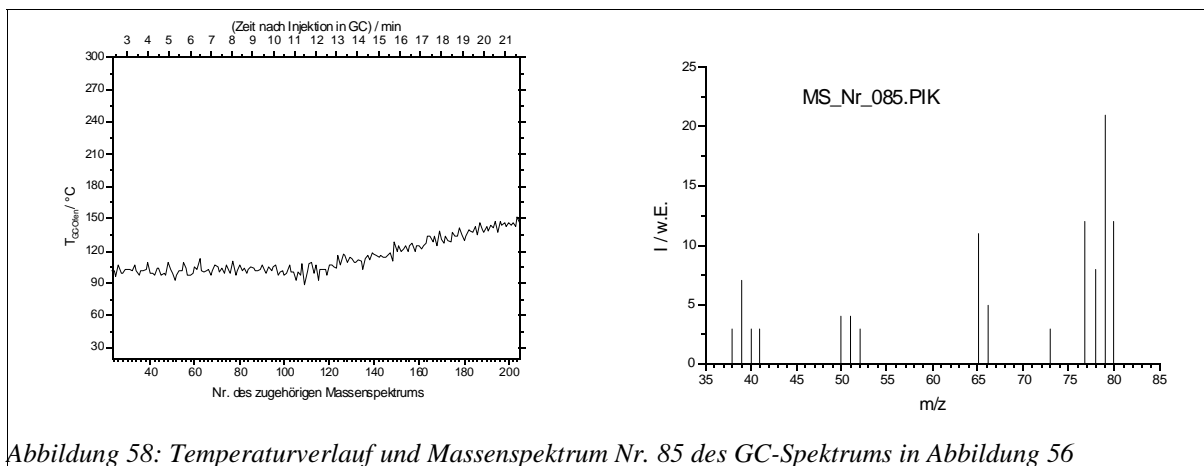


Abbildung 58: Temperaturverlauf und Massenspektrum Nr. 85 des GC-Spektrums in Abbildung 56

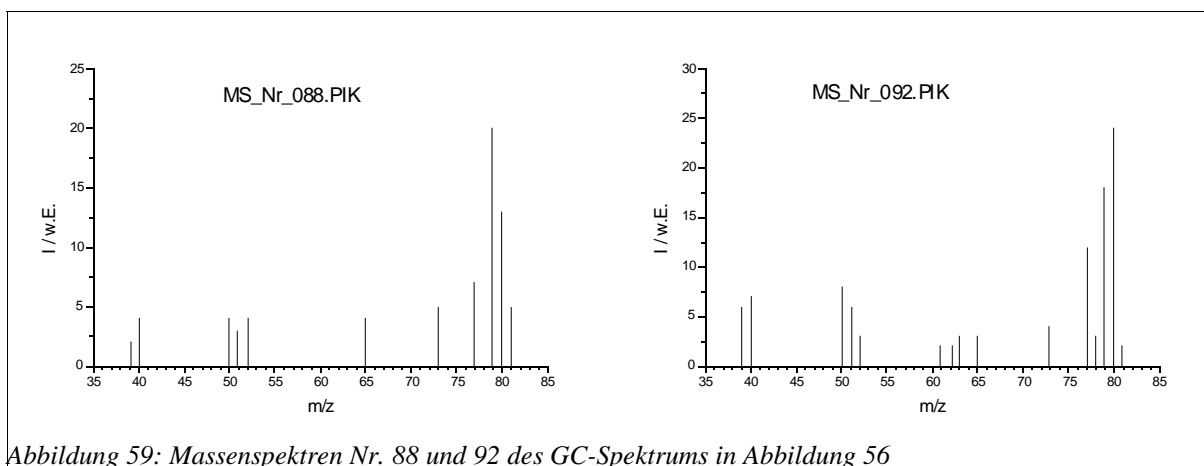
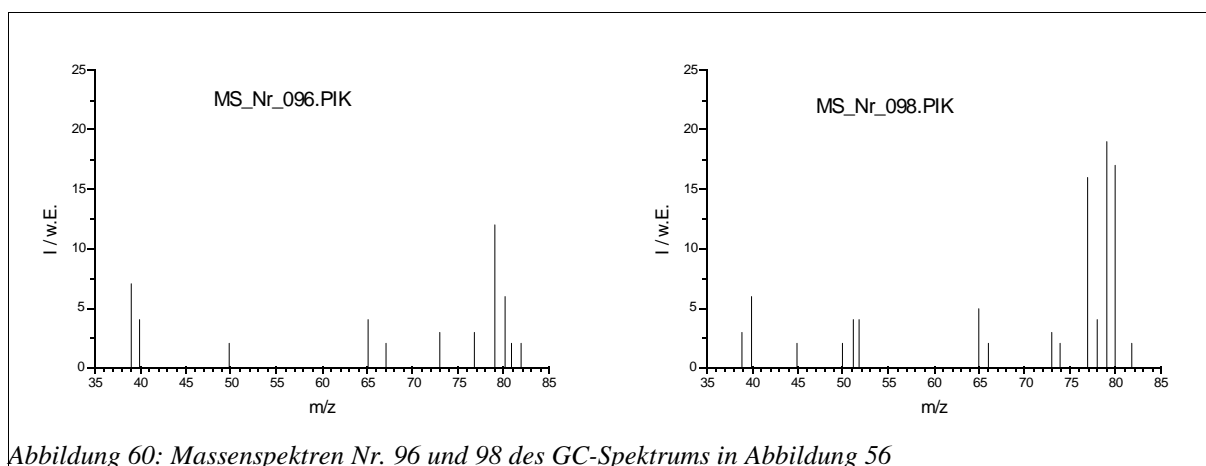
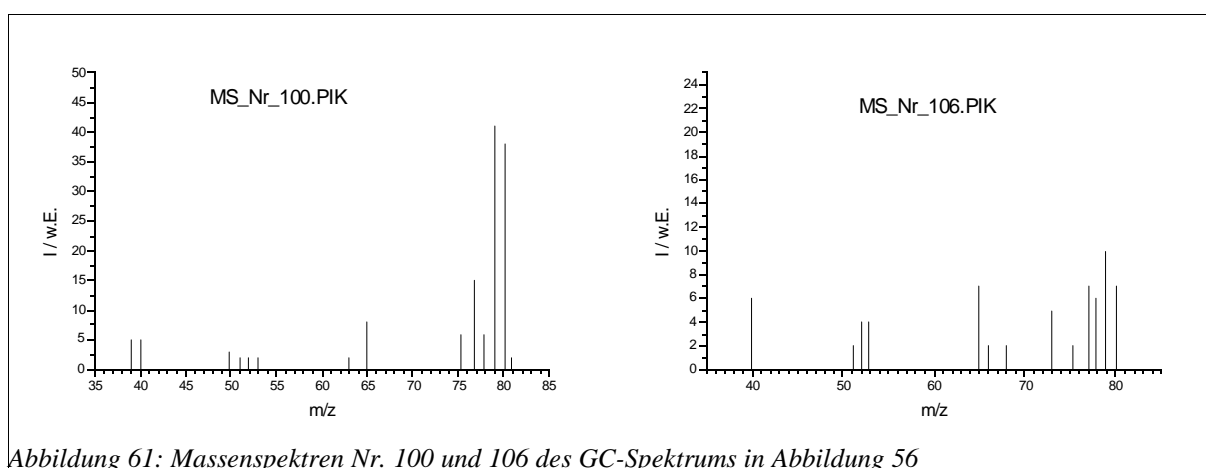


Abbildung 59: Massenspektren Nr. 88 und 92 des GC-Spektrums in Abbildung 56

Das Massenspektrum Nr. 88 könnte Verbindung **12** der Abbildung 18 (S. 62) zuzuordnen sein, wie der Vergleich mit dem Literaturspektrum der sehr ähnlichen Verbindung 1-Methyl-1,3-cyclopentadien (Abbildung 52, S. 82) nahelegt. Aus der Größe des zugehörigen GC-Peaks in Abbildung 57 läßt sich folgern, daß ihr Anteil in der Produkt-Mischung gegenüber der Pyrolyse bei 905 K deutlich erhöht ist.



Das Massenspektrum Nr. 100 in Abbildung 64 dürfte von Verbindung **3** oder **4** der Abbildung 18 (S. 62) stammen, wie der Vergleich mit dem Literaturspektrum (Abbildung 52, S. 82) zeigt. Aus der Größe des zugehörigen GC-Peaks in Abbildung 57 (S. 85) läßt sich folgern, daß diese Verbindung(en), wie bei der Pyrolyse bei 905 K, als Hauptprodukt(e) anzusehen ist (sind).



Weitergehende Zuordnungen können ohne einen Vergleich mit den authentischen Spektren der potentiellen Produkte nicht vorgenommen werden.

4.1.2 Kinetik der radikal erzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Zur chemischen Aktivierung von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan über die Reaktion des 1-Ethynyl-1-methylcyclopropyl-Radikals mit atomarem Wasserstoff ist die Erzeugung des entsprechenden Radikals erforderlich, das dann mit H-Atomen wieder zum angeregten Edukt umgesetzt werden kann.

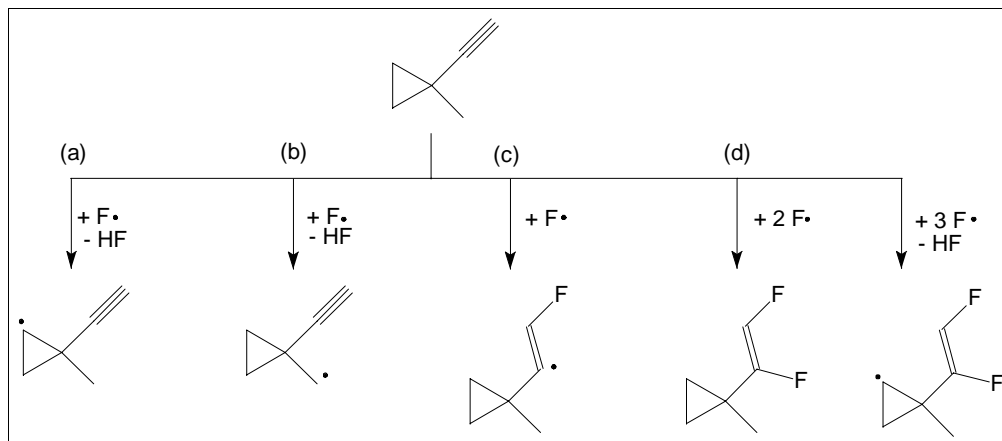


Abbildung 62: Reaktionskanäle der Reaktion 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F-Atome

Oft ist die Reaktion von Fluor-Atomen mit Kohlenwasserstoffen recht gut zur Radikalerzeugung geeignet, weil Fluor-Atome mittels Mikrowellenentladung aus F_2 fast quantitativ erzeugt werden können und zudem sehr schnell mit dem Kohlenwasserstoff reagieren. In der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur wurde daher zunächst die Geschwindigkeit der Reaktion von Fluor-Atomen mit 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan bestimmt (vgl. dazu Kap. 3.5.1, S. 50).

I(80) -F / w.E.	$\Delta I(80)$ -F / w.E.	I(80) +F / w.E.	$\Delta I(80)$ +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	$\Delta I(16)$ -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	$\Delta I(16)$ +F / w.E.
185000	1758	175800	1362	48580	283,5	46900	1051
183600	4942	161400	2258	48900	527,5	44320	492,6
180200	2224	146800	1040	47320	1397	40880	579,1
183800	2548	132800	2043	48940	985,2	40860	712
172400	1418	126600	1668	47260	335,9	39920	515,6
176600	3472	136000	2637	48980	976,6	41240	1100
177000	2487	152800	1040	46880	826,6	43140	996,9
175200	2968	160200	1362	42200	1253	39040	1653
184400	2258	167800	1040	50000	1073	47740	712
155800	2968	139800	1844	48140	749,1	45480	1323
155200	1040	99400	2748	50320	598,8	38940	643,6

Tabelle 2: Meßwerte der Kinetik 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F ; 298 K

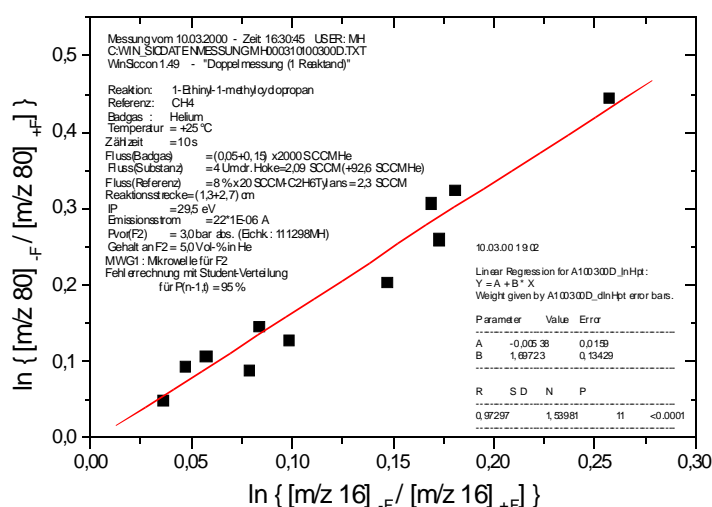


Abbildung 63: Kinetik 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F; 298 K

Hierzu wurde die Relativmethode (vgl. Kap. 2.1.1.2, S. 10) mit Methan ($M_r = 16$) als Referenz verwendet. Mit den gemessenen Intensitäten (DIFF-Werte⁹⁰) aus Tabelle 2 konnte eine doppelt-logarithmische Auftragung gemäß Gleichung (10) (S. 10) angefertigt werden, die in Abbildung 63 zu sehen ist. Man kann der Steigung b dieser Auftragung ($b = 1,7 \pm 0,1$) entnehmen, daß der relative Geschwindigkeitskoeffizient k_{rel} der Reaktion des 1-Ethynyl-1-methylcyclopropans bezogen auf die Referenzreaktion (die Reaktion von Methan mit F-Atomen) bei 298 K

$$k_{\text{rel}} = b = (1,7 \pm 0,1) \text{ ist.}$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Referenzreaktion ($\text{CH}_4 + \text{F} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HF}$) beträgt⁹¹ bei 298 K: $k_{\text{ref}} = 4,72 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

Damit kann man den absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k der Reaktion des 1-Ethynyl-1-methylcyclopropans wie folgt berechnen:

$$k = k_{\text{rel}} \cdot k_{\text{ref}} = (1,7 \pm 0,1) \cdot 4,72 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}) = (8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}).$$

Damit ist diese Reaktion zwar schnell genug, um unter unseren Reaktionsbedingungen in weniger als 1 cm Reaktionsstrecke im Strömungsreaktor nahezu vollständig mit 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan zu reagieren, jedoch stehen mehrere Reaktionskanäle zur Verfügung (vgl. oben Abbildung 62, S. 88).

⁹⁰ Vgl. dazu die Ausführungen zur Computerauswertung in Kap. 3.1.1 (S. 16 ff.).

⁹¹ Atkinson, R.; et al. (1997).

Im Massenspektrum wurde eine Zunahme auf den Massenzahlen 99 und 118 registriert (bei $T=298\text{ K}$, $IP=29,5\text{ eV}$, $s=4\text{ cm}$, $p_{\text{Str}}=140\text{ Pa}$), was die Reaktionskanäle (c) und (d) in Abbildung 62 bestätigt. Eine direkte Zunahme auf der Massenzahl 79 konnte selbst bei einer Ionisierungsenergie von 17 eV nicht beobachtet werden, weil dort noch ein sehr großer Fragment-Peak des Edukts lag. Dennoch ließ sich das Radikal auf $m/z\ 79$ mittels der in Kap. 3.5.1 (S. 50 ff.) beschriebenen Methode der Umsatzkorrektur nachweisen (bei $T=298\text{ K}$, $IP=17\text{ eV}$, $s=4\text{ cm}$, $p_{\text{Str}}=145\text{ Pa}$, $\phi_{\text{He}} = 400\text{ SCCM}$, $\phi_{\text{KW}} = 2,1\text{ SCCM}$): Durch die Reaktion mit F-Atomen sank die Intensität des Molekül-Peaks ($m/z\ 80$) von $1,700 \cdot 10^4\text{ w.E.}$ auf $1,116 \cdot 10^4\text{ w.E.}$, was einem Umsatz von $34,35\%$ entspricht. Die Intensität des Fragment-Peaks ($m/z\ 79$) ohne Zugabe von F-Atomen betrug $2,244 \cdot 10^3\text{ w.E.}$, damit errechnet man einen „hypothetischen“ Fragment-Peak bei Zugabe von F-Atomen in Höhe von $(1 - 0,3435) \cdot 2,244 \cdot 10^3\text{ w.E.} = 1,473 \cdot 10^3\text{ w.E.}$; tatsächlich auf $m/z\ 79$ gemessen wurde jedoch eine Intensität von $1,739 \cdot 10^3\text{ w.E.}$, so daß die Differenz in Höhe von $1,739 \cdot 10^3\text{ w.E.} - 1,473 \cdot 10^3\text{ w.E.} = 2,66 \cdot 10^2\text{ w.E.}$ auf die Bildung des Radikals zurückgeführt werden kann (Gleichung (24), S. 52). Damit sind auch die Reaktionskanäle (a) und/oder (b) in Abbildung 62 (S. 88) bestätigt. Für das strukturell ähnliche 1-Methylcyclopropan läßt sich für den analogen Reaktionskanal (a) eine Standardreaktionsenthalpie bei 298 K von $-159,3\text{ kJ/mol}$ und für Reaktionskanal (b) eine solche von $-144,9\text{ kJ/mol}$ ermitteln⁹². Weil darüber hinaus für Kanal (a) vier gleichwertige H-Atome zur Abstraktion verfügbar sind, für Kanal (b) jedoch nur drei, ist die Radikalbildungsreaktion statistisch und thermodynamisch bevorzugt (aber keinesfalls ausschließlich) nach Kanal (a) der Abbildung 62 zu erwarten.

Das H-Atom der Ethinyl-Gruppe dürfte hingegen nicht angegriffen werden, weil seine Bindungsenergie mit etwa 552 kJ/mol deutlich höher als diejenige der H-Atome in der Methyl-Gruppe ($\approx 438\text{ kJ/mol}$) bzw. in dem Cyclopropan-Ring ($\approx 445\text{ kJ/mol}$) ist⁹³.

Bei der Reaktion mit Chlor- statt Fluor-Atomen beträgt die Standardreaktionsenthalpie bei 298 K für 1-Methylcyclopropan analog nach Kanal (a) lediglich $-21,2\text{ kJ/mol}$ und nach Kanal (b) $-6,8\text{ kJ/mol}$. Dadurch könnte die Radikalbildung selektiv nach nur einem Kanal erfolgen. Problematisch dürfte dabei allerdings der sehr geringe Dissoziationsgrad von Cl_2 in Höhe nur einiger mol-% werden, weil dadurch Cl_2 im Überschuß zurückbleibt und im hinteren Teil des Reaktors mit Wasserstoff-Atomen in einer offenen Reaktionsfolge reagieren kann, die noch genauer charakterisiert werden muß.

92 NIST Structures & Properties (1994).

93 Lide, D. (1991); Abschnitt 9, S. 114.

4.1.3 Reaktionen nach chemischer Aktivierung

Das Grundprinzip der hier geplanten chemischen Aktivierung besteht darin, am Kohlenwasserstoff durch F-Atome im vorderen Teil des Strömungsreaktors (Reaktionsstrecke: 1,3 cm) ein H-Atom zu abstrahieren und im hinteren Teil (Reaktionsstrecke: 2,7 cm) ein H- oder D-Atom wieder zu addieren (vgl. dazu die in Kap. 3.1.1 beschriebene Apparatur mit dem in Abbildung 6 (S. 17) dargestellten Strömungsreaktor). Dadurch wird der Kohlenwasserstoff wieder zurückgebildet, jedoch verfügt er relativ zu seinem Grundzustand über eine hohe „Überschußenergie“, die eine unimolekulare Reaktion bei niedriger Badgastemperatur ermöglichen kann.

Es ist jedoch möglich, daß die Ringöffnung bereits im Zusammenhang mit der Radikalerzeugung stattfindet, denn diese Reaktion erfolgt z.B. für das Radikal, das aus Methylcyclopropan (welches dem 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan strukturell ähnlich ist) erzeugt wird, bereits bei Temperaturen oberhalb $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Abbildung 64)⁹⁴; der Geschwindigkeitskoeffizient dieser Ringöffnungsreaktion beträgt⁹⁵ $k = 2,1 \cdot 10^8\text{ s}^{-1}$, ihre Aktivierungsenergie⁹⁵ hat eine Höhe von 32 kJ/mol.

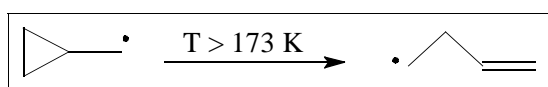


Abbildung 64: Ringöffnung des Radikals

Die chemische Aktivierung wurde typischerweise bei folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt: $T = 298\text{ K}$, $p_{\text{StrR}} = 138\text{ Pa}$, $\phi_{\text{He}} = 569\text{ SCCM}$, $\phi_{\text{KW}} = 3,1\text{ SCCM}$, $\phi_{\text{H}_2} = 6,4\text{ SCCM}$. Mit einem Umsatz des Kohlenwasserstoffs bei Zugabe der Fluor-Atome von 45 % ergibt sich ein Fluß des Radikals von $\phi_{\text{Radikal}} = 1,4\text{ SCCM}$ und mit einer Dissoziation des H_2 in der MWE von 16 % ergibt sich ein Fluß der H-Atome von $\phi_{\text{H-Atome}} = 2\text{ SCCM}$. Für diese Bedingungen soll nun abgeschätzt werden, ob der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion des Radikals mit H-Atomen in vergleichbarer Größenordnung wie der für die Ringöffnungsreaktion gemäß Abbildung 64 liegt. Ersterer wird näherungsweise aus Gleichung (14) (S. 11) unter Vernachlässigung des Stoßintegrals (d.h.: $\Omega_{\text{AB}} = 1$) berechnet. Hierfür wird die Lennard-Jones-Länge σ für das H-Atom auf $\sigma = 260\text{ pm}$ und für den KW 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan auf $\sigma = 550\text{ pm}$ geschätzt⁹⁶. Aus den oben genannten Reaktionsbedingungen berechnet man gemäß Gleichung (19) (S. 14) eine Konzentration der H-Atome in Höhe von $1,9 \cdot 10^{-10}\text{ mol/cm}^3$. Mit all

94 Lowry, T.; Richardson, K. (1980); S. 548 und 562.

95 Carey, F.A.; Sundberg, R.J. (1995); S. 653 Tabelle 12.2 / siehe auch: Mathew, L.; Warkentin, J. (1986).

96 Vgl. dazu die Werte von 258 pm für He, 297 pm für Wasserstoff-Moleküle und 527 pm für Benzol, die entnommen sind aus: Atkins, P. (1990); Tabelle 24-4, S. 872.

diesen Angaben kann mittels der vereinfachten Gleichung (14) (S. 11) die Stoßzahl Z^* von einem Teilchen mit allen H-Atomen errechnet werden: $Z^* = Z \cdot [H] = 1,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist etwa einen Faktor 1000 kleiner als der Geschwindigkeitskoeffizient für die Ringöffnungsreaktion in Abbildung 64.

Somit ist es in der Tat sehr wahrscheinlich, daß auch für das hier untersuchte 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan die Öffnung des Rings unmittelbar nach der Radikalerzeugung und noch vor Reaktion des cyclo-KW-Radikals mit H-Atomen stattfindet. In diesem Fall würde sich die chemische Aktivierung quasi aus zwei Schritten zusammensetzen (Abbildung 65): (1.) die Radikalerzeugung mit anschließender Ringöffnung und (2.) die Reaktion des nunmehr offenkettigen Radikals mit H-Atomen.

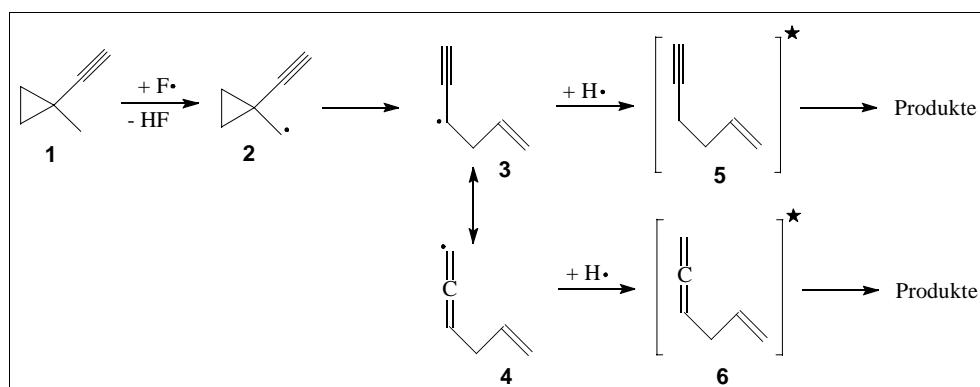


Abbildung 65: Ringöffnung unmittelbar nach Radikalerzeugung

Falls obige Annahmen aber nicht zutreffen, könnte die chemische Aktivierung auch zu einem energetisch angeregten 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan führen, das dann ähnliche Reaktionen wie bei der thermischen Aktivierung eingehen kann.

Das entspricht den Reaktionskanälen (a) und (b) in Abbildung 66.

Vorversuche in Abwesenheit von Fluor haben bei Zugabe von Deuterium-Atomen eine Zunahme auf der Massenzahl 84 gezeigt, wodurch Kanal (f) bestätigt wurde. Es kommt also auch zu einer Addition an die Dreifachbindung; aus diesem Grund muß ebenfalls Kanal (c) bei der Auswertung in Betracht gezogen werden.

Gleiches gilt für Fluor-Atome, die wegen ihrer hohen Reaktivität ebenfalls die Dreifachbindung der Ethynyl-Gruppe angreifen können; dadurch sind die Kanäle (d) und (e) möglich, was im vorangegangenen Unterkapitel auch nachgewiesen wurde.

Es ist denkbar, daß die in Abbildung 66 mit einem ★ gekennzeichneten angeregten Kohlenwasserstoffe aus den Kanälen (a) bis (d) sowie (e1) analog dem diradikalisch formulierten Mechanismus bei der thermischen Aktivierung reagieren (vgl. Abbildung

Abbildung 18, S. 62).

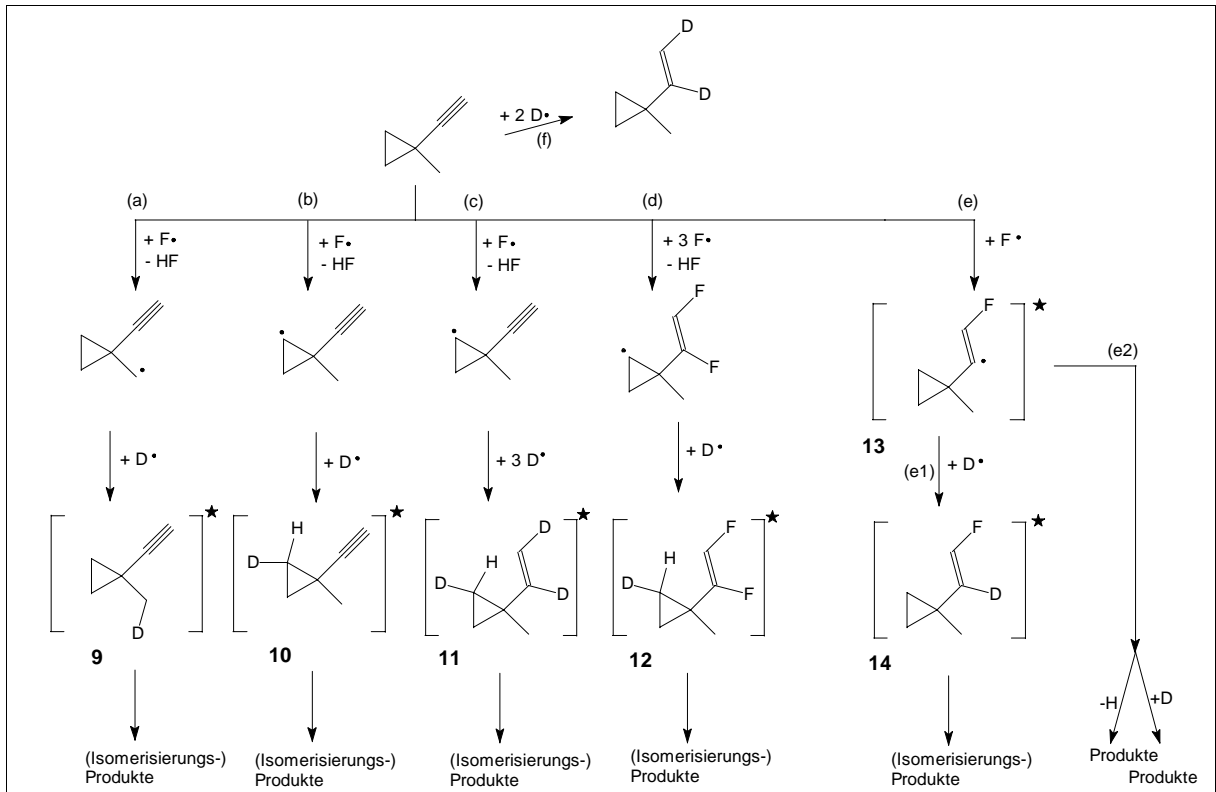


Abbildung 66: Denkbare Reaktionskanäle bei chemischer Aktivierung

Abbildung 67 zeigt die theoretisch möglichen weiteren Reaktionen für **10** aus Kanal (b).

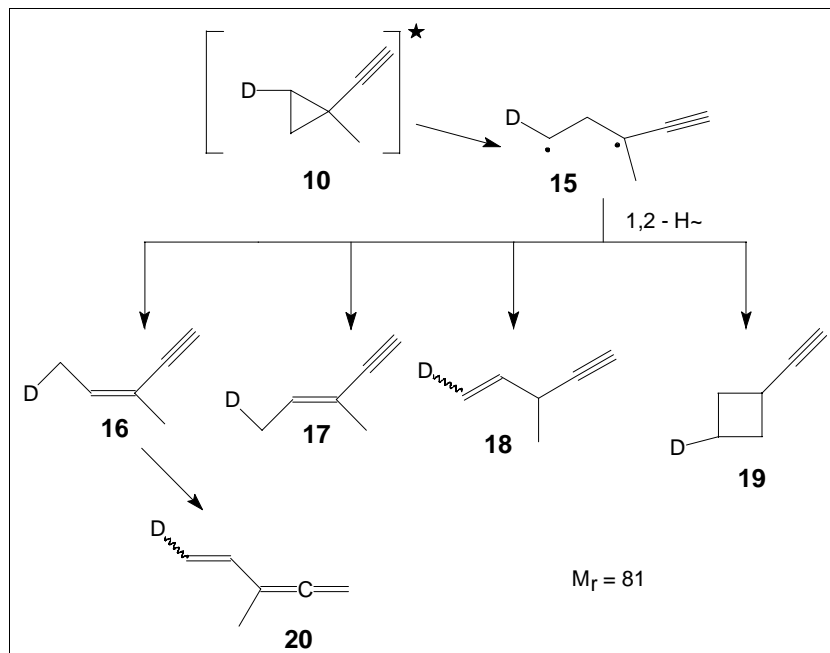


Abbildung 67: Denkbare Produkte aus Kanal (b) der Abb. 66

In Abbildung 68 sind die theoretisch möglichen weiteren Reaktionen für Verbindung **11** aus

Kanal (c) dargestellt.

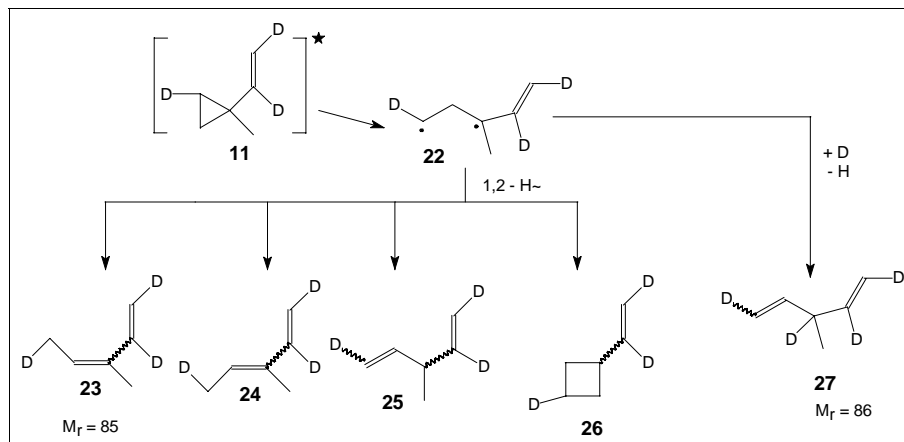


Abbildung 68: Denkbare Produkte aus Kanal (c) der Abb. 66

Abbildung 69 zeigt die theoretisch möglichen weiteren Reaktionen für **12** aus Kanal (d).

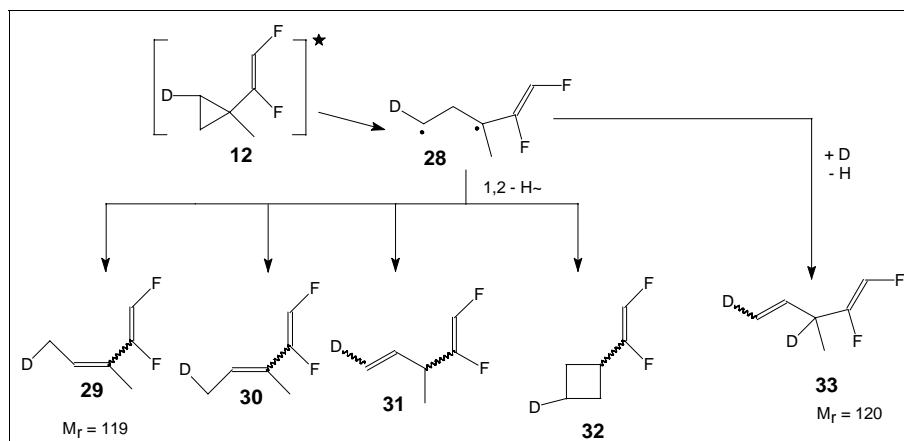


Abbildung 69: Denkbare Produkte aus Kanal (d) der Abb. 66

Abbildung 70 zeigt die theoretisch möglichen weiteren Reaktionen für **13** aus Kanal (e).

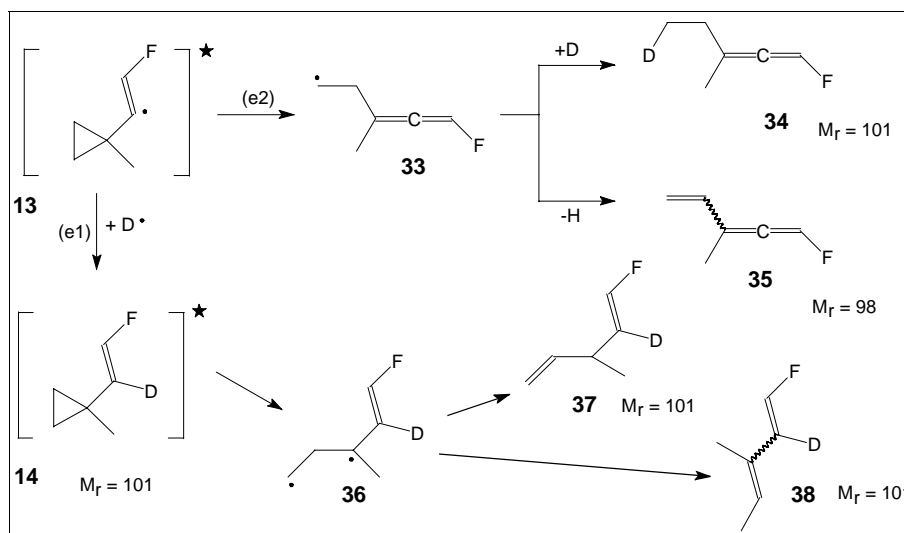


Abbildung 70: Denkbare Produkte aus Kanal (e) der Abb. 66

Die chemische Aktivierung von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan wurde sowohl mit Wasserstoff- als auch mit Deuteriumatomen durchgeführt. Weil Deuterium durch die Isotopenmarkierung oft einen besseren Einblick in die ablaufenden Mechanismen gestattet, sollen hier jedoch vorwiegend die Reaktionen mit diesem behandelt werden.

Die Arbeiten wurden bei einem Druck im Strömungsreaktor von 1,5 bis 2,5 hPa durchgeführt, wobei zur Vermeidung von Folgereaktionen in hoher Verdünnung ($[\text{He}] \approx 98 \text{ Vol-\%}$) gearbeitet wurde. Da der Dissoziationsgrad von D_2 lediglich bei 10-15 mol-% lag, mußte eine entsprechend große Menge zugesetzt werden, um den potentiell gebildeten Radikalen ausreichend Reaktionspartner anbieten zu können. Alle Untersuchungen wurden bei 298 K in dem in Abbildung 6 (S. 17) dargestellten Strömungsreaktor durchgeführt.

Bei den Massenspektren mit Probennahme direkt aus dem Molekularstrahl (vgl. Kap. 3.1.1, S. 16 sowie Kap. 3.5.1, S. 50) zeigten sich mit EI-Elektronenenergien von $\text{IP} = 29,5 \text{ eV}$ Zunahmen auf den Massenzahlen 84 und 81, mit $\text{IP} = 19 \text{ eV}$ zudem auf 40, 41, 67, 68 und 69 (Abbildung 71). Weil aber die meisten mutmaßlichen Produkte ähnlich dem immerhin noch zu 60 bis 80 mol-% enthaltenen Edukt fragmentieren, ist eine Interpretation ohne vorherige GC-Trennung nur begrenzt möglich. Insbesondere die Zunahme auf den Massenzahlen 81 und (als Fragment) 40 dürfte aber die Kanäle (a) und/oder (b) aus Abbildung 66 (S. 93) bestätigen (vgl. dazu Abbildung 67, S. 93).

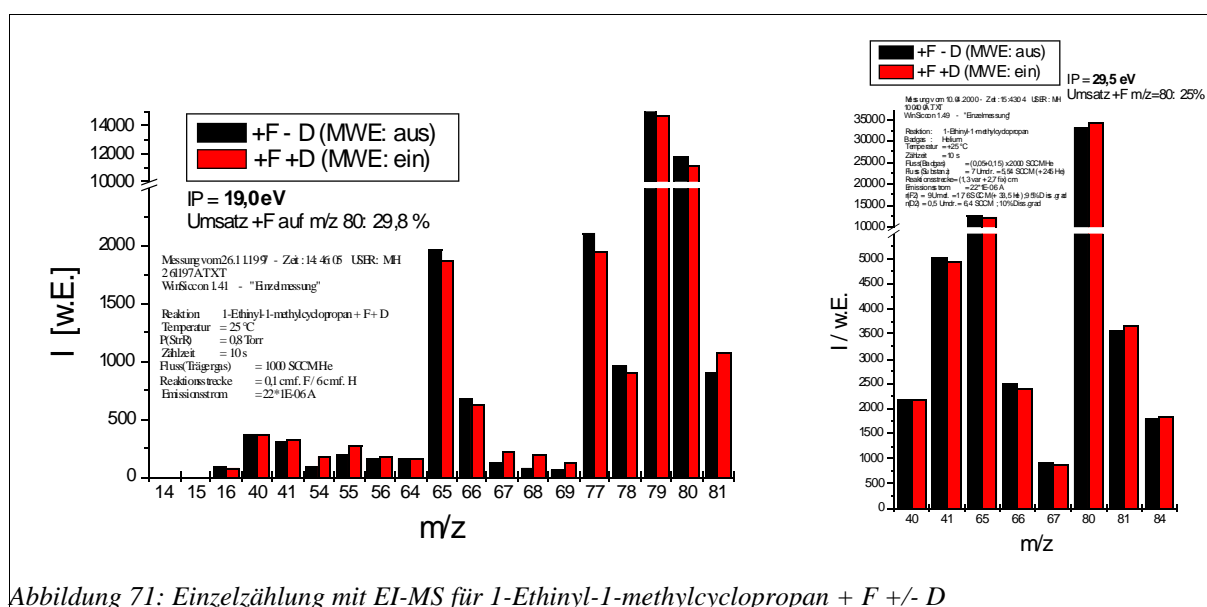


Abbildung 71: Einzelzählung mit EI-MS für 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F +/- D

Ergänzend wurden die in der Kühlfalle ausgefrorenen Produkte im FT-IR-Spektrometer untersucht. Dazu wurde die Kühlfalle beginnend bei 77 K langsam auf 298 K erwärmt und

quasi als fraktionierende Destillation die in die Gasphase übertretenden Produkte nacheinander in der Multirefleksionskugelzelle mittels FT-IR untersucht (vgl. dazu auch Kap. 3.5.5, S. 59). Selbstverständlich konnte damit nicht die Trennqualität einer GC-Trennung erreicht werden, aber die „ersten Fraktionen“ sind noch frei vom Edukt und können daher recht gut interpretiert werden.

In diesem Spektrum in Abbildung 72 deutet die Bande bei 3034 cm^{-1} auf die CH-Valenzschwingung eines Alkens ($\text{C}=\text{CH}$) oder einer CH_2F -Gruppe hin. Die beiden Banden bei 1957 und 1928 cm^{-1} sprechen für das Vorliegen eines Allens ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), wobei die Doppelbande entweder ein terminales Allen oder aber das Vorhandensein einer elektronenziehenden Gruppe (z.B. F-Atom) indiziert⁹⁷. Aus Vergleichsspektren diverser Allen-Derivate ergibt sich, daß die Doppelbande bei 1740 und 1728 cm^{-1} von einem (ggf. auch F-substituierten) Allen herrühren könnte. Die Banden bei 1667 und 1637 cm^{-1} sprechen für eine nicht konjugierte Doppelbindung; in Verbindung mit der Bande bei 802 cm^{-1} könnte es sich einerseits um ein dreifach substituiertes Alken ($\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$) handeln, in Verbindung mit den Banden bei 730 und 700 cm^{-1} kommen andererseits zweifach cis-substituierte Alkene in Betracht ($\text{RHC}=\text{CHR}$). Die starke Bande bei 1151 cm^{-1} deutet schließlich auf ein Fluor-Atom an einer Alken-Gruppe hin. Die starke Bande bei 1028 cm^{-1} stammt wahrscheinlich von SiF_4 , das durch die Reaktion von F-Atomen mit der Wand des Glasreaktors entsteht⁹⁸.

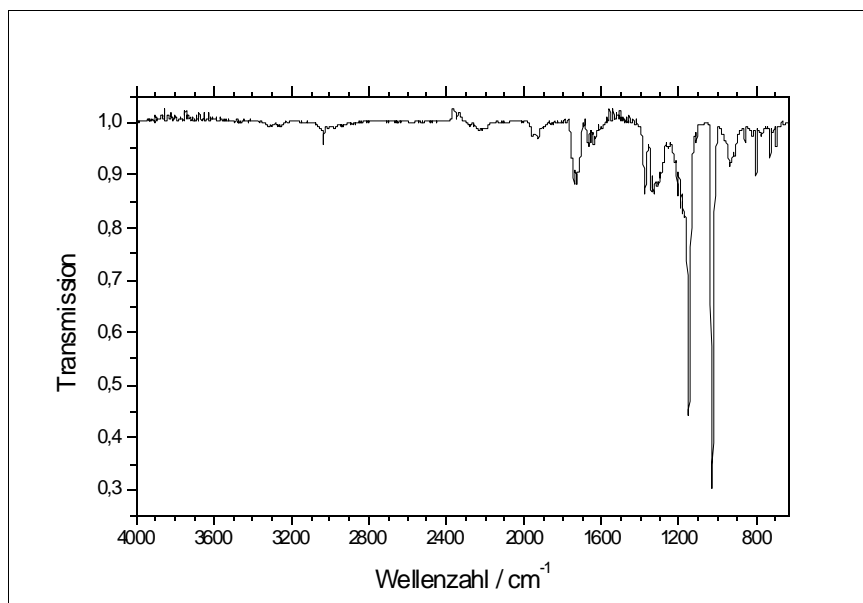


Abbildung 72: IR-Spektrum der „zweiten Fraktion“

In den weiteren „Fraktionen“ vermindern sich diese Banden kontinuierlich und es treten solche hervor, die identisch mit denen im Spektrum des Edukts sind (Abbildung 73).

97 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (1995); S. 48.

98 Vgl. das IR-Spektrum im NIST Chemistry WebBook (2001), das nur eine Bande bei 1025 cm^{-1} aufweist.

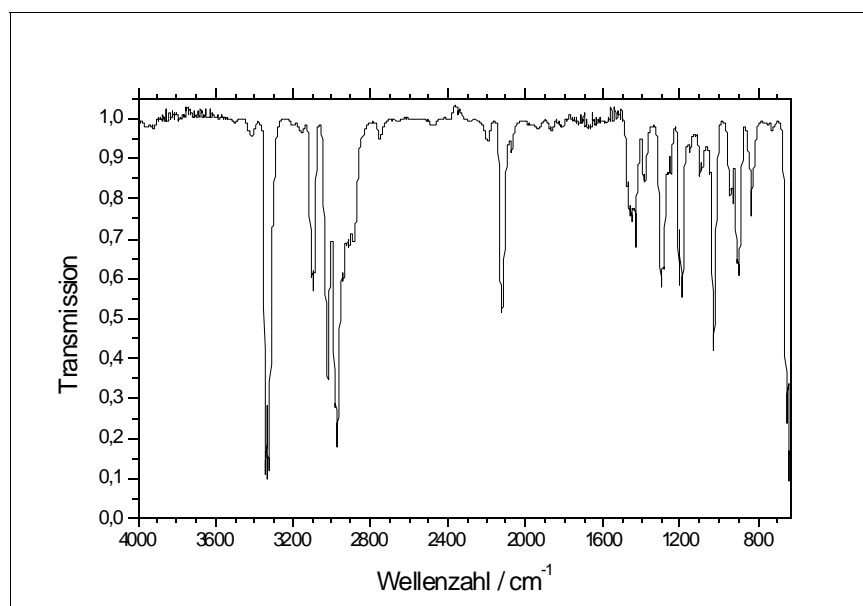


Abbildung 73: IR-Spektrum der „fünften Fraktion“

Um einen Überblick über die Anzahl der Reaktionsprodukte und deren Massenspektren zu erhalten, wurde eine GC-MS-Analyse vorgenommen.

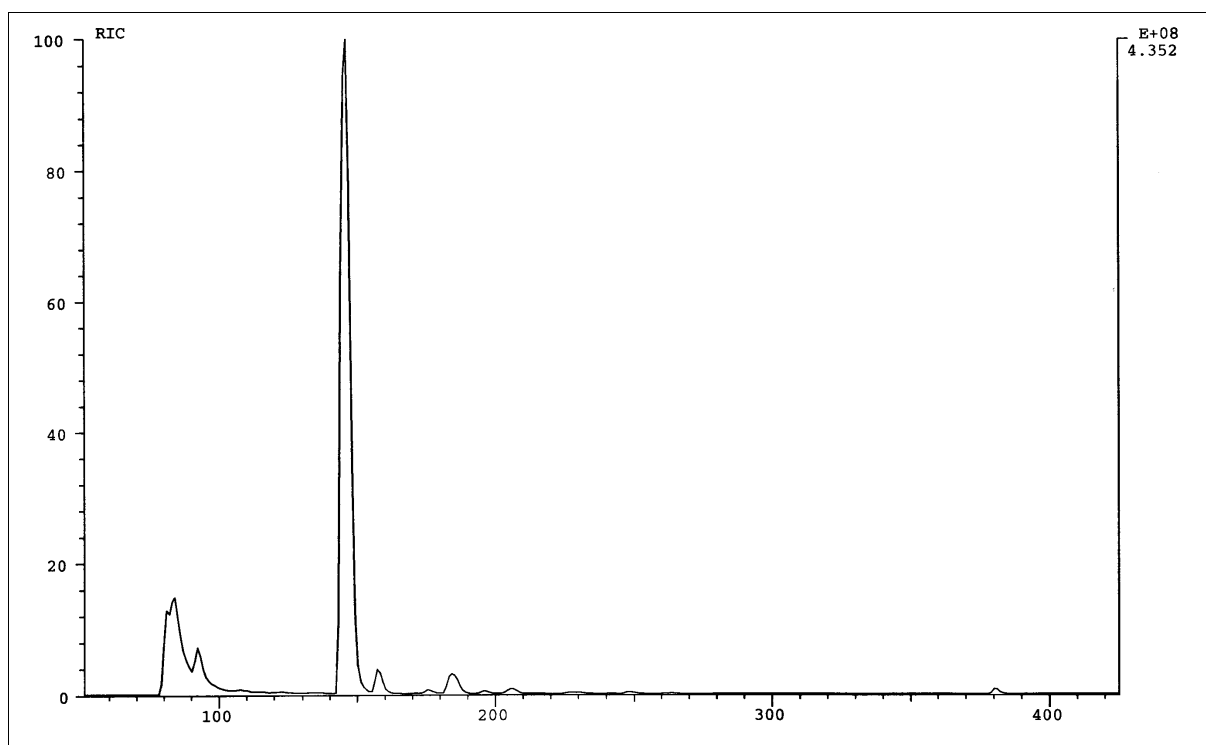


Abbildung 74: GC-Spektrum bei 30 °C Säulentemperatur

Jedoch mußte auf eine Kapillarsäule vom Typ SE 54 (25 m) zurückgegriffen werden, die nach den Ergebnissen für unser Trennproblem nur bedingt geeignet scheint. Bei einer Säulentemperatur über 100 °C konnten im wesentlichen nur 2-3 GC-Fractionen erhalten

werden und auch die Absenkung auf 30 °C zeigt noch einige offensichtlich nicht vollständig getrennte Fraktionen (vgl. Abbildung 74).

Die erste Fraktion im GC-Peak Nr. 85 (Abbildung 21) hat einen Hauptpeak bei der Massenzahl 85 und daher dürfte sie neben anderen unidentifizierten Substanzen SiF_4 enthalten, das durch die Reaktion von F-Atomen mit der Reaktorwand gebildet worden sein dürfte.

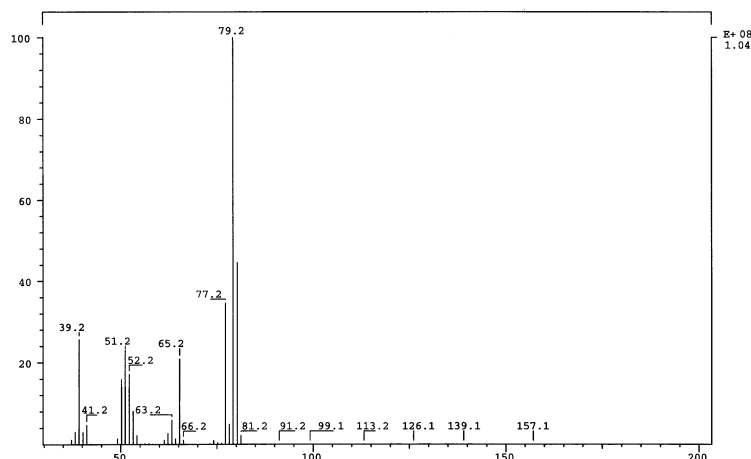


Abbildung 75: Massenspektrum von GC-Peak Nr. 147

Der größte GC-Peak Nr. 147 zeigt im wesentlichen die Massenzahlen, die auch im Spektrum des Edukts vorhanden sind und dürfte daher hauptsächlich aus dem Edukt bestehen. Es wäre jedoch möglich, daß auch ungetrennte Produkte mit gleichem Fragmentierungsmuster in dieser Fraktion enthalten sind. Dieses Problem wurde bereits im Zusammenhang mit der thermischen Aktivierung diskutiert.

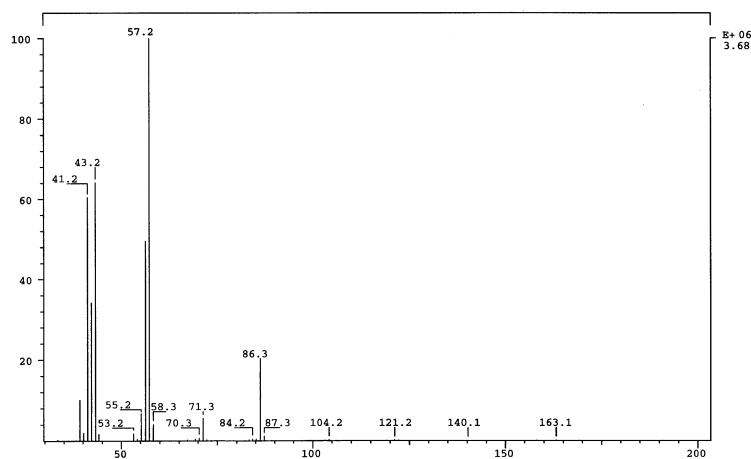


Abbildung 76: Massenspektrum von GC-Peak Nr. 158

Das Massenspektrum von GC-Peak Nr. 158 (Abbildung 76) könnte durch Verbindung **27** in Abbildung 68 (S. 94) erklärt werden. Dies wäre zwar durch die IR-Analyse gedeckt, jedoch fehlen entsprechende Isotopen-Peaks, die bei diesem Mechanismus wahrscheinlich auftreten würden; auch zeigt das Spektrum keine gute Übereinstimmung mit einem Literaturspektrum

der nicht deuterierten Verbindung.

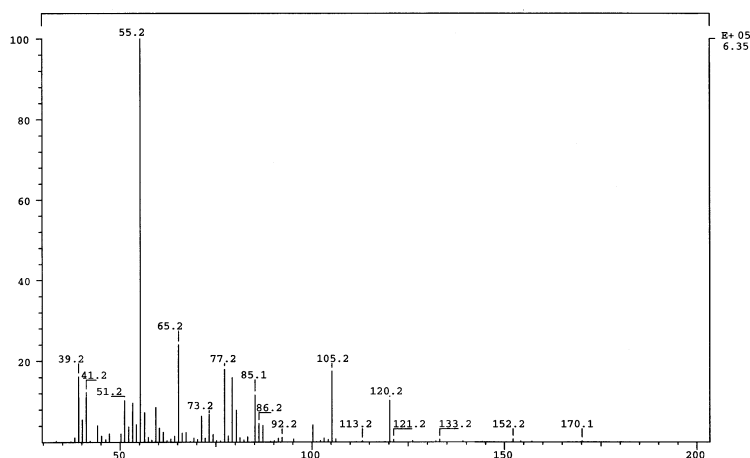


Abbildung 77: Massenspektrum von GC-Peak Nr. 176

Das zuletzt Gesagte gilt analog auch für das Spektrum von GC-Peak Nr. 176 (Abbildung 77), das sich abgesehen von diesen Einwänden durch Verbindung **33** in Abbildung 69 (S. 94) erklären ließe.

Das Massenspektrum von GC-Peak Nr. 184 (Abbildung 78) könnte durch Verbindung **34** in Abbildung 70 (S. 94) erklärt werden.

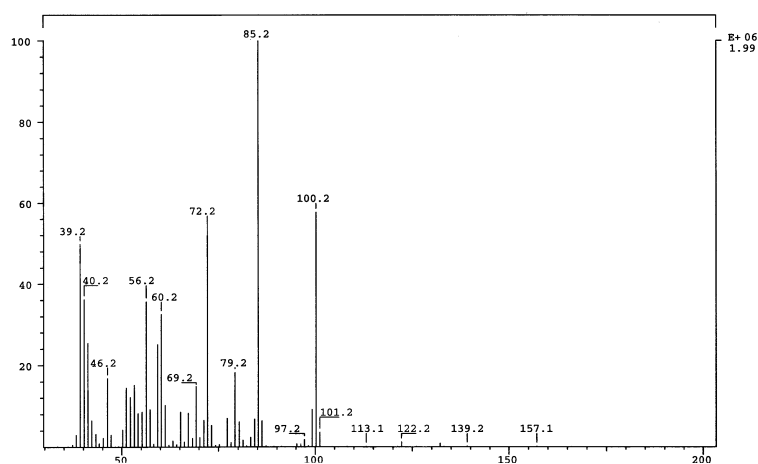


Abbildung 78: Massenspektrum von GC-Peak Nr. 184

Für die Verbindungen der GC-Peaks Nr. 196 (Hauptpeak auf Massenzahl 151) und 206 können keine Vorschläge gemacht werden; möglicherweise handelt es sich um das Kombinationsprodukt zweier angeregter Moleküle. Der letzte GC-Peak hat einen intensiven Peak auf der Massenzahl 98; dafür käme prinzipiell Verbindung **35** in Abbildung 70 (S. 94) in Betracht.

Die chemische Aktivierung mit H- statt D-Atomen führt (erwartungsgemäß) zu den gleichen

Resultaten (vgl. Abbildungen 79 und 80).

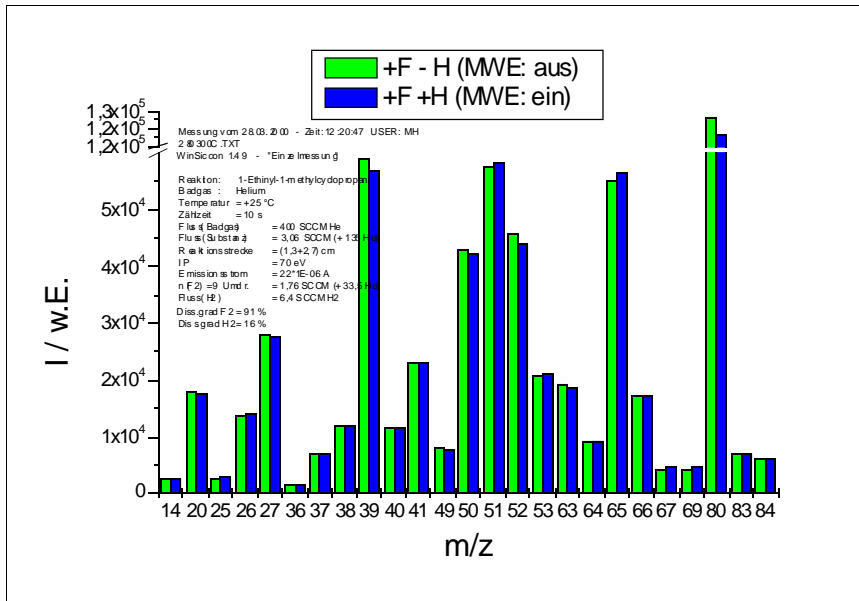


Abbildung 79: EI-MS für 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan + F +/- H

Von der ausgefrorenen Produkt-Mischung aus dem in Abbildung 79 beschriebenen Experiment wurde das in Abbildung 80 gezeigte FT-IR-Spektrum registriert.

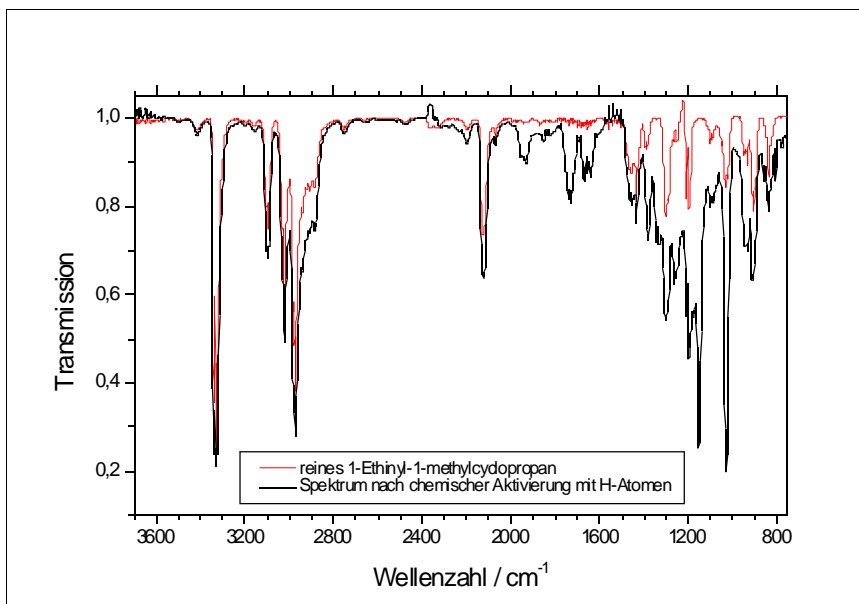


Abbildung 80: IR-Spektrum nach chemischer Aktivierung mit H-Atomen

Das IR-Spektrum nach chemischer Aktivierung mit H-Atomen in Abbildung 80 zeigt neue Banden bzw. Zunahmen auf den Banden bei 773 (w), 802 (m), 837 (m), 862 (w), 902 (s), 910 (s), 931 (s), 941 (s), 987 (w), 1028 (s), 1088 (w), 1099 (w), 1151 (s), 1176 (w), 1196 (s), 1207 (m), 1251 (w), 1261 (w), 1288 (m), 1302 (s), 1331 (w), 1342 (w), 1377 (m), 1431 (m), 1452 (w), 1462 (w), 1610 (w), 1641 (s), 1655 (s), 1666 (s), 1691 (w), 1728 (s), 1739 (s), 1819 (w), 1836 (w), 1851-1860 (m), 1875 (w), 1928 (s), 1944 (s), 1956 (s), 2071 (w), 2124

(s), 2197 (m), 2885 (m), 2912 (w), 2139 (w), 2971 (s), 3020 (s), 3097 (s), 3157 (w), 3325 (s), 3330 (s) und 3340 (s) cm^{-1} .

Die Diskussion dieser Banden erfolgte im wesentlichen bereits im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Abbildungen 72 und 73 (S. 96). Weitergehende Zuordnungen können auch hier nicht getroffen werden.

Es bleibt zu erwähnen, daß die Banden bei 1431, 2071, 2973, 3020, 3097, 3325, 3330 und 3340 cm^{-1} identisch mit denen des Edukts bzw. nur geringfügig stärker sind.

4.1.4 Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur wurde lediglich eine Untersuchung der thermischen Aktivierung von der strukturell sehr ähnlichen Verbindung Ethinylcyclopropan gefunden⁹⁹. Die Ergebnisse der dort beschriebenen Gasphasenpyrolyse bei 600 °C sind in Abbildung 81 zusammengestellt.

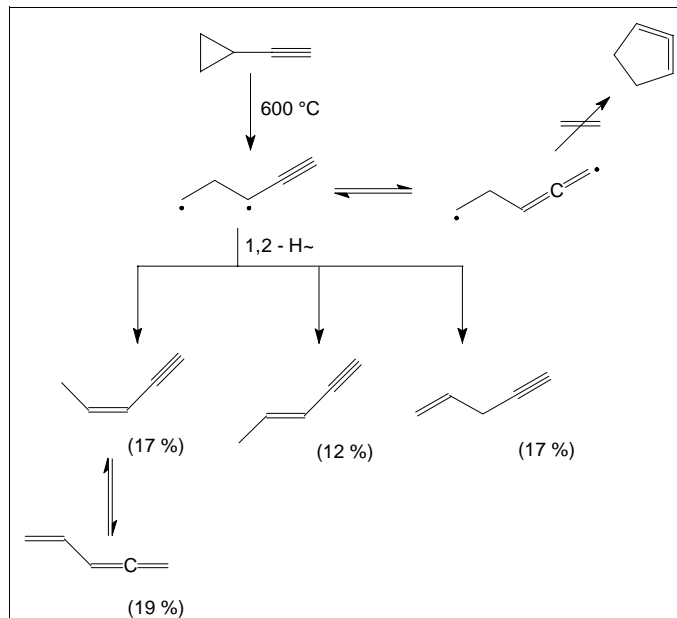


Abbildung 81: Ergebnisse der Pyrolyse bei 600 °C

Aus den FT-IR- und GC-MS-Analysen der Produktmischungen der hier durchgeführten thermischen Aktivierungen von 1-Ethinyl-1-methylcyclopropan bei 580, 632 und 680 °C ergaben sich zahlreiche Hinweise darauf, daß dabei die zur Abbildung 81 analogen Produkte entstanden sind. Insofern sind diese Ergebnisse im Einklang mit der Literatur. Bedingt durch das Vorhandensein der Methylgruppe eröffnen sich für 1-Ethinyl-1-methylcyclopropan jedoch noch weitere Reaktionskanäle, für die es bei höheren Temperaturen Anzeichen gab.

Weil aber die authentischen GC-, MS- und IR-Spektren der mutmaßlichen Produkte aus Abbildung 18 (S. 62) nicht vorlagen und im Rahmen der Untersuchung auch einige Schwächen der berechneten IR-Spektren zu Tage traten, kann eine quantitative Auswertung nicht erfolgen.

Aus der Tatsache, daß für die Pyrolyse bei 532 °C ein Umsatz des Edukts kaum meßbar war, dieser bei 632 °C aber auf ca. 96 % gestiegen war und bei 680 °C wohl nahezu 100 % betrug, konnte eine Aktivierungsenergie für die Isomerisierungsreaktion des 1-Ethinyl-1-methylcyclopropan von 189 kJ/mol abgeschätzt werden. Für Ethinylcyclopropan war eine Aktivierungsenergie nicht angegeben. Bei anderen Ethinyl- oder Ethenyl-substituierten Cyclopropanderivaten liegt sie deutlich niedriger (130-150 kJ/mol)¹⁰⁰; jedoch dürfte dies auf

⁹⁹ Hopf, H.; Wachholz, G. (1987); S. 1259 ff.

¹⁰⁰ Vgl. dazu: Hopf, H.; et al. (1989); S. 380.

das Vorhandensein von Methylgruppen am relativ zur Ethynyl- oder Ethenylgruppe benachbarten Ring-C-Atom zurückzuführen sein, die einen anderen Reaktionsmechanismus ermöglichen¹⁰⁰. Methylcyclopropan hingegen hat eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie¹⁰¹ von 272 kJ/mol. Auch für die Isomerisierung von Cyclopropan zu Propen liegt sie bei¹⁰² 274 kJ/mol. Es ist also davon auszugehen, daß die Ethynyl-Gruppe die Aktivierungsenergie für eine Isomerisierungsreaktion wesentlich herabsetzt¹⁰³.

Der gemessene Geschwindigkeitskoeffizient für die radikalerzeugende Reaktion mit F-Atomen in Höhe von $(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ liegt etwas unter dem des Cyclopropan mit $1,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$. Dies erscheint aber plausibel, weil für den wahrscheinlich thermodynamisch bevorzugten Kanal (a) der Abbildung 62 (S. 88) durch die Methyl- und Ethynyl-Substituenten relativ zum Cyclopropan statistisch 2 H-Atome weniger zur Verfügung stehen.

Bezüglich der chemischen Aktivierung bestand schon Unsicherheit darüber, ob die Öffnung des Cyclopropan-Rings bereits unmittelbar nach der Radikalerzeugung mit F-Atomen und noch vor Reaktion dieses Radikals mit Wasserstoff-Atomen erfolgt. Insofern würde ein Teil der Energie aus der chemischen Aktivierung erst der bereits azyklisch gewordenen Verbindung zugeführt, was den Vergleich mit der thermischen Aktivierung unmöglich macht.

Ferner haben die Analysen gezeigt, daß (unter anderem auch auf Grund der reaktiven Ethinyl-Gruppe) eine sehr hohe Zahl potentieller Reaktionskanäle zu beachten ist, deren systematische Untersuchung fast unmöglich erscheint. Hierfür müßten quantenchemische Berechnungen den Experimenten quasi den Weg weisen, indem sie Voraussagen treffen, welche Kanäle bevorzugt zu erwarten sind. Dann müßten die authentischen Verbindungen der potentiellen Produkte synthetisiert werden, um deren Existenz im Experiment gezielt überprüfen zu können. Ohne solch eine theoretische Begleitung scheint die chemische Aktivierung allerdings keine sinnvolle Ergänzung zur thermischen zu sein. Das prinzipielle Problem der chemischen Aktivierung für eine GC-Analyse ist, daß etwa 60-80 % des Edukts in der Reaktionsmischung zurückbleiben und lediglich die umgesetzten 20-40 % zu den Produkten reagieren. Bei der GC-MS-Analyse im Rahmen der thermischen Aktivierung hatte sich jedoch die Schwierigkeit gezeigt, eine vollständige Trennung zu erzielen, obwohl dort kaum noch Edukt in der Mischung war. Es ist zu befürchten, daß deshalb einige Produkte im großen GC-Peak des Edukts „untergehen“; dies war vermutlich auch bei der hier im Rahmen der chemischen Aktivierung durchgeführten GC-MS-Analyse der Fall.

101 Chesick, J.P. (1960).

102 Rickborn, S.F.; et al. (1986).

103 Vgl. dazu auch: Hellwig, J. (1999); S. 15.

4.2 Untersuchungen teilfluorierter Ether

4.2.1 Der Bis(difluormethyl)ether ($\text{CHF}_2\text{-O-CHF}_2$)

4.2.1.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Eine ausführliche Produktuntersuchung für die radikalerzeugende Reaktion des $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ mit F-Atomen wurde zwar nicht vorgenommen, jedoch zeigt die HF-Bildung auf m/z 20 als Funktion der Konzentration des Ethers bei sonst konstanten Bedingungen in Abbildung 82, daß die Abstraktion eines H-Atoms des Ethers durch F-Atome sehr wahrscheinlich ist. Die Intensität des Molekül-Peaks des Ethers auf m/z 118 nahm bei Zugabe von F-Atomen ab (Abbildung 84).

Eine Zunahme auf m/z 117 (der Masse des zu erwartenden $\cdot\text{CF}_2\text{OCHF}_2$ -Radikals) bei Zugabe von F-Atomen zu dem Ether konnte nicht beobachtet werden, wohl aber eine deutliche Steigerung der Intensität auf m/z 50 (vgl. Abbildung 83). Weil letztere bei Zugabe von O_2 (Radikalfänger !) wieder stark abnahm, könnte es sich auf m/z 50 um ein Fragment des Radikals handeln.

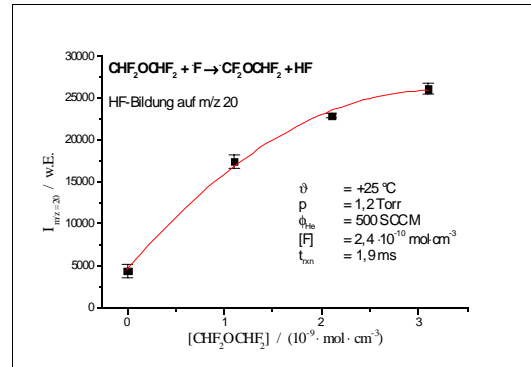


Abbildung 82: HF-Bildung auf m/z 20

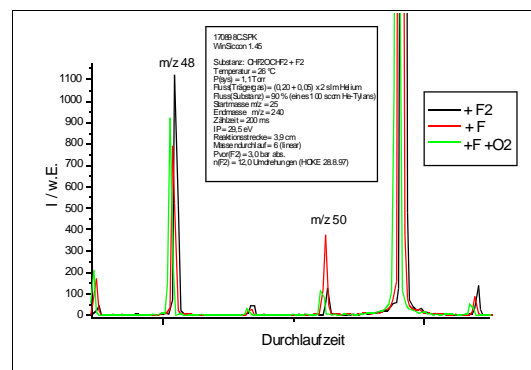


Abbildung 83: Änderungen m/z 50

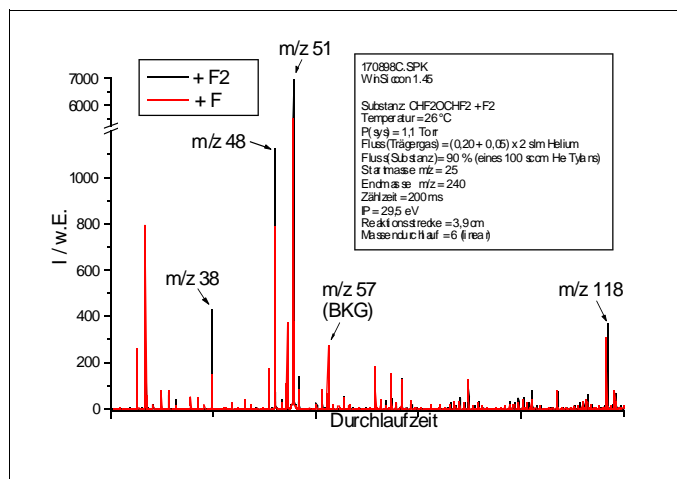


Abbildung 84: MS $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ +/- F

4.2.1.2 Kinetik der radikalenerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion von $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ ($M_r = 118$) mit F-Atomen wurde in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur nach der Relativmethode (vgl. Kap. 2.1.1.2, S. 10) durchgeführt. Die Ausführung der Messungen ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) dargestellt. In der ersten Messung diente CHF_3 ($M_r = 70$) als Referenzsubstanz. Die Umsätze konnten jeweils auf den Molekül-Peaks der Substanzen (m/z 70 bzw. 118) gemessen werden:

$\vartheta = 27^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 500$ SCCM; $p_{(\text{StrR})} = 160$ Pa; $s = 4,2$ cm; $\text{IP} = 70$ eV; Zählzeit = 10 s

I(118) -F / w.E.	Δ I(118) -F / w.E.	I(118) +F / w.E.	Δ I(118) +F / w.E.	I(70) -F / w.E.	Δ I(70) -F / w.E.	I(70) +F / w.E.	Δ I(70) +F / w.E.
24000	224,9	21450	304,5	11580	437,9	11030	200,1
23480	301	19550	205,3	11450	205,3	10930	238,5
23830	238,5	19150	205,3	11180	79,5	10630	152,2
23230	238,5	17950	159	10680	271,5	10010	209,9
22450	668,3	17950	331	9072	342,5	8497	196,2
24000	430,6	19750	400,1	9862	217,2	9437	154,9
26180	79,5	22330	79,5	10360	284,4	9937	154,9
27250	159	24480	152,2	11140	398,5	10810	174,1
26230	152,2	24300	224,9	11390	316	10960	338,5

Tabelle 3: Meßwerte Kinetik $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2 + \text{F}$

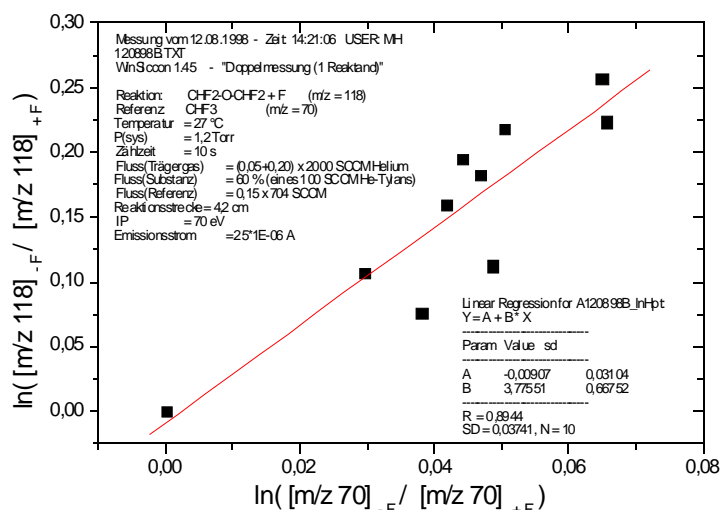


Abbildung 85: Kinetik $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2 + \text{F}$

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 85 erhält man gemäß Gleichung (10) (S. 10) den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten: $k_{\text{rel}, 1} = (3,78 \pm 0,67)$.

In der zweiten Messung diente $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ($M_r = 102$) als Referenzsubstanz. Die Umsätze konnten jeweils auf den Molekül-Peaks der Substanzen (m/z 102 bzw. 118) gemessen werden:

$\vartheta = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 500\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 173\text{ Pa}$; $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10\text{ s}$

I(118) -F / w.E.	ΔI(118) -F / w.E.	I(118) +F / w.E.	ΔI(118) +F / w.E.	I(102) -F / w.E.	ΔI(102) -F / w.E.	I(102) +F / w.E.	ΔI(102) +F / w.E.
14230	573,3	13600	248,3	10600	656,8	8483	186,3
14030	79,5	13430	397,5	10430	238,5	8908	266,2
14230	271,5	13780	397,5	10330	327,8	9615	252,2
14330	200,1	14180	152,2	10350	91,8	9818	217,4
14500	224,9	14280	79,5	10930	238,5	10350	275,4
13580	301	13530	327,8	10550	205,3	10070	171
13800	259,6	13400	290,3	10750	91,8	9110	119,7
14380	352,6	13980	418,2	10700	183,6	9165	419,2
14880	271,5	14650	275,4	10500	290,3	9745	166,5
14700	502,8	14450	527,3	10550	159	9848	173,9
14730	271,5	14230	271,5	10850	205,3	9718	224,6
15100	290,3	14650	91,8	10950	91,8	9873	177,7
15000	129,8	14430	152,2	10700	259,6	8698	295,6
14930	397,5	14150	275,4	10500	389,5	8405	160,3

Tabelle 4: Meßwerte Kinetik $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2 + \text{F}$

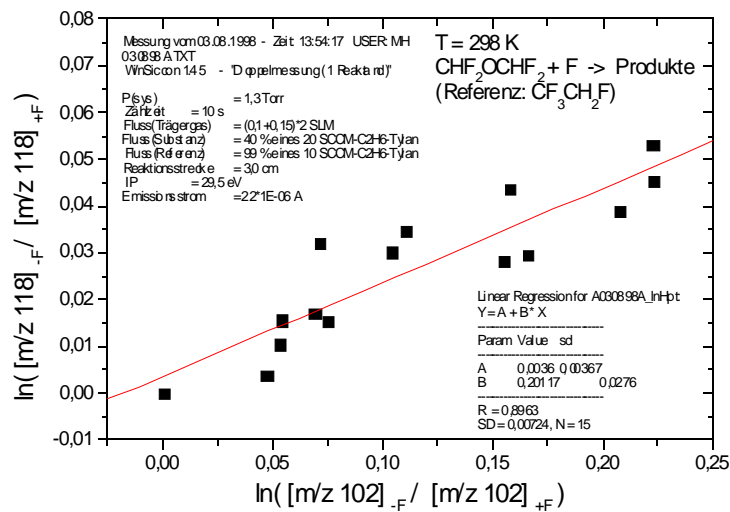


Abbildung 86: Kinetik $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2 + \text{F}$

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 86 erhält man gemäß Gleichung (10) (S. 10) den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten: $k_{\text{rel}, 2} = (0,20 \pm 0,03)$.

Mit den bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Referenzreaktionen kann aus den relativen auch der absolute Geschwindigkeitskoeffizient berechnet werden.

Für die in der ersten Messung als Referenz verwendete Reaktion $\text{CHF}_3 + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$ sind in der Literatur verschiedene Werte angegeben; diejenigen, die unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wie hier ermittelt wurden, liegen alle bei $9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, so daß hier der jüngst publizierte Wert¹⁰⁴ von $k_{\text{ref},1} = 9,11 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ verwendet werden soll.

Mit diesem errechnet man folgenden absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 :

$$k_1 = k_{\text{rel},1} \cdot k_{\text{ref},1} = (3,78 \pm 0,67) \cdot 9,11 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}) = (3,4 \pm 0,6) \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}).$$

Die in der zweiten Messung als Referenz verwendete Reaktion $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$ ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht worden (siehe Kapitel 4.4.4, S. 230), wobei ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k_{\text{ref},2} = 2,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ermittelt wurde.

Damit errechnet man folgenden absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 :

$$k_2 = k_{\text{rel},2} \cdot k_{\text{ref},2} = (0,20 \pm 0,03) \cdot 2,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}) = (5,6 \pm 0,8) \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}).$$

Die beiden Ergebnisse stimmen nur mäßig gut überein, was jedoch auf die Unsicherheiten bei der Wahl des korrekten Referenzwertes zurückzuführen ist. Für $k_{\text{ref},2}$ ist auch ein wesentlich kleinerer Wert von $9,77 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ veröffentlicht¹⁰⁵, der zu einem Geschwindigkeitskoeffizienten von $1,9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ für k_2 führen würde. Hier soll jedoch der eigene Wert verwendet und als Gesamtergebnis der arithmetische Mittelwert von k_1 und k_2 mit der zugehörigen Standardabweichung angegeben werden:

$$\mathbf{k(298K) = (4,5 \pm 1,6) \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad ; \text{ für: } \text{CHF}_2\text{OCHF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$$

4.2.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen bezüglich der Reaktion $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$ lagen nicht vor. Daher soll der hier ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient mit denen des strukturell ähnlichen Bis(2,2,2-trifluorethyl)ethers ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$) sowie Bis(fluormethyl)ethers ($\text{CH}_2\text{FOCH}_2\text{F}$) verglichen werden.

Für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ wurde bei 298 K ein Wert von $1,1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ und für $\text{CH}_2\text{FOCH}_2\text{F}$ einer von $9,9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ gemessen¹⁰⁶.

104 Louis, F.; Sawerysyn, J. (1998).

105 Louis, F.; et al. (1997).

106 Hold, M. (1997); S. 103 bzw. 105.

Das hier analysierte $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ besitzt nur zwei H-Atome, die zu vergleichenden Ether jedoch jeweils vier, was zu einem statistischen Korrekturfaktor von $2/4 = 0,5$ führt. Danach wäre für $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ also ein Geschwindigkeitskoeffizient von etwa $0,5 \cdot 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ zu erwarten. Der tatsächlich gemessene Wert ist aber um den Faktor 10 kleiner, was elektronische Ursachen haben muß.

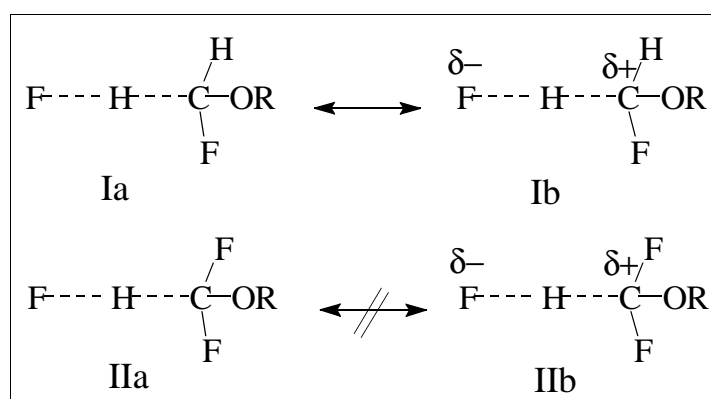


Abbildung 87: Resonanzstrukturen des Übergangszustands

In Abbildung 87 trägt die Resonanzstruktur **I b** zur Stabilisierung des Übergangszustands für die Abstraktion eines H-Atoms aus dem Ether bei, weil dem elektronegativen angreifenden F-Atom eine negative Partiaalladung zukommt. Wird nun an dem C-Atom, das zwangsläufig die positive Partiaalladung trägt, ein zusätzlicher elektronegativer Substituent eingeführt, so erhält man die Struktur **II a**. In diesem Fall trägt die hypothetische Resonanzstruktur **II b** jedoch nicht mehr zur Stabilisierung des Übergangszustands bei, weil der stark elektronegative zweite F-Substituent keine positive Partiaalladung in seiner Umgebung duldet¹⁰⁷; dadurch ist nun die Energiebarriere höher und somit der Geschwindigkeitskoeffizient geringer als bei Struktur **I**.

Aus den geschilderten Gründen ist es also durchaus plausibel, daß der höher fluorsubstituierte Ether ($\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$) einen wesentlich geringeren Geschwindigkeitskoeffizienten als $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}_2\text{FOCH}_2\text{F}$ aufweist.

¹⁰⁷ Vgl. Lowry, T.H.; Richardson, K.S. (1980); S. 540-541.

4.2.2 Der Methylperfluorbutylether (C₄F₉-O-CH₃)

4.2.2.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Bei dem hier untersuchten Ether handelt es sich laut Hersteller um eine Mischung von Methylperfluorisobutylether (50-70%) und Methylnonafluorbutylether (30-50%).

Die Analysen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur durchgeführt, wobei der Strömungsreaktor aus Abbildung 5 (S. 17) zum Einsatz kam.

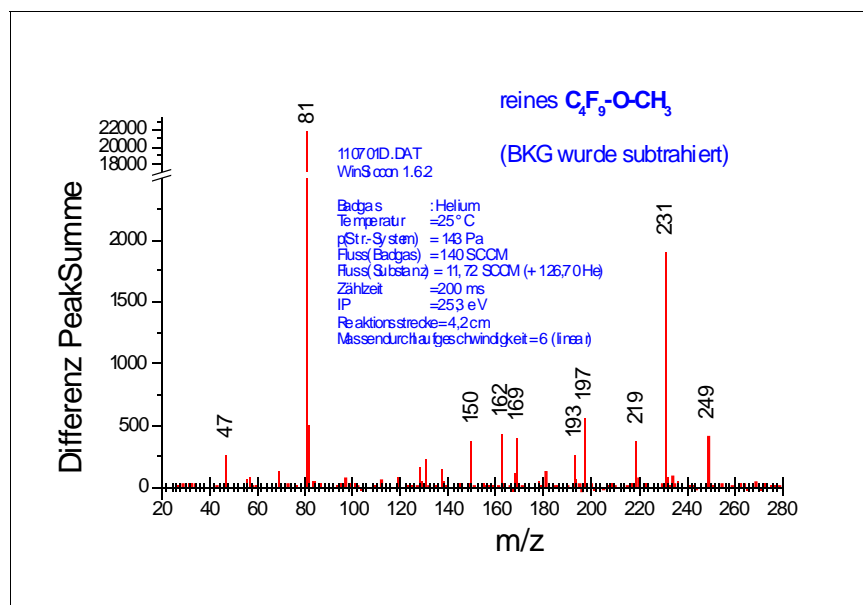


Abbildung 88: Massenspektrum von C₄F₉OCH₃

Das Massenspektrum (Abbildung 88) zeigt, daß die Substanz selbst bei IP = 25,3 eV keinen Molekül-Peak (m/z 250) aufweist. Jedoch sind insbesondere die Fragmente C₄F₉-O-CH₂ (m/z 249) und C₄F₈-O-CH₃ (m/z 231) deutlich zu erkennen.

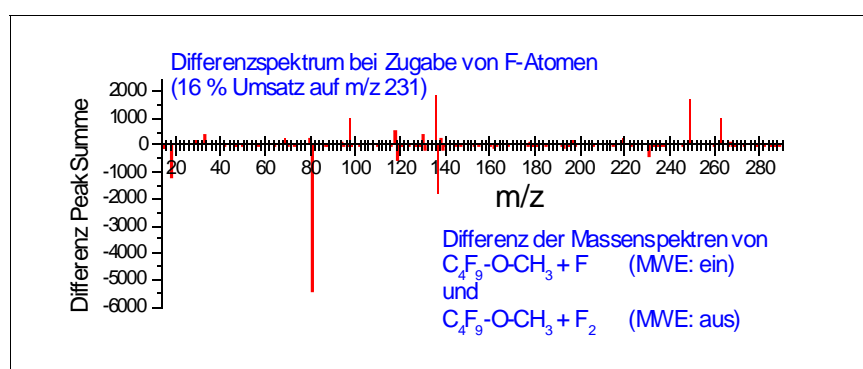
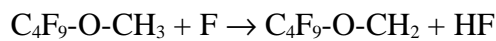


Abbildung 89: Differenzmassenspektrum C₄F₉OCH₃ +/- F

Das Differenzmassenspektrum nach/vor Zugabe von Fluor-Atomen (Abbildung 89) zeigt eine Abnahme insbesondere auf dem Fragment-Peak m/z 231 des Ethers, der zur Bestimmung seines Umsatzes herangezogen wird, weil das gemäß $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_3 + \text{F} \rightarrow \text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_2 + \text{HF}$

potentiell gebildete Radikal hier kein Fragment haben kann. Die Bildung des Radikals wird durch die starke Zunahme auf m/z 249 bestätigt. Die damit einhergehende Bildung von HF (m/z 20) ist in den Spektren bei $IP = 25,3$ eV nicht zu sehen, weil HF eine zu hohe Ionisierungsenergie hat; bei $IP = 70$ eV konnte die Zunahme auf m/z 20 bestätigt werden. Die Zunahme auf m/z 263 dürfte von einem Kombinationsprodukt zweier Radikale stammen (vgl. das Fragment $C_4F_9-O-CH_2-CH_2$), denn bei sinkendem Umsatz des Ethers (auf m/z 231 gemessen) nimmt dieser Peak relativ zu dem auf m/z 249 überproportional ab. Der Molekül-Peak (m/z 498) des Kombinationsprodukts oder ein Fragment auf m/z 479 konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Es bleibt damit festzuhalten, daß die Reaktion des Ethers mit Fluor-Atomen gemäß



abläuft, der Umsatz des Ethers auf seinem Fragment-Peak m/z 231 ermittelt werden kann und das gebildete Radikal einen hohen Molekül-Peak auf m/z 249 zeigt.

4.2.2.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt. Die Ausführung und Auswertung nach der Relativmethode ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

In einer ersten Messung diente Methan ($M_r = 16$) als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Ethers konnte anhand der Intensitätsänderung seines Fragment-Peaks m/z 231, derjenige von Methan anhand des Molekül-Peaks (m/z 16) bestimmt werden.

$\vartheta = 25$ °C; $\phi_{He} = 414$ SCCM; $\phi_{Ether} = 4,5$ SCCM; $\phi_{CH_4} = 4,4$ SCCM; $p_{(strR)} = 109$ Pa; $s = 2,5$ cm; $IP = 24,5$ eV; Zählzeit = 5 s

I(231) -F / w.E.	$\Delta I(231)$ -F / w.E.	I(231) +F / w.E.	$\Delta I(231)$ +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	$\Delta I(16)$ -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	$\Delta I(16)$ +F / w.E.
5879	46	5681	41	28680	308	22870	182
5908	68	5638	40	39030	415	30740	140
5984	69	5706	57	36550	262	26450	274
6045	58	5750	79	42390	209	31470	151
6154	77	5974	70	43340	268	37480	310
6024	67	5942	66	44530	126	39140	194

Tabelle 5: Meßwerte Kinetik $C_4F_9OCH_3 + F$ rel. zu CH_4 ; 298 K

Mit den Werten aus Tabelle 5 konnte eine doppelt-logarithmische Auftragung gemäß Gleichung (10) (S. 10) vorgenommen werden (Abbildung 90).

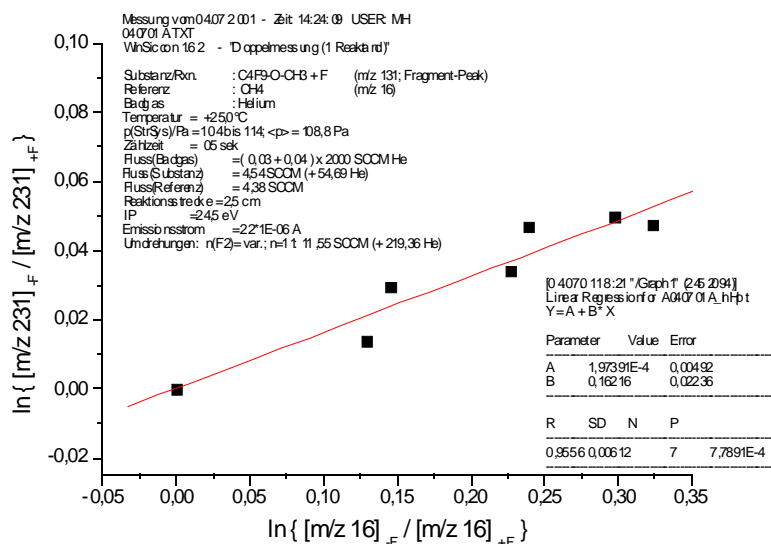


Abbildung 90: Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH4; 298 K

Aus Abbildung 90 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten: $k_{rel} = (0,16 \pm 0,02)$.

Da die Reaktion mit der Referenzsubstanz Methan offensichtlich wesentlich schneller ist als die des Ethers, wurden die weiteren Messungen mit Dichlormethan als Referenz durchgeführt. Letzteres hat einen vergleichbaren Geschwindigkeitskoeffizienten wie der Ether, was präzisere Messungen ermöglicht; seine Umsatzbestimmung erfolgte auf dem Molekül-Peak m/z 84.

$\vartheta = -5 \text{ °C}$; $\phi_{He} = 465 \text{ SCCM}$; $\phi_{Ether} = 6,4 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH2Cl2} = 6,2 \text{ SCCM}$; $p_{(StrR)} = 91 \text{ Pa}$; $s = 2,5 \text{ cm}$; $IP = 29,5 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(231) -F / w.E.	$\Delta I(231)$ -F / w.E.	I(231) +F / w.E.	$\Delta I(231)$ +F / w.E.	I(84) -F / w.E.	$\Delta I(84)$ -F / w.E.	I(84) +F / w.E.	$\Delta I(84)$ +F / w.E.
2289	33	1967	30	57910	212	49990	173
2298	55	1962	18	57170	330	49260	194
2171	31	2076	25	57190	186	55010	239
2173	52	2130	40	56880	267	55970	298
2203	38	2073	31	56550	255	52750	232
2123	39	1961	22	54900	265	50350	203
2222	44	2018	35	53380	323	49340	327
2265	45	1939	37	55300	292	48710	145
2229	45	1970	31	54940	206	48380	196

Tabelle 6: Meßwerte Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2; 268 K

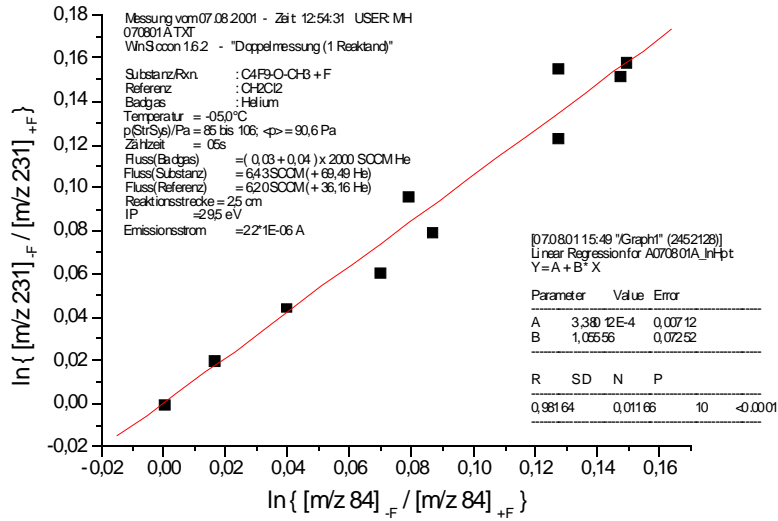


Abbildung 91: Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2; 268 K

Bei T = 268 K erhält man aus Abbildung 91 für die Reaktion des Ethers relativ zur Reaktion des Dichlormethans mit Fluor-Atomen einen relativen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{rel} = (1,06 \pm 0,07)$.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{He} = 395 \text{ SCCM}$; $\phi_{Ether} = 2,7 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH_2Cl_2} = 2,5 \text{ SCCM}$; $p_{(StrR)} = 111 \text{ Pa}$; $s = 2,5 \text{ cm}$; $IP = 70 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(231) -F / w.E.	$\Delta I(231)$ -F / w.E.	I(231) +F / w.E.	$\Delta I(231)$ +F / w.E.	I(84) -F / w.E.	$\Delta I(84)$ -F / w.E.	I(84) +F / w.E.	$\Delta I(84)$ +F / w.E.
57420	220,4	49260	155,1	344700	482,4	298600	602,7
63940	131,3	55080	225,5	345500	505,4	300000	583,5
64230	378,2	57410	176,5	345500	967,7	309600	369,1
64790	194,8	60580	228	349400	768,3	323800	656,7
66970	250	62170	150,9	360000	673,8	335100	786,5
67000	258,8	64860	197	360900	625,8	352000	753,3
66990	250,9	65170	265,4	363700	678	350800	999,4

Tabelle 7: Meßwerte Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2; 298 K

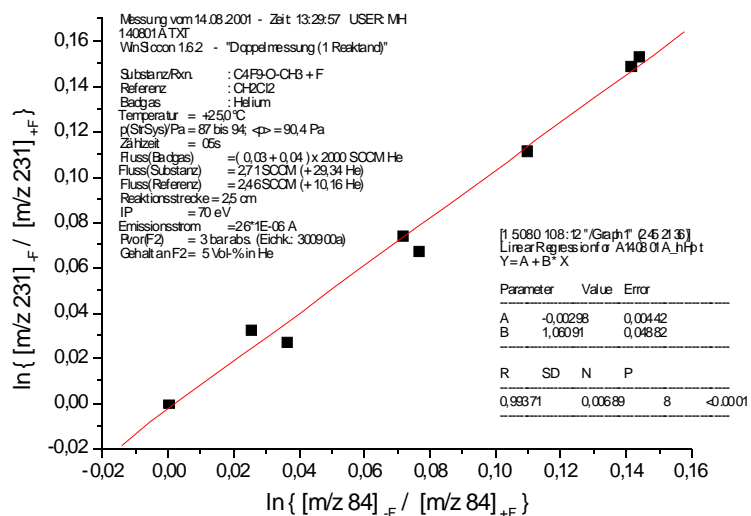


Abbildung 92: Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2; 298 K

Bei T = 298 K erhält man aus Abbildung 92 einen relativen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{rel} = (1,06 \pm 0,05)$.

$\vartheta = 55 \text{ °C}$; $\phi_{He} = 481 \text{ SCCM}$; $\phi_{Ether} = 8,0 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH_2Cl_2} = 8,3 \text{ SCCM}$; $p_{(StrR)} = 95 \text{ Pa}$; $s = 2,5 \text{ cm}$; $IP = 70 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(231) -F / w.E.	$\Delta I(231)$ -F / w.E.	I(231) +F / w.E.	$\Delta I(231)$ +F / w.E.	I(84) -F / w.E.	$\Delta I(84)$ -F / w.E.	I(84) +F / w.E.	$\Delta I(84)$ +F / w.E.
64160	321	55230	298	356900	1040	312900	940
66540	141	57910	211	354900	827	314400	432
66530	243	58900	256	345500	5712	310500	1892
66590	372	61600	184	364300	1069	341400	621
63890	554	56210	341	352000	1261	308800	1529
66850	214	62340	227	367700	895	343800	1055

Tabelle 8: Meßwerte Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2; 328 K

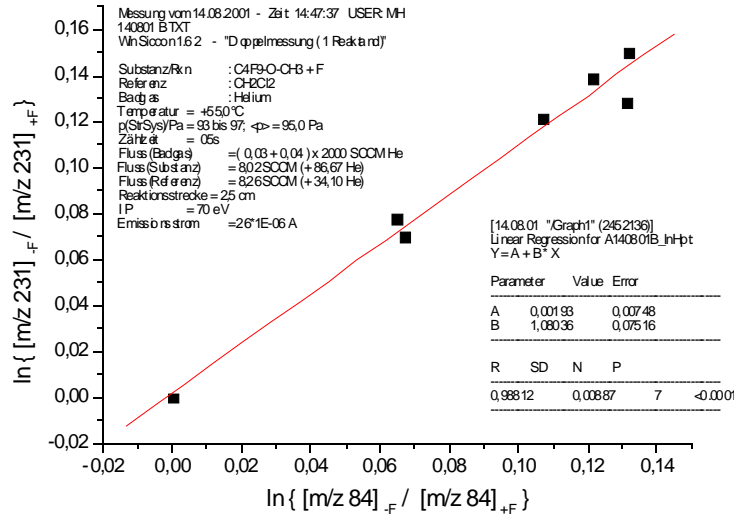


Abbildung 93: Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2; 328 K

Bei T = 328 K erhält man aus Abbildung 93 einen relativen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{rel} = (1,08 \pm 0,08)$.

$\vartheta = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{He} = 465 \text{ SCCM}$; $\phi_{Ether} = 6,4 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH2Cl2} = 6,2 \text{ SCCM}$; $p_{(SrR)} = 99 \text{ Pa}$; $s = 2,5 \text{ cm}$; $IP = 29,5 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(231) -F / w.E.	$\Delta I(231)$ -F / w.E.	I(231) +F / w.E.	$\Delta I(231)$ +F / w.E.	I(84) -F / w.E.	$\Delta I(84)$ -F / w.E.	I(84) +F / w.E.	$\Delta I(84)$ +F / w.E.
1897	36	1623	33	48780	168	42590	156
1853	43	1600	11	49120	150	42730	151
2133	35	1919	25	49340	151	44600	169
2106	35	1924	28	49250	309	44490	119
2127	17	2001	32	49800	188	46810	128
2173	40	2076	23	46970	447	45490	258
2109	40	2032	47	46200	175	44320	238
2133	28	1823	37	49880	168	43280	196
2048	45	1852	34	50310	183	46260	188

Tabelle 9: Meßwerte Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2; 358 K

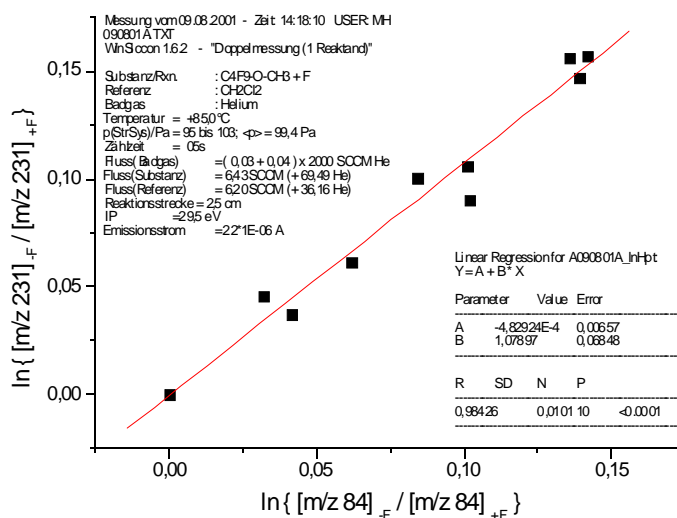


Abbildung 94: Kinetik C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2; 358 K

Bei $T = 358 \text{ K}$ erhält man aus Abbildung 94 einen relativen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{\text{rel}} = (1,08 \pm 0,07)$.

Aus den ermittelten relativen Geschwindigkeitskoeffizienten können nun mit der bekannten Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Referenzreaktion¹⁰⁸ $k_{\text{ref}}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{Ether} für die Reaktion des Methylperfluorbutylethers mit F-Atomen berechnet werden (Tabelle 10).

$$k_{\text{ref}}(T) = (8,4 \pm 1,0) \cdot 10^{12} \cdot \exp\{(0,12 \pm 0,29) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}).$$

Ferner kann mit diesen Werten eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) vorgenommen werden.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T^{-1} / K^{-1}	k_{rel}	$\ln(k_{\text{rel}})$	$k_{\text{ref}} / \text{cm}^3/(\text{mol s})$	$k_{\text{Ether}} / \text{cm}^3/(\text{mol s})$
-5	3,73E-03	1,06	5,41E-02	8,86E+12	9,36E+12
25	3,35E-03	1,06	5,91E-02	8,82E+12	9,35E+12
55	3,05E-03	1,08	7,73E-02	8,78E+12	9,48E+12
85	2,79E-03	1,08	7,60E-02	8,75E+12	9,44E+12

Tabelle 10: Werte für Arrhenius-Auftragung C4F9OCH3 + F rel. zu CH2Cl2

¹⁰⁸ Hold, M. (1997); S. 115. Dieser Wert ist auch in Kap. 4.4.3 (S. 212) zu finden.

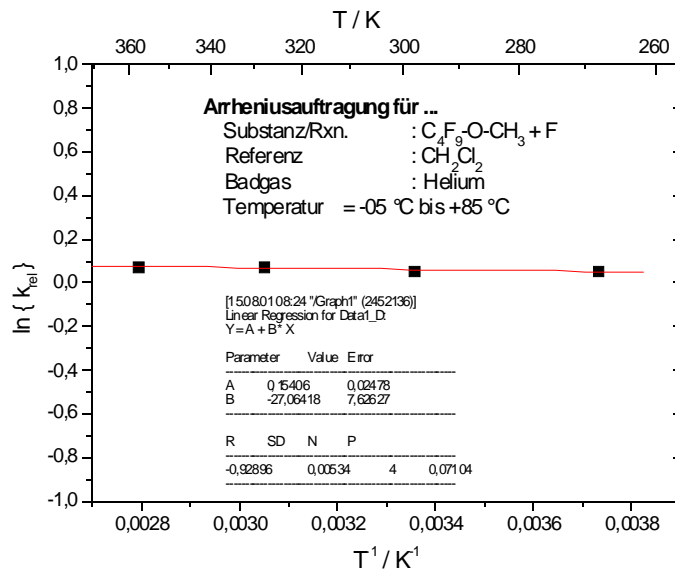


Abbildung 95: Arrhenius-Auftragung $C_4F_9OCH_3 + F$ rel. zu CH_2Cl_2

In Abb. 95 beträgt die Steigung $b = (-27,06 \pm 7,63)$, der Achsenabschnitt $a = (0,154 \pm 0,025)$.

Bildet man den Quotienten aus der Arrhenius-Gleichung (11) (S. 10) für Reaktion und Referenzreaktion, dann ergibt sich:

$$\ln(k_{\text{rel}}) = \ln\left(\frac{k}{k_{\text{Referenz}}}\right) = -\frac{E_a - E_{a,\text{Referenz}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{A}{A_{\text{Referenz}}}\right) \quad (27)$$

Die Aktivierungsenergie der hier untersuchten Reaktion erhält man durch Vergleich der Steigung aus Abbildung 95 mit dem Ausdruck in Gleichung (27):

$$E_a = E_{a,\text{Referenz}} - (\text{Steigung}) \cdot R = (-120 - (-27,06 \cdot 8,314)) \text{ J/mol} = 105 \text{ J/mol}.$$

Bezüglich des präexponentiellen Faktors wird der Achsenabschnitt aus Abbildung 95 herangezogen:

$$\begin{aligned} A &= \exp(\text{Achsenabschnitt}) \cdot A_{\text{Referenz}} = \exp(0,154) \cdot 8,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ &= 9,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Im Ergebnis beträgt der gesuchte Geschwindigkeitskoeffizient damit:

$$\mathbf{k(T) = (9,8 \pm 1,2) \cdot 10^{12} \cdot \exp\{-(0,105 \pm 0,297) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s}).}$$

für: $C_4F_9-O-CH_3 + F \rightarrow C_4F_9-O-CH_2 + HF$.

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $\mathbf{k(298 \text{ K}) = (9,4 \pm 1,6) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$.

Mit einer Aktivierungsenergie von lediglich 105 J/mol ist der Geschwindigkeitskoeffizient für diese Reaktion praktisch temperaturunabhängig.

Auf Grund der geringen Aktivierungsenergie empfiehlt sich eher eine Auftragung gemäß Gleichung (13) (S. 11). Aus der logarithmierten Version dieser Gleichung läßt sich leicht der Parameter n ermitteln (Abbildung 96).

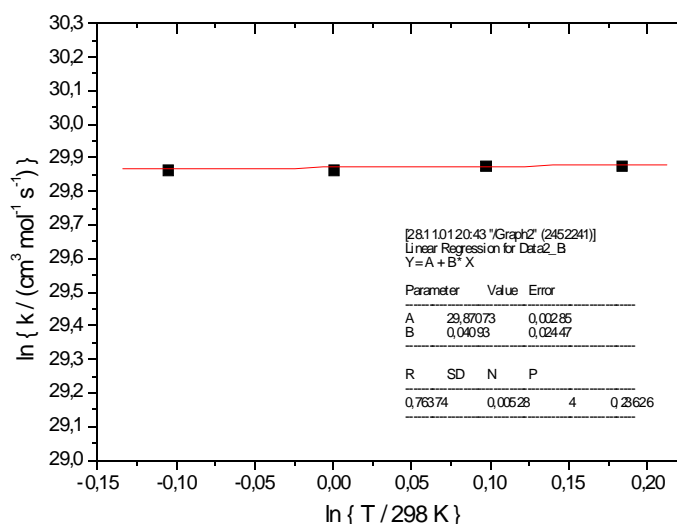


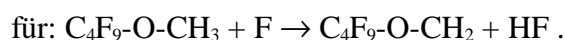
Abbildung 96: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ - Auftragung für $C_4F_9OCH_3 + F$

Der gesuchte Parameter n ist die Steigung b der Auftragung in Abbildung 96, aus dem Achsenabschnitt a ergibt sich der Parameter $A = \exp(a)$:

$$n = (0,04 \pm 0,02) ; A = \exp(29,87073) = (9,39 \pm 0,03) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}).$$

Damit ergibt sich für den gesuchten Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$k(T) = (9,39 \pm 0,03) \cdot 10^{12} \cdot (T/298K)^{(0,04 \pm 0,02)} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}).$$



Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $k(298 \text{ K}) = (9,39 \pm 0,03) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.2.2.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Wie oben dargelegt, entsteht bei der Reaktion des Ethers mit Fluor-Atomen das $C_4F_9\text{-O-CH}_2$ Radikal. Im EI-Massenspektrum ist der Molekül-Peak dieses Radikals auf m/z 249 zu erkennen, welcher durch Zugabe von molekularem Sauerstoff abnimmt. Um herauszufinden, welche Produkte bei dieser Reaktion des Radikals entstehen, wurden Massenspektren mit und ohne Zugabe von Sauerstoff aufgenommen; der nach Abschalten des O_2 -Flusses gesunkene Druck im Strömungsreaktor mußte durch He-Zugabe ausgeglichen werden, um eine Verfälschung der Peakhöhen zu verhindern. Die gewählten Reaktionsbedingungen führten zu

einem Umsatz des Ethers bei Zugabe von Fluor-Atomen in Höhe von 16 % (gemessen auf m/z 231). Die Zugabe von molekularem Sauerstoff führte umsatzkorrigiert (vgl. dazu Kap. 3.5.1, S. 50 ff.) zu einem Umsatz des Radikals in Höhe von 39 % (gemessen auf m/z 249). Die EI-Elektronenenergie betrug $IP = 25,3$ eV, der Druck im Reaktor 143 Pa, die Reaktionsstrecke 4,2 cm. Es wurde der in Abbildung 5 (S. 17) dargestellte Reaktor verwendet und die Spektren mit der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur aufgenommen. In Abbildung 97 ist die Differenz der beiden registrierten Übersichtsspektren zu sehen.

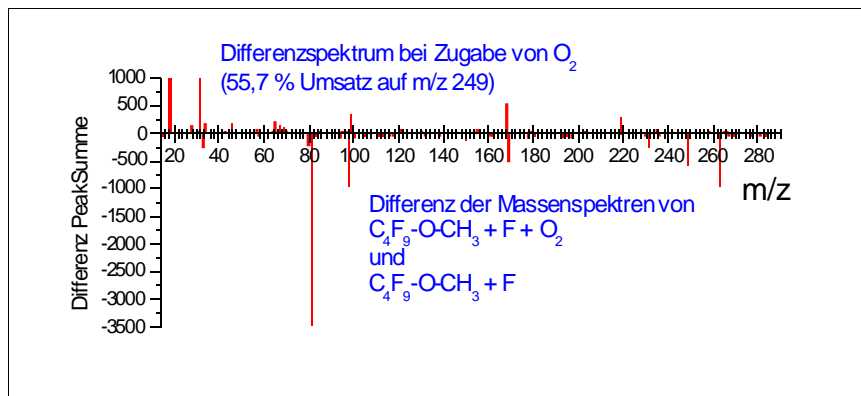


Abbildung 97: Differenzmassenspektrum $C_4F_9OCH_3 + F +/- O_2$

Basierend auf den Veränderungen in diesen Übersichtsspektren konnten Einzelmessungen mit längeren Zählzeiten zur Überprüfung durchgeführt werden (Abbildung 98). Die Reaktionsbedingungen sind in der Grafik vermerkt; der Umsatz des Ethers mit F-Atomen betrug 9,6 % und derjenige des Radikals 55,7 % bei Zugabe von O_2 .

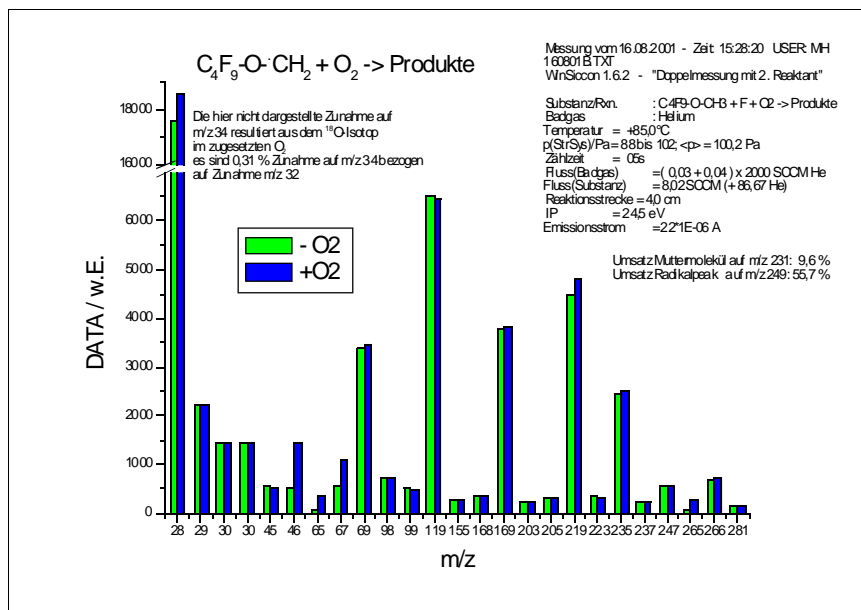


Abbildung 98: EI-MS Einzelmessung für Produkte $C_4F_9OCH_3 + F +/- O_2$

Auffallend in Abbildung 98 sind die starken Zunahmen auf m/z 28, 46, 65, 67 und 219 sowie

die schwächeren auf m/z 69, 169, 235 und 266. Die zunächst auf m/z 30 beobachtete Zunahme konnte in einer zweiten Messung nicht bestätigt werden. Zusammen mit dem fehlenden Anstieg auf m/z 29 kann also Formaldehyd (Methanal) als Produkt ausgeschlossen werden. Auch Fluormethanal (FCHO, $M_r = 48$) und Difluormethanal (FCFO, $M_r = 66$) scheinen nicht gebildet worden zu sein. Es ist denkbar, daß der Anstieg auf m/z 46 auf der Bildung von Ameisensäure (Methansäure, $M_r = 46$) beruht. Weitere Vorschläge bzgl. der gebildeten Produkte können nicht gemacht werden.

4.2.2.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt.

Das Dichlormethyl-Radikal diente als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Ether-Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 249, derjenige des Dichlormethyl-Radikals ebenfalls anhand seines Molekül-Peaks (m/z 83) bestimmt werden.

Die Messungen wurden umsatzkorrigiert nach der Relativmethode durchgeführt; die genaue Ausführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

Der Umsatz bei Zugabe von Fluor-Atomen betrug 17,3% auf m/z 231 und 11,5% auf m/z 84.

$\vartheta = 25$ °C; $\phi_{\text{He}} = 392$ SCCM; $\phi_{\text{Ether}} = 6,4$ SCCM; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 6,0$ SCCM; $p_{(\text{StrR})} = 123$ Pa; $s = 4,2$ cm; IP = 24,5 eV; Zählzeit = 5 s

I(249) -O ₂ / w.E.	Δ I(249) -O ₂ / w.E.	I(249) +O ₂ / w.E.	Δ I(249) +O ₂ / w.E.	I(83) -O ₂ / w.E.	Δ I(83) -O ₂ / w.E.	I(83) +O ₂ / w.E.	Δ I(83) +O ₂ / w.E.
8274	128	3230	74	2734	87	1298	85
8254	90	3184	43	2778	91	1336	90
8355	127	3223	53	2570	81	1221	73
7817	81	3427	44	2261	98	1367	97
7937	114	3380	40	2009	147	921	87
8453	152	3884	67	2225	80	1220	100
8498	133	3907	35	2207	93	1339	100
8512	111	4901	70	1805	114	1152	98
8225	135	5912	74	1740	89	1394	88
8366	108	6982	81	1554	105	1340	87
8384	170	6990	71	1777	116	1443	93

Tabelle 11: Meßwerte Kinetik C₄F₉OCH₂ + O₂ rel. zu CHCl₂; 298 K

Aus den Meßwerten der Tabelle 11 kann gemäß Gleichung (10) (S. 10) eine Auftragung zur Bestimmung des relativen Geschwindigkeitskoeffizienten angefertigt werden (Abb. 99).

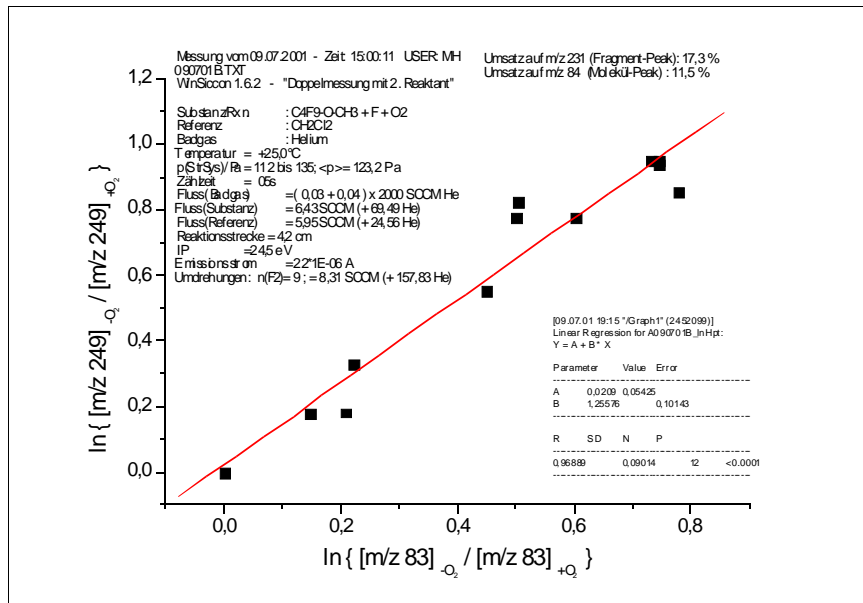


Abbildung 99: Kinetik C4F9OCH2 + O2 rel. zu CH2Cl2; 298 K

Bei T = 298 K erhält man aus Abbildung 99 einen relativen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{rel} = (1,26 \pm 0,02)$.

$\vartheta = 45 \text{ °C}$; $\phi_{He} = 392 \text{ SCCM}$; $\phi_{Ether} = 6,4 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH_2Cl_2} = 6,0 \text{ SCCM}$; $p_{(STR)} = 106 \text{ Pa}$; $s = 4,2 \text{ cm}$; $IP = 29,5 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(249) -O ₂ / w.E.	ΔI(249) -O ₂ / w.E.	I(249) +O ₂ / w.E.	ΔI(249) +O ₂ / w.E.	I(83) -O ₂ / w.E.	ΔI(83) -O ₂ / w.E.	I(83) +O ₂ / w.E.	ΔI(83) +O ₂ / w.E.
27470	141	13570	92	4900	182	3010	118
27250	265	13570	136	4681	144	2811	153
26940	213	13300	134	3755	222	2225	258
7455	155	4152	168	4422	139	2932	159
27210	151	16410	122	4263	173	3123	151
25680	173	17230	308	4403	237	3433	146
28890	275	27310	141	2566	116	2286	261

Tabelle 12: Meßwerte Kinetik C4F9OCH2 + O2 rel. zu CH2Cl2; 318 K

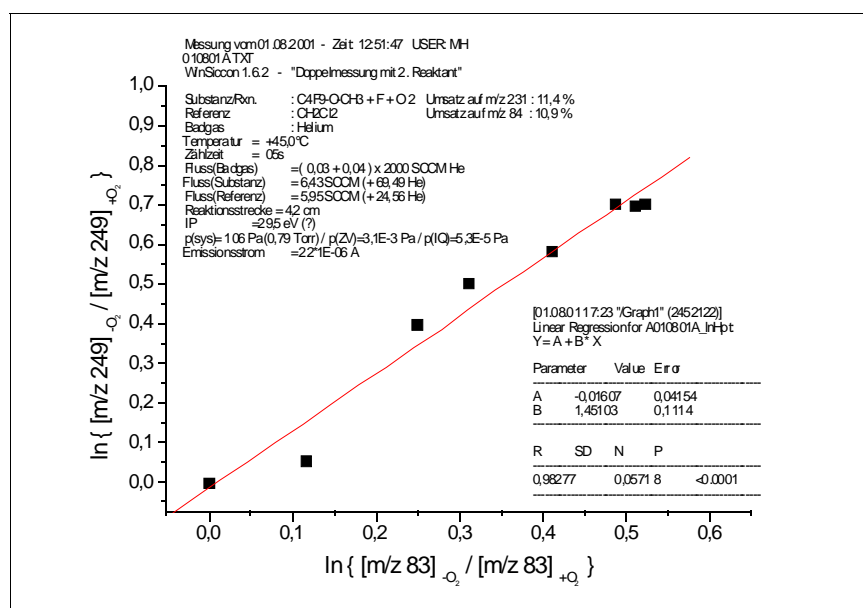


Abbildung 100: Kinetik C4F9OCH2 + O2 rel. zu CHCl2; 318 K

Bei T = 318 K erhält man aus Abbildung 100 einen relativen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{rel} = (1,45 \pm 0,11)$.

$\vartheta = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{He} = 392 \text{ SCCM}$; $\phi_{Ether} = 6,4 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH_2Cl_2} = 6,0 \text{ SCCM}$; $p_{(StrR)} = 135 \text{ Pa}$; $s = 4,2 \text{ cm}$; $IP = 24,5 \text{ eV}$; $Z\ddot{a}hlzeit = 5 \text{ s}$

I(249) -O ₂ / w.E.	$\Delta I(249)$ -O ₂ / w.E.	I(249) +O ₂ / w.E.	$\Delta I(249)$ +O ₂ / w.E.	I(83) -O ₂ / w.E.	$\Delta I(83)$ -O ₂ / w.E.	I(83) +O ₂ / w.E.	$\Delta I(83)$ +O ₂ / w.E.
13020	86	5670	57	2833	107	1705	92
12730	97	5942	84	2955	88	1836	101
12620	108	7144	63	2620	78	1870	83
12530	101	7772	103	2461	81	1871	112
12600	74	8734	82	2449	100	2003	125
12610	98	10100	120	2138	120	1902	101
12560	72	10010	106	2234	101	1964	139
12350	92	11260	88	2324	92	2165	100
12970	134	5937	96	2741	133	1779	97
13170	89	6104	69	2762	102	1706	96

Tabelle 13: Meßwerte Kinetik C4F9OCH2 + O2 rel. zu CHCl2; 338 K

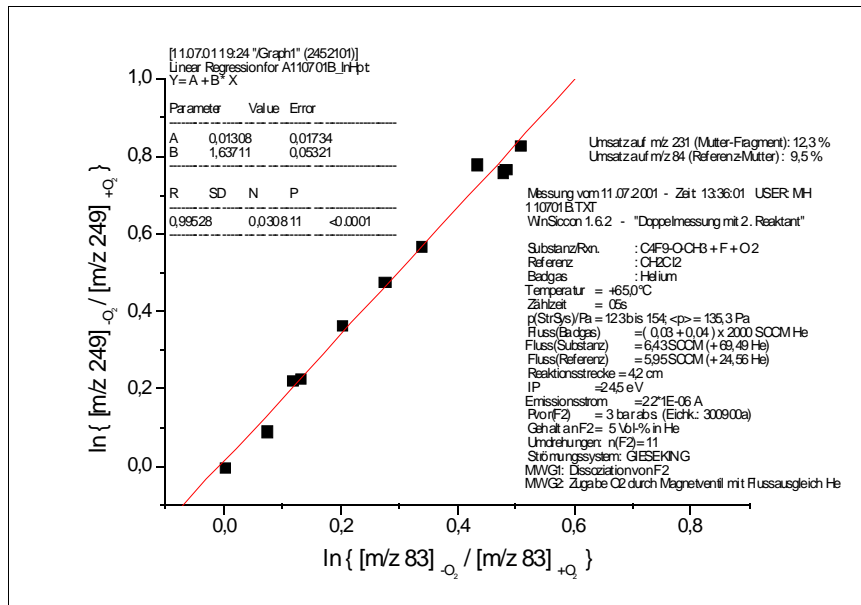


Abbildung 101: Kinetik C4F9OCH2 + O2 rel. zu CHCl2; 338 K

Bei T = 338 K erhält man aus Abbildung 101 einen relativen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{\text{rel}} = (1,64 \pm 0,05)$.

$\vartheta = 85$ °C; $\phi_{\text{He}} = 392$ SCCM; $\phi_{\text{Ether}} = 8,0$ SCCM; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 8,2$ SCCM; $p(\text{Str}_R) = 102$ Pa; $s = 4,0$ cm; IP = 24,5 eV; Zählzeit = 5 s

I(249) -O ₂ / w.E.	$\Delta I(249)$ -O ₂ / w.E.	I(249) +O ₂ / w.E.	$\Delta I(249)$ +O ₂ / w.E.	I(83) -O ₂ / w.E.	$\Delta I(83)$ -O ₂ / w.E.	I(83) +O ₂ / w.E.	$\Delta I(83)$ +O ₂ / w.E.
18140	157	6210	97	3017	117	1760	108
17980	143	6398	130	2930	100	1756	107
17550	198	7462	102	2732	105	1721	85
17620	84	7548	95	2772	182	1896	126
18120	153	9018	99	2571	132	1863	105
18100	119	10590	90	2480	131	1909	133
17410	109	12520	108	2697	113	2421	112
17090	118	15130	162	2322	109	2129	122

Tabelle 14: Meßwerte Kinetik C4F9OCH2 + O2 rel. zu CHCl2; 358 K

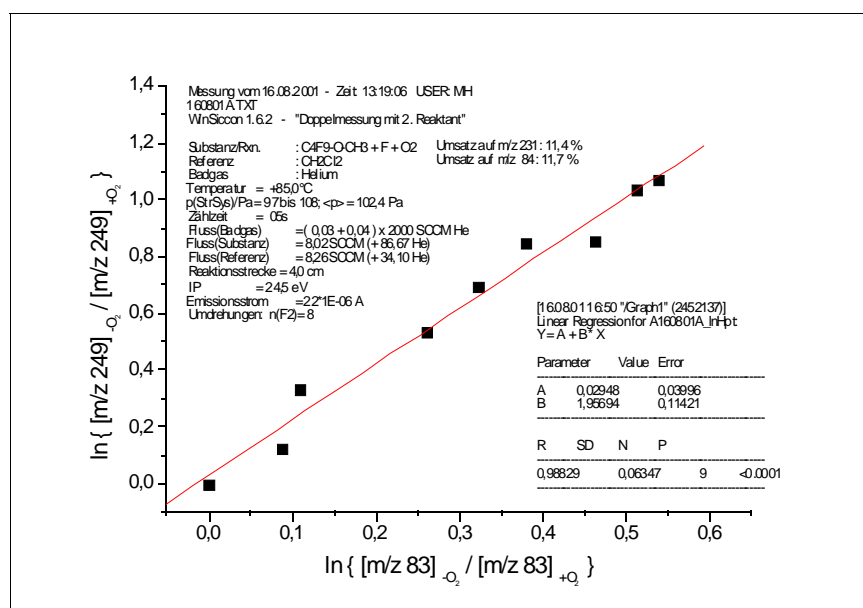


Abbildung 102: Kinetik C4F9OCH2 + O2 rel. zu CHCl2; 358 K

Bei $T = 358 \text{ K}$ erhält man aus Abbildung 102 einen relativen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{\text{rel}} = (1,96 \pm 0,11)$.

Aus den ermittelten relativen Geschwindigkeitskoeffizienten können nun mit der bekannten Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Referenzreaktion¹⁰⁹ $k_{\text{ref}}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{Ether} für die Reaktion des Perfluorbutoxy-methyl-Radikals mit O_2 berechnet werden (Tabelle 15).

$$k_{\text{ref}}(T) = (1,56 \pm 0,08) \cdot 10^{17} \cdot (T/298\text{K})^{-(6,7 \pm 0,7)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}).$$

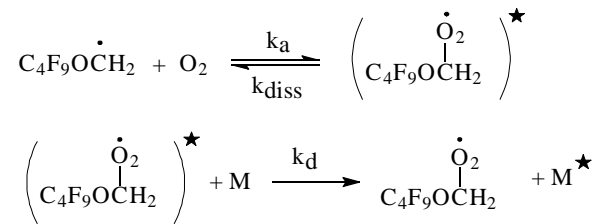
Ferner kann mit diesen Werten eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) angefertigt werden, welche in Abbildung 103 (S. 125) zu sehen ist.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\ln(T/\text{K})$	T^{-1} / K^{-1}	k_{rel}	$\ln(k_{\text{rel}})$	$k_{\text{ref}} / \text{cm}^6/(\text{mol}^2 \text{ s})$	$k_{\text{Ether-Radikal}} / \text{cm}^6/(\text{mol}^2 \text{ s})$
25	5,7	3,35E-03	1,25576	5,41E-02	1,55E+17	1,95E+17
45	5,76	3,14E-03	1,45103	5,91E-02	1,01E+17	1,46E+17
65	5,82	2,96E-03	1,63711	7,73E-02	6,69E+16	1,10E+17
85	5,88	2,79E-03	1,95694	7,60E-02	4,55E+16	8,91E+16

Tabelle 15: Werte für Arrhenius-Auftragung C4F9OCH2 + O2 rel. zu CHCl2

109 Nottingham, W.C.; et al. (1994).

Bei der hier untersuchten Reaktion mit O_2 dürfte es sich vom Typ her um eine Assoziationsreaktion handeln, für die als vereinfachtes Kinetik-Schema angegeben werden kann:



Wendet man auf die Konzentration des angeregten Komplexes das Konzept der Quasistationarität (*steady-state*) an, so gilt für das Zeitgesetz:

$$d[CH_2FOCHFO_2^\star] / dt = + k_a [CH_2FOCHF] [O_2] - k_{diss} [CH_2FOCHFO_2^\star] - k_d [CH_2FOCHFO_2^\star] [M] \approx 0$$

Damit ergibt sich für die Bildung des stabilisierten Komplexes:

$$\frac{d[CH_2FOCHFO_2]}{dt} = \frac{k_d k_a [CH_2FOCHF][O_2][M]}{k_{diss} + k_d [M]}$$

Die Versuche wurden bei sehr geringem Druck (100-130 Pa) ausgeführt, so daß $k_d [M] \ll k_{diss}$ ist und damit näherungsweise für das Zeitgesetz der Bildung des stabilisierten Komplexes gilt:

$$\left(\frac{d[CH_2FOCHFO_2]}{dt} \right)^{p \rightarrow 0} = \frac{k_d k_a}{k_{diss}} [CH_2FOCHF][O_2][M] \quad (28)$$

Aus Gleichung (28) erkennt man, daß es sich um eine Kinetik 3. Ordnung handelt, bei der die (Stoß-)Deaktivierung des gebildeten angeregten Komplexes geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung des stabilisierten Komplexes ist. Im durchgeführten Experiment wurde Helium in großem Überschuß als Badgas verwendet, so daß (fast) nur dieses als Stoßpartner M fungierte. Offensichtlich kommt den Eigenschaften des verwendeten Badgases eine große Bedeutung für den Wert des zu messenden Geschwindigkeitskoeffizienten zu. So hat sich z.B. herausgestellt, daß Argon pro Stoß etwa 75 % mehr Energie aufnehmen kann als Helium, andererseits aber die Stoßzahl etwa 35 % geringer ist¹¹⁰. Eine signifikante Temperaturabhängigkeit für die Energieübertragung wurde nicht gefunden¹¹¹. Aus diesen Gründen wurde eine Referenzreaktion gewählt, die ebenfalls in Helium als Badgas untersucht wurde.

Weil die Reaktion wahrscheinlich im Niederdruckbereich ablief, sind die berechneten absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten in Tabelle 15 termolekular angegeben.

110 Vgl. HIPPLER, H. et. al. (1983); S. 6712. Die Versuche wurden mit Toluol in diversen Badgasen durchgeführt, wobei die Ergebnisse auch gut auf andere Stoffe übertragbar sein sollen.

111 Vgl. HIPPLER, H. et. al. (1983); S. 6709

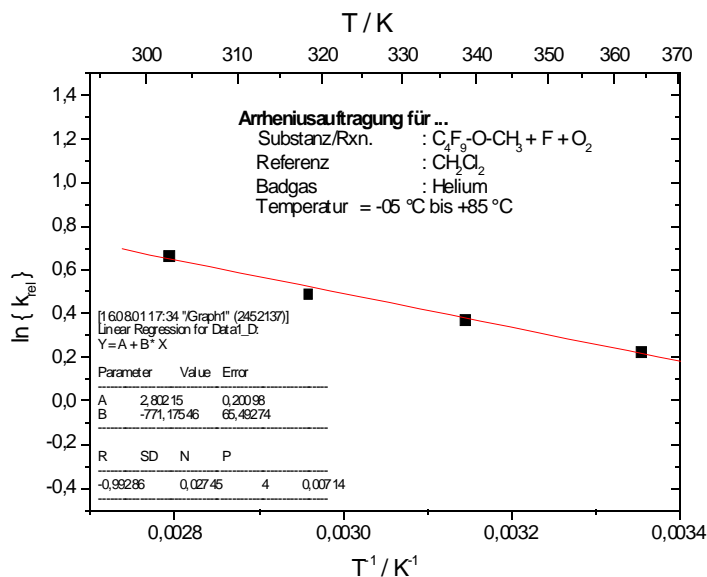


Abbildung 103: Arrhenius-Auftragung C₄F₉OCH₂ + O₂ rel. zu CHCl₂

Die Steigung der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 103 beträgt $b = (771,1 \pm 65,5)$ K, der Achsenabschnitt $a = (2,802 \pm 0,201)$.

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten wird ferner mit den Werten aus Tabelle 15 eine Auftragung $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ angefertigt (Abbildung 104).

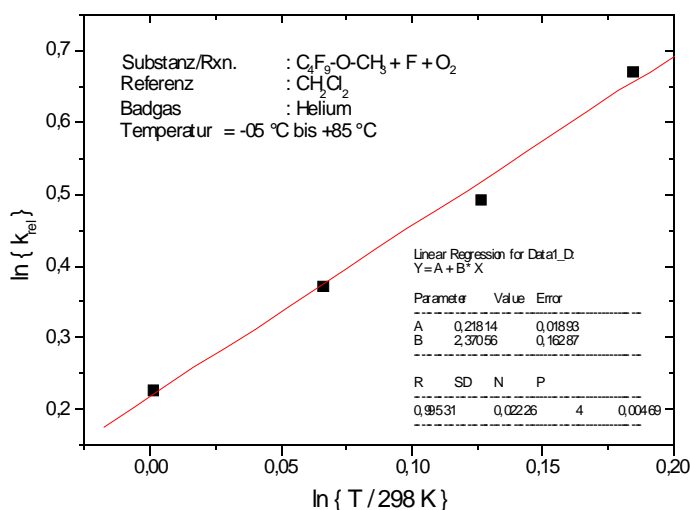


Abbildung 104: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ für C₄F₉OCH₂ + O₂ rel. zu CHCl₂

Die Steigung der Auftragung in Abbildung 104 beträgt $b = (0,22 \pm 0,02)$, der Achsenabschnitt $a = (2,37 \pm 0,16)$.

Bildet man den Quotienten aus der Gleichung (13) (S. 11) für Reaktion und Referenzreaktion, dann ergibt sich:

$$k_{\text{rel}} := \frac{k}{k_{\text{ref}}} = \frac{A \cdot T^n}{A_{\text{ref}} \cdot T_{\text{ref}}^{n_{\text{ref}}}}$$

Nach Logarithmieren erhält man daraus:

$$\ln(k_{\text{rel}}) = \ln\left(\frac{A}{A_{\text{ref}}}\right) + (n - n_{\text{ref}}) \cdot \ln(T) \quad (29)$$

Mittels Gleichung (29) kann nun aus dem Achsenabschnitt a der Abbildung 104 der Vorfaktor A berechnet werden:

$$A = A_{\text{ref}} \cdot \exp(a) = 1,56 \cdot 10^{17} \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}) \cdot \exp(0,21814) = 1,94 \cdot 10^{17} \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}).$$

Den Parameter n kann man gemäß Gleichung (29) folgendermaßen aus der Steigung b der Abbildung 104 ermitteln:

$$n = (b + n_{\text{ref}}) = (2,37 + (-6,70)) = -4,33.$$

Somit ergibt sich als Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$k(T) = (1,94 \pm 0,10) \cdot 10^{17} \cdot (T/298\text{K})^{-(4,33 \pm 0,69)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

$$\text{für: } \text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_2\text{O}_2.$$

Mit $T = 298 \text{ K}$ berechnet man daraus:

$$k(298 \text{ K}) = (1,94 \pm 0,10) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

Während der Messung bei $T = 298 \text{ K}$ herrschte ein (mittlerer) Druck von 123 Pa im Reaktor, was bei einem Gesamtgasfluß von $\phi_{\text{ges}} = 412 \text{ SCCM}$ und den anderen oberhalb der Tabelle 11 (S. 119) angegebenen Reaktionsbedingungen gemäß Gleichung (19) (S. 14) zu folgender Konzentration des Badgases Helium führt:

$$[\text{He}] = \frac{392 \text{ SCCM}}{412 \text{ SCCM}} \cdot \frac{123 \text{ Pa}}{298 \text{ K} \cdot 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})} = 4,72 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$$

Damit kann man den bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten berechnen:

$$k(298 \text{ K}, 123 \text{ Pa}) = 9,16 \cdot 10^{09} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

4.2.2.5 REMPI-Nachweis des Radikals

Die bisherigen Messungen wurden sämtlich in einem Sektorfeldmassenspektrometer mit EI-Ionisierung durchgeführt. Es soll nun überprüft werden, ob das Radikal auch mit dem REMPI-Verfahren (möglichst selektiv) ionisiert werden kann. Dieses Verfahren sowie die dafür eingesetzte Apparatur ist eingehend in Kap. 3.1.4 (S. 33 ff.) beschrieben. Die Meßwerte sind mit dem automatischen Wellenlängendurchlauf registriert worden (vgl. Kap. 3.5.4, S. 57), wobei zur Auswertung das Integral (mit den Integrationsgrenzen von $\pm 10\%$ des Peakmaximums) des Peaks bei m/z 249 (bzw. der entsprechenden Flugzeit) herangezogen wurde.

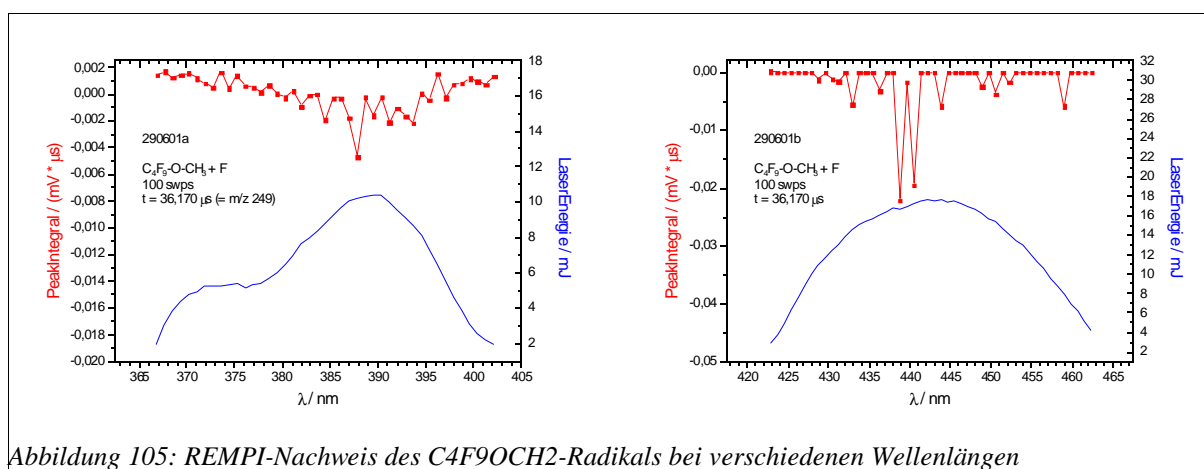


Abbildung 105: REMPI-Nachweis des $C_4F_9OCH_2$ -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen

Das Radikal konnte bei der Wellenlänge $\lambda = 387,8; 438,8$ und $440,5$ nm nachgewiesen werden.

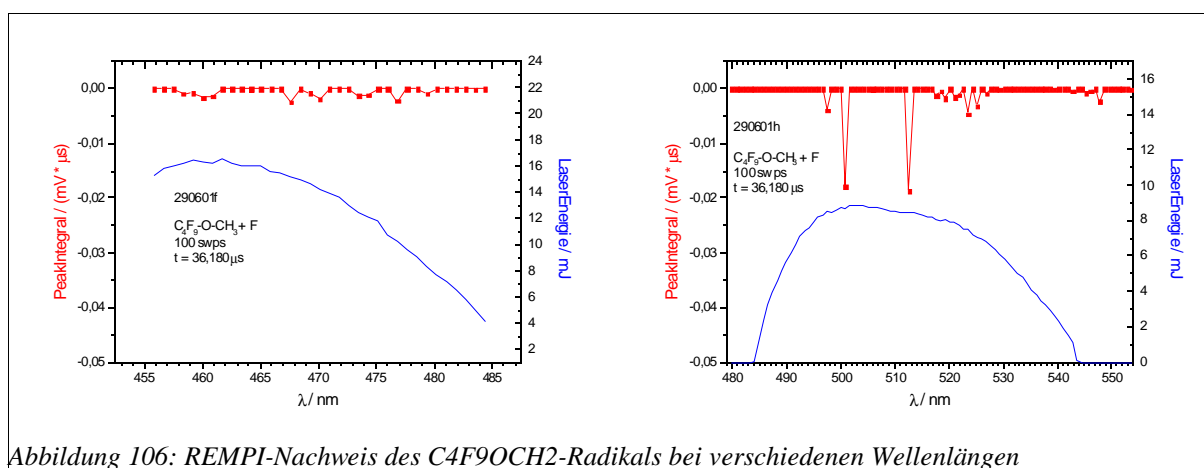


Abbildung 106: REMPI-Nachweis des $C_4F_9OCH_2$ -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen

Das Radikal konnte bei der Wellenlänge $\lambda = 508,8$ und $512,6$ nm nachgewiesen werden.

Auch wenn der Radikalnachweis in den Abbildungen 105 und 106 eindeutig erbracht werden konnte, muß jedoch festgestellt werden, daß die Signalintensität bei allen Wellenlängen sehr gering ist. Die REMPI-Methode ist für Kinetik-Messungen daher nur bedingt geeignet.

4.2.2.6 Diskussion der Ergebnisse

Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen bezüglich der Reaktion $C_4F_9OCH_3 + F \rightarrow \text{Produkte}$ lagen nicht vor. Daher soll der hier ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient mit dem des strukturell ähnlichen Dimethylethers (CH_3OCH_3) verglichen werden.

Für CH_3OCH_3 ist ein Wert von $1,1 \cdot 10^{14} (T/298 \text{ K})^{0,65} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ angegeben¹¹².

Der Vergleich mit dem hier ermittelten Wert von $k(T) = 9,39 \cdot 10^{12} \cdot (T/298 \text{ K})^{(0,04)} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ zeigt, daß der Austausch einer Methyl- gegen die Perfluorbutyl-Gruppe zu einer Herabsetzung um den Faktor 10 führt. Aus der Verringerung der zur Abstraktion verfügbaren H-Atome hätte man lediglich den Faktor 2 erwarten können. Der Grund dafür dürfte weniger in der Größe des Substituenten (sterisch anspruchsvoller), sondern eher in der hohen Elektronegativität der neun F-Atome zu suchen sein. Diese Annahme wird auch durch den Vergleich der Reaktion von CH_3OCH_3 und CF_3OCH_3 mit OH gestützt, wo der Geschwindigkeitskoeffizient für den Methyltrifluormethylether¹¹³ relativ zum Dimethylether¹¹⁴ etwa um den Faktor 100 geringer ist, obwohl CF_3 und CH_3 ungefähr die gleiche Größe haben.

Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen bezüglich der Reaktion $C_4F_9OCH_2 + O_2 \rightarrow \text{Produkte}$ lagen ebenfalls nicht vor.

Der negative Wert des Parameters n ist typisch für Assoziationsreaktionen; er läßt sich damit erklären, daß keine nennenswerte Energiebarriere für die Komplexbildung vorhanden ist und somit bei höherer Temperatur eine größere Überschußenergie im angeregten Komplex vorliegt¹¹⁵, die zunehmend zu einer raschen Rückreaktion (Zerfall in die Edukte) führt, bevor eine Stoßdeaktivierung mit einem dritten Stoßpartner (Badgas) erfolgen kann. Dies wird in der analogen Reaktion mit Methoxymethyl-Radikalen bestätigt, deren Aktivierungsenergie auch deutlich negativ ist¹¹⁶. Die Reaktion von CH_2FOCHF mit O_2 hat mit $n = -5,51$ ebenfalls einen negativen Wert für den Parameter n, der zudem ähnlich hoch wie der hier bestimmte ist¹¹⁷.

Der hier ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient soll nunmehr mit dem des strukturell ähnlichen Methoxymethyl- (CH_3OCH_2) und tButoxymethyl-Radikals ($C_4H_9OCH_2$ bzw. $C_4H_8OCH_3$) verglichen werden.

112 Hoyermann, K.; Nacke, F. (1996).

113 Zhang, Z.; Saini, R.D.; Kurylo, M.J.; Huie, R.E. (1992).

114 Atkinson, R.; et al. (1997).

115 $k(E)$ für den Zerfall ist bei höherer Temperatur größer, weil die Geschwindigkeit der Stoßpartner und somit die Energie E im gebildeten Komplex höher ist.

116 Nacke, F. (1998), S. 72.

117 Vgl. Hold, M. (1997), S. 110.

4.2.3 Der Ethylperfluorbutylether (C₄F₉-O-C₂H₅)

4.2.3.1 EI-Nachweis des Radikals

Völlig analog dem C₄F₉-O-CH₃ weist auch C₄F₉-O-C₂H₅ im EI-Massenspektrum bei IP = 27 eV keinen Molekül-Peak auf m/z 264 auf, wohl aber große Fragmente auf m/z 263, 249 und 219.

Bei Zugabe von F-Atomen vergrößert sich der Peak auf m/z 263 ganz erheblich, was auf die Bildung des C₄F₉-O-C₂H₄-Radikals hindeutet; gleichzeitig vermindern sich die Intensitäten bei m/z 249 und 219.

Es konnte jedoch kein Fragment spezifisch für die Messung des Umsatzes C₄F₉-O-C₂H₅ + F benannt werden, ferner kann nicht zwischen C₄F₉-O-CH₂CH₂ und C₄F₉-O-CHCH₃-Radikalen unterschieden werden. Aus diesen Gründen eignet sich das EI-Massenspektrometer (siehe Kapitel 3.1.1, S. 16) zur Messung der Geschwindigkeitskoeffizienten des Radikals mit anderen Reaktanten nicht (denn eine Umsatzkorrektur gemäß Kap. 3.5.1 (S. 50) ist so unmöglich).

4.2.3.2 REMPI-Nachweis des Radikals

Weil eine Kinetik-Messung mit EI-Ionisierung nicht durchgeführt werden kann, soll nun überprüft werden, ob das Radikal mit dem REMPI-Verfahren (möglichst selektiv) zu ionisieren ist. Dieses Verfahren sowie die dafür eingesetzte Apparatur ist eingehend in Kap. 3.1.4 (S. 33 ff.) beschrieben. Die Meßwerte sind mit dem automatischen Wellenlängendurchlauf registriert worden (vgl. Kap. 3.5.4, S. 57), wobei zur Auswertung das Integral (mit den Integrationsgrenzen von ± 10 % des Peakmaximums) des Peaks bei m/z 263 (bzw. der entsprechenden Flugzeit) herangezogen wurde.

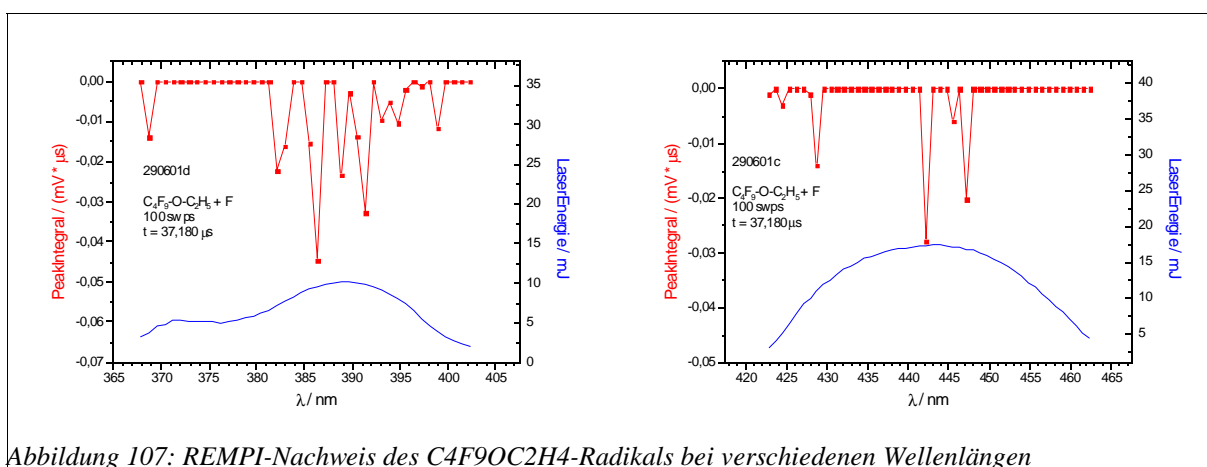


Abbildung 107: REMPI-Nachweis des C₄F₉O-C₂H₄-Radikals bei verschiedenen Wellenlängen

Das Radikal konnte bei den Wellenlängen $\lambda = 382,1; 386,3; 388,8; 391,4; 442,2$ und $447,2$ nm nachgewiesen werden.

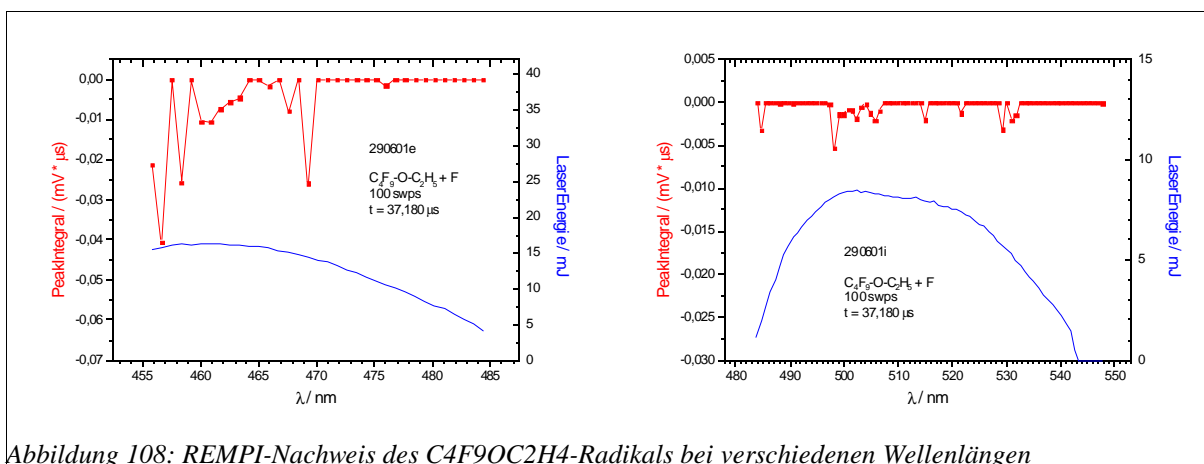


Abbildung 108: REMPI-Nachweis des $C_4F_9OC_2H_4$ -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen

Das Radikal konnte ferner bei den Wellenlängen $\lambda = 456,7$; $458,4$ und $469,3$ nm nachgewiesen werden.

Insbesondere die Peaks bei den Wellenlängen $\lambda = 386,3$; $391,4$ und $456,7$ nm sollten zur Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten ausreichend hohe Intensitäten haben

Zur Unterscheidung zwischen dem $C_4F_9OCH_2CH_2$ - und dem $C_4F_9OCHCH_3$ -Radikal könnten (sofern verfügbar) mit einer deuterierten Verbindung (z.B. $C_4F_9-O-CH_2CD_3$) die obigen Messungen wiederholt werden, denn oft ist bei bestimmten Wellenlängen selektiv eines von mehreren gebildeten Radikalen mit REMPI nachweisbar¹²⁰.

120 eingehender dazu: Wehmeyer, J. (voraussichtlich 2002).

4.3 Untersuchungen teilfluorierter Alkohole

4.3.1 Das 2,2,2-Trifluorethanol (CF₃CH₂OH)

4.3.1.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

In der Reaktion des 2,2,2-Trifluorethanol mit Fluor-Atomen sind zwei verschiedene Arten von H-Atomen verfügbar, wobei dasjenige an der OH-Gruppe mit 436 kJ/mol eine höhere Bindungsdissoziationsenergie¹²¹ aufweist als das der CH₂-Gruppe mit 389 kJ/mol. In der Reaktion mit Cl-Atomen wird daher selektiv nur letzteres abstrahiert¹²². Fluor ist jedoch wesentlich reaktiver als Chlor, so daß hierfür auch die Abstraktion an der OH-Gruppe in Betracht gezogen werden muß (siehe Abbildung 109).

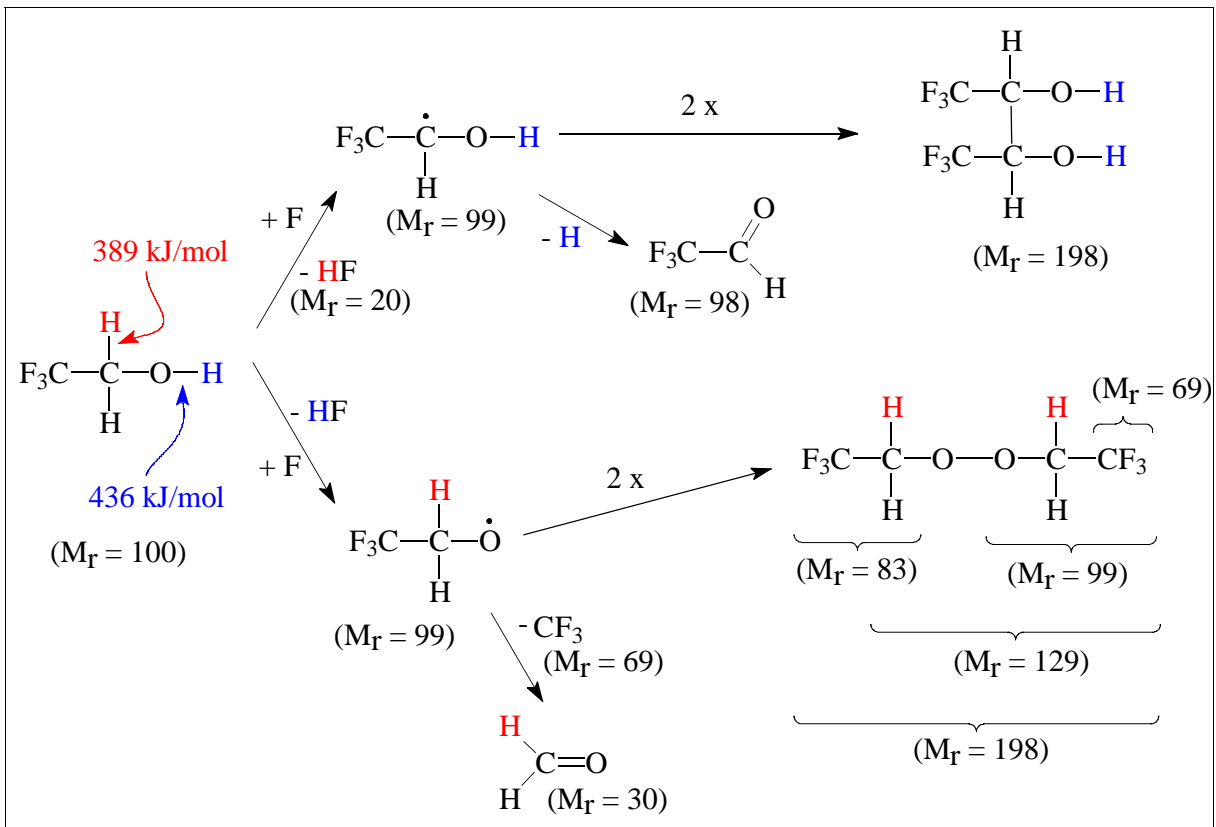


Abbildung 109: Reaktionskanäle für CF₃CH₂OH + F

In EI-Übersichtsmassenspektren, die mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur registriert wurden, zeigte sich bei Zugabe von Fluor-Atomen eine Abnahme auf dem Molekül-Peak m/z 100 sowie u.a. eine Zunahme auf m/z 99, d.h. dem Molekül-Peak des Radikals. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

Es wurden anschließend gezielt in Einzelzählung (6 sek Zählzeit, IP = 29,5 eV) die m/z -Werte überprüft, die im Übersichtsspektrum größere Veränderungen zeigten. Die Bedingungen waren

¹²¹ Lide, D. (1991), Abschnitt 9, S. 115.

¹²² Seeba, J. (1994), S. 23 ff.

dazu so gewählt, daß sich bei Zugabe der Fluor-Atome auf dem Molekül-Peak m/z 100 eine Abnahme um 34 % ergab. Die Ergebnisse sind in Abbildung 110 zu sehen.

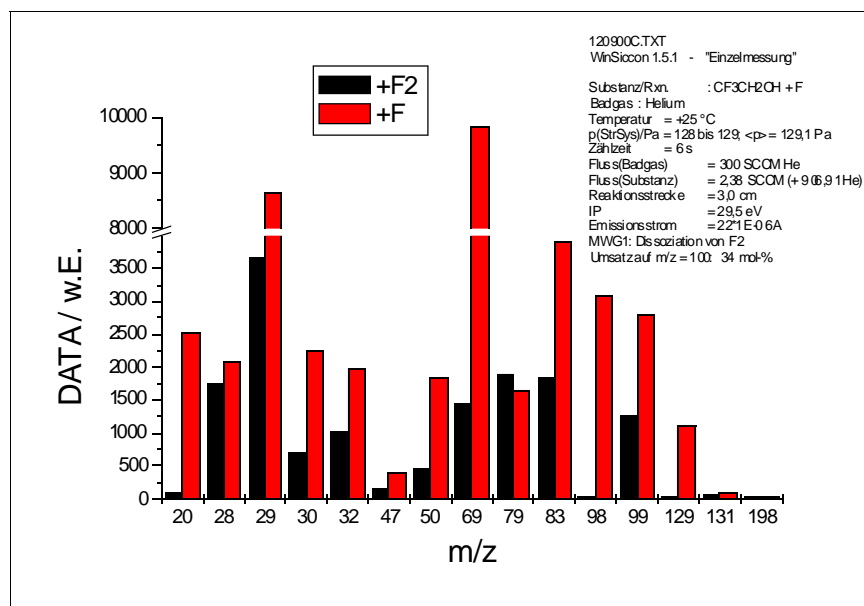


Abbildung 110: EI-MS-Produktuntersuchung CF_3CH_2OH +/- F

Die Zunahme auf m/z 20 ist der HF-Bildung aus der Abstraktion vom CF_3CH_2OH mit F-Atomen zuzurechnen. Dies bestätigt Abbildung 111, die die Änderung der Intensität auf m/z 20 in Abhängigkeit vom Umsatz auf m/z 100 als linearen Zusammenhang zeigt.

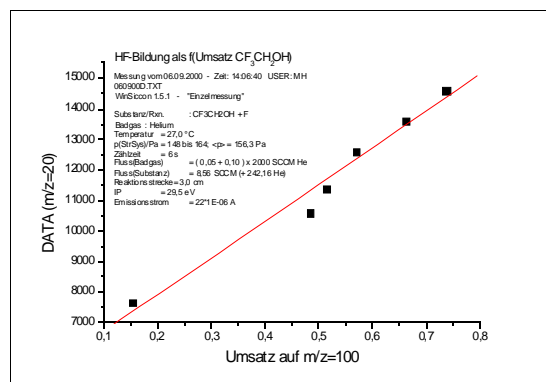


Abbildung 111: HF-Bildung f. CF_3CH_2OH + F

Die Zunahmen auf m/z 29 und 30 dürften aus der Bildung von HCHO resultieren, was eine Abstraktion auch von der OH-Gruppe nahelegt (vgl. Schema in Abbildung 109).

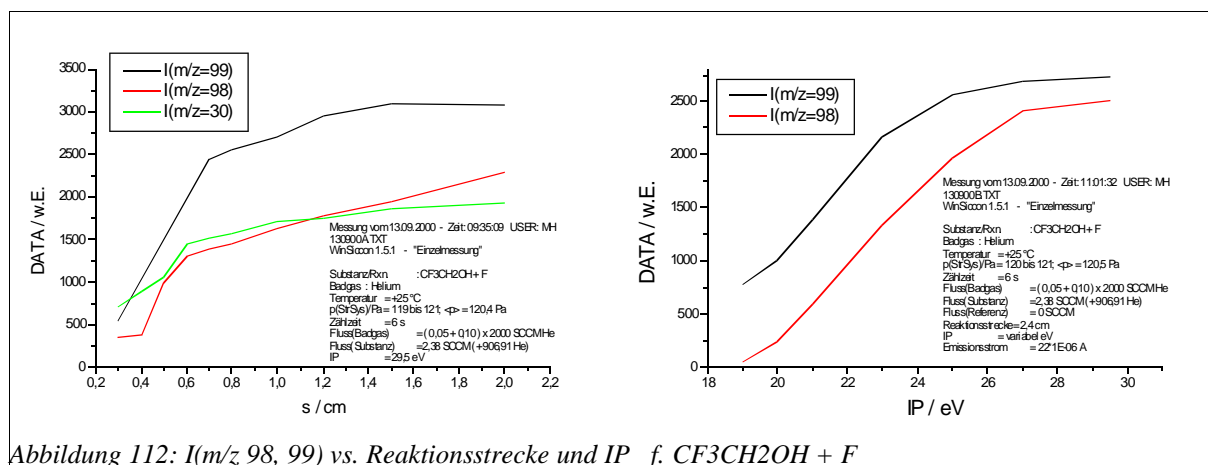


Abbildung 112: $I(m/z$ 98, 99) vs. Reaktionsstrecke und IP f. CF_3CH_2OH + F

Durch die Messungen in Abbildung 112 sollte untersucht werden, ob die starken Zunahmen auf m/z 30 und insbesondere auf m/z 98 auf die Bildung von Folgereaktionen gemäß dem Schema in Abbildung 109 zurückzuführen sind. In diesem Fall sollte das Signal auf m/z 30 und 98 später ansteigen als das auf m/z 99, d.h. erst bei längeren Reaktionsstrecken *s.* Der linke Graph in Abbildung 112 scheint diese These zu bestätigen. Die Zunahme auf m/z 98 könnte jedoch auch ein Fragment eines der gebildeten Radikale ($M_r = 99$) sein. Der rechte Graph in Abbildung 112 zeigt die beiden Intensitäten auf m/z 98 und 99 in Abhängigkeit von der EI-Elektronenenergie (IP), wobei diejenige auf m/z 98 bei Absenkung der EI-Elektronenenergie früher auf Null sinkt. Letzteres würde für ein Radikal-Fragment sprechen. Andererseits spricht die Zunahme auf m/z 47 (Fragment von CF_3CHO)¹²³ in Verbindung mit der auf m/z 98 für die Entstehung des Aldehyds CF_3CHO , wobei die fehlende Zunahme auf m/z 79 (Fragment von CF_3CHO)¹²³ nicht dagegen spricht, weil hier ebenfalls ein Fragment des Edukts $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ liegt, dessen Abnahme die Zunahme kompensieren könnte.

Die leichte Zunahme auf m/z 198 in Verbindung mit denjenigen auf m/z 83 und 129 dokumentieren die Bildung eines Kombinationsproduktes zweier gebildeter Radikale, wobei m/z 83 ein Fragment dieses Kombinationsproduktes ist, bei dem eine CH_2CF_3 -Gruppe und m/z 129 eines ist, bei dem eine CF_3 -Gruppe abgespalten wurde (vgl. Abb. 109).

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich HCHO (m/z 29 und 30) auch nach einer [1,2]-H-Umlagerung mit anschließender CF_3 -Abspaltung aus dem thermodynamisch günstiger zu erzeugenden CF_3CHOH -Radikal bildet. Abgesehen von diesem Einwand sind Indizien für alle in Abbildung 109 aufgezeigten Reaktionskanäle vorhanden.

Festzuhalten bleibt, daß der Umsatz des Alkohols $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ auf seinem Molekül-Peak m/z 100 und derjenige des (bzw. der) gebildeten Radikals (bzw. Radikale) umsatzkorrigiert ebenfalls auf dessen (bzw. deren) Molekül-Peak(s) m/z 99 gemessen werden kann.

4.3.1.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt. Die Ausführung und Auswertung nach der Relativmethode ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

Methan ($M_r = 16$) diene als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohols $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 100, derjenige von Methan anhand des Molekül-Peaks (m/z 16) bestimmt werden.

¹²³ Vgl. das Massenspektrum von CF_3CHO in: NIST Mass Spectral Database (1990).

$\vartheta = -15\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 640\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 8,6\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 150\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 25\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(100) -F / w.E.	ΔI(100) -F / w.E.	I(100) +F / w.E.	ΔI(100) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	ΔI(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	ΔI(16) +F / w.E.
10470	419	6950	66	11560	184	9163	126
11300	100	7798	222	11710	83	9723	130
11030	116	7304	227	11250	109	9073	110
10930	116	6783	156	11090	175	8825	115
10940	118	8193	132	11450	118	9501	126
10630	116	8278	175	11290	151	9666	132
10510	83	9335	116	11350	100	10430	86
11100	126	9740	89	11350	63	10280	86
11050	77	10510	94	10940	118	10460	76

Tabelle 16: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 258 K

Mit den Werten aus Tabelle 16 kann eine Auftragung gemäß Gleichung (10) (S. 10) zur Bestimmung des relativen Geschwindigkeitskoeffizienten angefertigt werden (Abb. 113)

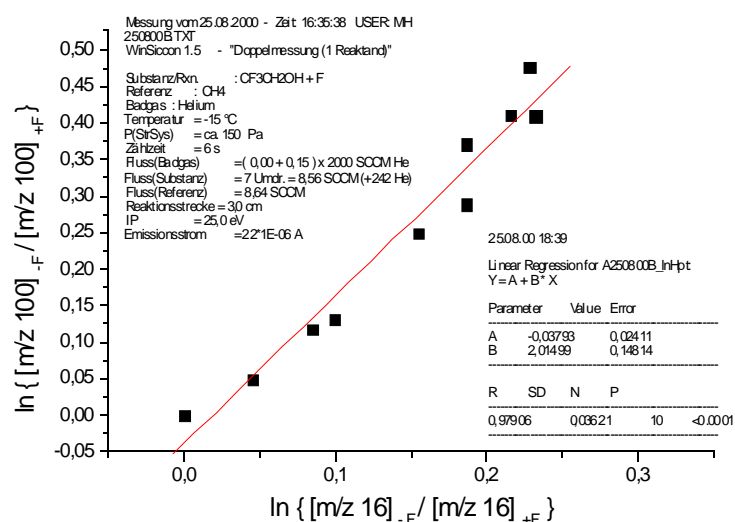


Abbildung 113: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 258 K

Aus der Steigung in Abbildung 113 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei $T = 258\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (2,01 \pm 0,15)$.

$\vartheta = +5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 640\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 8,6\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 148\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 25\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(100) -F / w.E.	$\Delta\text{I}(100)$ -F / w.E.	I(100) +F / w.E.	$\Delta\text{I}(100)$ +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	$\Delta\text{I}(16)$ -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	$\Delta\text{I}(16)$ +F / w.E.
8804	75	6163	184	50830	159	38380	139
8430	95	5925	91	51750	219	38690	144
8521	138	6464	119	50990	94	39850	118
8810	82	6494	139	51300	299	40290	94
9163	83	7774	107	52630	217	45390	202
9820	65	8759	132	52990	181	47710	164

Tabelle 17: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 278 K

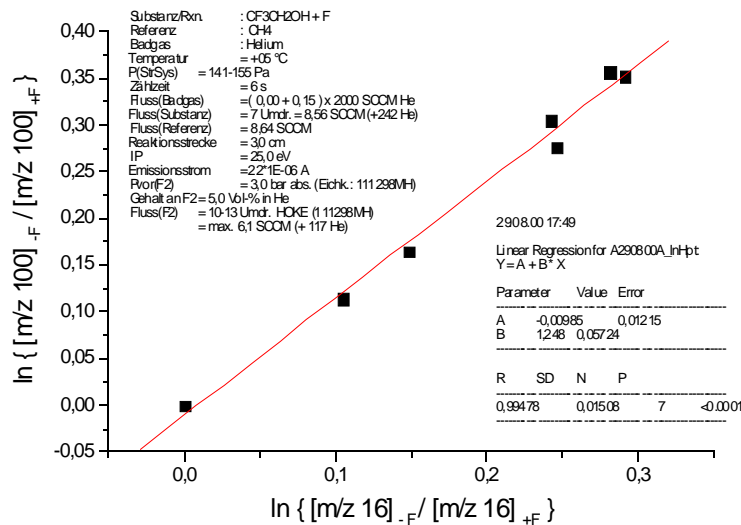


Abbildung 114: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 278 K

Aus der Steigung in Abbildung 114 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient

bei $T = 278\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (1,25 \pm 0,06)$.

$\vartheta = +27\text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 640\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 8,6\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 148\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 25\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(100) -F / w.E.	ΔI(100) -F / w.E.	I(100) +F / w.E.	ΔI(100) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	ΔI(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	ΔI(16) +F / w.E.
6455	62	4480	115	56040	354	42840	722
6184	108	4225	112	59180	566	45490	175
6104	105	4354	150	67000	497	51590	456
6166	58	5484	181	66980	461	61450	741
6174	80	5318	169	72290	443	64960	798
5246	61	4460	91	72930	292	64850	668

Tabelle 18: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 300 K

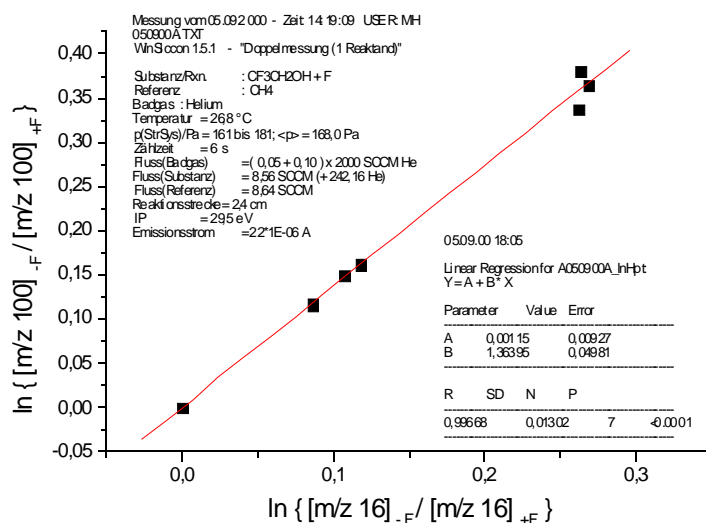


Abbildung 115: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 300 K

Aus der Steigung in Abbildung 115 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient

bei $T = 300\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (1,36 \pm 0,05)$.

$\vartheta = +55\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 640\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 8,6\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 148\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 25\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(100) -F / w.E.	ΔI(100) -F / w.E.	I(100) +F / w.E.	ΔI(100) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	ΔI(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	ΔI(16) +F / w.E.
5545	79	4471	85	23040	236	18800	167
5539	67	5084	101	22760	178	20930	188
5296	34	3629	48	22990	186	16430	107
5254	52	3656	40	23260	160	16780	146
5756	62	4440	53	23380	171	18580	153
5913	85	5349	72	24250	167	21930	74

Tabelle 19: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 328 K

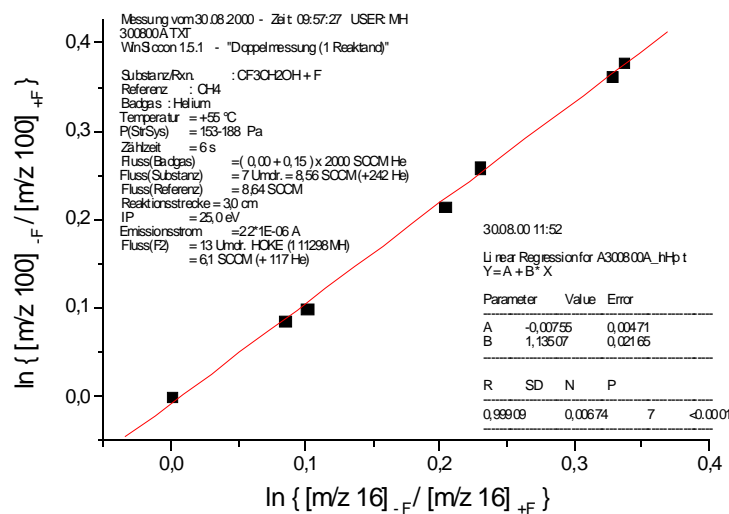


Abbildung 116: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 328 K

Aus der Steigung in Abbildung 116 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei $T = 328\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (1,135 \pm 0,022)$.

$\vartheta = +85\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 640\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 8,6\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 159\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 25\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(100) -F / w.E.	ΔI(100) -F / w.E.	I(100) +F / w.E.	ΔI(100) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	ΔI(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	ΔI(16) +F / w.E.
5611	78	4624	85	37840	99	30600	126
5548	76	4566	48	37890	216	30440	141
5551	70	4370	83	38100	289	29810	202
5556	43	4360	80	38400	134	30180	97
5015	64	4465	58	38830	183	34410	170
5055	56	4571	53	38860	148	34540	218
4916	83	4180	41	30010	137	24950	148

Tabelle 20: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 358 K

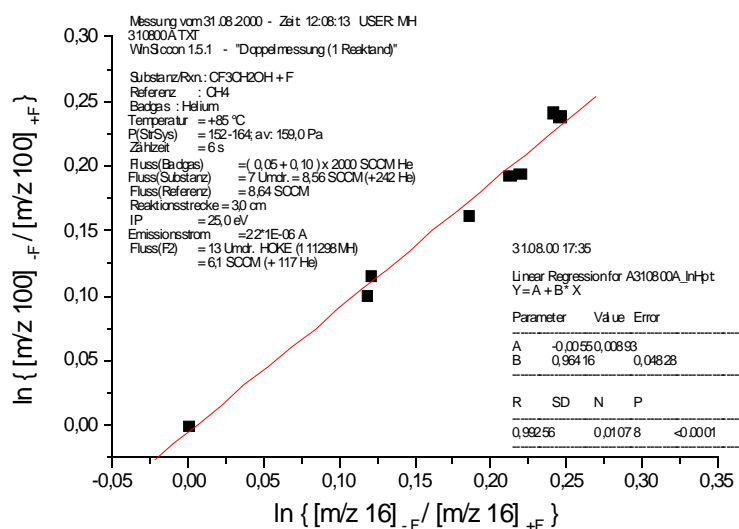


Abbildung 117: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 358 K

Aus der Steigung in Abbildung 117 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei $T = 358\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,964 \pm 0,048)$.

Aus den Ergebnissen der Abbildungen 113 bis 117 kann eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) angefertigt und mit den Geschwindigkeitskoeffizienten der bekannten Referenzreaktion¹²⁴ $k_{\text{ref}}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden.

$$k_{\text{ref}}(T) = (1,81) \cdot 10^{14} \cdot \exp\{- (3,33) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 eingetragen, die Auftragung ist in Abbildung 118 zu sehen.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T^{-1} / K^{-1}	k_{rel}	$\ln \{ k_{\text{rel}} \}$	$k_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} / \text{cm}^3/(\text{mol s})$	$\ln \{ k_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} / (\text{cm}^3/(\text{mol s})) \}$
-15	0,00387	2,015	0,70100	7,73E+13	31,97900
5	0,00360	1,248	0,22200	5,35E+13	31,61100
25	0,00333	1,364	0,31000	6,50E+13	31,80500
55	0,00305	1,135	0,12700	6,06E+13	31,73600
85	0,00279	0,964	-0,03600	5,70E+13	31,67500

Tabelle 21: Werte für Arrhenius-Auftragung sowie $k(T)$ für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4

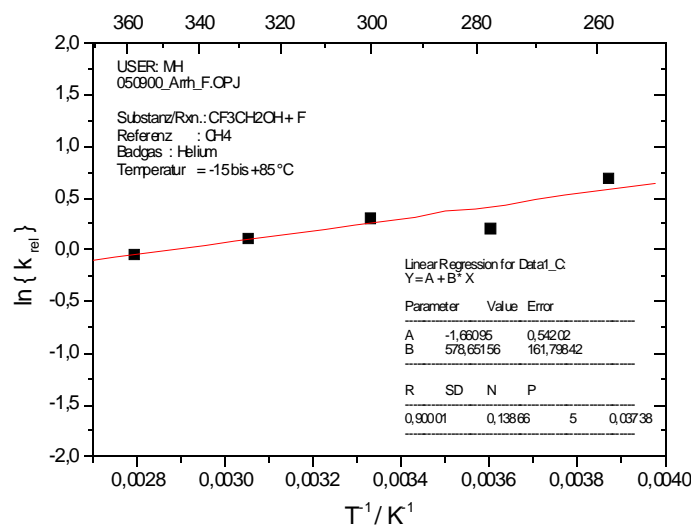


Abbildung 118: Arrhenius-Auftragung für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4

Die Aktivierungsenergie der hier untersuchten Reaktion erhält man durch Vergleich der Steigung aus Abbildung 118 mit dem Ausdruck in Gleichung (27) (S. 116):

$$E_a = E_{a, \text{Referenz}} - (\text{Steigung}) \cdot R = (3330 - (578,65 \cdot 8,314)) \text{ J/mol} = -1480,9 \text{ J/mol.}$$

Bezüglich des präexponentiellen Faktors wird der Achsenabschnitt aus Abbildung 118 herangezogen:

¹²⁴ Atkinson, R.; et al. (1997).

$$A = \exp(\text{Achsenabschnitt}) \cdot A_{\text{Referenz}} = \exp(-1,66095) \cdot 1,81 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 3,44 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Im Ergebnis beträgt der gesuchte Geschwindigkeitskoeffizient damit:

$$\mathbf{k(T) = (3,4 \pm 1,9) \cdot 10^{13} \cdot \exp\{-(-1,48 \pm 1,35) \text{ kJ/mol} / (\mathbf{R} \cdot \mathbf{T})\} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s}).}$$

für: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $\mathbf{k(298 \text{ K}) = (6,3 \pm 4,8) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$

Weil die Reaktion im Rahmen ihrer Fehlergrenzen nur eine schwache Temperaturabhängigkeit zeigt, wird zudem eine Auftragung gemäß Gleichung (13) (S. 11) angefertigt (Abb. 119).

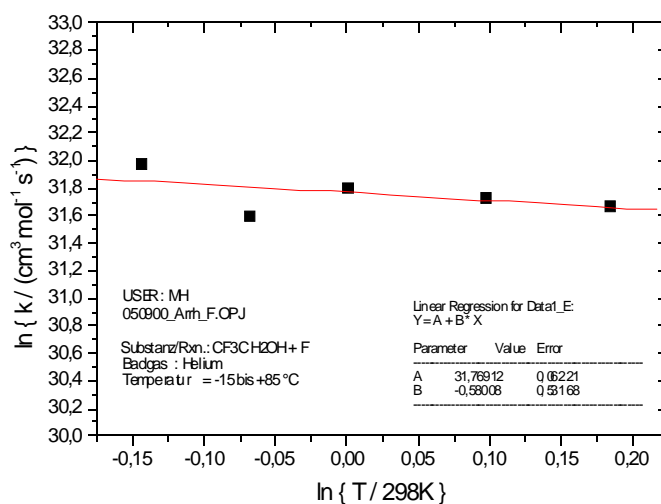


Abbildung 119: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$

Aus den Ergebnissen der Abbildung 119 berechnet man:

$$\mathbf{k(T) = (6,27 \pm 0,39) \cdot 10^{13} \cdot (T/298\text{K})^{-(0,58 \pm 0,53)} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})}$$

für: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $\mathbf{k(298 \text{ K}) = (6,27 \pm 0,39) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$

4.3.1.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Um einen Überblick über die Änderungen im Massenspektrum zu erhalten, sind mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unmittelbar nacheinander EI-Übersichtsspektren unter Zugabe und Abwesenheit von molekularem Sauerstoff (Fluor-Atome wurden stets gleichermaßen zugegeben) aufgenommen worden.

Es wurden anschließend gezielt in Einzelzählung (5 sek Zählzeit, IP = 29,5 eV) die m/z-Werte überprüft, die im Übersichtsspektrum größere Veränderungen zeigten. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.5.1 (S. 50) beschrieben. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Abbildung 120 dargestellt.

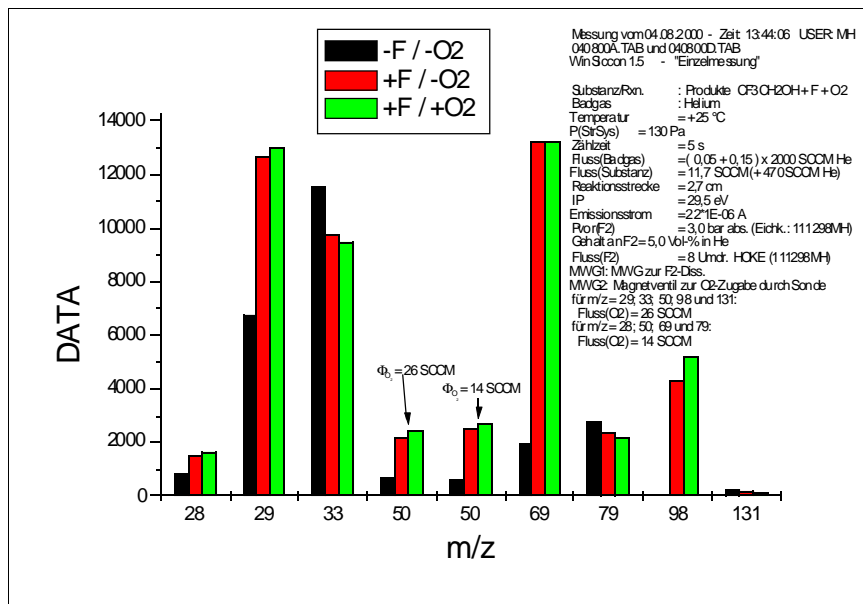


Abbildung 120: EI-MS-Produktuntersuchung CF3CH2OH +/- F +/- O2

Die Zunahme auf m/z 98 könnte auf die Bildung eines Produktes hindeuten, denn als Fragment des Radikals ($M_r = 99$) müßte die Intensität bei Zugabe von O₂ gleichermaßen Abnehmen wie auf m/z 99 (letzteres ist hier nicht gezeigt, im Übersichtsspektrum aber beobachtet worden).

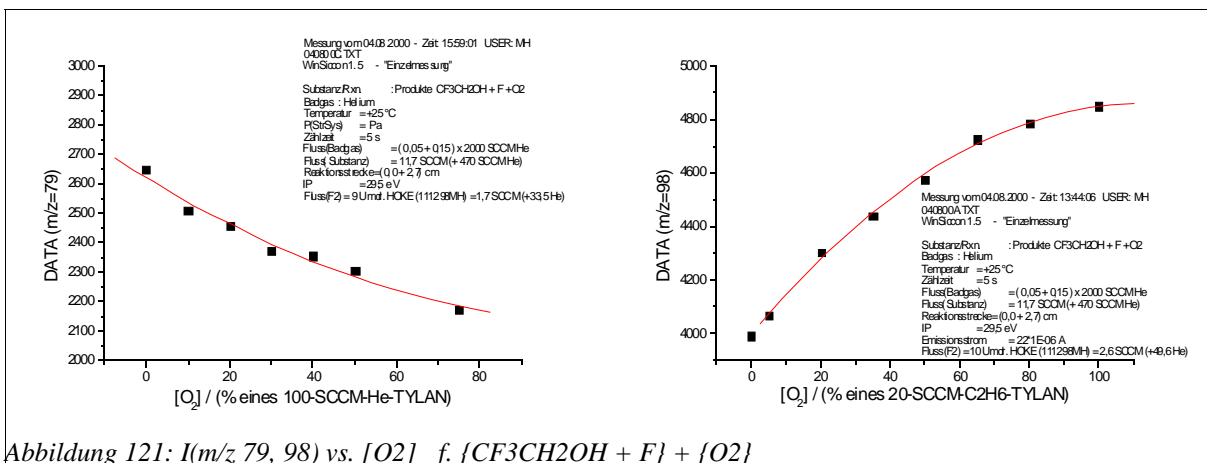


Abbildung 121: I(m/z 79, 98) vs. [O₂] f. {CF₃CH₂OH + F} + {O₂}

Für die analoge Reaktion $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$ sind CH_3CHO und HO_2 als Produkte (91,4 %) angegeben¹²⁵. Davon ausgehend wäre für $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ die Reaktion in Abbildung 122 zu erwarten.

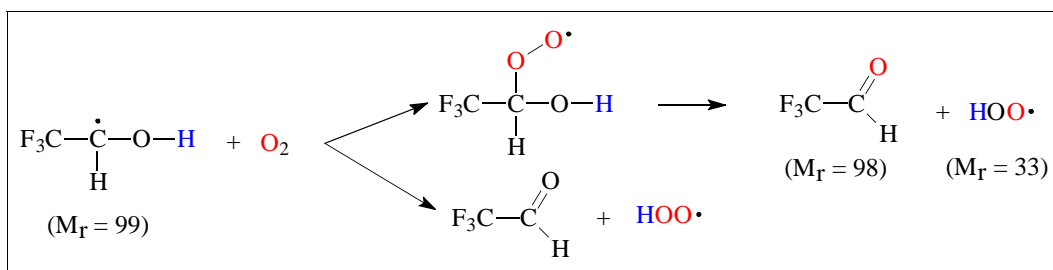


Abbildung 122: Reaktionsschema $\text{CF}_3\text{CHOH} + \text{O}_2$

Zwar konnte auf m/z 33 keine Zunahme festgestellt werden (vgl. Abb. 120), jedoch ist diese Masse auch stark mit anderen Fragmenten überlagert, was eine Zunahme gemäß der Reaktion in Abb. 122 kompensieren könnte. Gleiches gilt für m/z 79, das als Fragment des gebildeten CF_3CHO zu erwarten wäre. Die rechte Grafik in Abb. 121 zeigt auf m/z 98 den für ein Produkt zu erwartenden Verlauf in Abhängigkeit der O_2 -Konzentration. In der linken Grafik ist die gleiche Messung für m/z 79 (mutmaßliches Fragment von CF_3CHO) dargestellt, bei der sich hingegen tendenziell eine Abnahme mit steigender O_2 -Konzentration ergibt. Letzteres ist aber wahrscheinlich auch auf eine Überlagerung mit anderen Fragmenten zurückzuführen.

Gestützt auf die Zunahme bei m/z 98 und die steigende Intensität bei Erhöhung der O_2 -Konzentration ist davon auszugehen, daß CF_3CHO gemäß Abb. 122 das Hauptprodukt der hier untersuchten Reaktion darstellt.

4.3.1.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt.

Das Dichlormethyl-Radikal diente als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohol-Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 99 und der des Dichlormethyl-Radikals anhand seines Molekül-Peaks m/z 85 bestimmt werden.

Die Messungen wurden umsatzkorrigiert nach der Relativmethode durchgeführt, wobei zur Messung des Umsatzes des Alkohols bei Zugabe der Fluor-Atome die Intensitätsänderung auf m/z 100, und für den des Dichlormethans diejenige auf m/z 86 diente; die genaue Ausführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

¹²⁵ Seeba, J. (1994), S. 93.

$\vartheta = -15\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 802\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 11,7\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 167\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 25\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(99) -O ₂ / w.E.	Δ I(99) -O ₂ / w.E.	I(99) +O ₂ / w.E.	Δ I(99) +O ₂ / w.E.	I(85) -O ₂ / w.E.	Δ I(85) -O ₂ / w.E.	I(85) +O ₂ / w.E.	Δ I(85) +O ₂ / w.E.
3995	75	3393	84	4425	118	4113	119
3923	77	3291	91	4430	200	4155	178
3873	82	3273	77	4478	153	4065	131
3755	78	3172	81	4352	172	3977	161
4097	82	3259	58	4013	175	3588	157
4039	68	3241	80	4248	152	3911	173
4032	72	3158	76	4382	167	3845	172
4009	89	3145	78	4066	159	3554	154
3999	96	3495	82	4076	206	3726	151
3997	97	3582	71	4343	158	4055	183
4040	101	3681	81	4321	163	4071	169
4038	92	3769	95	4125	163	3912	198

Tabelle 22: Meßwerte Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K

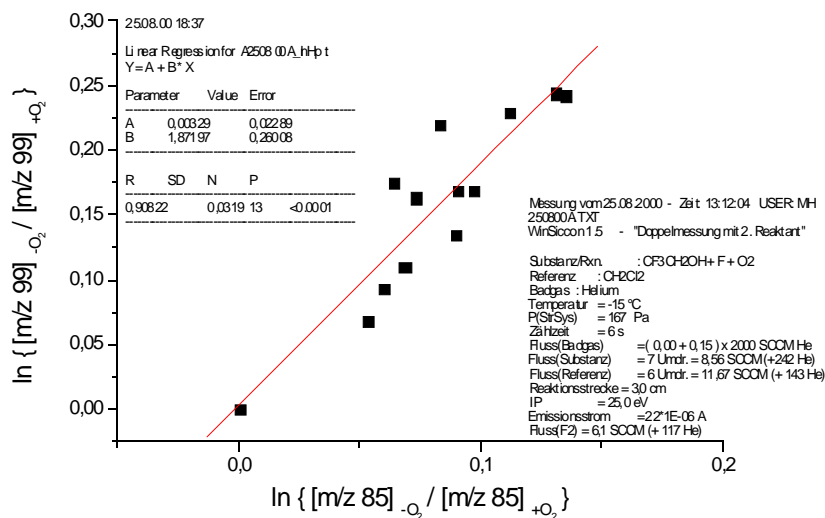


Abbildung 123: Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K

Aus der Steigung in Abbildung 123 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient

bei $T = 258\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (1,87 \pm 0,26)$.

$\vartheta = +5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 802\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 11,7\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 166\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 25\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(99) -O ₂ / w.E.	Δ I(99) -O ₂ / w.E.	I(99) +O ₂ / w.E.	Δ I(99) +O ₂ / w.E.	I(85) -O ₂ / w.E.	Δ I(85) -O ₂ / w.E.	I(85) +O ₂ / w.E.	Δ I(85) +O ₂ / w.E.
3477	67	2864	54	4237	184	3950	123
3431	66	2804	48	4460	175	4148	126
3322	61	2637	46	4395	123	4007	145
3416	52	2737	72	4357	136	4057	136
3372	74	2653	58	4505	135	4155	127
3446	70	3043	70	4303	117	4065	139
3423	68	2938	84	4268	149	4055	167
3417	52	2964	42	3774	206	3612	142

Tabelle 23: Meßwerte Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 278 K

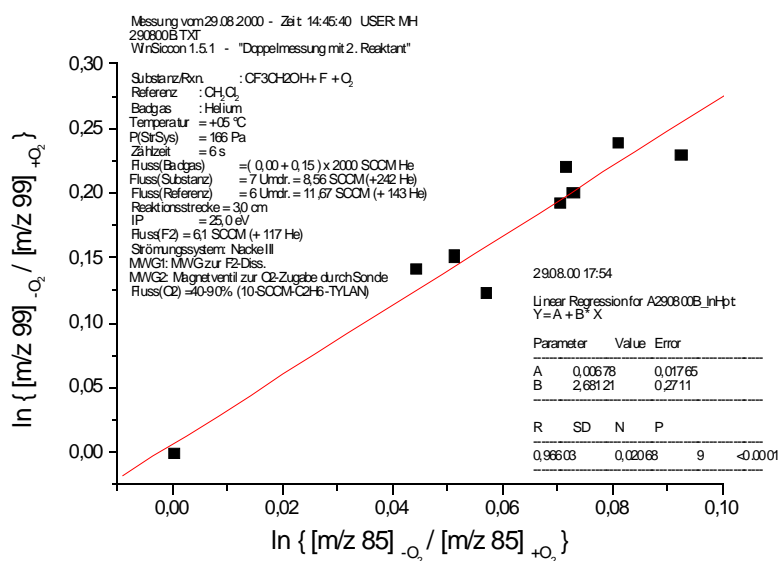


Abbildung 124: Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 278 K

Aus der Steigung in Abbildung 124 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient

bei $T = 278\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (2,68 \pm 0,27)$.

$\vartheta = +25\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 800\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 7,8\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 131\text{ Pa}$; $s = 2,7\text{ cm}$;
 $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; Zählzeit = 5 s

I(99) -O ₂ / w.E.	Δ I(99) -O ₂ / w.E.	I(99) +O ₂ / w.E.	Δ I(99) +O ₂ / w.E.	I(85) -O ₂ / w.E.	Δ I(85) -O ₂ / w.E.	I(85) +O ₂ / w.E.	Δ I(85) +O ₂ / w.E.
3621	67	2138	100	3755	119	3203	49
3603	69	2167	62	3489	131	2959	121
3510	84	2283	58	3795	143	3426	140
3135	70	2228	86	3653	89	3321	80
1912	49	1534	48	3568	90	3367	103
1908	62	1678	55	3625	131	3532	119
2130	50	1772	47	3650	149	3453	143
2157	50	1352	91	3688	100	3198	109

Tabelle 24: Meßwerte Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 298 K

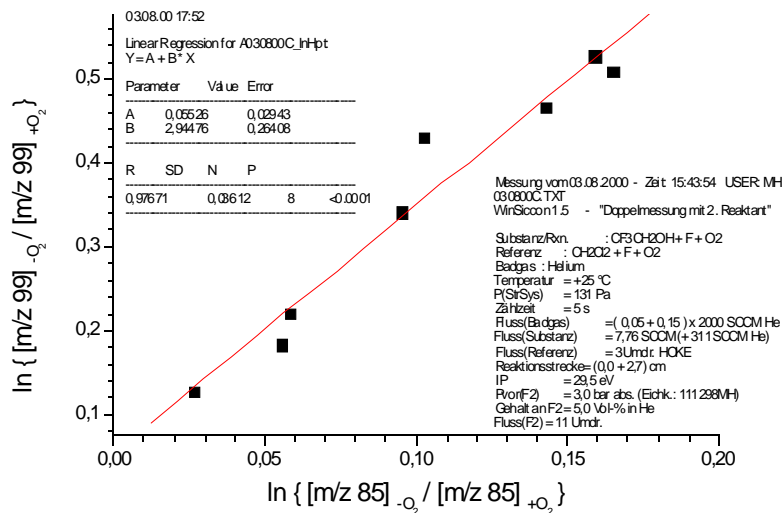


Abbildung 125: Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 298 K

Aus der Steigung in Abbildung 125 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei $T = 298\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (2,94 \pm 0,26)$.

$\vartheta = + 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 802 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 11,7 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 196 \text{ Pa}$;
 $s = 3,0 \text{ cm}$; $\text{IP} = 25 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6 \text{ s}$

I(99) -O ₂ / w.E.	Δ I(99) -O ₂ / w.E.	I(99) +O ₂ / w.E.	Δ I(99) +O ₂ / w.E.	I(85) -O ₂ / w.E.	Δ I(85) -O ₂ / w.E.	I(85) +O ₂ / w.E.	Δ I(85) +O ₂ / w.E.
3534	93	2856	61	4890	181	4690	181
3797	78	2824	60	6530	156	6055	122
3648	53	2770	33	6810	148	6285	162
3739	60	2308	73	7003	128	6128	106
3770	78	2241	70	6932	146	6144	129
3697	69	2355	36	6716	150	6079	157
3762	67	2318	50	6956	109	6169	151
3622	70	2374	44	6983	140	6145	166
3528	65	2378	33	7056	132	6456	116
3569	63	2568	32	6975	125	6488	143
3575	60	2718	48	6866	128	6454	134

Tabelle 25: Meßwerte Kinetik {CF₃CH₂OH + F} + {O₂} rel. zu CH₂Cl₂; 328 K

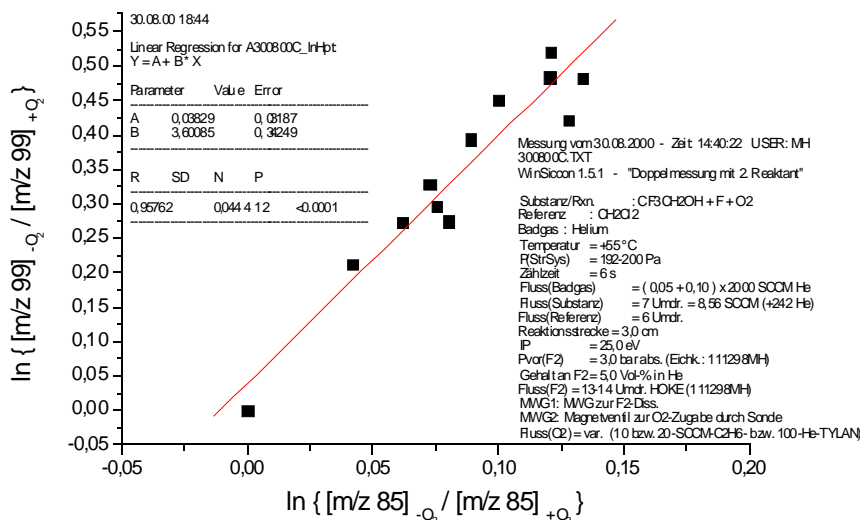


Abbildung 126: Kinetik {CF₃CH₂OH + F} + {O₂} rel. zu CH₂Cl₂; 328 K

Aus der Steigung in Abbildung 126 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei T = 328 K ermitteln: $k_{\text{rel}} = (3,60 \pm 0,34)$.

$\vartheta = + 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 802 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 8,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 11,7 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StR})} = 204 \text{ Pa}$;
 $s = 3,0 \text{ cm}$; $\text{IP} = 25 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6 \text{ s}$

I(99) -O ₂ / w.E.	Δ I(99) -O ₂ / w.E.	I(99) +O ₂ / w.E.	Δ I(99) +O ₂ / w.E.	I(85) -O ₂ / w.E.	Δ I(85) -O ₂ / w.E.	I(85) +O ₂ / w.E.	Δ I(85) +O ₂ / w.E.
3832	48	2226	36	10020	208	9217	98
3885	75	2274	63	9570	126	8732	129
3778	83	2225	54	10360	429	9498	263
3883	53	2420	69	10210	83	9484	89
3896	75	2376	41	10230	95	9295	141
3838	88	2496	68	10290	123	9436	105
3815	75	2504	55	10240	144	9523	109
3806	47	2461	40	10240	169	9439	103
3788	67	2579	36	9875	119	9125	164
3672	76	2676	50	10030	174	9576	153
3689	48	2714	66	10180	190	9703	129
3496	382	2740	379	9863	128	9426	133
3556	81	2905	64	9558	213	9220	143

Tabelle 26: Meßwerte Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K

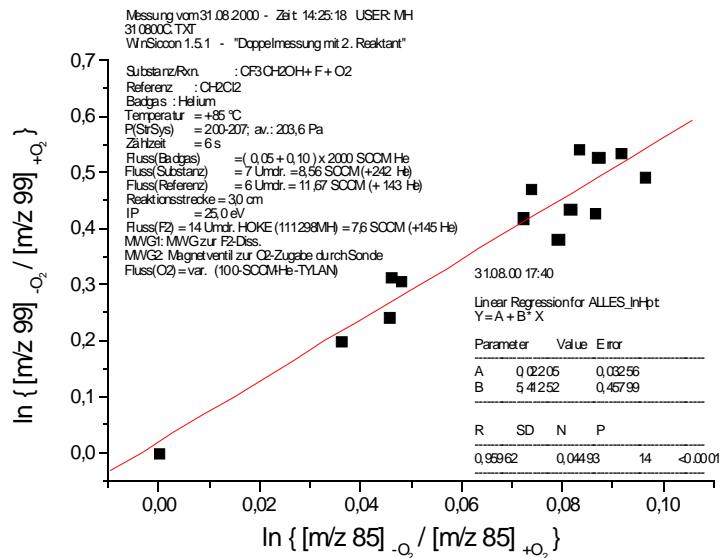


Abbildung 127: Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K

Aus der Steigung in Abbildung 127 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient

bei $T = 328 \text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (5,41 \pm 0,46)$.

Aus den ermittelten relativen Geschwindigkeitskoeffizienten der Abbildungen 123 bis 127 können nun mit der bekannten Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Referenzreaktion¹²⁶ $k_{\text{ref}}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{Alkohol} für die Reaktion des aus dem Alkohol erzeugten Radikals mit O_2 berechnet werden (Tabelle 27).

$$k_{\text{ref}}(T) = (1,56 \pm 0,08) \cdot 10^{17} \cdot (T/298\text{K})^{-(6,7 \pm 0,7)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}).$$

Ferner kann mit diesen Werten eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) angefertigt werden, welche in Abbildung 128 zu sehen ist.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T / K	T^{-1} / K^{-1}	k_{rel}	$\ln(k_{\text{rel}})$	$k_{\text{termolek.}} / \{ \text{cm}^6 / (\text{mol}^2 \text{ s}) \}$	$p_{\text{StrR}} / \text{Pa}$	$[\text{He}] / \text{mol} / \text{cm}^3$	$k_{\text{bimolek.}} / \{ \text{cm}^3 / (\text{mol s}) \}$
-15	258,15	0,00387	1,872	0,627	7,64E+17	167	7,78E-08	5,95E+10
5	278,15	0,00360	2,681	0,986	6,64E+17	166	7,18E-08	4,76E+10
25	298,15	0,00335	2,945	1,080	4,58E+17	131	5,28E-08	2,42E+10
55	328,15	0,00305	3,601	1,281	2,95E+17	196	7,18E-08	2,12E+10
85	358,15	0,00279	5,413	1,689	2,46E+17	204	6,85E-08	1,69E+10

Tabelle 27: Werte für Arrhenius-Auftragung $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2

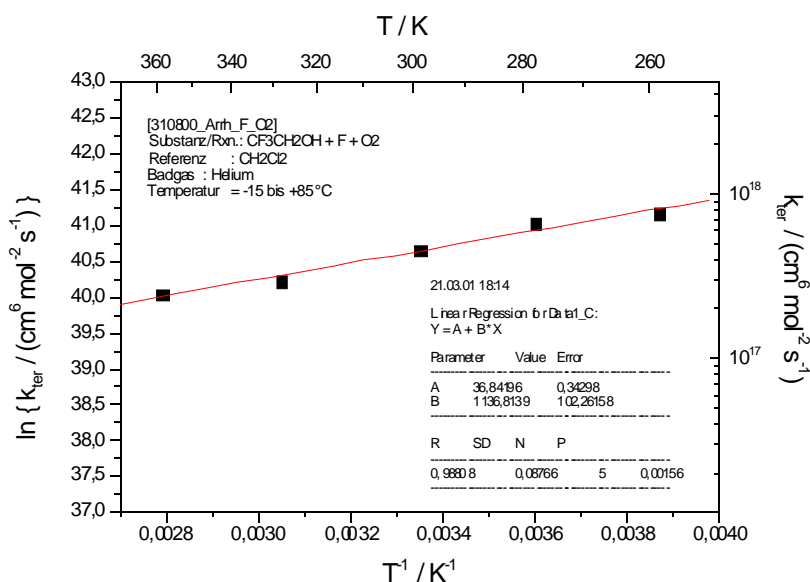


Abbildung 128: Arrhenius-Auftragung $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$

Die Steigung der Arrhenius-Auftragung in Abb. 128 beträgt $b = (1136,8 \pm 102,3)$ K und der Achsenabschnitt $a = (36,84 \pm 0,34)$.

¹²⁶ Nottingham, W.C.; et al. (1994).

Weil Assoziationsreaktionen mit O_2 üblicherweise ohne Energiebarriere ablaufen, sollte besser eine Auftragung $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ gemäß Gleichung (13) (S. 11) angefertigt werden (Abb. 129).

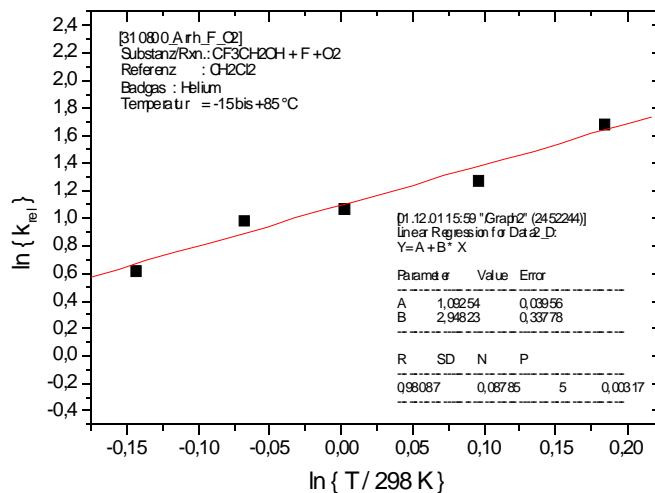


Abbildung 129: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\{CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2

Mittels Gleichung (29) (S. 126) kann nun aus dem Achsenabschnitt a der Abbildung 129 der Vorfaktor A berechnet werden:

$$A = A_{\text{ref}} \cdot \exp(a) = 1,56 \cdot 10^{17} \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}) \cdot \exp(1,09254) = 4,65 \cdot 10^{17} \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}).$$

Den Parameter n kann man gemäß Gleichung (29) (S. 126) folgendermaßen aus der Steigung b der Abbildung 129 ermitteln:

$$n = (b + n_{\text{ref}}) = (2,948 + (-6,70)) = -3,75.$$

Somit ergibt sich als Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$k(T) = (4,65 \pm 0,30) \cdot 10^{17} \cdot (T/298\text{K})^{-(3,75 \pm 0,75)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: $\{\text{Radikal aus der Reaktion } CF_3CH_2OH + F\} + \{O_2\} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ berechnet man daraus:

$$k(298 \text{ K}) = (4,65 \pm 0,30) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

Aus dem Druck im Reaktor und dem Gesamtgasfluß sowie den anderen angegebenen Reaktionsbedingungen können gemäß Gleichung (19) (S. 14) die Konzentration des Badgases Helium und damit die bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden. Diese Werte sind als $k_{\text{bimolek.}}$ in Tabelle 27 eingetragen.

4.3.1.5 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Stickstoffmonoxid

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 6 (S. 17) durchgeführt. Dabei wurden 2,2,2-Trifluorethanol und NO zusammen durch die innere Sonde zugegeben und der zweite seitliche MWE-Einlaß blieb ungenutzt.

Das Dichlormethyl-Radikal diente als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohol-Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 99, derjenige des Dichlormethyl-Radikals ebenfalls anhand seines Molekül-Peaks (m/z 85) bestimmt werden.

Die Messungen wurden umsatzkorrigiert nach der Relativmethode durchgeführt, wobei zur Messung des Umsatzes des Alkohols bei Zugabe der Fluor-Atome die Intensitätsänderung auf m/z 100, und für den des Dichlormethans diejenige auf m/z 86 diente; die genaue Ausführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

$\vartheta = + 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 913 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}} = 9,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 14,5 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 145 \text{ Pa}$;
 $s = 2,7 \text{ cm}$; $\text{IP} = 25 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 5 \text{ s}$

I(99) -NO / w.E.	ΔI(99) -NO / w.E.	I(99) +NO /w.E.	ΔI(99) +NO /w.E.	I(85) -NO / w.E.	ΔI(85) -NO / w.E.	I(85) +NO/ w.E.	ΔI(85) +NO/w.E.
1827	17,43	1118	28,81	4204	217,3	2950	127,9
1756	45,75	1129	49,14	4312	146,7	3099	106,7
1910	46,76	1504	29,87	4080	117,4	3560	116,6
1905	33,17	1675	44,89	4237	129,5	3875	112,6
1716	65,88	1495	35,09	4214	161,3	3952	134,8
1713	32,77	1309	50,67	4257	117,9	3633	116,8
1699	61,12	1035	41,38	4365	210	3250	112,4
2003	20,3	1422	39,14	4240	88	3500	101,5
1998	38,19	1441	33,47	4455	90,98	3525	108,7
2120	53,27	1935	54,29	4305	102,6	4080	89,69

Tabelle 28: Meßwerte Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{NO}\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 298 K

Mit den Meßwerten aus Tabelle 28 kann nun mittels einer Auftragung gemäß Gleichung (10) (S. 10) der relative Geschwindigkeitskoeffizient bestimmt werden.

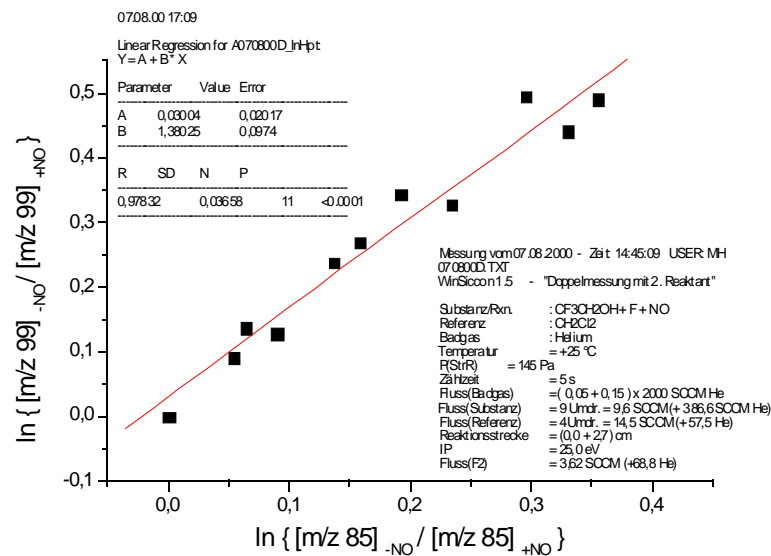


Abbildung 130: Kinetik {CF₃CH₂OH + F} + {NO} rel. zu CH₂Cl₂; 298 K

Aus der Steigung in Abbildung 130 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei T = 298 K ermitteln: $k_{\text{rel}} = (1,38 \pm 0,10)$.

Mit dem bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten der Referenzreaktion k_{ref} (welcher in Kap. 4.4.3, S. 212 bestimmt wird) läßt sich der absolute Geschwindigkeitskoeffizient k berechnen.

$$k_{\text{ref}}(298 \text{ K}) = (1,21 \pm 0,28) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

Man erhält als Ergebnis (termolekular):

$$k(298\text{K}) = (1,67 \pm 0,30) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: {CF₃CH₂OH + F} + {NO} → Produkte

Mit [He] = 5,8 · 10⁻⁰⁸ mol/cm³ berechnet man daraus den bimolekularen Koeffizienten:

$$k(298 \text{ K}) = 9,7 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

4.3.1.6 REMPI-Nachweis des Radikals

Abschließend soll nun überprüft werden, ob das durch Zugabe von F-Atomen erzeugte Radikal auch mit dem REMPI-Verfahren (möglichst selektiv) zu ionisieren ist. Dieses Verfahren sowie die dafür eingesetzte Apparatur ist eingehend in Kap. 3.1.4 (S. 33 ff.) beschrieben. Die Meßwerte sind mit dem automatischen Wellenlängendurchlauf registriert worden (vgl. Kap. 3.5.4, S. 57), wobei zur Auswertung das Integral (mit den Integrationsgrenzen von $\pm 10\%$ des Peakmaximums) des Peaks bei m/z 99 (bzw. der entsprechenden Flugzeit) herangezogen wurde.

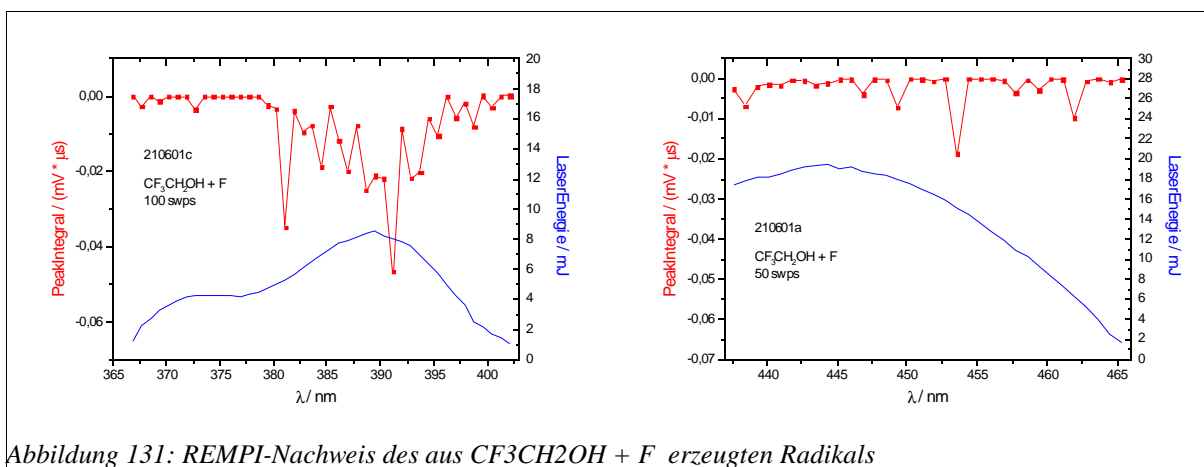


Abbildung 131: REMPI-Nachweis des aus $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ erzeugten Radikals

Das Radikal konnte bei den Wellenlängen $\lambda = 381,1$ und $391,2$ nm nachgewiesen werden.

In der Umgebung dieser beiden Peaks wurde anschließend mit einer feineren Auflösung das Maximum (bzw. mathematisch gesehen: Minimum) exakter gesucht und bei $\lambda = 388,601$ nm gefunden (vgl. Abbildung 132).

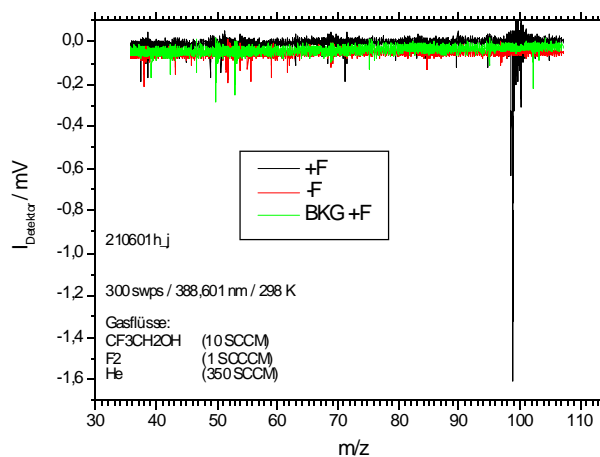


Abbildung 132: REMPI-Nachweis bei $388,601$ nm

In Abbildung 132 erkennt man, daß bei Zugabe von Fluor-Atomen zu $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ selektiv ein Peak bei m/z 99 (d.h. der Masse des erzeugten Radikals) entsteht (schwarze Linie) und dieser vollständig verschwindet, wenn der Zufluß von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ oder derjenige der Fluor-Atome abgeschaltet wird (grüne bzw. rote Linie in Abb. 132).

4.3.1.7 Diskussion der Ergebnisse

Der ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion des Alkohols $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ mit Fluor-Atomen ist mit $k(298\text{ K}) = 6,27 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ähnlich hoch wie derjenige für die analoge Reaktion des Ethanol, welcher mit $k = 7,69 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben wird¹²⁷. Bemerkenswert ist allerdings der negative Parameter $n = (-0,58 \pm 0,53)$ zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit. Es ist kein Grund ersichtlich, warum für eine Abstraktionsreaktion eine solche „negative Temperaturabhängigkeit“ vorliegen sollte, denn man würde eine positive Barriere dafür erwarten. Im Hinblick auf die Fehlergrenzen ist es daher wahrscheinlich, daß die Reaktion gar nicht temperaturabhängig ist ($n \approx 0$). Ein ganz ähnliches Ergebnis wird auch bei dem strukturell ähnlichen $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ gefunden (vgl. Kap. 4.3.3, S. 163).

Bei der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff wurde ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k(298\text{ K}) = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden, der erheblich kleiner als derjenige der analogen Reaktion mit CH_3CHOH ist, welcher mit $k = 1,15 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben wird¹²⁸. Der gleiche Befund hatte sich auch beim Übergang des Dimethylethers hin zu fluorierten Ethern ergeben und scheint auf die elektronegativen Fluor-Substituenten zurückzuführen zu sein. Der negative Wert für den Parameter $n = (-3,75 \pm 0,75)$ zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit ist für eine Assoziationsreaktion mit O_2 typisch und war daher auch so zu erwarten (vgl. die Diskussion am Ende von Kap. 4.2.2).

Fraglich bleibt, ob die Reaktion des Radikals mit O_2 bimolekular oder aus den im Zusammenhang mit Gleichung (28) (S. 124) erörterten Gründen termolekular ist. Für die analoge Reaktion des CH_3CHOH -Radikals ist sie bimolekular angegeben¹²⁸. Weil in dieser Arbeit keine Untersuchungen zur Druckabhängigkeit vorgenommen wurden, wird das Ergebnis vorsichtshalber für die termolekulare Reaktion formuliert. Die bimolekularen Werte sind jedoch in Tabelle 27 (S. 149) aufgeführt.

¹²⁷ Khatoon, T.; Edelbuttel-Einhaus, J.; Hoyer mann, K.; Wagner, H.Gg. (1989).

¹²⁸ Atkinson, R.; et al. (1997).

4.3.2 Das 2,2-Difluorethanol ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

4.3.2.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Im Prinzip sind für die Reaktion des 2,2,-Difluorethanol mit Fluor-Atomen die gleichen Produkte möglich wie für 2,2,2-Trifluorethanol (siehe dazu auch Kap. 4.3.1, S. 132). Diese sind in Abbildung 133 dargestellt.

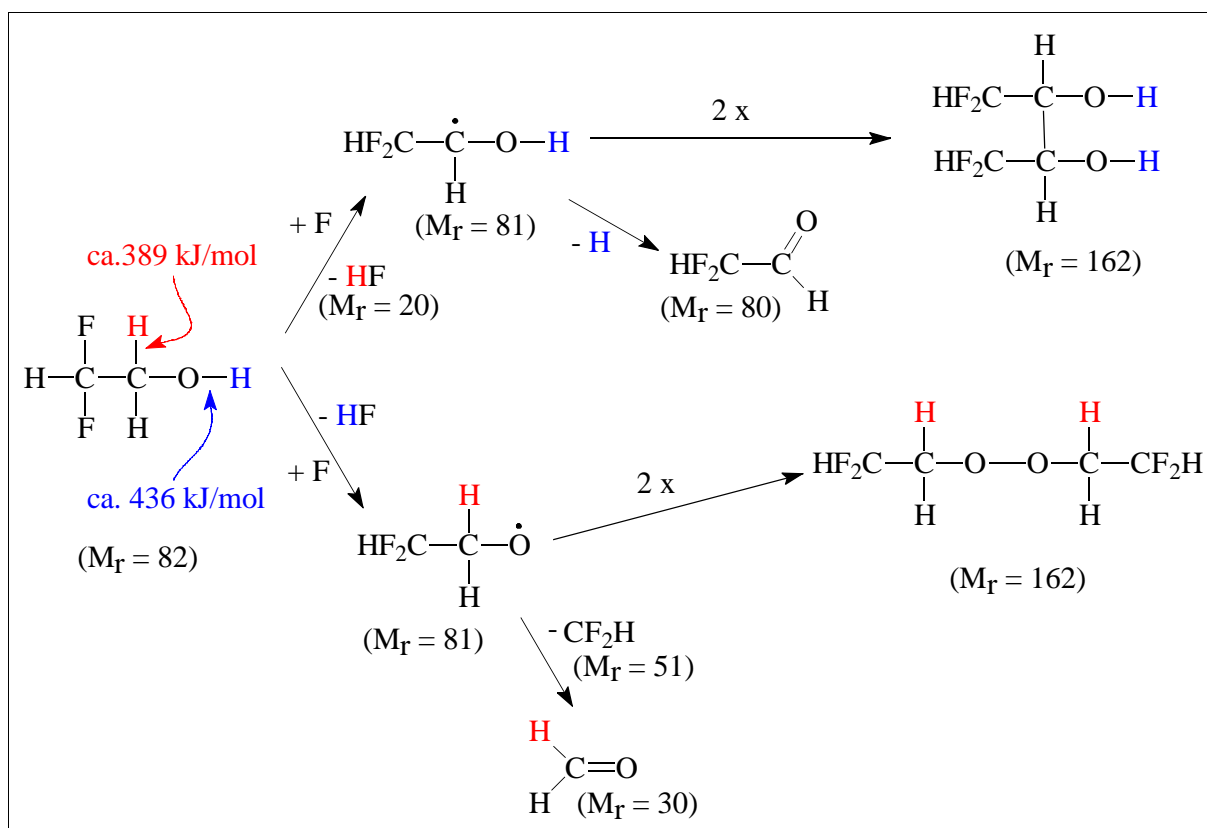


Abbildung 133: Reaktionskanäle für $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$

In EI-Übersichtsmassenspektren, die mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur registriert wurden, zeigte sich bei Zugabe von Fluor-Atomen eine Abnahme auf dem Molekül-Peak m/z 82 sowie u.a. eine Zunahme auf m/z 81, d.h. dem Molekül-Peak des Radikals. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

Es wurden anschließend gezielt in Einzelzählung (6 sek Zählzeit, $\text{IP} = 20$ eV) die m/z -Werte überprüft, die im Übersichtsspektrum größere Veränderungen zeigten. Die Bedingungen waren dazu so gewählt, daß sich bei Zugabe der Fluor-Atome auf dem Molekül-Peak m/z 82 eine Abnahme um 67 % ergab. Die Ergebnisse sowie die genauen Reaktionsbedingungen sind unten in Abbildung 134 zu sehen.

Durch die in Abbildung 134 gemessenen Zunahmen auf m/z 30; 51; 80; 81 und 162 kommen praktisch alle in Abbildung 133 vorgeschlagenen Reaktionskanäle in Betracht.

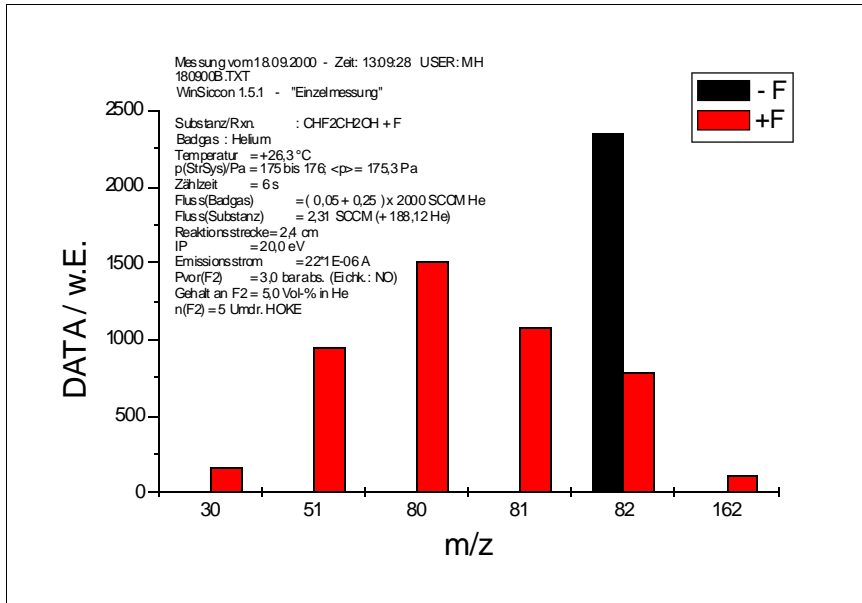


Abbildung 134: EI-MS Produktuntersuchung CHF2CH2OH +/- F

Die Zunahme auf m/z 80 könnte einerseits durch 2,2-Difluorethanal (CHF₂CHO) hervorgerufen werden, welches nach H-Abspaltung aus einem Radikal gebildet werden kann. Andererseits könnte aber auch ein Fragment von einem (oder beiden) der gebildeten Radikale dafür verantwortlich sein. Aus diesem Grund wurden die Intensitäten auf m/z 80 und 81 in Abhängigkeit der EI-Elektronenenergie (IP) aufgenommen (Abb. 135).

Man erkennt, daß bei verminderter EI-Elektronenenergie das Signal auf m/z 80 deutlich schneller sinkt als dasjenige auf m/z 81 und ersteres bei einer um etwa 1,5 eV höheren EI-Elektronenenergie als letzteres völlig verschwindet. Häufig haben Radikale eine geringere Ionisierungsenergie als die Moleküle, aus denen sie hervorgingen.

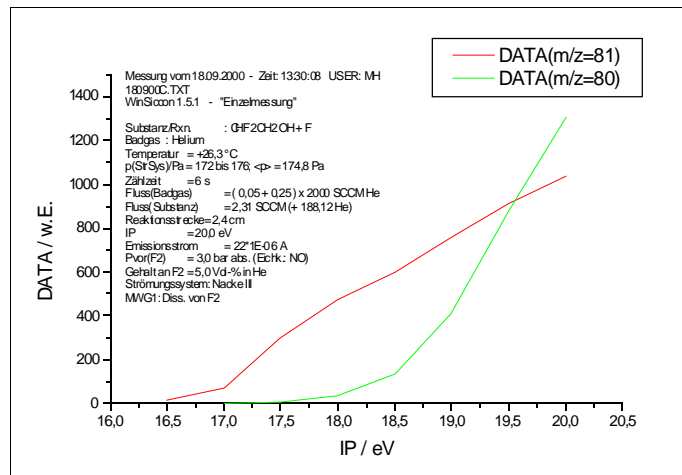


Abbildung 135: I(80), I(81) vs. IP für CHF2CH2OH + F

Aus diesen Gründen ist anzunehmen,

daß m/z 80 von einem Radikal-Fragment und nicht einem Produkt herrührt.

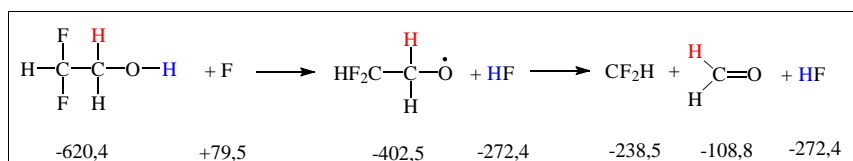


Abbildung 136: Zerfallskanal des CHF2CH2O-Radikals

In Abbildung 136 ist nochmals der Kanal für die Bildung des Oxy-Radikals mit der Weiterreaktion zu Formaldehyd aufgezeigt, wobei unter jeder Verbindung die Standardbildungsenthalpie¹²⁹ für 298 K in der Einheit kJ/mol vermerkt ist. Mit einer Standardreaktionsenthalpie für die gesamte Reaktion von -78,8 kJ/mol ist diese stark exotherm. Es ist also sehr gut möglich, daß das Oxy-Radikal ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$) zwar gebildet wird, aber sehr viel Energie in sich birgt, um schnell weiter zu den nachgewiesenen Produkten (HCHO und CHF_2) zu zerfallen. In diesem Fall könnte dieses Radikal kaum für weitere Reaktionen mit einem weiteren Reaktanten (z.B. molekularem Sauerstoff) verfügbar sein. Genauere Angaben (insbesondere über den Geschwindigkeitskoeffizienten für diesen Zerfallskanal) lagen jedoch nicht vor.

4.3.2.2 Kinetik der radikal erzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt. Die Ausführung und Auswertung nach der Relativmethode ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

Methan ($M_r = 16$) diente als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohols $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 82, derjenige von Methan anhand des Molekül-Peaks (m/z 16) bestimmt werden.

$\vartheta = +26\text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 600\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 2,3\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 2,3\text{ SCCM}$; $p_{(\text{STR})} = 115\text{ Pa}$;
 $s = 2,4\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(82) -F / w.E.	ΔI(82) -F / w.E.	I(82) +F / w.E.	ΔI(82) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	ΔI(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	ΔI(16) +F / w.E.
16680	107,4	11410	109,3	14560	99,1	11200	118
16050	109,7	11810	109,3	15930	212,7	12730	230,7
16000	134,2	12720	132,5	23930	182,5	20190	157,3
16350	89,75	13640	104,7	25560	117,5	22110	201,6
16430	165,7	14090	109,3	29400	118	25810	163,5
16480	107,4	15460	122,2	30000	99,73	28060	133,3
16830	132,3	15700	134,3	30980	177	29200	141

Tabelle 29: Meßwerte Kinetik $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 299 K

¹²⁹ Werte entnommen oder abgeschätzt mit: NIST Structures and Properties (1994).

Mit den Meßwerten aus Tabelle 29 kann eine Auftragung gemäß Gleichung (10) (S. 10) angefertigt werden (Abbildung 137).

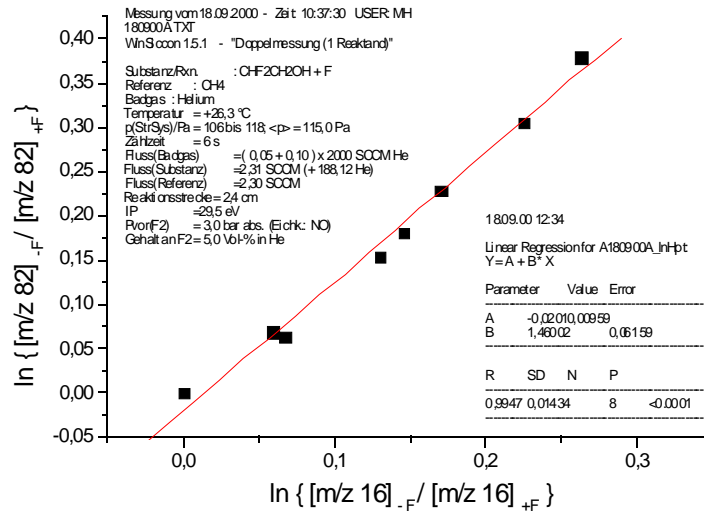


Abbildung 137: Kinetik CHF₂CH₂OH + F rel. zu CH₄; 299 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 137 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{rel}} = (1,46 \pm 0,06)$.

Mit dem bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten der Referenzreaktion¹³⁰ k_{ref} läßt sich gemäß Gleichung (10) (S. 10) der absolute Geschwindigkeitskoeffizient k berechnen.

$$k_{\text{ref}}(299 \text{ K}) = 4,74 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

Man erhält als Ergebnis:

$$k(299\text{K}) = (6,92 \pm 0,28) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

für: CHF₂CH₂OH + F → Produkte

Intensität des Radikal-Fragments auf m/z 80 in Höhe von $(1-0,54) \cdot 1230$ w.E. = 566 w.E. resultieren, so daß der wahre Anstieg durch die Zugabe von O_2 auf m/z 80 sogar $(1450-566)$ w.E. = 884 w.E. beträgt. In Verbindung mit dem hier deutlich zu erkennenden Anstieg auf m/z 33 dürfte die in Abbildung 139 gezeigte Reaktion der Hauptreaktionskanal sein, der zu 2,2-Difluorethanal (CHF_2CHO) führt. Die Zunahmen auf m/z 29 und 30 sprechen ferner für die Bildung von Methanal (Formaldehyd, $HCHO$) als Nebenprodukt.

4.3.2.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt.

Das Chlormethyl-Radikal diene als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohol-Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 81, derjenige des Chlormethyl-Radikals ebenfalls anhand seines Molekül-Peaks (m/z 49) bestimmt werden.

Die Messungen wurden umsatzkorrigiert nach der Relativmethode durchgeführt, wobei zur Messung des Umsatzes des Alkohols bei Zugabe der Fluor-Atome die Intensitätsänderung auf m/z 82, und für den des Chlormethans diejenige auf m/z 50 diene; die genaue Ausführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

$\vartheta = 27$ °C; $\phi_{He} = 950$ SCCM; $\phi_{CHF_2CH_2OH} = 3,8$ SCCM; $\phi_{CH_3Cl} = 7,6$ SCCM; $p_{(StrR)} = 182$ Pa;
 $s = 4,0$ cm; IP = 20,5 eV; Zählzeit = 10 s

I(81) -O ₂ / w.E.	$\Delta I(81)$ -O ₂ / w.E.	I(81) +O ₂ / w.E.	$\Delta I(81)$ +O ₂ / w.E.	I(49) -O ₂ / w.E.	$\Delta I(49)$ -O ₂ / w.E.	I(49) +O ₂ / w.E.	$\Delta I(49)$ +O ₂ / w.E.
513,4	13,06	380,3	10,3	1929	32,86	1830	14,48
439,2	9,63	358,1	20,94	1988	41,83	1907	27,4
430,3	19,38	311,1	13,97	1972	44,34	1877	41,47
473,5	13,95	367	12,7	2046	37,55	1930	51,43
473,3	18,7	341,8	14,29	2140	31,9	2000	31,73
482,9	19,64	357,2	14,84	1622	44,74	1519	26,35
511,9	14,3	366,3	13,28	1681	32,73	1570	48,39
515,1	13,16	493,7	14,42	2106	36,15	2105	24,69
420,2	14	386	16,59	2353	258,3	2291	35,85

Tabelle 30: Meßwerte Kinetik $\{CHF_2CH_2OH + F\} + \{O_2\}$ rel. zu CH_3Cl ; 300 K

Mit den Meßwerten aus Tabelle 30 kann eine Auftragung gemäß Gleichung (10) (S. 10) angefertigt werden (Abb. 140).

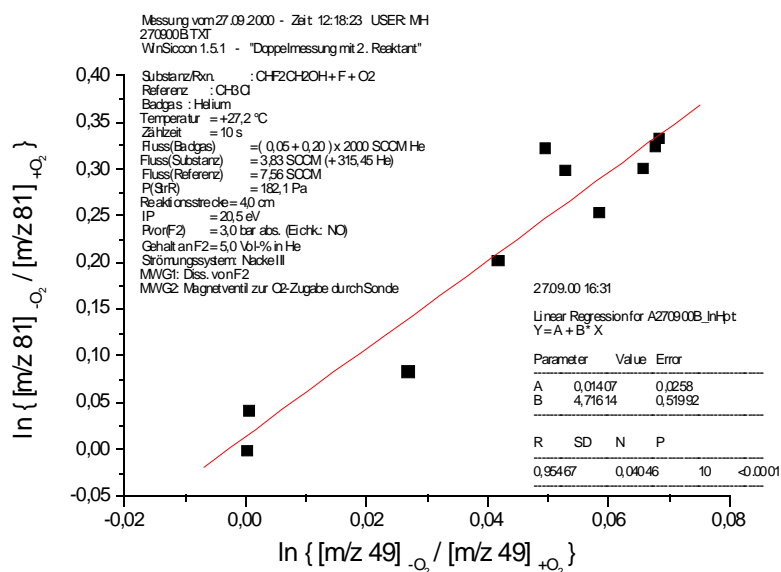


Abbildung 140: Kinetik {CHF₂CH₂OH + F} + {O₂} rel. zu CH₃Cl; 300 K

Aus der Steigung in Abbildung 141 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei T = 298 K ermitteln: $k_{\text{rel}} = (4,72 \pm 0,52)$.

Mit dem bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten der Referenzreaktion¹³¹ k_{ref} läßt sich der absolute Geschwindigkeitskoeffizient k berechnen.

$$k_{\text{ref}}(T) = (6,89 \pm 0,34) \cdot 10^{17} \cdot (T/298\text{K})^{(-3,20 \pm 0,19)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

Man erhält als Ergebnis (termolekular):

$$k(300\text{K}) = (3,18 \pm 0,39) \cdot 10^{18} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion CHF₂CH₂OH + F} + {O₂} → Produkte

Mit [He] = 7,3 · 10⁻⁰⁸ mol/cm³ berechnet man daraus den bimolekularen Koeffizienten:

$$k(300\text{ K}) = 2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

131 DeMore, W.B.; et al (1997).

4.3.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Der ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion des Alkohols $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit Fluor-Atomen ist mit $k(299\text{ K}) = 6,92 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ähnlich hoch wie derjenige für die analoge Reaktion des Ethanols, welcher mit $k = 7,69 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben wird¹³². Er ist etwas höher als für die Reaktion des strukturell sehr ähnlichen Alkohols $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, für den $k(298\text{ K}) = 6,27 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt worden war, was als Indiz für die Herabsetzung der Geschwindigkeitskoeffizienten bei zunehmender Zahl Fluor-Substituenten angesehen werden kann.

Bei der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff wurde ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k(298\text{K}) = 2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden, der deutlich kleiner als derjenige der analogen Reaktion mit CH_3CHOH ist, welcher mit $k = 1,15 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben wird¹³³. Allerdings ist er größer als derjenige für die analoge Reaktion mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, der mit $k(298\text{K}) = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt worden war (vgl. Kap. 4.3.1, S. 132). Der gleiche Befund hatte sich auch beim Übergang des Dimethylethers hin zu fluorierten Ethern ergeben und scheint auf die elektronegativen Fluor-Substituenten zurückzuführen zu sein.

Bei den Produktuntersuchungen konnten im wesentlichen die zum $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ analogen Produkte identifiziert werden, was bei einer strukturell so ähnlichen Verbindung auch plausibel ist.

Eine weitergehende Diskussion soll erst nach Untersuchung der übrigen fluorierten Alkohole am Ende von Kapitel 4.3.4 erfolgen.

132 Khatoon, T.; Edelbuttel-Einhaus, J.; Hoyer mann, K.; Wagner, H.Gg. (1989).

133 Atkinson, R.; et al. (1997).

4.3.3 Das 2-Fluorethanol ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$)

4.3.3.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

In EI-Übersichtsmassenspektren, die mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur registriert wurden, zeigte sich bei Zugabe von Fluor-Atomen eine Abnahme auf dem Molekül-Peak m/z 64. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

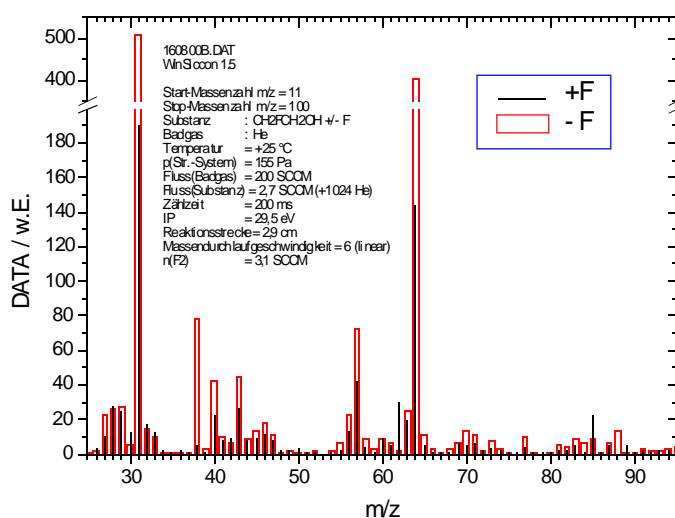


Abbildung 141: EI-MS-Übersichtsspektrum $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH +/- F}$

Die Abnahme auf m/z 64 (Molekül-Peak von $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$) bei Zugabe von Fluor-Atomen beträgt 64 %, die auf dem Fragment-Peak des Edukts m/z 63 aber lediglich 25 %. Nach Subtraktion dieses Fragmentanteils im Rahmen einer Umsatzkorrektur (vgl. dazu Kap. 3.5.1, S. 50) erhält man daher auf m/z 63 eine Zunahme. Somit ist die Bildung eines Radikals ($M_r = 63$) nachgewiesen, welches durch Abstraktion eines H-Atoms vom $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ entsteht.

Bzgl. der Zunahmen auf m/z 30 und 62 kann auf die Ausführungen zu den strukturell ähnlichen Alkoholen $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ sowie $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ verwiesen werden, die hierfür analog gelten dürften (Vgl. Kap. 4.3.1 f.). Es handelt sich damit bei diesen Produkten wahrscheinlich um Methanal (HCHO) und 2-Fluorethanal (CH_2FCHO).

4.3.3.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt. Die Ausführung und Auswertung nach der Relativmethode ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

Methan ($M_r = 16$) diente als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohols $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ konnte

anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 64, derjenige von Methan ebenfalls anhand seines Molekül-Peaks (m/z 16) bestimmt werden.

$\vartheta = +5$ °C; $\phi_{\text{He}} = 1250$ SCCM; $\phi_{\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 2,4$ SCCM; $\phi_{\text{CH}_4} = 2,4$ SCCM; $p_{(\text{StrR})} = 175$ Pa;
 $s = 2,4$ cm; IP = 29,5 eV; Zählzeit = 6 s

I(64) -F / w.E.	Δ I(64) -F / w.E.	I(64) +F / w.E.	Δ I(64) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	Δ I(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	Δ I(16) +F / w.E.
42450	248,3	32810	265,5	11730	97,2	10710	144,1
37900	248,3	23150	345,5	10990	93,95	9264	93,33
42490	163,5	34480	165,4	10930	86,37	10200	126,1
42250	223	36350	141	11290	93,95	10640	76,44
42640	244	34010	175,2	11280	59	10180	139,3
42590	265,5	32180	177	9784	99,52	8686	120,9
42350	189,2	28540	183,6	9500	79,78	8304	143,1

Tabelle 31: Meßwerte Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 278 K

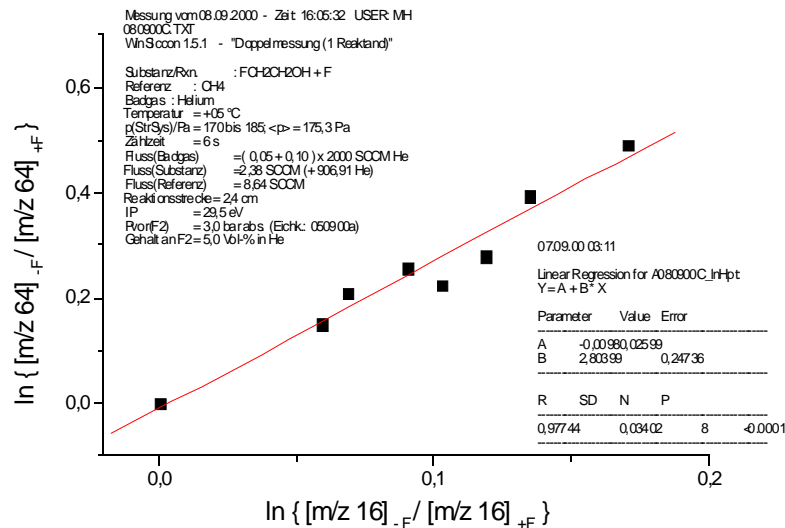


Abbildung 142: Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 278 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 142 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{rel}} = (2,80 \pm 0,25)$.

$\vartheta = + 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 1150 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 2,4 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 2,4 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 174 \text{ Pa}$;
 $s = 2,4 \text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6 \text{ s}$

I(64) -F / w.E.	ΔI(64) -F / w.E.	I(64) +F / w.E.	ΔI(64) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	ΔI(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	ΔI(16) +F / w.E.
72150	406,3	56490	332,1	21480	106,9	19510	169,5
42750	160,8	29790	224,9	24100	166,9	20810	144,1
41690	220,5	31150	172,7	24350	218,5	21450	147,9
41510	332,1	33610	137	24730	139,3	22850	209,2
41400	99,73	35050	126,1	25040	256	23430	217,4
41610	121,6	35830	131,9	25650	126,1	24530	139,3
40400	218,5	35380	131,9	26430	171,3	24900	204,4
40410	229,3	35830	277,6	25310	180,8	23890	163,5

Tabelle 32: Meßwerte Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 298 K

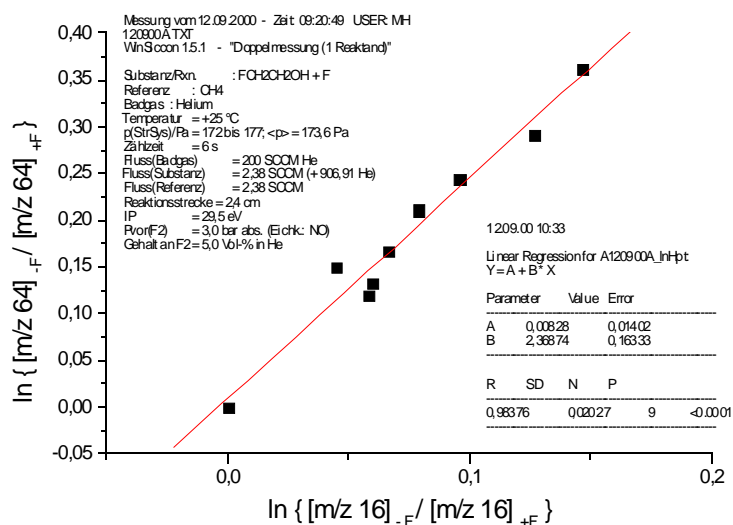


Abbildung 143: Meßwerte Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 298 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 143 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{rel}} = (2,37 \pm 0,16)$.

$\vartheta = +55\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 1150\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}} = 2,4\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 2,4\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 182\text{ Pa}$;
 $s = 2,4\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(64) -F / w.E.	ΔI(64) -F / w.E.	I(64) +F / w.E.	ΔI(64) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	ΔI(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	ΔI(16) +F / w.E.
36250	236	31280	217,4	11080	97,2	10290	104
35580	124,2	27290	283,6	10270	174,1	9068	169
30090	343,8	23780	212,7	12540	88,5	11350	99,73
35390	233,6	30590	250,1	11710	421,8	10880	124,2
35180	146,2	31350	126,1	11610	113,2	11040	117,5
34100	446	32100	231,7	11830	59	11410	82,69

Tabelle 33: Meßwerte Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 328 K

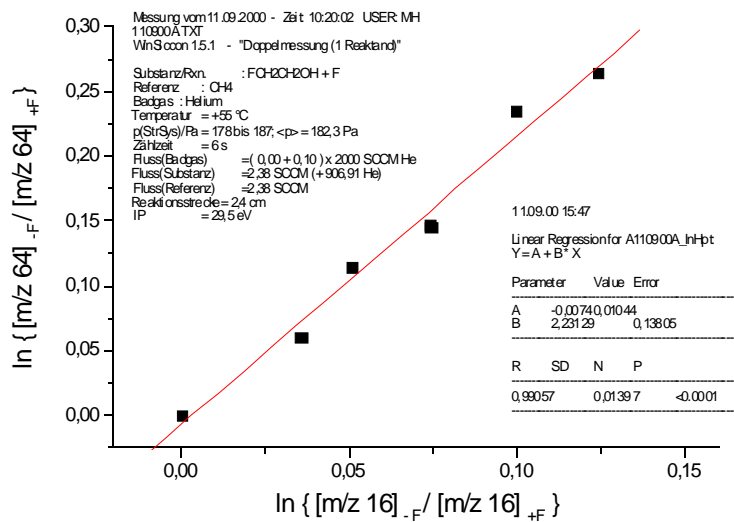


Abbildung 144: Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 328 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 144 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{rel}} = (2,23 \pm 0,14)$.

$\vartheta = + 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 1150 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 2,4 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 2,4 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{STR})} = 187 \text{ Pa}$;
 $s = 2,4 \text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6 \text{ s}$

I(64) -F / w.E.	Δ I(64) -F / w.E.	I(64) +F / w.E.	Δ I(64) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	Δ I(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	Δ I(16) +F / w.E.
16890	82,69	11840	194,1	32140	312	27230	159,3
16930	230,7	14280	86,37	37740	305,6	33930	388,2
17730	177	15380	146,2	35340	736,8	33260	235,7
17590	196,6	15700	99,73	40180	243,3	37850	154,5
18550	77,25	16750	118	39890	335,1	38280	146,2
18140	160,4	14630	124,2	40980	187,9	37530	177
18500	172,7	13260	133,3	40750	154,5	34040	271,1
18310	191,5	14240	166,5	40950	223	35810	215,9
18480	243,3	13880	139,3	40550	218,5	35080	193,1

Tabelle 34: Meßwerte Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 358 K

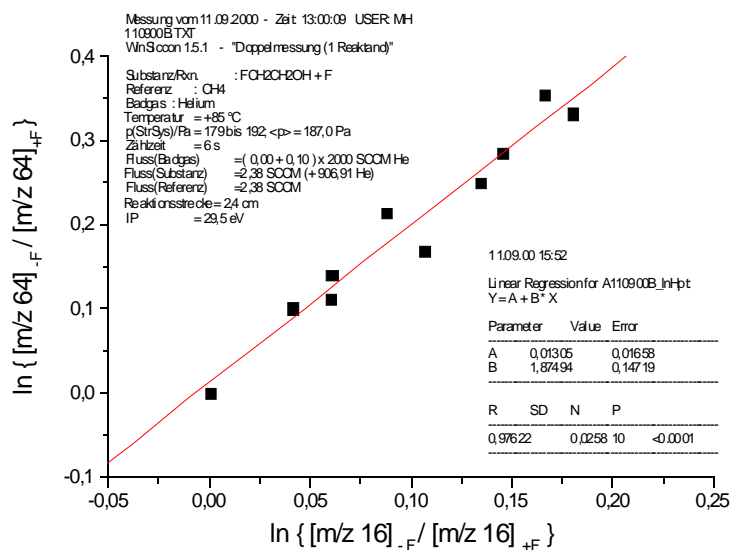


Abbildung 145: Kinetik $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$; 358 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 145 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{rel}} = (1,87 \pm 0,15)$.

Aus den Ergebnissen der Abbildungen 142 bis 145 kann eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) angefertigt und mit den Geschwindigkeitskoeffizienten der bekannten Referenzreaktion¹³⁴ $k_{\text{ref}}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden.

$$k_{\text{ref}}(T) = (1,81) \cdot 10^{14} \cdot \exp\{- (3,33) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 eingetragen, die Auftragung ist in Abbildung 146 zu sehen.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T / K	T^{-1} / K^{-1}	k_{rel}	$\ln \{ k_{\text{rel}} \}$	$k_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}} / \text{cm}^3 / (\text{mol s})$	$\ln \{ k_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}} / (\text{cm}^3 / (\text{mol s})) \}$
5	278,15	3,595E-03	2,804	1,031	1,202E+14	32,4206
25	298,15	3,354E-03	2,369	0,862	1,119E+14	32,3485
55	328,15	3,047E-03	2,231	0,803	1,192E+14	32,4115
85	358,15	2,792E-03	1,875	0,629	1,109E+14	32,3398

Tabelle 35: Absolute k sowie Werte der Arrhenius-Auftragung $f.$ $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$

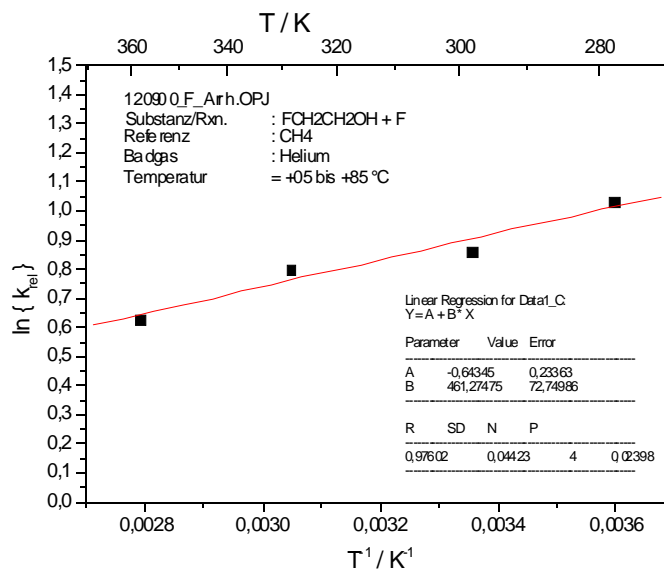


Abbildung 146: Arrhenius-Auftragung $f.$ $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4

Die Aktivierungsenergie der hier untersuchten Reaktion erhält man durch Vergleich der Steigung aus Abbildung 146 mit dem Ausdruck in Gleichung (27) (S. 116):

$$E_a = E_{a, \text{Referenz}} - (\text{Steigung}) \cdot R = (3330 - (461,27 \cdot 8,314)) \text{ J/mol} = -505,0 \text{ J/mol.}$$

Bezüglich des präexponentiellen Faktors wird der Achsenabschnitt aus Abbildung 146

¹³⁴ Atkinson, R.; et al. (1997).

herangezogen:

$$A = \exp(\text{Achsenabschnitt}) \cdot A_{\text{Referenz}} = \exp(-0,64345) \cdot 1,81 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 9,51 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Im Ergebnis beträgt der gesuchte Geschwindigkeitskoeffizient damit:

$$\mathbf{k(T) = (9,5 \pm 2,2) \cdot 10^{13} \cdot \exp\{-(-0,50 \pm 0,60) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s}).}$$

für: $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $\mathbf{k(298 \text{ K}) = (1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$

Weil die Reaktion im Rahmen ihrer Fehlergrenzen kaum eine Temperaturabhängigkeit zeigt, wird mit den absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten aus Tabelle 35 zudem eine Auftragung gemäß Gleichung (13) (S. 11) angefertigt (Abb. 147).

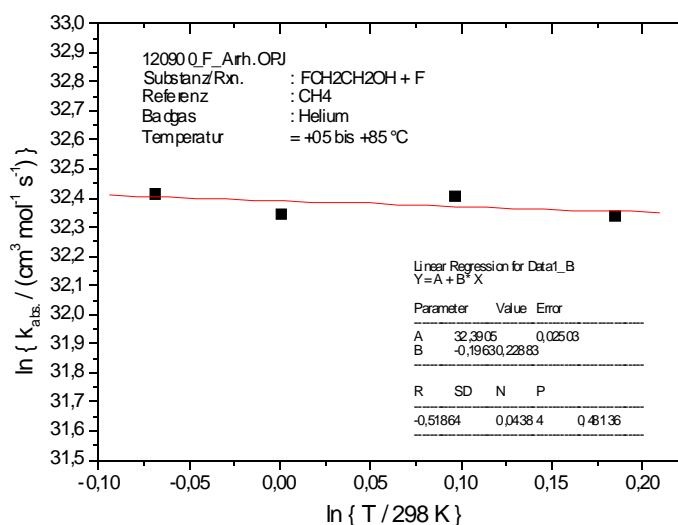


Abbildung 147: $\ln(k)$ vs. $\ln(T/298\text{K})$ f. $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$

Aus den Ergebnissen der Abbildung 147 berechnet man:

$$\mathbf{k(T) = (1,17 \pm 0,03) \cdot 10^{14} \cdot (T/298\text{K})^{-(0,20 \pm 0,23)} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})}$$

für: $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $\mathbf{k(298 \text{ K}) = (1,17 \pm 0,03) \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$

4.3.3.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Um einen Überblick über die Änderungen im Massenspektrum zu erhalten, sind mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unmittelbar nacheinander EI-Übersichtsspektren unter Zugabe und Abwesenheit von molekularem Sauerstoff (Fluor-Atome wurden stets gleichermaßen zugegeben) aufgenommen worden.

Es wurden anschließend gezielt in Einzelzählung (6 sek Zählzeit, IP = 29,5 eV) die m/z -Werte überprüft, welche im Übersichtsspektrum größere Veränderungen zeigten. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.5.1 (S. 50) beschrieben. In Abbildung 148 sind die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse dargestellt.

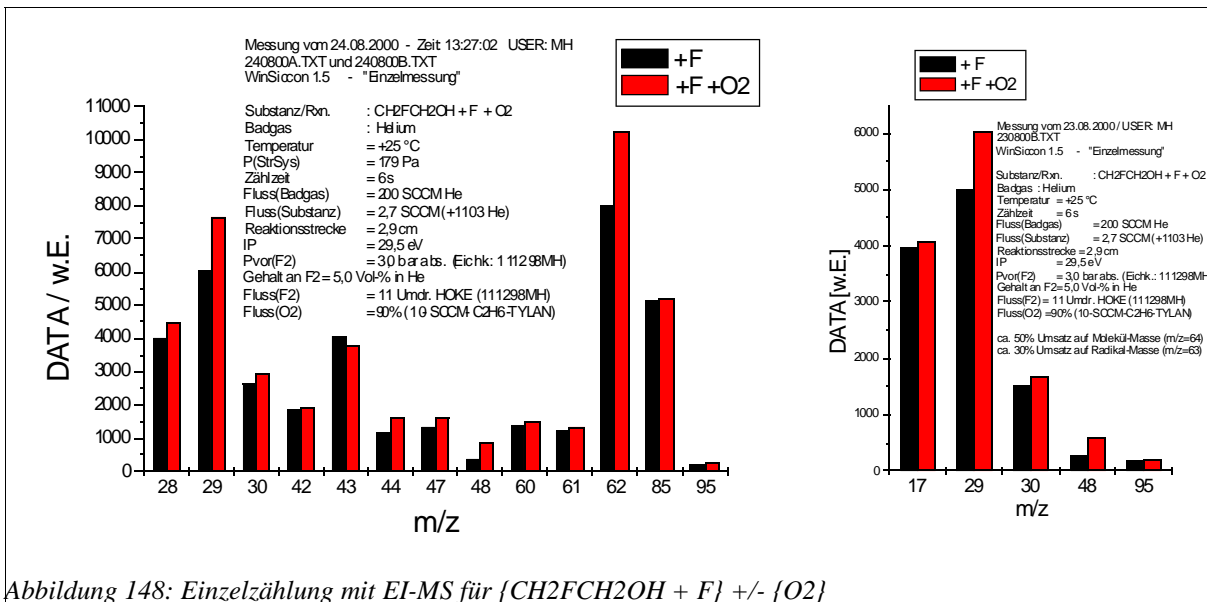


Abbildung 148: Einzelzählung mit EI-MS für {CH₂FCH₂OH + F} +/- {O₂}

In Abb. Abbildung 149 sind einige denkbare Reaktionskanäle aufgezeigt.

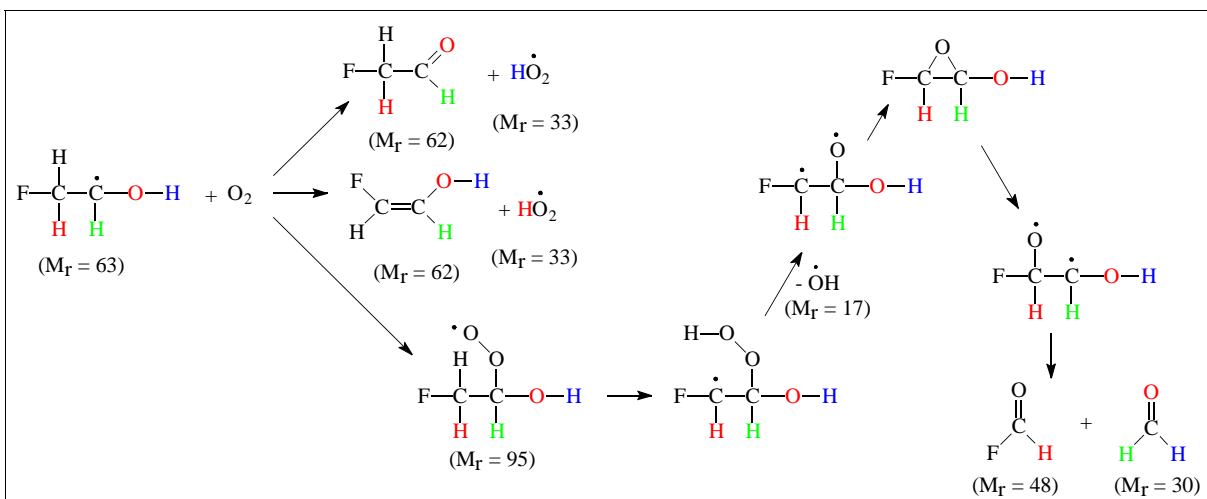


Abbildung 149: Denkbare Reaktionskanäle für {CH₂FCH₂OH + F} + {O₂}

Die leichte Zunahme auf m/z 95 spricht für die Bildung des Assoziationskomplexes mit O₂, die

Zunahme auf m/z 62 und m/z 33 (letzteres wurde im Übersichtsspektrum beobachtet) deutet auf die Bildung von 2-Fluorethanal (CH_2FCHO) hin. Denkbar ist jedoch auch die Bildung des in Abb. 149 gezeigten Alkenols mit $M_r = 62$. In Lösung ist es üblich, daß Aldehyde und Ketone zu einem gewissen Teil als Enol-Tautomere vorliegen¹³⁵, daher scheint dieser Strukturvorschlag auch hier nicht sehr abwegig. Die Zunahmen auf m/z 28; 29 und 30 sind ein Indiz für die Entstehung von Methanal (Formaldehyd, HCHO), welches im MS entsprechend fragmentiert. Es ist jedoch möglich, daß zudem CO entsteht, welches ebenfalls einen Peak bei m/z 28 hat. Der starke Anstieg der Intensität auf m/z 48 spricht für die Bildung von Fluormethanal (FCHO). Der aufgezeigte Mechanismus in Abb. 149 wird durch eine Zunahme auf m/z 17 plausibel gemacht, der durch die Abspaltung von OH zu erklären ist. Der Anstieg auf m/z 44 scheint auf die Bildung von CO_2 zurückzuführen sein, das meistens als finales Oxidationsprodukt entsteht. Die Zunahmen auf m/z 42, 60 und 61 sind vermutlich Fragmente des Produkts mit $M_r = 62$.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen, die während der Analyse im EI-Massenspektrometer herrschten, wurden in einer Glaskühlfalle bei 77 K die Stoffe nach Verlassen des Strömungsreaktors aufgefangen (vgl. Abb. 4, S. 16).

Ergänzend zur EI-MS-Analyse konnten die ausgefrorenen Produkte nun im FT-IR-Spektrometer untersucht werden. Dazu wurde die Kühlfalle beginnend bei 77 K langsam auf 298 K erwärmt und quasi als fraktionierende Destillation von den in die Gasphase übertretenden Produkte nacheinander in der Multirefleksionskugelzelle FT-IR-Spektren registriert (vgl. dazu auch Kap. 3.1.5, S. 42 sowie Kap. 3.5.5, S. 59). Die Spektren sind kumulativ, d.h. die Banden der jeweils vorangegangenen Fraktionen sind auch in den nachfolgenden Spektren enthalten.

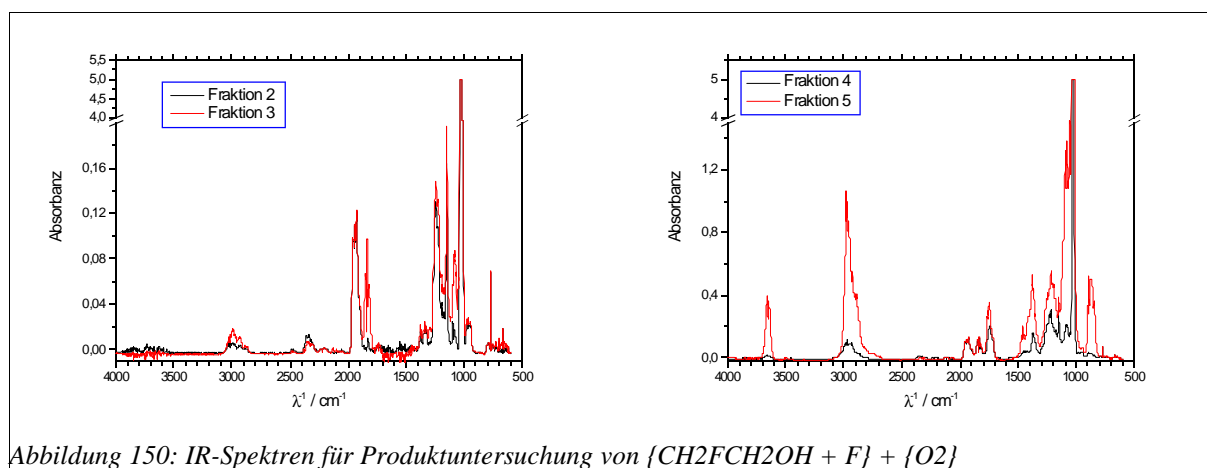


Abbildung 150: IR-Spektren für Produktuntersuchung von $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$

135 Vgl. Streitwieser, A.; Heathcock, C. (1990), S. 433 ff.

In Abb. 150 sind die Spektren der „Fraktionen“ 2 bis 5 dargestellt. Da das Edukt eine charakteristische Bande bei $\lambda^{-1} = 3660$ und 3646 cm^{-1} (OH-Gruppe des Alkohols, vgl. Abb. 151) hat, kann man feststellen, daß die Fraktionen 2 und 3 völlig und die Fraktion 4 weitgehend frei vom Edukt sind. Die starke Bande bei 1028 cm^{-1} ist auf die Bildung von SiF_4 durch die Reaktion der Fluor-Atome mit dem Glasreaktor (enthält SiO_x) zurückzuführen.

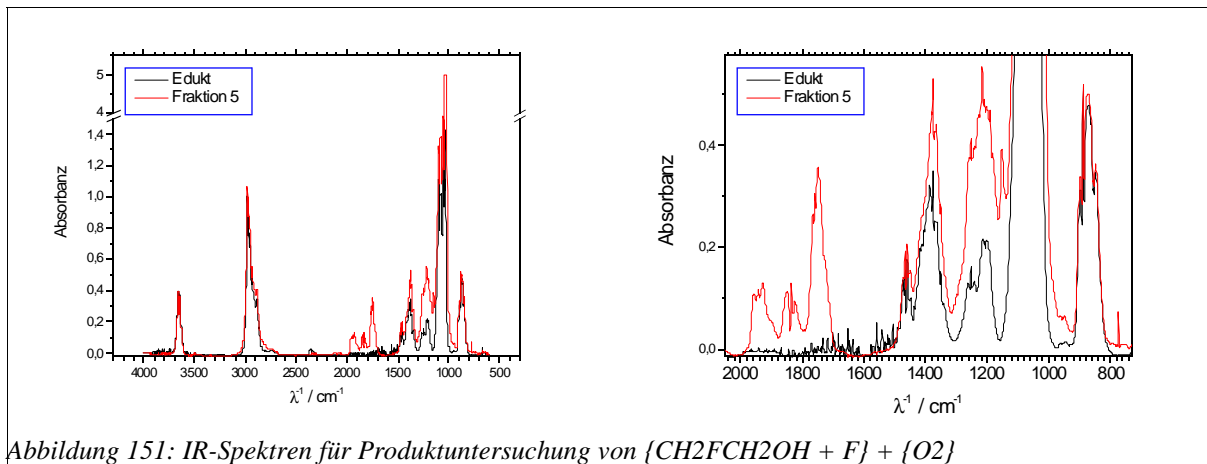


Abbildung 151: IR-Spektren für Produktuntersuchung von $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$

Zur Erleichterung der Argumentation wurden mit dem Computerprogramm „Gaussian98“ nach der Methode „B3LYP/6-31G*“ die IR-Spektren von HCHO und FCHO berechnet. Zuvor fand mit diesem Programm eine Geometrieoptimierung statt. Die so erhaltenen Wellenzahlen mußten jedoch zur Anpassung an experimentelle Werte noch mit einem Korrekturfaktor versehen werden. Durch Vergleich mit dem gemessenen Spektrum¹³⁶ von HCHO (Hauptbanden bei 2896 , 2801 und 1745 cm^{-1}) ergab sich ein Korrekturfaktor von $0,9437$.

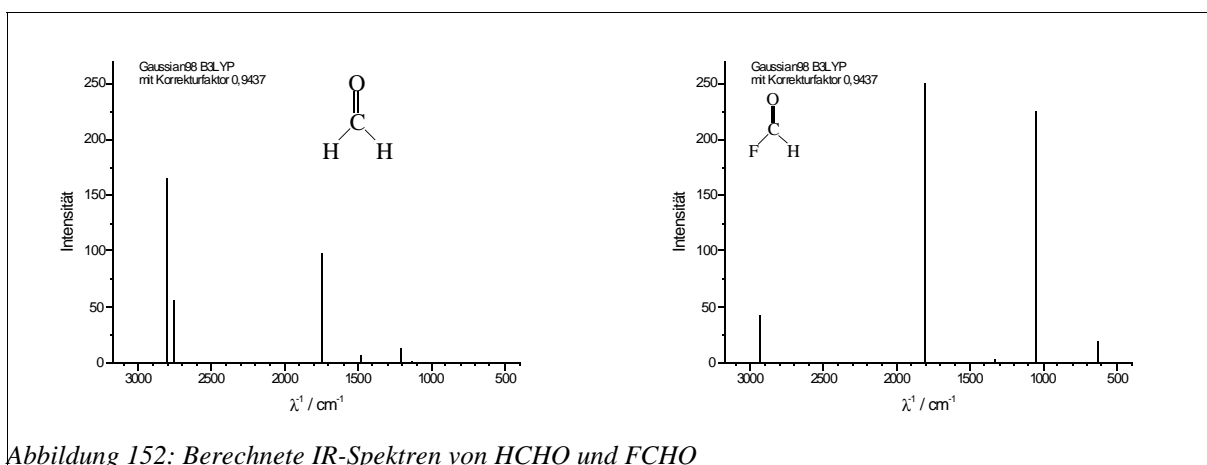


Abbildung 152: Berechnete IR-Spektren von HCHO und FCHO

In der Fraktion 2 weisen die beiden Banden bei 1927 und 1943 cm^{-1} eindeutig ein Allen nach, wobei die Doppelbande entweder ein terminales Allen oder aber einen elektronegativen Substituenten (z.B. $\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{F}$) identifiziert. Ein konkreter Vorschlag für eine Struktur bzw.

einen Reaktionsmechanismus mit der Bildung eines entsprechenden Allen-Produkts kann nicht gemacht werden. Die Bande bei 774 cm^{-1} deutet auf eine Doppelbindung mit der Struktureinheit $\text{XHC}=\text{CHY}$ (in der cis-Konformation) oder $\text{XYC}=\text{CH}_2$ (X, Y: Nicht-Alkyl-Reste) hin. Die Bande bei 1152 cm^{-1} spricht für die Struktureinheit $\text{C}=\text{C}-\text{F}$. Beides zusammen könnte mit der in Abbildung 149 vorgeschlagenen Alkenol-Verbindung $\text{HFC}=\text{C}(\text{OH})\text{H}$ erklärt werden; da die Banden der OH-Gruppe bei 3650 cm^{-1} bzgl. der zu erwartenden Intensität sehr variabel sind, muß das Fehlen einer solchen Bande im IR-Spektrum in Abb. 150 kein Ausschluß-Kriterium sein. Die Bande bei 2345 cm^{-1} beweist das Entstehen von CO_2 .

In der Fraktion 3 treten $\lambda^{-1} = 1835$ und 1083 cm^{-1} als neue starke Banden hinzu, die in Verbindung mit der Bande bei $2930\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ das Fluormethanal (FCHO) nachweisen; das ergibt sich durch Vergleich mit dem berechneten IR-Spektrum in Abb. 152.

Fraktion 4 zeigt insbesondere starke Zunahmen bei 1217 , $1730\text{-}1750$, mittelstarke bei 2886 , 2897 , 2928 sowie schwache bei 2824 und 2824 cm^{-1} . Damit läßt sich die Bildung von Methanal (HCHO) erklären (vgl. Abb. 152 sowie die experimentell gefundenen Hauptbanden¹³⁶ bei 2896 , 2801 und 1745 cm^{-1}). Die Bande bei 1217 cm^{-1} weist auf die Struktureinheit $\text{C}-\text{F}$ hin, was zusammen mit den anderen typischen Carbonyl-Banden bei $1730\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ gut mit der Bildung von 2-Fluorethanal (CH_2FCHO) erklärt werden kann.

Die Fraktion 5 dürfte im wesentlichen aus Edukt bestehen, wie der direkte Vergleich der Spektren der kumulierten Fraktionen 1-5 mit dem Spektrum des reinen Edukts 2-Fluorethanol in Abbildung 151 zeigt. Dort ist zur besseren Ablesbarkeit auch eine Ausschnittsvergrößerung für den Bereich $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ abgebildet.

Die Ergebnisse der IR-Analyse sind demnach im Einklang mit denen der EI-MS-Untersuchung und bestätigen die in Abbildung 149 vorgeschlagenen Reaktionskanäle.

4.3.3.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt.

Das 1,4-Dioxanyl-Radikal diente als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohol-Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks $m/z\ 63$ und der des 1,4-Dioxanyl-Radikals anhand seines Molekül-Peaks $m/z\ 87$ bestimmt werden.

Die Messungen wurden umsatzkorrigiert nach der Relativmethode durchgeführt, wobei zur Messung des Umsatzes des Alkohols bei Zugabe der Fluor-Atome die Intensitätsänderung auf

m/z 64, und für den des 1,4-Dioxans diejenige auf m/z 88 diente; die genaue Ausführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

$\vartheta = -15\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 1513\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}} = 2,7\text{ SCCM}$; $\phi_{1,4\text{-Dioxan}} = 2,7\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 170\text{ Pa}$;

$s = 2,9\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(63) -O ₂ / w.E.	Δ I(63) -O ₂ / w.E.	I(63) +O ₂ / w.E.	Δ I(63) +O ₂ / w.E.	I(87) -O ₂ / w.E.	Δ I(87) -O ₂ / w.E.	I(87) +O ₂ / w.E.	Δ I(87) +O ₂ / w.E.
1174	67,19	918,8	41,94	4938	93,3	3831	88,56
1104	64,51	826,5	64,36	4962	66,72	3813	85,1
1142	41,6	889	48,6	4827	90,95	3778	109,2
1127	62,17	856,6	72,78	4865	68,03	3927	90,6
1088	69,91	871,8	53,88	4744	70,31	4051	84,04
1133	65,81	997,1	58,71	4878	99,56	4239	99,96
1159	56,78	1058	67,7	4982	79,34	4607	103,7
1143	69,09	982,9	59,84	4890	71,4	4183	89,29

Tabelle 36: Meßwerte Kinetik {CH₂FCH₂OH + F} + {O₂} rel. zu 1,4-Dioxan; 258 K

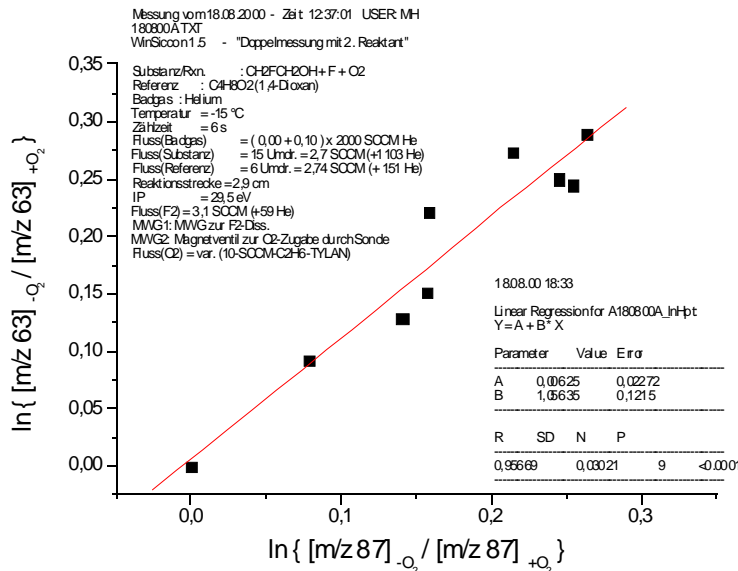


Abbildung 153: Kinetik {CH₂FCH₂OH + F} + {O₂} rel. zu 1,4-Dioxan; 258K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 153 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei T = 258 K ermitteln: $k_{\text{rel}} = (1,06 \pm 0,12)$.

$\vartheta = +5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 1513 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}} = 2,7 \text{ SCCM}$; $\phi_{1,4\text{-Dioxan}} = 2,7 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 177 \text{ Pa}$;
 $s = 2,9 \text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6 \text{ s}$

I(63) -O ₂ / w.E.	Δ I(63) -O ₂ / w.E.	I(63) +O ₂ / w.E.	Δ I(63) +O ₂ / w.E.	I(87) -O ₂ / w.E.	Δ I(87) -O ₂ / w.E.	I(87) +O ₂ / w.E.	Δ I(87) +O ₂ / w.E.
1139	68,08	847	65,51	4625	111	3445	102,8
1126	53,52	899,6	56,91	4791	73,4	3649	89,35
1148	66,09	974,1	57,51	4590	73,25	3905	118,1
1048	83,61	904,4	61,03	4610	118,8	3992	86,73
1046	71,86	949,8	81,39	4685	99,75	4331	110,9
1086	63,68	991	59,48	4662	89,29	4194	84,19
1016	68,84	867,3	69,73	4506	106,5	3595	107,2
1086	44,53	854,6	41,84	4760	95,7	3686	91,85
1064	59,34	838,5	53,43	4607	66,62	3716	57,88

Tabelle 37: Meßwerte Kinetik {CH₂FCH₂OH + F} + {O₂} rel. zu 1,4-Dioxan; 278 K

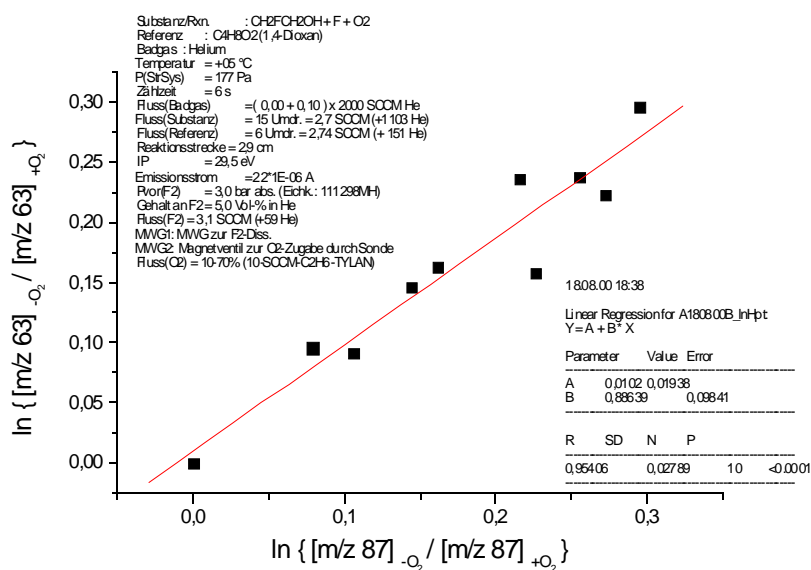


Abbildung 154: Kinetik {CH₂FCH₂OH + F} + {O₂} rel. zu 1,4-Dioxan; 278K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 154 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei $T = 278 \text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,89 \pm 0,10)$.

$\vartheta = +25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 1332\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}} = 2,7\text{ SCCM}$; $\phi_{1,4\text{-Dioxan}} = 1,7\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 169\text{ Pa}$;
 $s = 3,1\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(63) -O ₂ / w.E.	Δ I(63) -O ₂ / w.E.	I(63) +O ₂ / w.E.	Δ I(63) +O ₂ / w.E.	I(87) -O ₂ / w.E.	Δ I(87) -O ₂ / w.E.	I(87) +O ₂ / w.E.	Δ I(87) +O ₂ / w.E.
1667	47,34	1233	46,29	2362	48,92	1710	66,64
1635	76,4	1358	49,35	2765	54,36	2274	62,84
1605	60,31	1340	37,41	2607	53,17	2153	50,01
1697	44,49	1327	60,91	2646	53,9	2186	76,09
1688	49,54	1465	55,91	2646	59,24	2387	75,59
1585	56,95	1507	45,93	2799	65,03	2574	56,87
1579	63,84	1371	46,68	2737	69,98	2300	83,91
1628	55,46	1357	64,08	2558	66,73	2160	77,46
1644	59,76	1290	49,61	2511	83,52	2066	77,6
1668	53,7	1271	55,52	2511	69,37	2010	83,06

Tabelle 38: Meßwerte Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan; 298 K

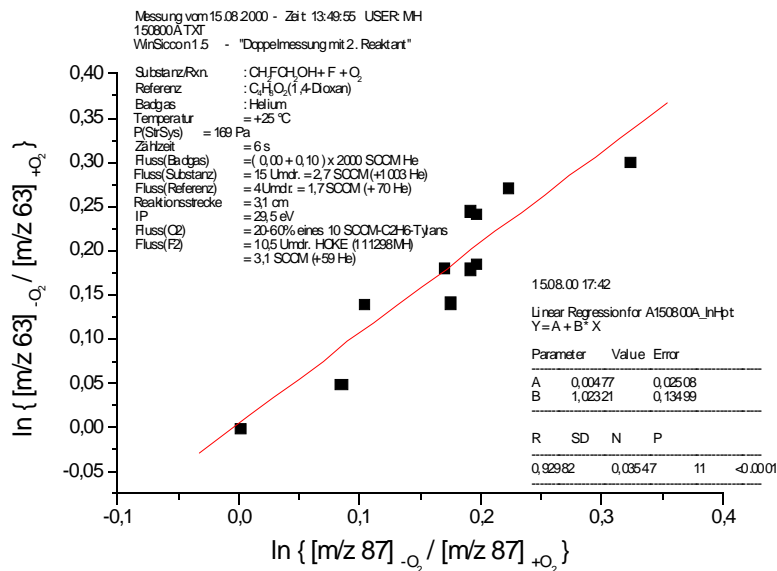


Abbildung 155: Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan; 298K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 155 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei $T = 298\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,89 \pm 0,10)$.

$\vartheta = +55\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 1345\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}} = 2,7\text{ SCCM}$; $\phi_{1,4\text{-Dioxan}} = 2,7\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 180\text{ Pa}$;
 $s = 2,9\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(63) -O ₂ / w.E.	Δ I(63) -O ₂ / w.E.	I(63) +O ₂ / w.E.	Δ I(63) +O ₂ / w.E.	I(87) -O ₂ / w.E.	Δ I(87) -O ₂ / w.E.	I(87) +O ₂ / w.E.	Δ I(87) +O ₂ / w.E.
1101	50,32	861	51,3	4910	99,31	3926	95,99
1023	63,67	860,7	45,93	4890	116,5	3968	87,04
1613	59,46	1333	64,28	5852	181,3	4639	102,8
1627	70,33	1402	71,17	5850	85,7	5075	180,7
1585	55,27	1403	64,33	6178	155,1	5406	67,52
1599	62,03	1366	41,48	6079	96,84	5316	113,6
1532	60,57	1475	46,05	6481	76,36	5992	80,75
1530	78,34	1394	64,12	6366	72,49	5980	107
1529	48,51	1406	73,12	6181	79,06	5824	98,2
1574	75,16	1326	69,99	6278	110,6	5030	118,6
1513	87,51	1201	44,69	6293	112,5	5057	90,09
1543	57,61	1484	54,66	6253	109,5	6038	72,66

Tabelle 39: Meßwerte Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan; 328 K

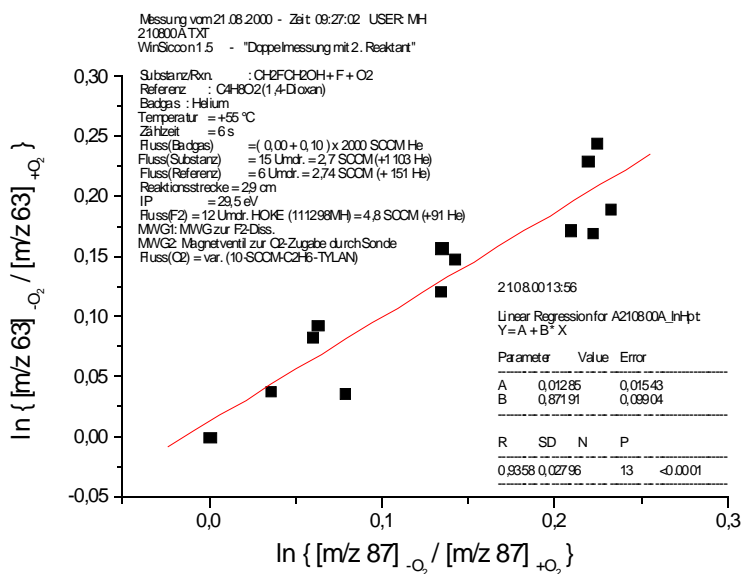


Abbildung 156: Kinetik $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan; 328 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 156 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei $T = 328\text{ K}$ ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,87 \pm 0,10)$.

$\vartheta = +85\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 1600\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}} = 2,7\text{ SCCM}$; $\phi_{1,4\text{-Dioxan}} = 2,7\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 221\text{ Pa}$;
 $s = 2,9\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 6\text{ s}$

I(63) -O ₂ / w.E.	Δ I(63) -O ₂ / w.E.	I(63) +O ₂ / w.E.	Δ I(63) +O ₂ / w.E.	I(87) -O ₂ / w.E.	Δ I(87) -O ₂ / w.E.	I(87) +O ₂ / w.E.	Δ I(87) +O ₂ / w.E.
1716	54,62	1425	69,78	5350	74,96	4401	100,1
1737	31,61	1455	48,19	5439	125,1	4403	103,4
1721	40,97	1457	46,26	5340	104,9	4355	81,25
1731	54,6	1518	69,48	5039	85,83	4299	80,2
1705	46,52	1570	52,92	4842	108,1	4459	87,44
1672	63,32	1562	51,55	4852	164,1	4491	70,63
1683	52,79	1557	66,77	4860	111,7	4524	80,9
1627	39,95	1387	58,7	4672	93,59	4039	109,6
1496	69,79	1391	68,71	4518	94,57	4139	69,63

Tabelle 40: Meßwerte Kinetik {CH₂FCH₂OH + F} + {O₂} rel. zu 1,4-Dioxan; 358 K

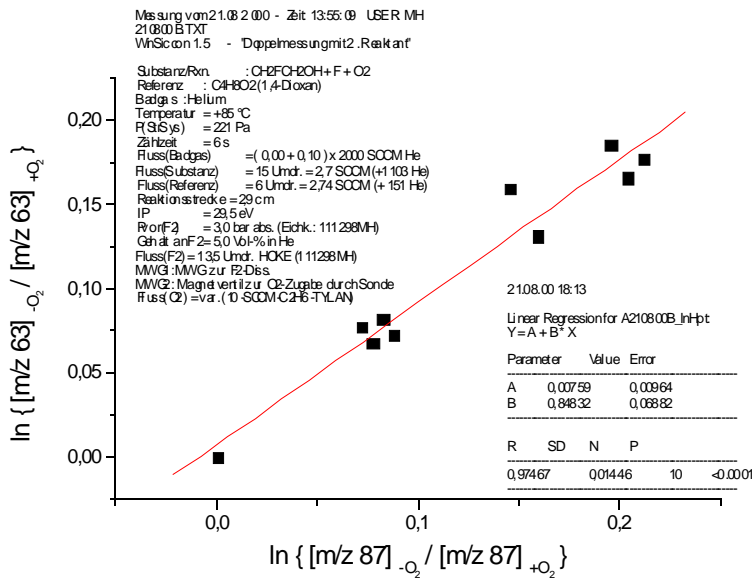


Abbildung 157: Kinetik {CH₂FCH₂OH + F} + {O₂} rel. zu 1,4-Dioxan; 358K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 157 läßt sich der relative Geschwindigkeitskoeffizient bei T = 358 K ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,87 \pm 0,10)$.

Aus den Ergebnissen der Abbildungen 153 bis 157 kann eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) angefertigt und mit den Geschwindigkeitskoeffizienten der bekannten Referenzreaktion¹³⁷ $k_{\text{ref}}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden.

$$k_{\text{ref}}(T) = (2,5 \pm 1,0) \cdot 10^{11} \cdot \exp\{-(-3,9 \pm 1,2) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 eingetragen, die Auftragung ist in Abbildung 158 zu sehen.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T^{-1} / K^{-1}	k_{rel}	$\ln \{ k_{\text{rel}} \}$	$k_{\text{bimolek.}} / \text{cm}^3/(\text{mol s})$	$\ln \{ k_{\text{bimolek.}} / (\text{cm}^3/(\text{mol s})) \}$	$[\text{He}] / \text{mol/cm}^3$	$k_{\text{termolek.}} / \text{cm}^6/(\text{mol}^2 \text{ s})$
-15	0,00387	1,0564	0,0548	1,63E+012	28,1177	7,9E-08	2,05E+19
5	0,00360	0,8864	-0,1206	1,20E+012	27,8115	7,7E-08	1,56E+19
25	0,00333	1,0232	0,0229	1,23E+012	27,8418	6,8E-08	1,81E+19
55	0,00305	0,8719	-0,1371	9,11E+011	27,5378	6,6E-08	1,38E+19
85	0,00279	0,8483	-0,1645	7,86E+011	27,3905	7,4E-08	1,06E+19

Tabelle 41: Werte für Arrhenius-Auftragung sowie $k(T)$ für $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan

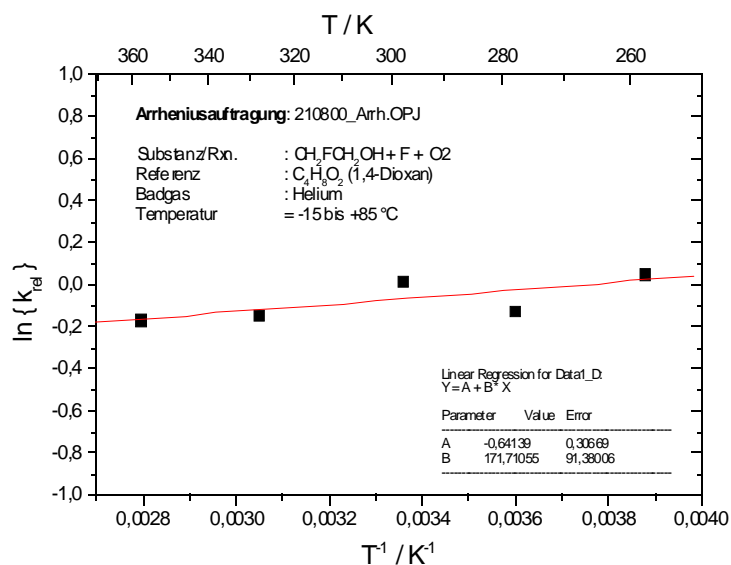


Abbildung 158: Arrhenius $\{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu 1,4-Dioxan

Die Aktivierungsenergie der hier untersuchten Reaktion erhält man durch Vergleich der Steigung aus Abbildung 158 mit dem Ausdruck in Gleichung (27) (S. 116):

$$E_a = E_{a, \text{Referenz}} - (\text{Steigung}) \cdot R = (-3900 - (171,71 \cdot 8,314)) \text{ J/mol} = -5328 \text{ J/mol.}$$

Bezüglich des präexponentiellen Faktors wird der Achsenabschnitt aus Abbildung 118 herangezogen:

¹³⁷ Nacke, F. (1998), S. 80.

$$A = \exp(\text{Achsenabschnitt}) \cdot A_{\text{Referenz}} = \exp(-0,64139) \cdot 2,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 1,32 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Im Ergebnis beträgt der gesuchte Geschwindigkeitskoeffizient damit:

$$k(T) = (1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{11} \cdot \exp\{-(-5,3 \pm 1,4) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s}).$$

für: {Radikal aus der Reaktion $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$ } + $\{\text{O}_2\} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $k(298 \text{ K}) = (1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$

Weil Assoziationsreaktionen mit O_2 üblicherweise keine Energiebarriere aufweisen, wird zudem eine Auftragung gemäß Gleichung (13) (S. 11) angefertigt (Abbildung 159)

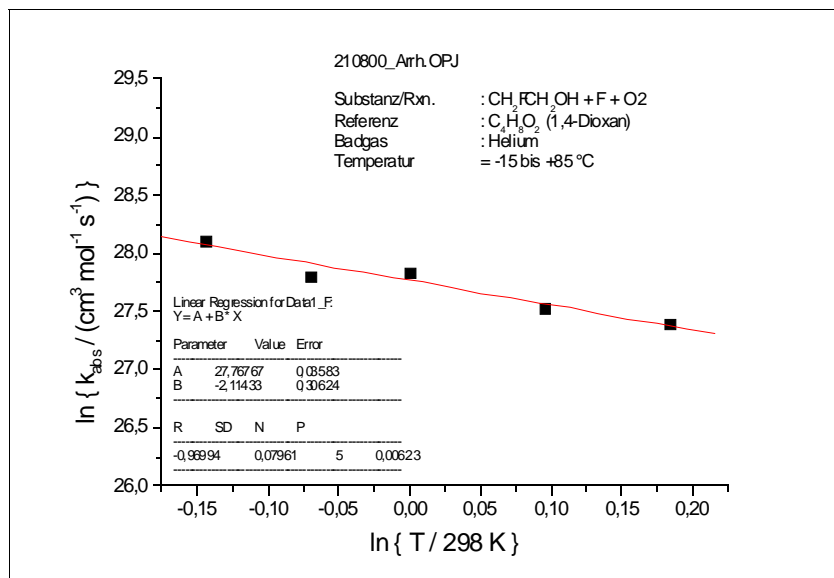


Abbildung 159: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\text{CH}_2\text{FCHOH} + \text{O}_2$

Aus den Ergebnissen der Abbildung 159 berechnet man:

$$k(T) = (1,15 \pm 0,04) \cdot 10^{12} \cdot (T/298\text{K})^{-(2,1 \pm 0,3)} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$ } + $\{\text{O}_2\} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $k(298 \text{ K}) = (1,15 \pm 0,04) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$

Das Ergebnis wird hier (entsprechend der Referenzreaktion) als Geschwindigkeitskoeffizient einer bimolekularen Reaktion angegeben; für eine termolekulare ist es in Tabelle 41 vermerkt.

4.3.3.5 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Stickstoffmonoxid

Um einen Überblick über die Änderungen im Massenspektrum zu erhalten, sind mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unmittelbar nacheinander EI-Übersichtsspektren unter Zugabe und Abwesenheit von Stickstoffmonoxid (Fluor-Atome wurden stets gleichermaßen zugegeben) aufgenommen worden. Dabei zeigten sich insbesondere starke Zunahmen auf m/z 30, 31, 62 und 63.

Es wurden anschließend gezielt in Einzelzählung (6 sek Zählzeit, $IP = 29,5$ eV) die m/z -Werte 63 und 93 untersucht. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.5.1 (S. 50) beschrieben. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Abbildung 160 dargestellt.

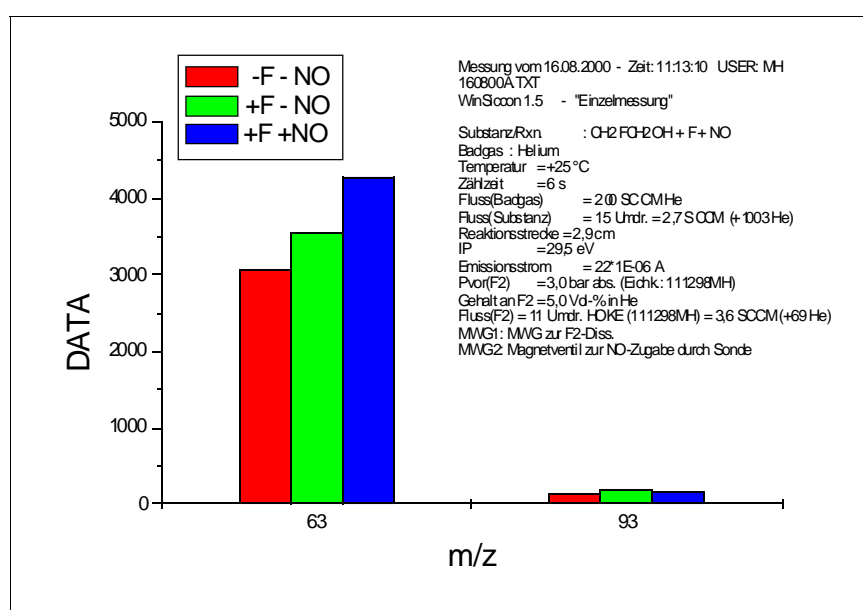


Abbildung 160: EI-MS Produktuntersuchung CH_2FCH_2OH +/- F +/- NO

Auch in der Einzelmessung (Abb. 160) ergab sich ein Anstieg der Intensität auf m/z 63, d.h. der Molekülmasse des Radikals. Es wird vermutet, daß in der Reaktion des Radikals mit NO ein Komplex gebildet wird, der in der EI-Ionenquelle besser ionisiert werden kann als das Alkohol-Radikal und als Fragment m/z 63 ansteigen läßt. Auf der Molekülmasse m/z 93 des mutmaßlich gebildeten Komplexes wurde keine Zunahme beobachtet.

Aus diesen Gründen war eine Kinetik-Messung für die Reaktion des Alkohol-Radikals mit NO im EI-Massenspektrometer nicht möglich.

4.3.3.6 Diskussion der Ergebnisse

Der ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion des Alkohols $\text{CFH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit Fluor-Atomen ist mit $k(298\text{ K}) = 1,17 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ höher als die der übrigen bisher untersuchten strukturell sehr ähnlichen fluorierten Alkohole. Für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ hatte sich $k(298\text{ K}) = 6,27 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $k(299\text{ K}) = 6,92 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergeben. Dies kann als Indiz für die Herabsetzung der Geschwindigkeitskoeffizienten bei zunehmender Zahl von Fluor-Substituenten angesehen werden. Allerdings ist der Geschwindigkeitskoeffizient damit auch höher als für die analoge Reaktion des Ethanols, welcher mit $k = 7,69 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben wird¹³⁸. Dafür kann keine befriedigende Erklärung gegeben werden.

Die Abstraktionsreaktion ist praktisch temperaturunabhängig (ähnlich wie bei der Reaktion $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$).

Bei der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff wurde ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k(298\text{ K}) = 1,15 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Dieser ist deutlich kleiner als derjenige der analogen Reaktion mit CH_3CHOH , welcher mit $k = 1,15 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben wird¹³⁹. Allerdings ist er größer als derjenige für die analoge Reaktion mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, der als $k(298\text{ K}) = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt und derjenige für $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, für den $k(298\text{ K}) = 2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden worden war. Der gleiche Befund hatte sich auch beim Übergang des Dimethylethers hin zu fluorierten Ethern ergeben. Der Geschwindigkeitskoeffizient korreliert mit der Anzahl an elektronegativen Fluor-Substituenten; mit steigender Zahl Fluor-Atome in den hier untersuchten Alkoholen bzw. Ethern nimmt er ab.

Bei den Produktuntersuchungen konnten im wesentlichen die zu $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ analogen Produkte identifiziert werden, was bei einer strukturell so ähnlichen Verbindung auch plausibel ist. Zusätzlich kam jedoch ein neuer Reaktionskanal für die Reaktion des Radikals mit O_2 hinzu, der bedingt durch den Mechanismus zumindest für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ aber auch nicht denkbar ist. Er führt zu HCHO und FCHO .

138 Khatoon, T.; Edelbuttel-Einhaus, J.; Hoyer mann, K.; Wagner, H.Gg. (1989).

139 Atkinson, R.; et al. (1997).

4.3.4 Das 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutanol ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

4.3.4.1 Kinetik der radikal-erzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Zu Beginn der Meßreihe wurden mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur EI-Übersichtsmassenspektren registriert.

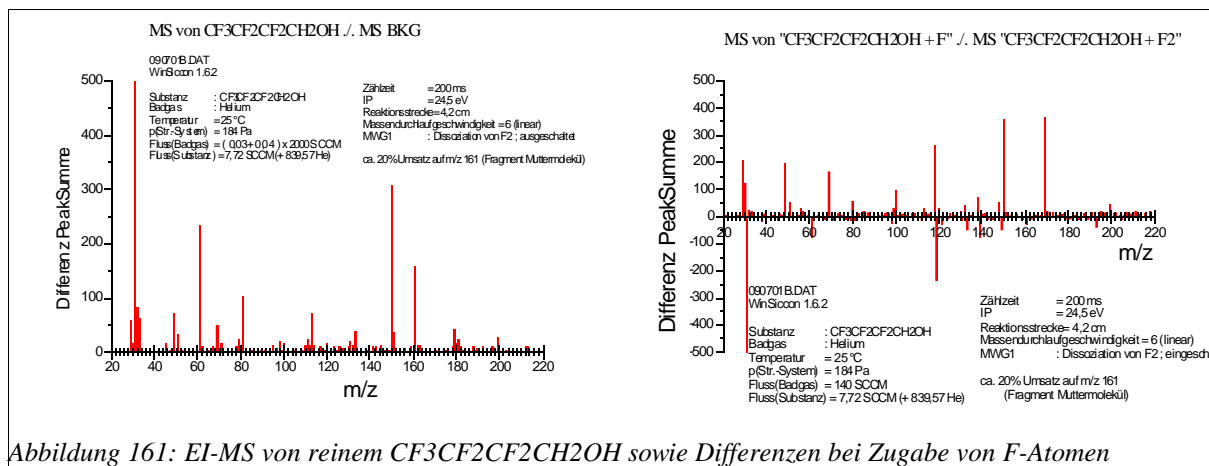


Abbildung 161: EI-MS von reinem $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ sowie Differenzen bei Zugabe von F-Atomen

Die linke Grafik in Abbildung 161 zeigt das Massenspektrum von reinem $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_r = 200$). Obwohl die EI-Elektronenenergie in diesem Spektrum auf $IP = 24,5$ eV vermindert war, zeigte sich auf m/z 200 kein Molekül-Peak. Man erkennt jedoch kleinere Fragmente auf m/z 199 und 179 sowie größere auf m/z 161 und 150. In der rechten Grafik in Abbildung 161 ist das Differenz-Massenspektrum für die Bedingungen „+F“ abzüglich „+F₂“ abgebildet, das auf m/z 199 eine Zunahme zeigt. Letzteres ist auf die Bildung des Radikals $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHOH}$ ($M_r = 199$) oder $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$ ($M_r = 199$) zurückzuführen. Ferner sind Abnahmen auf m/z 161 und 150 zu erkennen. Dem Fragment des Edukts $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Summenformel: $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_7\text{O}$) auf m/z 161 kommt die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_5\text{O}$ zu, während m/z 150 durch C_3F_6 erklärt werden kann. Für die Messung des Umsatzes des Alkohols $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ bei Zugabe von Fluor-Atomen scheint daher das Fragment mit der höchsten Zahl an H-Atomen auf m/z 161 am besten geeignet.

Die Kinetik-Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt. Die Ausführung und Auswertung nach der Relativmethode ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

Methan ($M_r = 16$) diente als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohols $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ konnte anhand der Intensitätsänderung seines Fragment-Peaks m/z 161 und der von Methan anhand seines Molekül-Peaks m/z 16 bestimmt werden.

$\vartheta = -15\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 735\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 3,8\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 3,7\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 127\text{ Pa}$;
 $s = 3,1\text{ cm}$; $\text{IP} = 28\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10\text{ s}$

I(161) -F / w.E.	ΔI(161) -F / w.E.	I(161) +F / w.E.	ΔI(161) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	ΔI(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	ΔI(16) +F / w.E.
4650	50,87	4036	43,69	101300	386,2	73490	335,1
4718	55,75	4235	64,3	91610	2859	68970	847
4804	22,9	3843	54,64	101300	345,2	69840	445,9
4695	43,31	3915	25,93	99300	558,7	68260	780,9
4705	73,14	4276	90,29	103600	369,1	86990	224,6
4634	49,19	4350	42,08	102300	1582	82550	581,8
4748	56,86	4365	23,88	102600	764,4	87060	546,1

Tabelle 42: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 258 K

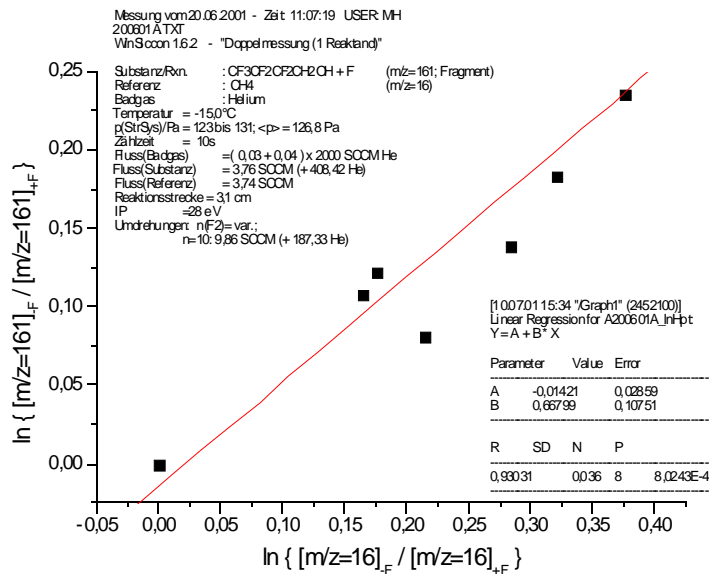


Abbildung 162: Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 258 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 162 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{rel}} = (0,67 \pm 0,11)$.

$\vartheta = + 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 679 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 3,8 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 3,7 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 134 \text{ Pa}$;
 $s = 2,6 \text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10 \text{ s}$

I(161) -F / w.E.	Δ I(161) -F / w.E.	I(161) +F / w.E.	Δ I(161) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	Δ I(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	Δ I(16) +F / w.E.
8701	36,03	7700	149,8	129400	728,6	102900	350
8531	98,21	7316	65,67	121300	1161	94100	1630
8267	122,3	7381	87,43	122600	1841	103000	1195
7970	112,7	7277	34,94	126600	1050	103300	1030
8166	96,51	7623	66,93	129600	1050	111000	534,6
8187	113,3	7619	129,8	130700	451,8	111000	756,1
8087	84,48	7740	49	131300	451,8	120600	728,6
8069	84,1	7803	103,2	133300	451,8	121600	728,6
7846	54,86	7800	50,54	131100	833,2	128700	880,8
7979	84,59	7877	68,05	134900	405,7	130600	499,7

Tabelle 43: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 298 K

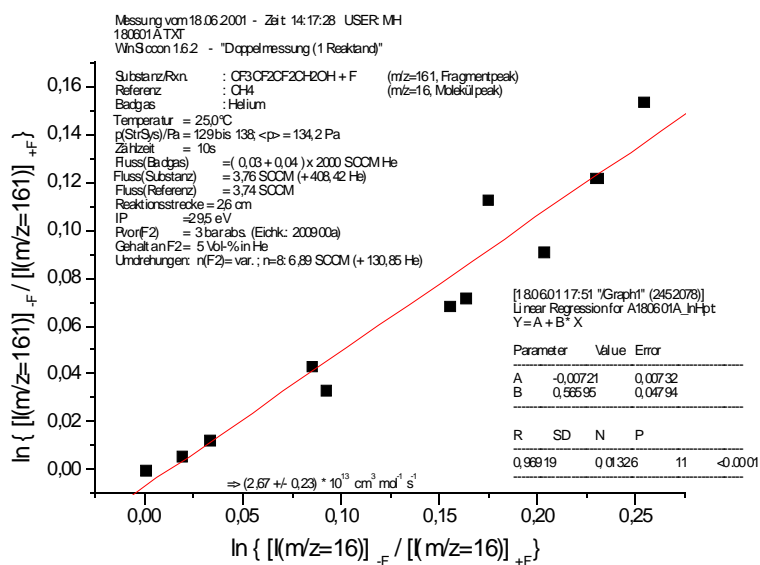


Abbildung 163: Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 298 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 163 erhält man den relativen
 Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{rel}} = (0,57 \pm 0,05)$.

$\vartheta = + 65 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 736 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 3,8 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 3,7 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 140 \text{ Pa}$;
 $s = 3,0 \text{ cm}$; $\text{IP} = 28 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 5 \text{ s}$

I(161) -F / w.E.	Δ I(161) -F / w.E.	I(161) +F / w.E.	Δ I(161) +F / w.E.	I(16) -F / w.E.	Δ I(16) -F / w.E.	I(16) +F / w.E.	Δ I(16) +F / w.E.
2423	56,9	2184	67,82	42280	796,4	34530	385,7
2173	51,01	2003	67,22	43340	117,7	36430	130,7
2115	136,3	2037	54,75	42130	317,9	36790	159,6
1935	53,15	1845	61,6	42900	196,4	37970	165,2
1925	61,93	1783	53,81	41410	366,7	36260	330,4
1872	53,99	1840	60,55	41340	250,3	38740	263,6
1624	63,62	1602	59,78	42790	402,1	40320	120,5
1886	64,89	1845	71,96	40990	622,5	37300	354,9
1882	58,43	1822	65,49	44010	334,3	39710	108,9
1855	58,63	1777	58,26	44380	253,9	38620	133,9
1883	54,56	1729	54,48	42300	544,3	35410	737,7

Tabelle 44: : Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 338 K

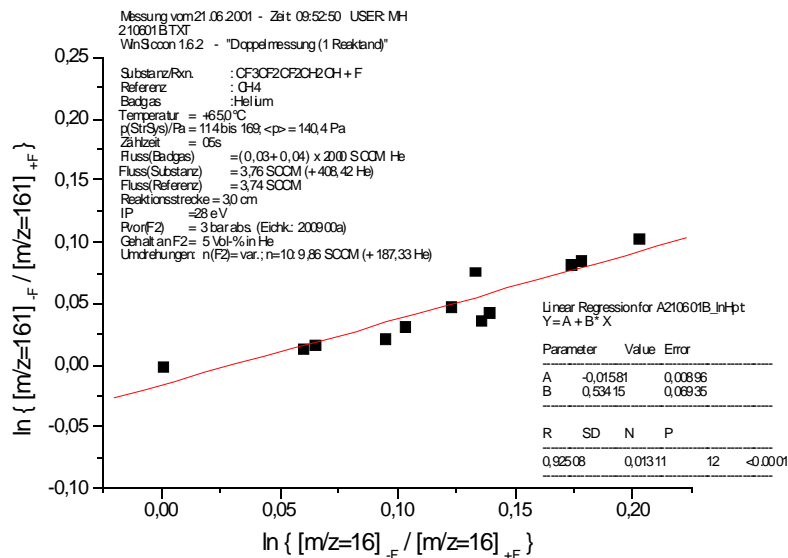


Abbildung 164: Kinetik $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4 ; 338 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 164 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{rel}} = (0,53 \pm 0,07)$.

Aus den Ergebnissen der Abbildungen 162 bis 164 kann eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) angefertigt und mit den Geschwindigkeitskoeffizienten der bekannten Referenzreaktion¹⁴⁰ $k_{\text{ref}}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden.

$$k_{\text{ref}}(T) = (1,81) \cdot 10^{14} \cdot \exp\{-(3,33) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 45 eingetragen, die Auftragung ist in Abbildung 165 zu sehen.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T / K	T^{-1} / K^{-1}	k_{rel}	$\ln \{ k_{\text{rel}} \}$	$k_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}} / \text{cm}^3/(\text{mol s})$	$\ln \{ k_{\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}} / (\text{cm}^3/(\text{mol s})) \}$
-15	258,15	3,870E-03	0,6680	-0,4035	2,56E+13	30,8745
25	298,15	3,350E-03	0,5660	-0,5693	2,67E+13	30,9169
65	338,15	2,960E-03	0,5342	-0,6271	2,96E+13	31,0180

Tabelle 45: $k(T)$ sowie Werte der Arrhenius-Auftragung f. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$

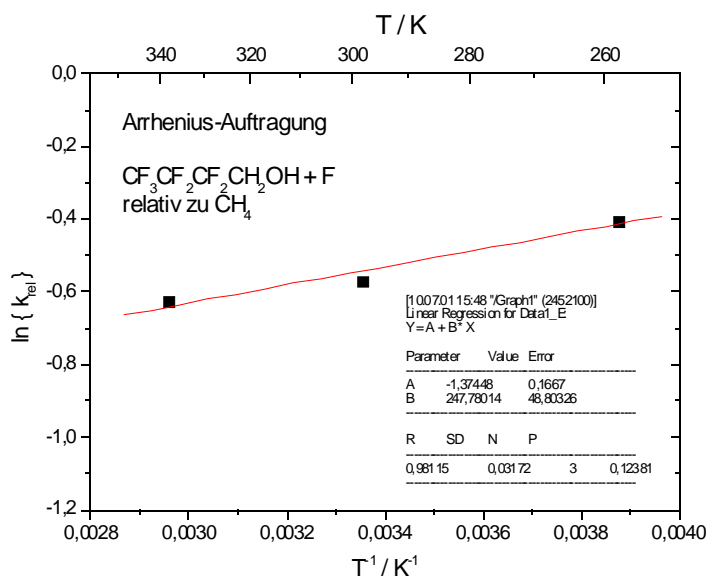


Abbildung 165: Arrhenius-Auftragung f. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ rel. zu CH_4

Die Aktivierungsenergie der hier untersuchten Reaktion erhält man durch Vergleich der Steigung aus Abbildung 165 mit dem Ausdruck in Gleichung (27) (S. 116):

$$E_a = E_{a, \text{Referenz}} - (\text{Steigung}) \cdot R = (3330 - (247,78 \cdot 8,314)) \text{ J/mol} = + 1269,96 \text{ J/mol.}$$

Bezüglich des präexponentiellen Faktors wird der Achsenabschnitt aus Abbildung 165 herangezogen:

$$A = \exp(\text{Achsenabschnitt}) \cdot A_{\text{Referenz}} = \exp(-1,37448) \cdot 1,81 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

¹⁴⁰ Atkinson, R.; et al. (1997).

$$= 4,58 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Im Ergebnis beträgt der gesuchte Geschwindigkeitskoeffizient damit:

$$k(T) = (4,6 \pm 0,8) \cdot 10^{13} \cdot \exp\{-(1,27 \pm 0,41) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s}).$$

für: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $k(298 \text{ K}) = (2,74 \pm 0,64) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$

Weil die Reaktion im Rahmen ihrer Fehlergrenzen kaum eine Temperaturabhängigkeit zeigt, wird mit den absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten aus Tabelle 45 zudem eine Auftragung gemäß Gleichung (13) (S. 11) angefertigt (Abbildung 166).

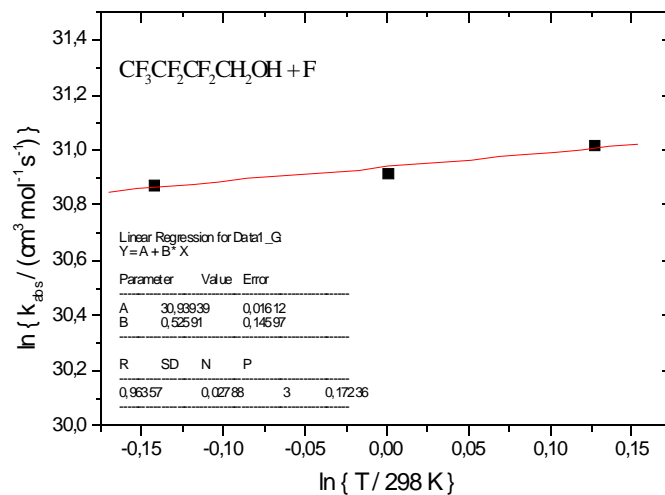


Abbildung 166: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$

Aus den Ergebnissen der Abbildung 166 berechnet man:

$$k(T) = (2,73 \pm 0,04) \cdot 10^{13} \cdot (T/298\text{K})^{(0,53 \pm 0,15)} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

für: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $k(298 \text{ K}) = (2,73 \pm 0,04) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$

4.3.4.2 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt.

Das Dichlormethyl-Radikal diene als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Alkohol-Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 199 und der des Dichlormethyl-Radikals anhand seines Molekül-Peaks m/z 83 oder 85 bestimmt werden.

Die Zuordnung des Radikals zu dem Peak auf m/z 199 wurde bereits oben im Rahmen der Erläuterungen zu Abb. 161 (S. 183) gemacht.

Die Messungen wurden umsatzkorrigiert nach der Relativmethode durchgeführt, wobei zur Messung des Umsatzes des Alkohols bei Zugabe der Fluor-Atome die Intensitätsänderung auf m/z 161, und für den des Dichlormethans diejenige auf m/z 84 oder 86 diene; die genaue Ausführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

Es konnte oben bei der Diskussion um Abb. 161 (S. 183) begründet werden, daß der Fragment-Peak m/z 161 des Alkohols zur Messung seines Umsatzes geeignet ist.

$\vartheta = -15\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 786\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}} = 3,8\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 8,9\text{ SCCM}$;

$p_{(\text{STR})} = 135\text{ Pa}$; $s = 4,1\text{ cm}$; $\text{IP} = 28\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10\text{ s}$

I(199) -O₂ / w.E.	ΔI(199) -O₂ / w.E.	I(199) +O₂ / w.E.	ΔI(199) +O₂ / w.E.	I(85) -O₂ / w.E.	ΔI(85) -O₂ / w.E.	I(85) +O₂ / w.E.	ΔI(85) +O₂ / w.E.
2007	37,21	1256	37,02	4227	158,6	3597	116,8
1876	46,47	1158	47,03	4814	113,1	3774	94,52
1901	44,95	1114	42,65	4630	181	3830	161,1
1917	63,12	1239	53,63	5468	302,6	4368	141,6
2087	68,96	1449	48,68	5662	185,9	4602	139,9
2174	69,77	1444	48,7	5860	110,7	4690	126,7
2291	51,39	1661	55,74	5790	122,2	5080	127
2325	45,09	1652	59,15	5603	172,3	4963	1044
1907	271,9	1306	82,35	7198	330,3	5788	274,3
2204	57,52	1715	65,08	5923	183,5	5093	151,8
2252	47,15	1988	59,71	5438	142,3	5068	229,7
2259	42,15	2022	53,34	5635	161,2	5225	173,9

Tabelle 46: Meßwerte Kinetik $\{\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}\} + \{\text{O}_2\}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K

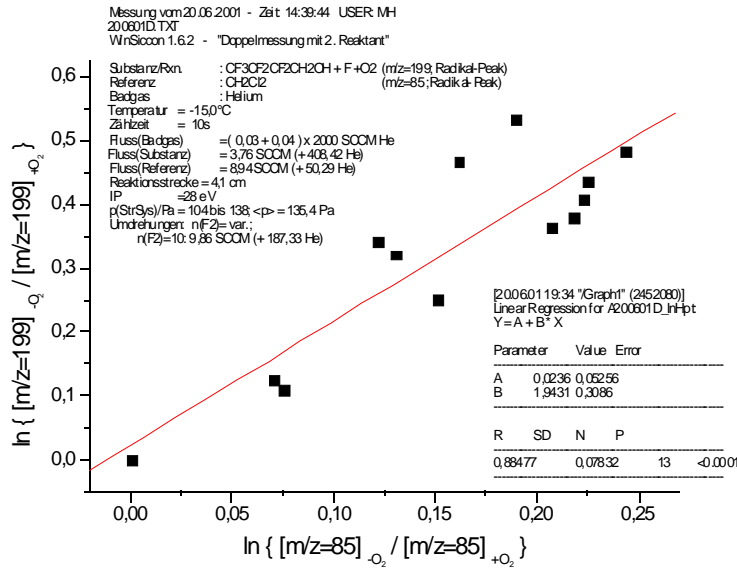


Abbildung 167: {CF3CF2CF2CH2OH + F} + {O2} rel. zu CH2Cl2; 258 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 167 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{rel} = (1,94 \pm 0,31)$.

$\vartheta = +25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{He} = 786 \text{ SCCM}$; $\phi_{CF_3CF_2CF_2CH_2OH} = 3,8 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH_2Cl_2} = 8,9 \text{ SCCM}$;

$p_{(SurR)} = 144 \text{ Pa}$; $s = 4,1 \text{ cm}$; $IP = 28 \text{ eV}$; $Zählzeit = 10 \text{ s}$

I(199) -O ₂ / w.E.	$\Delta I(199)$ -O ₂ / w.E.	I(199) +O ₂ / w.E.	$\Delta I(199)$ +O ₂ / w.E.	I(85) -O ₂ / w.E.	$\Delta I(85)$ -O ₂ / w.E.	I(85) +O ₂ / w.E.	$\Delta I(85)$ +O ₂ / w.E.
1815	48,52	1334	54,44	5476	215,9	4654	204,2
1625	53,2	1238	57,44	5640	200,9	4963	215,9
1749	44,42	1351	48,84	5267	214,3	4711	210,4
1758	53,1	1373	43,96	5622	183,6	4944	176,7
1734	82,02	1503	55,94	5423	219,1	4990	224,7
1764	55,68	1489	61,19	5793	286,1	5333	311,2
1386	52,34	1240	49,87	5227	179,5	4957	185
1361	48,19	1203	49,99	4943	179,5	4733	165,9
1454	44,13	1334	38,05	4993	187,5	4813	167,7

Tabelle 47: Meßwerte Kinetik {CF3CF2CF2CH2OH + F} + {O2} rel. zu CH2Cl2; 298 K

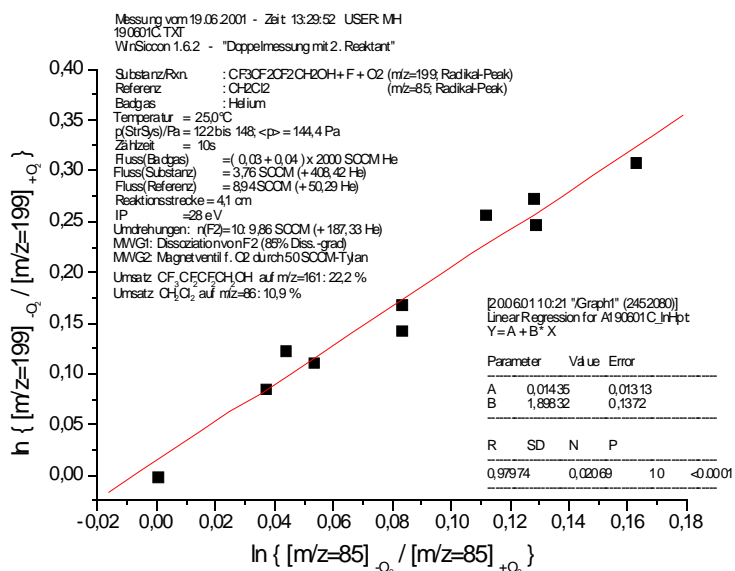


Abbildung 168: {CF₃CF₂CF₂CH₂OH + F} + {O₂} rel. zu CH₂Cl₂; 298 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 168 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{rel} = (1,90 \pm 0,14)$.

$\vartheta = +25,7 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{He} = 1378 \text{ SCCM}$; $\phi_{CF_3CF_2CF_2CH_2OH} = 8,3 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH_2Cl_2} = 20,9 \text{ SCCM}$;
 $p_{(Str)} = 175 \text{ Pa}$; $s = 4,2 \text{ cm}$; $IP = 24,5 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(199) -O ₂ / w.E.	ΔI(199) -O ₂ / w.E.	I(199) +O ₂ / w.E.	ΔI(199) +O ₂ / w.E.	I(83) -O ₂ / w.E.	ΔI(83) -O ₂ / w.E.	I(83) +O ₂ / w.E.	ΔI(83) +O ₂ / w.E.
790,6	40,16	561,6	28,28	1905	110,8	1595	130
720,7	35,4	534,1	33,34	1949	109,3	1626	122,8
755,6	36,37	500,5	31,26	2000	130,1	1759	103,9
498,6	36,42	368,9	26,61	2194	105	1804	104,3
749,7	40,91	496,1	32,43	2172	130,5	1798	126,3
733,1	39,73	422,4	30,29	2208	155,3	1628	138,9
724,3	47,18	407,6	37,51	1943	124,5	1331	145,4
655,2	100,6	372,2	111,1	2031	108,6	1479	113,2
682,4	42,23	330,3	33,23	2279	113	1665	100,5
674,7	32,58	322,9	29,15	2389	114,3	1761	138,2
643,1	38,64	625,1	24,74	1951	111,1	1891	118,4

Tabelle 48: Meßwerte Kinetik {CF₃CF₂CF₂CH₂OH + F} + {O₂} rel. zu CH₂Cl₂; 299 K

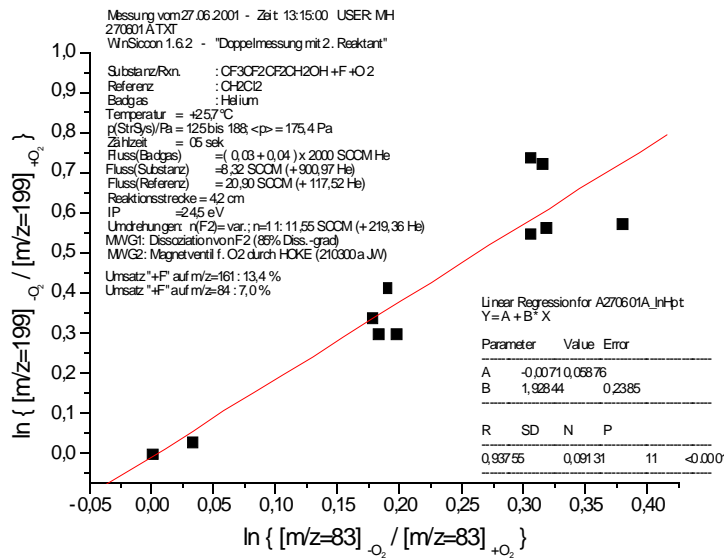


Abbildung 169: {CF₃CF₂CF₂CH₂OH + F} + {O₂} rel. zu CH₂Cl₂; 299 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 169 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{rel} = (1,93 \pm 0,24)$.

$\vartheta = +65,0 \text{ °C}$; $\phi_{He} = 1378 \text{ SCCM}$; $\phi_{CF_3CF_2CF_2CH_2OH} = 8,3 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH_2Cl_2} = 20,9 \text{ SCCM}$;

$p_{(StrR)} = 205 \text{ Pa}$; $s = 4,2 \text{ cm}$; $IP = 24,5 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(199) -O ₂ / w.E.	ΔI(199) -O ₂ / w.E.	I(199) +O ₂ / w.E.	ΔI(199) +O ₂ / w.E.	I(83) -O ₂ / w.E.	ΔI(83) -O ₂ / w.E.	I(83) +O ₂ / w.E.	ΔI(83) +O ₂ / w.E.
877,3	34,56	401,3	31,82	2318	98,31	1767	102,5
1105	39,02	497,6	23,17	2323	100,1	1685	85,41
1096	37,75	511,9	27,63	2477	89,66	1846	72,17
1085	34,04	555	30,35	2391	93,56	1827	76,81
1040	39,77	597,9	35,07	2389	97,43	2021	49,02
1133	40,62	633,8	39,91	2448	78,34	1903	61,34
1133	47,3	682,7	30,71	2330	83,26	1774	91,15
1072	41,15	652,9	27,39	2519	106,6	1965	144,6
1125	42,79	812,3	33,19	2027	108,7	1798	121,8
1142	35,86	939,4	30,01	2182	59,97	1992	63,55
1093	36,55	447,4	29,44	2516	95,01	1698	129,1

Tabelle 49: Meßwerte Kinetik {CF₃CF₂CF₂CH₂OH + F} + {O₂} rel. zu CH₂Cl₂; 338 K

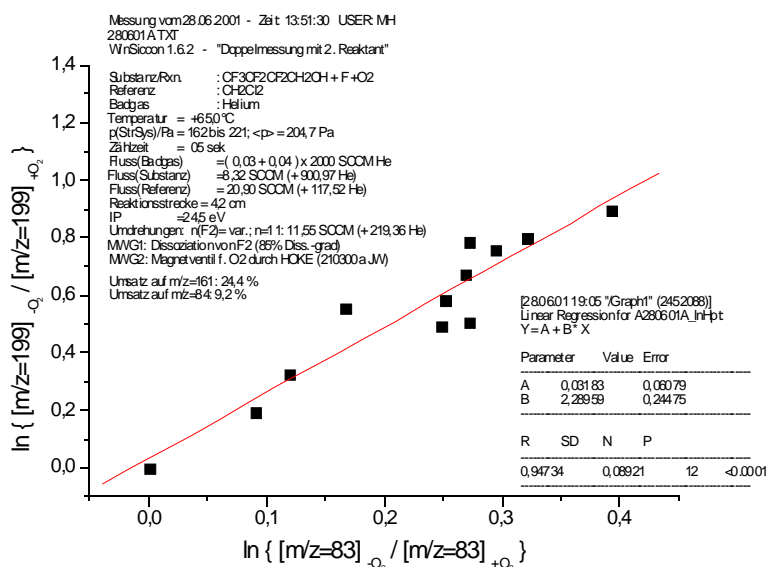


Abbildung 170: {CF3CF2CF2CH2OH + F} + {O2} rel. zu CH2Cl2; 338 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 170 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{rel} = (2,29 \pm 0,24)$.

$\vartheta = +85,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{He} = 895 \text{ SCCM}$; $\phi_{CF3CF2CF2CH2OH} = 8,3 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH2Cl2} = 20,9 \text{ SCCM}$;
 $p_{(Str)} = 205 \text{ Pa}$; $s = 4,2 \text{ cm}$; $IP = 24,5 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(199) -O2 / w.E.	$\Delta I(199)$ -O2 / w.E.	I(199) +O2 / w.E.	$\Delta I(199)$ +O2 / w.E.	I(83) -O2 / w.E.	$\Delta I(83)$ -O2 / w.E.	I(83) +O2 / w.E.	$\Delta I(83)$ +O2 / w.E.
882,8	32,49	400,5	26,86	3393	94,06	2345	88,63
875,9	35,38	350,8	27,41	3319	100,3	2148	112,9
905,6	36,09	389,7	29,58	3301	109,9	2493	115,3
921,7	34,3	419,8	33,47	3394	111,5	2498	107,3
936,8	38,04	459,9	26,1	3210	121,3	2511	112,9
915,3	36,66	470	30,24	3320	104,5	2366	101,5
975,7	34,1	575,4	36,47	3244	110	2625	83,5
938,7	25,79	632,7	30,95	3160	104,6	2680	108,1
912,7	34,09	678,7	31,89	3141	112,6	2805	119,4
917,9	29,71	731,9	36,63	3104	90,59	2782	123,8
898,7	35,48	809,7	29,53	3169	104,2	3019	100,9

Tabelle 50: Meßwerte Kinetik {CF3CF2CF2CH2OH + F} + {O2} rel. zu CH2Cl2; 358 K

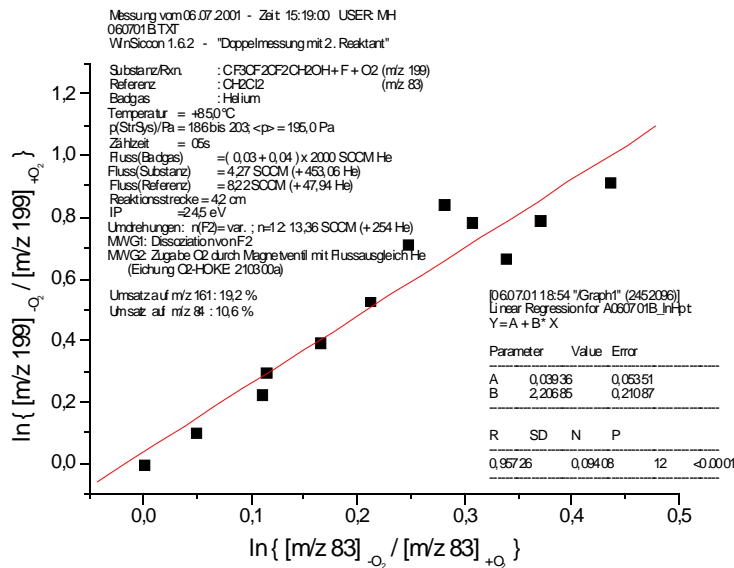


Abbildung 171: {CF3CF2CF2CH2OH + F} + {O2} rel. zu CH2Cl2; 358 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 171 erhält man den relativen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{rel} = (2,21 \pm 0,21)$.

Aus den ermittelten relativen Geschwindigkeitskoeffizienten der Abbildungen 167 bis 171 können nun mit der bekannten Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Referenzreaktion¹⁴¹ $k_{ref}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k für die Reaktion des aus dem Alkohol erzeugten Radikals mit O₂ berechnet werden (Tabelle 51).

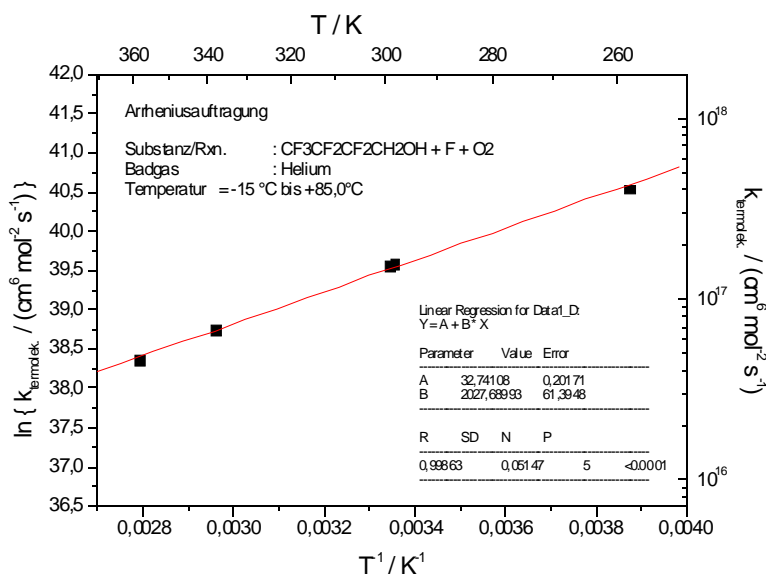
$$k_{ref}(T) = (1,56 \pm 0,08) \cdot 10^{17} \cdot (T/298K)^{-(6,7 \pm 0,7)} \cdot [He] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}).$$

Ferner kann mit diesen Werten eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) angefertigt werden, welche in Abbildung 172 zu sehen ist.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T / K	T ⁻¹ / K ⁻¹	k_{rel}	ln(k_{rel})	$k_{termolek.} / \{ \text{cm}^6 / (\text{mol}^2 \text{s}) \}$	p_{StrR} / Pa	[He] / mol / cm ³	$k_{bimolek.} / \{ \text{cm}^3 / (\text{mol s}) \}$
-15	258,15	3,87E-03	1,9431	0,6643	4,08E+17	135,4	6,31E-08	2,57E+10
25	298,15	3,35E-03	1,8983	0,6410	1,55E+017	144,4	5,83E-08	9,06E+09
26	299,15	3,34E-03	1,9284	0,6567	1,52E+017	175,4	7,05E-08	1,07E+10
65	338,15	2,96E-03	2,2896	0,8284	6,69E+016	204,7	7,28E-08	4,87E+09
85	358,15	2,79E-03	2,2069	0,7916	4,55E+016	195	6,55E-08	2,98E+09

Tabelle 51: $k(T)$ sowie Werte f. Arrhenius-Auftr. f. {CF3CF2CF2CH2OH + F} + {O2}

141 Nottingham, W.C.; et al. (1994).

Abbildung 172: Arrhenius-Auftr. f. CF₃CF₂CF₂CHOH + O₂

Aus dem Achsenabschnitt $a = 32,74$ der Auftragung in Abbildung 172 kann der Arrhenius-Vorfaktor A berechnet werden: $A = \exp(32,74108) = 1,66E+14$. Aus der Steigung $b = 2028$ K läßt sich die Aktivierungsenergie bestimmen: $E_a = -8,314 \text{ J}/(\text{mol K}) \cdot 2027,68993 \text{ K} = -16,86 \text{ kJ/mol}$. Damit ergibt sich als Arrhenius-Gleichung folgende Temperaturabhängigkeit für den Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$k(T) = 1,66 \cdot 10^{14} \cdot \exp\{-(-16,86 \text{ kJ/mol}) / (R \cdot T)\} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion CF₃CF₂CF₂CHOH + F} + {O₂} → Produkte

Weil die hier untersuchten Reaktionen bei sehr niedrigem Druck ausgeführt wurden, könnte es sich um termolekulare Reaktionen im Sinne von Gleichung (28) (S. 124) handeln. Daher wird $k(T)$ als Ergebnis hier termolekular angegeben.

Aus dem Druck im Reaktor und dem Gesamtgasfluß sowie den anderen angegebenen Reaktionsbedingungen können gemäß Gleichung (19) (S. 14) die Konzentration des Badgases Helium und damit die bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet werden. Diese Werte sind als k_{bimolek} in Tabelle 51 eingetragen.

Weil Assoziationsreaktionen mit O_2 üblicherweise ohne Energiebarriere ablaufen, sollte besser eine Auftragung $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ gemäß Gleichung (13) (S. 11) angefertigt werden (Abb. 173)

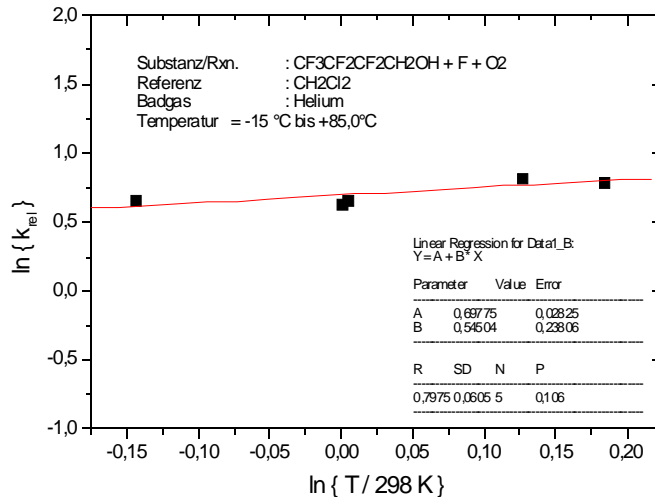


Abbildung 173: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $CF_3CF_2CF_2CHOH + O_2$ rel. zu $CHCl_2$

Mittels Gleichung (29) (S. 126) kann nun aus dem Achsenabschnitt a der Abb. 173 der Vorfaktor A berechnet werden:

$$A = A_{\text{ref}} \cdot \exp(a) = 1,56 \cdot 10^{17} \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}) \cdot \exp(0,69775) = 3,13 \cdot 10^{17} \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}).$$

Den Parameter n kann man gemäß Gleichung (29) (S. 126) folgendermaßen aus der Steigung b der Abbildung 173 ermitteln:

$$n = (b + n_{\text{ref}}) = (0,545 + (-6,70)) = -6,15.$$

Somit ergibt sich als Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$k(T) = (3,13 \pm 0,18) \cdot 10^{17} \cdot (T/298\text{K})^{-(6,15 \pm 0,71)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion $CF_3CF_2CF_2CH_2OH + F$ } + $\{O_2\} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ berechnet man daraus:

$$k(298 \text{ K}) = (3,13 \pm 0,18) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

4.3.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Der ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion des Alkohols $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit Fluor-Atomen ist mit $k(298\text{ K}) = 2,74 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ der niedrigste aller bisher untersuchten strukturell ähnlichen fluorierten Alkohole. Für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ hatte sich $k(298\text{ K}) = 6,27 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, für $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $k(299\text{ K}) = 6,92 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ $k(298\text{ K}) = 1,17 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergeben. Dies kann als Indiz für die Herabsetzung der Geschwindigkeitskoeffizienten mit zunehmender Zahl Fluor-Substituenten angesehen werden. Es kann vermutlich aber nicht allein auf die Elektronegativität zurückgeführt werden, denn sie hat für F etwa den Wert¹⁴² 4 und für die CF_3 -Gruppe etwa 3,35. Es ist anzunehmen, daß sie für die $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ -Gruppe ca. 3,4 bis 3,9 beträgt. Danach sollte der Geschwindigkeitskoeffizient zwischen dem des $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ und dem des Ethanol liegen. Tatsächlich liegt er aber wesentlich darunter, so daß hier auch die Größe des Substituenten einen hohen Einfluß hat. Der Angriff des F-Atoms auf den Alkohol ist vermutlich durch die große $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ -Gruppe nur aus bestimmten Vorzugsrichtungen möglich, was zu einer Herabsetzung des Geschwindigkeitskoeffizienten führt. Bei den anderen fluorierten Alkoholen wurde bereits eine nur schwache Temperaturabhängigkeit ermittelt. Für $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ wurde eine $T^{0,5}$ -Abhängigkeit festgestellt. Eine solche ergibt sich auch aus der Stoßtheorie (vgl. Gleichung (14), S. 11) für Reaktionen ohne Aktivierungsenergie. Die Abstraktionsreaktionen der fluorierten Alkohole mit F-Atomen scheinen also ohne nennenswerte Aktivierungsenergie zu verlaufen.

Bei der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff wurde ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k(298\text{ K}) = 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Damit ist auch dies der kleinste Wert im Vergleich mit den übrigen hier untersuchten fluorierten Alkoholen. Für die analoge Reaktion mit $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ wurde $k(298\text{ K}) = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt, für $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $k(298\text{ K}) = 2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden und für $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ $k(298\text{ K}) = 1,15 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Als Erklärung hierfür können die gleichen Argumente wie für die Abstraktionsreaktion herangezogen werden. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit wurde eine negative Aktivierungsenergie bzw. ein negativer Parameter n gefunden, was für Assoziationsreaktionen mit O_2 durchaus üblich ist; es läßt sich damit erklären, daß keine nennenswerte Energiebarriere für die Komplexbildung vorhanden ist und somit bei höherer Temperatur eine größere Überschußenergie im angeregten Komplex vorliegt, die zunehmend zu einer raschen Rückreaktion (Zerfall in die Edukte) führt, bevor eine Stoßdeaktivierung mit einem dritten Stoßpartner (Badgas) erfolgen kann.

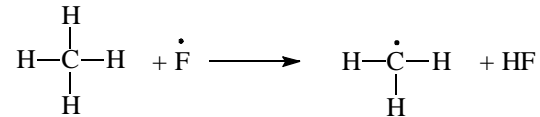
¹⁴² Die Elektronegativitätswerte sind entnommen aus: Huheey, J. (1988), S. 158 und 169.

4.4 Untersuchungen von Methan-Derivaten

4.4.1 Das Methan (CH₄)

4.4.1.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Die Reaktion von Methan mit Fluor-Atomen führt zur Bildung des Methyl-Radikals und HF:



4.4.1.2 Voruntersuchung: Nachweisempfindlichkeit von CO relativ zu Ar im EI-MS

Um bei den späteren Analysen das giftige Kohlenmonoxid durch Argon ersetzen zu können, wurde in Abhängigkeit der EI-Elektronenenergie (IP) zunächst die massenspektrometrische Empfindlichkeit (vgl. dazu Kap. 2.2, S. 12) von CO relativ zu Ar gemessen: $\epsilon(\text{CO}) / \epsilon(\text{Ar})$.

Für den Ansatz $I(P_i) = \epsilon_i [P_i]$ ergibt sich: $\epsilon(\text{CO}) / \epsilon(\text{Ar}) = I(\text{CO}) / I(\text{Ar}) \cdot [\text{Ar}] / [\text{CO}]$

IP / eV	$\frac{I(\text{CO})}{I(\text{Ar})} \cdot \frac{[\text{Ar}]}{[\text{CO}]}$	$\epsilon(\text{CO}) / \epsilon(\text{Ar})$
26,0	$\frac{1,755 \cdot 10^4 \text{ w.E.}}{1,515 \cdot 10^4 \text{ w.E.}} \cdot \frac{4,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}{5,70 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}$	0,98
24,0	$\frac{5,8424 \cdot 10^4 \text{ w.E.}}{3,4413 \cdot 10^4 \text{ w.E.}} \cdot \frac{4,80 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}{5,73 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}$	1,42
23,0	$\frac{4,1182 \cdot 10^4 \text{ w.E.}}{1,9657 \cdot 10^4 \text{ w.E.}} \cdot \frac{4,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}{5,70 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}$	1,77
22,5	$\frac{3,306 \cdot 10^4 \text{ w.E.}}{1,3485 \cdot 10^4 \text{ w.E.}} \cdot \frac{4,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}{5,74 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}$	2,06
22,0	$\frac{2,389 \cdot 10^4 \text{ w.E.}}{5,805 \cdot 10^3 \text{ w.E.}} \cdot \frac{4,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}{5,74 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}$	3,46
21,5	$\frac{1,751 \cdot 10^4 \text{ w.E.}}{1,539 \cdot 10^3 \text{ w.E.}} \cdot \frac{4,82 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}{5,74 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3}$	9,55
17	für 17 eV siehe: Beiderhase, T. (1995), S. 78.	49

Tabelle 52: Massenspektrometrische Empfindlichkeit von CO rel. zu Ar

Die Ergebnisse der eigenen Messung sind umseitig nochmals grafisch dargestellt.

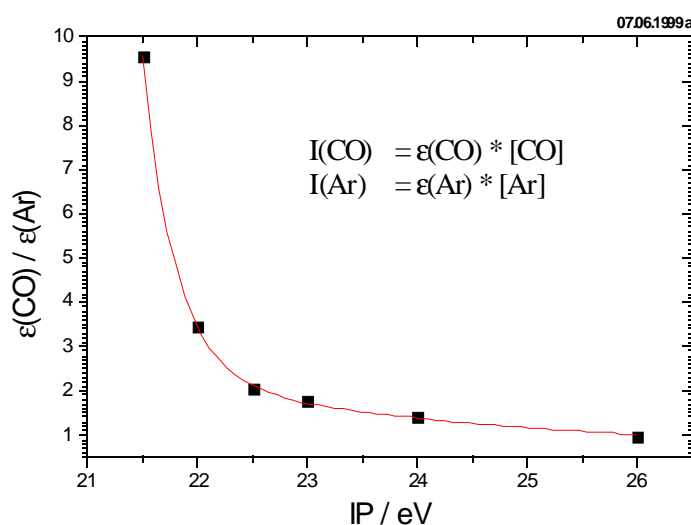


Abbildung 174: Massenspektrometrische Empfindlichkeit von CO rel. zu Ar

Die in Tabelle 52 eingetragenen Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt. Zur Ausführung vgl. Kap. 3.5.1 (S. 50). Der Gasfluß an Helium betrug 600 SCCM, der von CO etwa 66 SCCM und der von Ar etwa 55 SCCM (für CO und Ar wurde er gesondert für jeden Meßpunkt exakt ermittelt). Zur Bestimmung der Gasflüsse von CO und Ar kamen geeichte Flußmesser (TYLAN FC 260) zum Einsatz. Damit konnten dann mittels Gleichung (19) (S. 14) die Konzentrationen [CO] und [Ar] berechnet werden.

Mit den Angaben aus Tabelle 52 bzw. Abbildung 174 kann nun aus gemessenen Intensitäten I von Ar (m/z 40) und CO (m/z 28) bei bekannter Argon-Konzentration die Konzentration des Kohlenmonoxids CO ermittelt werden:

$$[\text{CO}] = \frac{\varepsilon(\text{Ar})}{\varepsilon(\text{CO})} \cdot \frac{I(\text{CO})}{I(\text{Ar})} \cdot [\text{Ar}] \quad (30)$$

4.4.1.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt; zur Ausführung vgl. Kap. 3.5.1 (S. 50). Das aus Methan unter Zugabe von Fluor-Atomen erzeugte Methyl-Radikal wurde mit Sauerstoff-Atomen zur Reaktion gebracht. Dabei zeigten sich Zunahmen auf m/z 28, 29 und

30. Diese können durch die Bildung von Methanal (Formaldehyd, HCHO) erklärt werden, welches Fragmente auf diesen Massenzahlen aufweist.

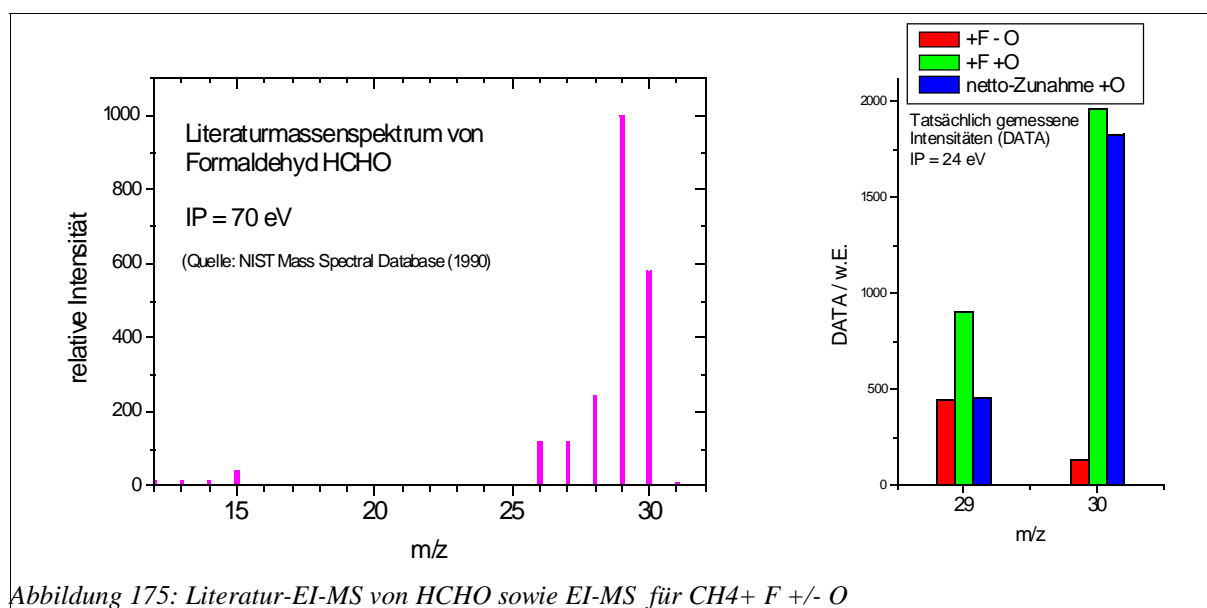


Abbildung 175: Literatur-EI-MS von HCHO sowie EI-MS für CH₄+ F +/- O

In dem Literaturspektrum von HCHO bei IP = 70 eV (linke Grafik in Abb. 175) ist der höchste Peak das Fragment auf m/z 29, während die Intensität des Molekül-Peaks nur rund 60 % davon beträgt. In dem hier gemessenen Spektrum bei IP = 24 eV ist jedoch die Intensität auf m/z 30 deutlich höher (Faktor 4) als auf m/z 29 (vgl. blaue Säulen der rechten Grafik in Abb. 175). Weil die Intensität des Fragments auf m/z 28 bereits bei IP = 70 eV lediglich 24 % derjenigen auf m/z 29 beträgt, kann man davon ausgehen, daß sie auf m/z 28 bei IP = 24 eV vernachlässigbar klein geworden ist. Unter der Voraussetzung, daß sich bei der Absenkung des IP von 70 auf 24 eV die Intensität auf m/z 28 relativ zu m/z 30 gleichermaßen vermindert wie die auf m/z 29, resultiert für m/z 28 bei IP = 24 eV nur noch eine relative Intensität von weniger als 6 % des Molekül-Peaks auf m/z 30.

Weil aber auf m/z 28 eine viel höhere Zunahme beobachtet wurde, ist davon auszugehen, daß neben Methanal (HCHO) auch Kohlenmonoxid (CO) entsteht. Der genaue Anteil an CO soll nachfolgend bestimmt werden.

Dazu wurden Messungen bei einer Temperatur von 298 K, einem Druck von 202 Pa und Gasflüssen von $\phi_{\text{He}} = 600$ SCCM, $\phi_{\text{CH}_4} = 26,0$ SCCM, $\phi_{\text{F}_2/\text{He}} = 122,8$ SCCM und $\phi_{\text{O}_2} = 8$ SCCM (insgesamt also: $\phi_{\text{gesamt}} = 756,8$ SCCM) ausgeführt. Statt Methan wurde später Argon zugegeben ($\phi_{\text{Ar}} = 26,0$ SCCM).

Damit errechnet man als Ausgangskonzentration für Methan: $[\text{CH}_4]_0 = 2,80 \cdot 10^{-9}$ mol/cm³ und für Argon $[\text{Ar}]_0 = 2,80 \cdot 10^{-9}$ mol/cm³.

Auf dem Molekül-Peak von Methan (m/z 16) konnte nun der Umsatz bei Zugabe von Fluor-Atomen bestimmt werden.

Umsatz von Methan auf m/z 16:					
	Zustand MWE	DATA	Umsatz		
Messung1:	aus, d.h. „-F“	3,02E+004			
	ein, d.h. „+F“	1,60E+004	46,83%		
Messung2:	aus, d.h. „-F“	3,05E+004		Mittelwert:	47,27%
	ein, d.h. „+F“	1,60E+004	47,70%		

Zur Durchführung der in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschriebenen Umsatzkorrektur waren folgende Messungen auf dem Fragment-Peak des Methans m/z 15 erforderlich:

Intensität Fragment-Peak auf m/z 15 (MWE: ausgeschaltet):				
Messung1:	DATA (unkorr.)	1,19E+004	=> Korr.-wert:	6264,48
Messung2:	DATA (unkorr.)	1,33E+004	=> Korr.-wert:	6997,44
			Mittelwert:	6630,96

Nun mußte der Umsatz des Methyl-Radikals bei Zugabe von Sauerstoff-Atomen ermittelt werden (wegen großer Streuungen waren mehrere Messungen erforderlich):

Umsatz auf Radikal-Peak m/z 15:				
Messung1:	DATA „-O“ (unkorr.)	9,93E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	8,64E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	39,08%
Messung2:	DATA „-O“ (unkorr.)	9,43E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	8,48E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	33,87%
Messung3:	DATA „-O“ (unkorr.)	9,45E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	7,92E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	54,15%
Messung4:	DATA „-O“ (unkorr.)	9,59E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	8,69E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	30,46%
Messung5:	DATA „-O“ (unkorr.)	9,72E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	8,79E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	30,16%
			Mittelwert:	37,54%
		=> [CH ₃] _{reagiert} / mol/cm ³ :		4,97E-010

Die Konzentration der Methyl-Radikale, die mit Sauerstoff-Atomen reagiert haben, ergab sich aus der Ausgangskonzentration von Methan, dem Umsatz von Methan mit F-Atomen und dem Umsatz der Methyl-Radikale mit Sauerstoff-Atomen:

$$[\text{CH}_3]_{\text{reagiert}} = 2,80 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3 \cdot (0,4727) \cdot (0,3754) = 4,97 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3 .$$

Nun erfolgte die eigentliche Messung auf dem Molekül-Peak von CO:

Messung auf m/z 28 (DATA-Werte):			
Messung-Nr.	+F -O	+F +O	Differenz
1	2,76E+002	1,63E+003	1355,8
2	4,846E+02	2,254E+03	1769,4
3	4,700E+02	2,222E+03	1752
4	5,688E+02	2,292E+03	1723,2
		Mittelwert:	1650,1
	./. 6 % von I(30) = 0,06*1823,8 :		-109,43
	=> effektive Zunahme durch CO:		1540,67

Um aus den DATA-Werten die Konzentration [CO] berechnen zu können, waren nun noch die DATA-Werte für Argon erforderlich (vgl. Gleichung (30), S. 199):

Messung I(Ar) auf m/z 40:	
Messung-Nr.	DATA
1	1,17E+004
2	1,328E+04
3	1,360E+04
4	1,362E+04
5	1,348E+04
6	1,400E+04
Mittelwert:	1,328E+04

Mit dem Verhältnis der massenspektrometrischen Empfindlichkeiten $\epsilon(\text{CO}) / \epsilon(\text{Ar}) = 1,42$ aus Tabelle 52 (S. 198) bzw. Abbildung 174 (S. 199) kann man mittels Gleichung (30) (S. 199) die Konzentration an CO berechnen:

$$[\text{CO}] = \frac{1}{1,42} \cdot \frac{1540,67}{1,328 \cdot 10^4} \cdot 2,80 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3 = 2,29 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$$

Mit dem Verhältnis aus der entstandenen CO-Konzentration und der Konzentration der Methyl-Radikale, die insgesamt mit Sauerstoff-Atomen reagiert haben, läßt sich schlußendlich

der Anteil α für den Reaktionskanal der CO-Bildung berechnen:

$$\alpha(\text{CO}) = \frac{2,29 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3}{4,97 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3} = 46 \text{ mol \%}$$

Aus den Standardabweichungen der einzelnen Messungen kann gemäß den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung ein Fehler von $\pm 6 \%$ angegeben werden.

Als Endergebnis erhält man daher: $\alpha(\text{CO}) = (46 \pm 6) \text{ mol-\%}$.

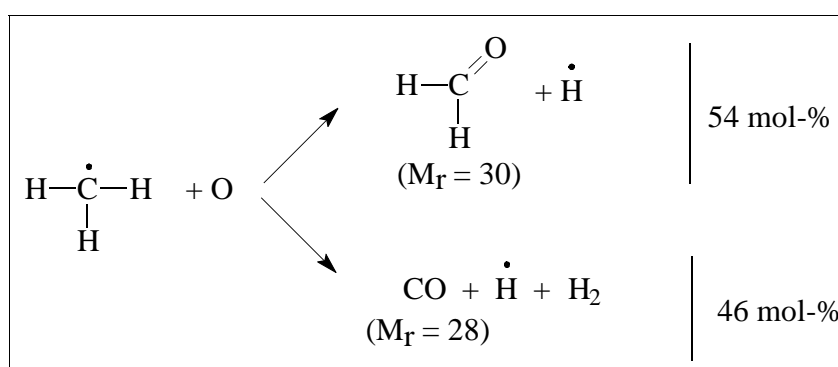


Abbildung 176: Reaktionskanäle f. $\text{CH}_3 + \text{O}$

4.4.1.4 Diskussion der Ergebnisse

In der Literatur wird weitgehend davon ausgegangen, daß es für die Reaktion der Methyl-Radikale mit Sauerstoff-Atomen nur einen Reaktionskanal gibt, nämlich den zu Methanal (HCHO) und Wasserstoff-Atomen¹⁴³. Es lag nur ein Bericht mit einer davon abweichenden Meinung vor; dort wurde mittels FT-IR-Emissionsmessungen Kohlenmonoxid als Primärprodukt mit einem Anteil von $\alpha^{\text{Literatur}}(\text{CO}) = (40 \pm 10) \%$ ermittelt bzw. abgeleitet¹⁴⁴.

Das hier erhaltene Ergebnis stimmt im Rahmen seiner Fehlergrenzen hervorragend mit dem der zuletzt vorgestellten (Minderheits-)Meinung in der Literatur überein.

Gestützt wird dieses Resultat zudem durch eine FT-IR-Messung (Absorption) unserer Arbeitsgruppe, bei der Iodmethan mit einem Excimer-LASER (193 nm) zu Methyl-Radikalen und gleichzeitig in Cophotolyse SO_2 zu O-Atomen photolysiert (vgl. Kap. 3.5.5, S. 59) und die Produkte anhand authentischer Vergleichsspektren quantitativ bestimmt wurden. Hierbei ergab sich ein Kohlenmonoxid-Kanalanteil von¹⁴⁵ $\alpha(\text{CO}) = (45 \pm 2) \text{ mol-\%}$. Letzterer stimmt ausgezeichnet mit dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Wert überein.

143 Vgl. z.B.: Slagle, I.R.; Sarzynski, D.; Gutman, D. (1987).

144 Seakins, P.W.; Leone, S.R. (1992).

145 Zeuch, T. (voraussichtlich 2003).

4.4.2 Das Chlormethan (CH₃Cl)

4.4.2.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Bei der Reaktion von Chlormethan mit Fluor-Atomen wurde nur der Abstraktionskanal gefunden, der zur Bildung des Chlormethyl-Radikals führt¹⁴⁶: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{HF}$

4.4.2.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Die Reaktion wurde temperaturabhängig zwischen 253 und 358 K relativ zu Methan untersucht. Als Geschwindigkeitskoeffizient erhält man¹⁴⁷:

$$k = (4,33 \pm 0,88) \cdot 10^{13} \exp\{-(1,34 \pm 0,51) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

für: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Bei T = 298 K ergibt sich damit: $k^{298\text{K}} = 2,52\text{E}+13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.4.2.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen

Analog zur Bestimmung des Anteils an Kohlenmonoxid bei der Reaktion $\text{CH}_3 + \text{O}$ (vgl. Kap. 4.4.1, S. 198) wird nachfolgend dieser Anteil für die Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$ bestimmt.

Dazu wurden Messungen bei einer Temperatur von 298 K, einem Druck von 189 Pa und Gasflüssen von $\phi_{\text{He}} = 600 \text{ SCCM}$, $\phi_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 26,1 \text{ SCCM}$, $\phi_{\text{F}_2/\text{He}} = 95,9 \text{ SCCM}$ und $\phi_{\text{O}_2} = 5 \text{ SCCM}$ (insgesamt also: $\phi_{\text{gesamt}} = 727 \text{ SCCM}$) ausgeführt. Methan wurde zur Eichung später durch Argon ersetzt ($\phi_{\text{Ar}} = 26,1 \text{ SCCM}$).

Damit errechnet man als Ausgangskonzentration für Methan: $[\text{CH}_4]_0 = 2,74 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ und für Argon $[\text{Ar}]_0 = 2,74 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$.

Auf dem Molekül-Peak von Chlormethan (m/z 50) konnte nun der Umsatz bei Zugabe von Fluor-Atomen bestimmt werden.

Umsatz von Chlormethan auf m/z 50:					
	Zustand MWE	DATA	Umsatz		
Messung1:	aus, d.h. „-F“	6,25E+004			
	ein, d.h. „+F“	3,99E+004	36,11%		
Messung2:	aus, d.h. „-F“	6,13E+004		Mittelwert:	35,93%
	ein, d.h. „+F“	3,94E+004	35,76%		

¹⁴⁶ Hold, M. (1997), S. 122.

¹⁴⁷ Hold, M. (1997), S. 123.

Zur Durchführung der in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschriebenen Umsatzkorrektur waren folgende Messungen auf dem Fragment-Peak des Chlormethans m/z 49 erforderlich:

Intensität Fragment-Peak auf m/z 49 (MWE: ausgeschaltet):				
Messung1:	DATA (unkorr.)	3,84E+003	=> Korr.-wert:	2456,99
Messung2:	DATA (unkorr.)	3,77E+003	=> Korr.-wert:	2413,42
			Mittelwert:	2435,21

Nun mußte der Umsatz des Chlormethyl-Radikals bei Zugabe von Sauerstoff-Atomen ermittelt werden (wegen großer Streuungen waren mehrere Messungen erforderlich):

Umsatz auf Radikal-Peak m/z 49:				
Messung1:	DATA „-O“ (unkorr.)	3,29E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	2,61E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	80,09%
Messung2:	DATA „-O“ (unkorr.)	3,20E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	2,66E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	70,42%
Messung3:	DATA „-O“ (unkorr.)	3,38E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	2,62E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	80,87%
Messung4:	DATA „-O“ (unkorr.)	3,33E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	2,64E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	77,75%
Messung5:	DATA „-O“ (unkorr.)	3,23E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	2,66E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	72,42%
Messung6:	DATA „-O“ (unkorr.)	3,20E+003		
	DATA „+O“ (unkorr.)	2,63E+003	Umsatz nach Umsatzkorrektur	74,53%
			Mittelwert:	76,01%
			=> $[\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{reagiert}}$ / mol/cm ³ :	7,48E-010

Die Konzentration der Chlormethyl-Radikale, die mit Sauerstoff-Atomen reagiert haben, ergab sich aus der Ausgangskonzentration von Chlormethan, dem Umsatz von Chlormethan mit F-Atomen und dem Umsatz der Chlormethyl-Radikale mit Sauerstoff-Atomen:

$$[\text{CH}_2\text{Cl}]_{\text{reagiert}} = 2,74 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3 \cdot (0,3593) \cdot (0,7601) = 7,48 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3 .$$

Nun erfolgte die eigentliche Messung auf dem Molekül-Peak von CO:

Messung auf m/z 28 (DATA-Werte):			
Messung-Nr.	+F -O	+F +O	Differenz
1	2,77E+003	4,90E+002	2278,5
2	2,82E+003	4,67E+002	2355,2
3	2,82E+003	4,95E+002	2320,2
		Mittelwert:	2317,97
	=> effektive Zunahme durch CO:		2317,97

Um aus den DATA-Werten die Konzentration [CO] berechnen zu können, waren nun noch die DATA-Werte für Argon erforderlich (vgl. Gleichung (30), S. 199):

Messung I(Ar) auf m/z 40:	
Messung-Nr.	DATA
1	1,362E+04
2	1,307E+04
3	1,362E+04
4	1,307E+04
5	1,408E+04
6	1,450E+04
7	1,448E+04
8	1,428E+04
Mittelwert:	1,384E+04

Mit dem Verhältnis der massenspektrometrischen Empfindlichkeiten $\varepsilon(\text{CO}) / \varepsilon(\text{Ar}) = 1,42$ aus Tabelle 52 (S. 198) bzw. Abbildung 174 (S. 199) kann man mittels Gleichung (30) (S. 199) die Konzentration an CO berechnen:

$$[\text{CO}] = \frac{1}{1,42} \cdot \frac{2317,97}{1,384 \cdot 10^4} \cdot 2,74 \cdot 10^{-09} \text{ mol/cm}^3 = 3,23 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$$

Mit dem Verhältnis aus der entstandenen CO-Konzentration und der Konzentration der Methyl-Radikale, die insgesamt mit Sauerstoff-Atomen reagiert haben, läßt sich schlußendlich der Anteil α für den Reaktionskanal der CO-Bildung berechnen:

$$\alpha(\text{CO}) = \frac{3,23 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3}{7,48 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3} = 43 \text{ mol \%}$$

Aus den Standardabweichungen der einzelnen Messungen kann gemäß den Gesetzen der

Fehlerfortpflanzung ein Fehler von $\pm 2\%$ angegeben werden.

Als Endergebnis erhält man daher: $\alpha(\text{CO}) = (43 \pm 2) \text{ mol-\%}$.

Unter der Voraussetzung, daß für die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{O}$ nur *ein* Reaktionskanal existiert, der zu Methanal (HCHO) führt, war für die hier untersuchte Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$ ein Anteil von 35,5 mol-% für den Kanalanteil zum Methanal ermittelt worden¹⁴⁸. In Kapitel 4.4.1 (S. 198) wurde jedoch für $\text{CH}_3 + \text{O}$ ein Anteil von 46 mol-% für den Reaktionskanal bestimmt, der zu Kohlenmonoxid führt. Damit kann der Anteil für Methanal nur noch 54 mol-% betragen. Berücksichtigt man diese neue Erkenntnis bei der Auswertung, dann erhält man für die Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$ einen Anteil von 19 mol-% für den Kanalanteil, der zu Methanal führt.

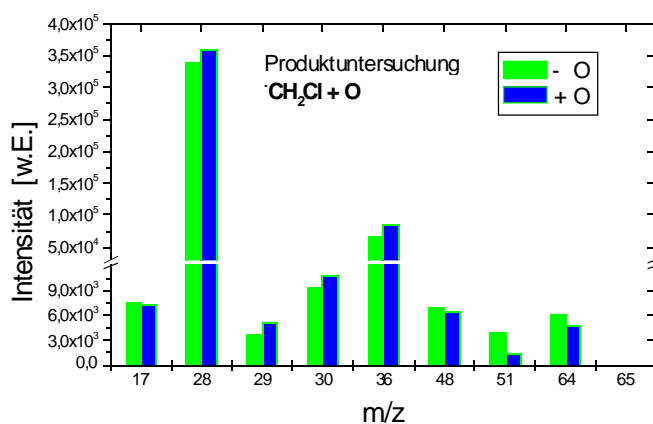


Abbildung 177: EI-MS Produktuntersuchung $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$; 298 K

Die Bedingungen während der Aufnahme des Produktspektrums¹⁴⁹ in Abbildung 177 waren: $\vartheta = 25\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 15,83\text{ cm}^3/\text{s}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}} = 0,42\text{ cm}^3/\text{s}$; $p_{\text{StR}} = 173\text{ Pa}$; Reaktionsstrecke = 7,5 cm; $\text{IP} = 22,0\text{ eV}$; Zählzeit = 20 s; Mittelwert aus 6 Messungen gebildet.

Gemäß Abbildung 177 wurde keine Zunahme auf $m/z = 64$ (ClCHO) beobachtet, so daß Reaktionskanal (1) der Abbildung 178 nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Die Zunahmen auf $m/z = 28$ (CO) und 36 (HCl) könnten durch Kanal (2), aber auch durch die Folgereaktion (5) erklärt werden, so daß Kanal (1) zumindest nicht ausgeschlossen werden kann. Kanal (3) der Abbildung 178 wird durch Zunahme auf $m/z = 30$ (HCHO) bestätigt; Kanal (4) durch die Zunahme auf $m/z = 29$ (HCO). Die Zunahme auf $m/z = 29$ kann nicht nur durch ein Fragment des HCHO und/oder den Anteil des (^{13}C)-Isotops im CO erklärt werden. Zur Bestätigung von Kanal (6) hätte auf Grund des ^{37}Cl -Isotops eine Zunahme auf $m/z = 65$

¹⁴⁸ Hold, M. (1997), S. 92 f. und 125.

¹⁴⁹ Hold, M. (1997), S. 91.

vorliegen müssen, was jedoch nicht beobachtet wurde. Auch Kanal (7) konnte nicht gefunden werden, denn weder auf $m/z = 17$ (OH) noch auf $m/z = 48$ (CHCl) wurde eine Zunahme beobachtet.

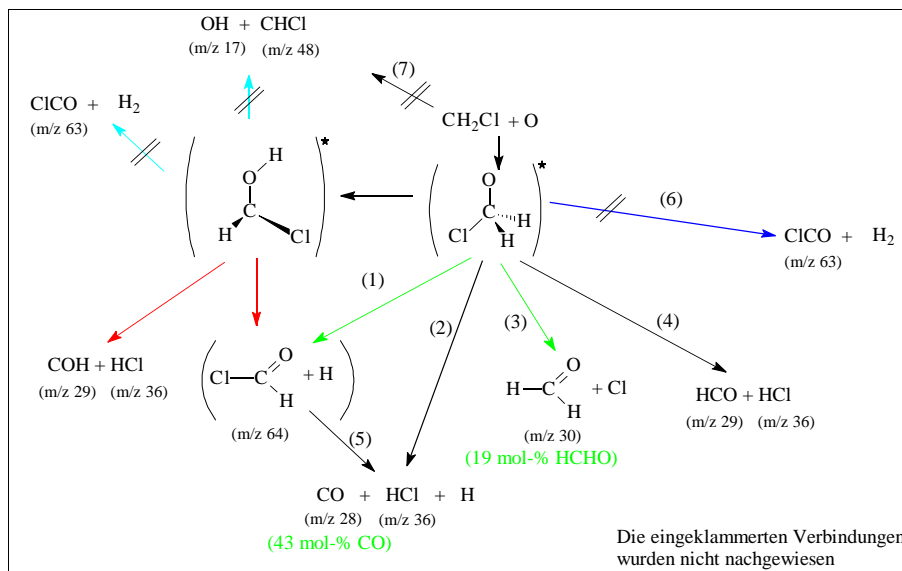


Abbildung 178: Reaktionskanäle für $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$

In nachstehendem Energiediagramm (Abbildung 179) sind die Standardbildungsenthalpien der Produkte für 298 K eingezeichnet. Darin erkennt man, daß die gefundenen Produktkanäle auch die thermodynamisch günstigsten sind. Zur Begründung, warum die Reaktionen zu den Produkten unmittelbar von dem gebildeten hochangeregten Komplex ausgehen, läßt sich sagen, daß die Stoßstabilisierung relativ zum Geschwindigkeitskoeffizienten $k(E)$ des unimolekularen Zerfalls als unwahrscheinlich anzusehen ist¹⁵⁰.

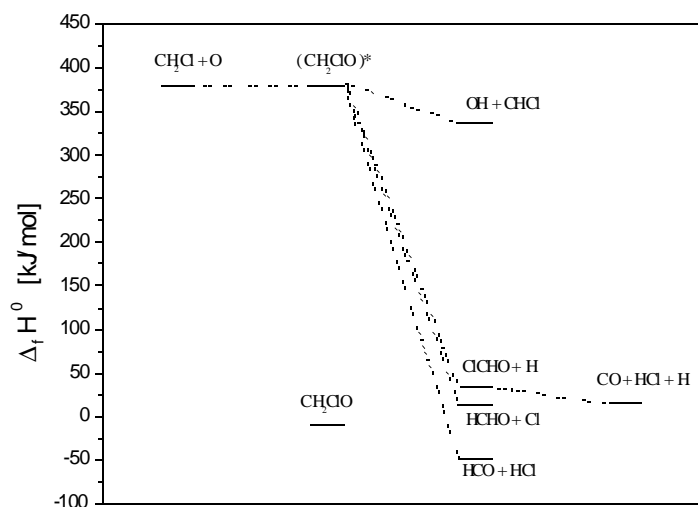


Abbildung 179: Energiediagramm der Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$; 298 K

¹⁵⁰ Vgl. dazu die Abschätzung auf S. 216 ff.

4.4.2.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen

Die Reaktion wurde temperaturabhängig zwischen 258 und 358 K relativ zu CH_2OCH_3 ausgeführt. Als Geschwindigkeitskoeffizient erhält man¹⁵¹:

$$k(T) = (8,9 \pm 1,8) \cdot 10^{13} \exp\{-(-0,10 \pm 0,53) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

für: $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{Produkte}$

Für $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich damit: $k^{298\text{K}} = 9,3\text{E}+13 \text{ cm}^3/(\text{mol s})$.

4.4.2.5 REMPI-Nachweis des erzeugten Radikals

Es soll nun überprüft werden, ob das durch Zugabe von F-Atomen erzeugte Radikal auch mit dem REMPI-Verfahren (möglichst selektiv) zu ionisieren ist. Dieses Verfahren sowie die dafür eingesetzte Apparatur ist eingehend in Kap. 3.1.4 (S. 33 ff.) beschrieben. Die Meßwerte sind mit dem automatischen Wellenlängendurchlauf registriert worden (vgl. Kap. 3.5.4, S. 57), wobei zur Auswertung das Peakmaximum bei m/z 49 sowie 51 (bzw. den entsprechenden Flugzeiten) herangezogen wurde.

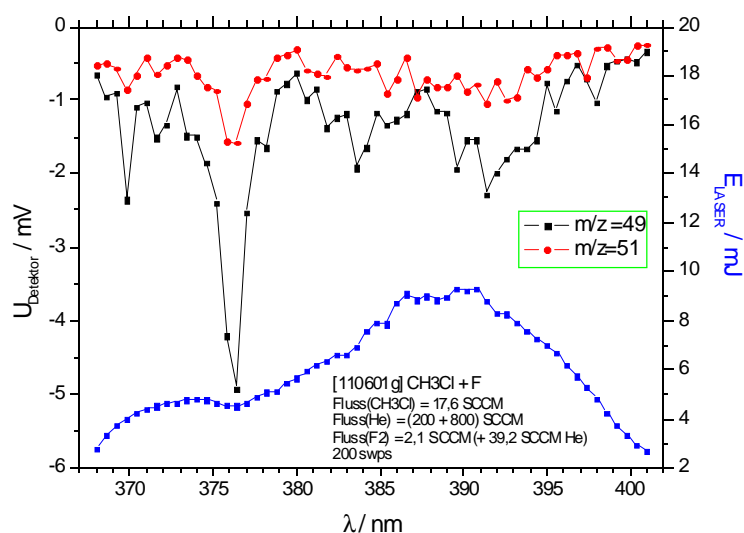


Abbildung 180: REMPI-Wellenlängendurchlauf 368-402 nm f. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}$

Das Radikal konnte gemäß Abb. 180 bei der Wellenlänge $\lambda = 376,4 \text{ nm}$ nachgewiesen werden.

In der Umgebung dieses Peaks wurde anschließend mit einer feineren Auflösung das Maximum (bzw. mathematisch gesehen: Minimum) genauer gesucht und bei $\lambda = 376,025 \text{ nm}$ gefunden

¹⁵¹ Hold, M. (1997), S. 127 f.

(vgl. Abbildung 181).

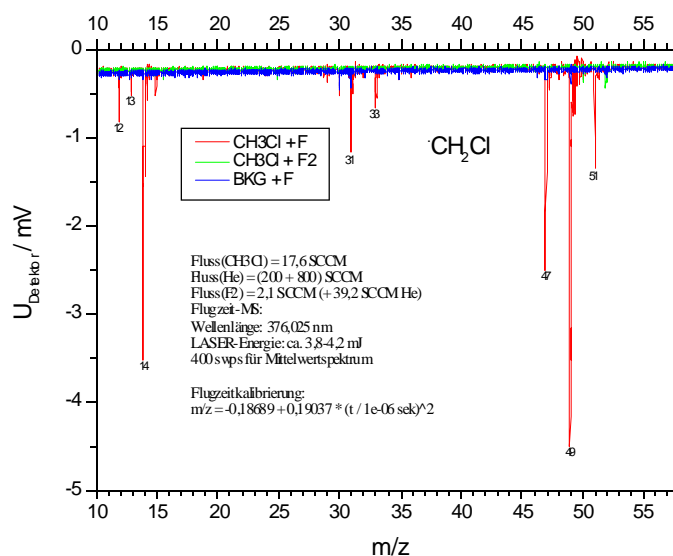


Abbildung 181: REMPI-Nachweis CH₂Cl bei 376,025 nm

In Abbildung 181 erkennt man, daß bei Zugabe von Fluor-Atomen zu CH₃Cl insbesondere Peaks bei m/z 49 und 51 (d.h. der Masse des erzeugten CH₂Cl-Radikals) entstehen (rote Linie) und diese vollständig verschwinden, wenn der Zufluß von CH₃Cl oder derjenige der Fluor-Atome abgeschaltet wird (blaue bzw. grüne Linie in Abb. 181).

4.4.2.6 Diskussion der Ergebnisse

In der analogen Reaktion $\text{CH}_2\text{F} + \text{O}$ wird der Formaldehyd-Anteil mit 9 mol-% angegeben¹⁵², was deutlich geringer als die hier für $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$ bestimmten 19 mol-% ist; dennoch erscheint dieser Wert plausibel zu sein, weil die dazu notwendige C-F-Spaltung wesentlich mehr Energie erfordert als der hier notwendige C-Cl-Bindungsbruch¹⁵³. Für $\text{CH}_2\text{F} + \text{O}$ wird mit 96 mol-% CO als Hauptprodukt angegeben, welches auch für $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$ (neben Formaldehyd) als Hauptprodukt mit 43 mol-% identifiziert wurde und der thermodynamisch günstigen HF- bzw. HCl-Eliminierung entspricht. In geringerem Maß wurde in beiden Reaktionen HCO nachgewiesen.

Qualitativ erhält man also eine recht gute Übereinstimmung bezüglich der Produkte beider Reaktionen.

¹⁵² Beiderhase, T. (1995); S. 77-80

¹⁵³ Bezüglich der Bindungsstärken vergleiche: Lide, D. (1991); Abschnitt 9 S. 121.

Dort wird deutlich, daß die C-Cl-Bindung etwa 20-25 % schwächer als C-F ist.

Es existiert auch eine theoretische Untersuchung der Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$, die auf der Methode G2MP2 basiert¹⁵⁴.

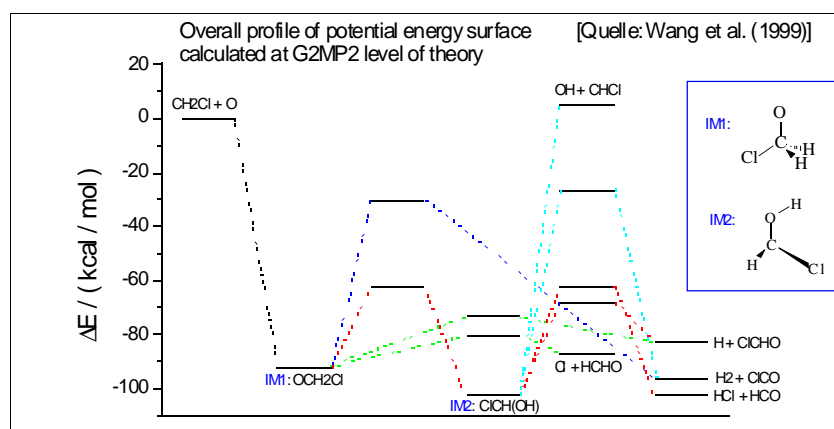


Abbildung 182: Theoretisches Energieprofil für $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$

Die in Abbildung 182 nicht beschrifteten Energiestufen gehören zu Übergangszuständen¹⁵⁵. Diese theoretischen Ergebnisse sind in Einklang mit den hier ermittelten experimentellen. Tatsächlich gefunden wurden nämlich nur die Produkte mit den geringsten Energiebarrieren; das sind diejenigen, die in Abbildung 182 auf dem roten oder grünen „Reaktionsweg“ erreichbar sind. Der grünen Linie folgend ist das günstigste Produkt Methanal (HCHO), das immerhin zu 19 mol-% experimentell gefunden wurde. Das zweite Produkt auf dem „grünen“ Weg führt zu ClCHO . Es wurde im Experiment zwar nicht nachgewiesen, jedoch vermutlich deshalb, weil es sehr schnell zu $\text{CO} + \text{HCl}$ weiterzerfallen ist. Diesbezüglich lag eine theoretische Berechnung nicht vor. Das ClCHO kann auch über den „roten Weg“ erreicht werden. Da experimentell CO als Hauptprodukt identifiziert werden konnte, ist der Zerfall von ClCHO zu $\text{CO} + \text{HCl}$ sehr wahrscheinlich. Ebenfalls über einen rot skizzierten „Weg“ kann $\text{HCl} + \text{HCO}$ gebildet werden, welches auch im Experiment zu finden war. Die nur über die energetisch sehr ungünstigen blauen und cyanfarbenen Wege erreichbaren Produkte konnten experimentell nicht ermittelt werden.

Zur leichteren Vergleichbarkeit sind die „Reaktionswege“ oben in Abb. 182 in den gleichen Farben wie in Abb. 178 (S. 208) dargestellt.

¹⁵⁴ Wang, B.; Hou, H.; Gu, Y. (1999).

¹⁵⁵ vgl. dazu die Original-Abbildung in: Wang, B.; Hou, H.; Gu, Y. (1999), S. 2062.

4.4.3 Das Dichlormethan (CH₂Cl₂)

4.4.3.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Bei der Reaktion von Dichlormethan mit Fluor-Atomen wurde nur der Abstraktionskanal gefunden, der zur Bildung des Dichlormethyl-Radikals führt¹⁵⁶: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{F} \rightarrow \text{CHCl}_2 + \text{HF}$

4.4.3.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Die Reaktion wurde temperaturabhängig zwischen 253 und 358 K relativ zu Methan untersucht. Als Geschwindigkeitskoeffizient erhält man¹⁵⁷:

$$k = (8,4 \pm 1,0) \cdot 10^{12} \exp\{-(-0,12 \pm 0,29) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

für: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Für T = 298 K ergibt sich damit: $k^{298\text{K}} = 8,8\text{E}+12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.4.3.3 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen

Analog zur Bestimmung des Anteils an Kohlenmonoxid bei der Reaktion $\text{CH}_3 + \text{O}$ (vgl. Kap. 4.4.1, S. 198) wird nachfolgend dieser Anteil für die Reaktion $\text{CHCl}_2 + \text{O}$ bestimmt.

Dazu wurden Messungen bei einer Temperatur von 298 K, einem Druck von 224 Pa und Gasflüssen von $\phi_{\text{He}} = 902,6 \text{ SCCM}$, $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 24,9 \text{ SCCM}$, $\phi_{\text{F}_2} = 4,8 \text{ SCCM}$ und $\phi_{\text{O}_2} = 12 \text{ SCCM}$ (insgesamt also: $\phi_{\text{gesamt}} = 944,3 \text{ SCCM}$) ausgeführt. Später wurde zur Eichung noch Argon zugeführt ($\phi_{\text{Ar}} = 55,6 \text{ SCCM}$, dann: $\phi_{\text{gesamt}} = 999,9 \text{ SCCM}$).

Damit errechnet man als Ausgangskonzentration für Methan: $[\text{CH}_4]_0 = 2,38 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$ und für Argon $[\text{Ar}]_0 = 5,12 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$.

Auf dem Molekül-Peak von Dichlormethan (m/z 84) konnte nun der Umsatz bei Zugabe von Fluor-Atomen bestimmt werden.

Umsatz von Dichlormethan auf m/z 84:					
	Zustand MWE	DATA	Umsatz		
Messung1:	aus, d.h. „-F“	4,750E+04			
	ein, d.h. „+F“	2,977E+04	37,32%		

Zur Durchführung der in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschriebenen Umsatzkorrektur waren folgende Messungen auf dem Fragment-Peak des Dichlormethans m/z 83 erforderlich:

¹⁵⁶ Hold, M. (1997), S. 113.

¹⁵⁷ Hold, M. (1997), S. 114 f.

Intensität Fragment-Peak auf m/z 83 (MWE: ausgeschaltet):			
Messung1:	DATA (unkorr.)	1508	=> Korr.-wert: 945,25

Nun mußte der Umsatz des Dichlormethyl-Radikals bei Zugabe von Sauerstoff-Atomen ermittelt werden (wegen großer Streuungen waren mehrere Messungen erforderlich):

Umsatz auf Radikal-Peak m/z 83:				
Messung1:	DATA „-O“ (unkorr.)	1,213E+03		
	DATA „+O“ (unkorr.)	1,046E+03	Umsatz nach Umsatzkorrektur	62,37%
Messung2:	DATA „-O“ (unkorr.)	1,177E+03		
	DATA „+O“ (unkorr.)	1,053E+03	Umsatz nach Umsatzkorrektur	53,51%
Messung3:	DATA „-O“ (unkorr.)	1,223E+03		
	DATA „+O“ (unkorr.)	1,028E+03	Umsatz nach Umsatzkorrektur	70,21%
			Mittelwert:	62,03%
		=> $[\text{CHCl}_2]_{\text{reagiert}}$ / mol/cm ³ :		5,51E-10

Die Konzentration der Dichlormethyl-Radikale, die mit Sauerstoff-Atomen reagiert haben, ergab sich aus der Ausgangskonzentration von Dichlormethan, dem Umsatz von Dichlormethan mit F-Atomen und dem Umsatz der Dichlormethyl-Radikale mit Sauerstoff-Atomen:

$$[\text{CHCl}_2]_{\text{reagiert}} = 2,38 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3 \cdot (0,3732) \cdot (0,6203) = 5,51 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3 .$$

Nun erfolgte die eigentliche Messung auf dem Molekül-Peak von CO:

Messung auf m/z 28 (DATA-Werte):			
Messung-Nr.	+F -O	+F +O	Differenz
1	1,992E+03	2,250E+02	1767
2	3,393E+03	4,477E+02	2945,3
3	3,217E+03	5,262E+02	2690,8
4	3,01E+003	4,81E+002	2524,2
		Mittelwert:	2481,83
	=> effektive Zunahme durch CO:		2481,83

Um aus den DATA-Werten die Konzentration $[\text{CO}]$ berechnen zu können, waren nun noch die

DATA-Werte für Argon erforderlich (vgl. Gleichung (30), S. 199):

Messung I(Ar) auf m/z 40:	
Messung-Nr.	DATA
1	2,382E+04
2	2,272E+04
3	2,277E+04
4	2,292E+04
Mittelwert:	2,306E+04

Mit dem Verhältnis der massenspektrometrischen Empfindlichkeiten $\epsilon(\text{CO}) / \epsilon(\text{Ar}) = 1,42$ aus Tabelle 52 (S. 198) bzw. Abbildung 174 (S. 199) kann man mittels Gleichung (30) (S. 199) die Konzentration an CO berechnen:

$$[\text{CO}] = \frac{1}{1,42} \cdot \frac{2481,83}{2,306 \cdot 10^4} \cdot 2,38 \cdot 10^{-09} \text{ mol/cm}^3 = 3,88 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$$

Mit dem Verhältnis aus der entstandenen CO-Konzentration und der Konzentration der Methyl-Radikale, die insgesamt mit Sauerstoff-Atomen reagiert haben, läßt sich schlußendlich der Anteil α für den Reaktionskanal der CO-Bildung berechnen:

$$\alpha(\text{CO}) = \frac{3,88 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3}{5,51 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3} = 70 \text{ mol \%}$$

Aus den Standardabweichungen der einzelnen Messungen kann gemäß den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung ein Fehler von $\pm 9 \%$ angegeben werden.

Als Endergebnis erhält man daher: **$\alpha(\text{CO}) = (70 \pm 9) \text{ mol-\%}$.**

Das qualitative Produktspektrum¹⁵⁸ (Abb. 183) wurde mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter folgenden Versuchsbedingungen aufgenommen (zur Ausführung der Messungen siehe Kapitel 3.5.1, S. 50): $\vartheta = +25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 15,83 \text{ cm}^3/\text{s}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0,96 \text{ cm}^3/\text{s}$; $p_{\text{str}} = 147 \text{ Pa}$; $s = 8,5 \text{ cm}$; $\text{IP} = 19,5 \text{ eV}$; Zählzeit = 20 s; Mittelwert aus 3 Messungen

Es zeigt (Abb. 183) keine Zunahme auf $m/z = 98$ bzw. 100 (COCl_2), so daß Reaktionskanal (3) und/oder (4) in Abb. 184 unter den Versuchsbedingungen nicht gefunden wurde. Eine geringe Zunahme auf $m/z = 64$ (ClCHO) bestätigt Kanal (1) und die starke Zunahme auf $m/z = 63$ bzw. 65 (ClCO) spricht für die Anwesenheit von Kanal (2) und/oder (5). Die sehr starke

¹⁵⁸ Hold, M. (1997), S. 67.

Zunahme auf $m/z = 28$ (CO), 35 (Cl) und 36 bzw. 38 (HCl) könnte durch die Kanäle (7), (8) und/oder (9) erklärt werden.

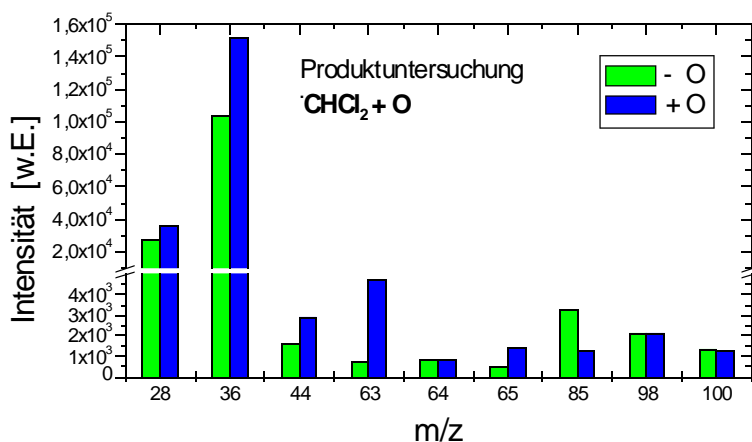


Abbildung 183: EI-MS Produktuntersuchung $CHCl_2 + O$

Die Kanäle (10) und (11) werden nicht bestätigt, da auf $m/z = 82$ (CCl_2) keine Zunahme beobachtet werden konnte.

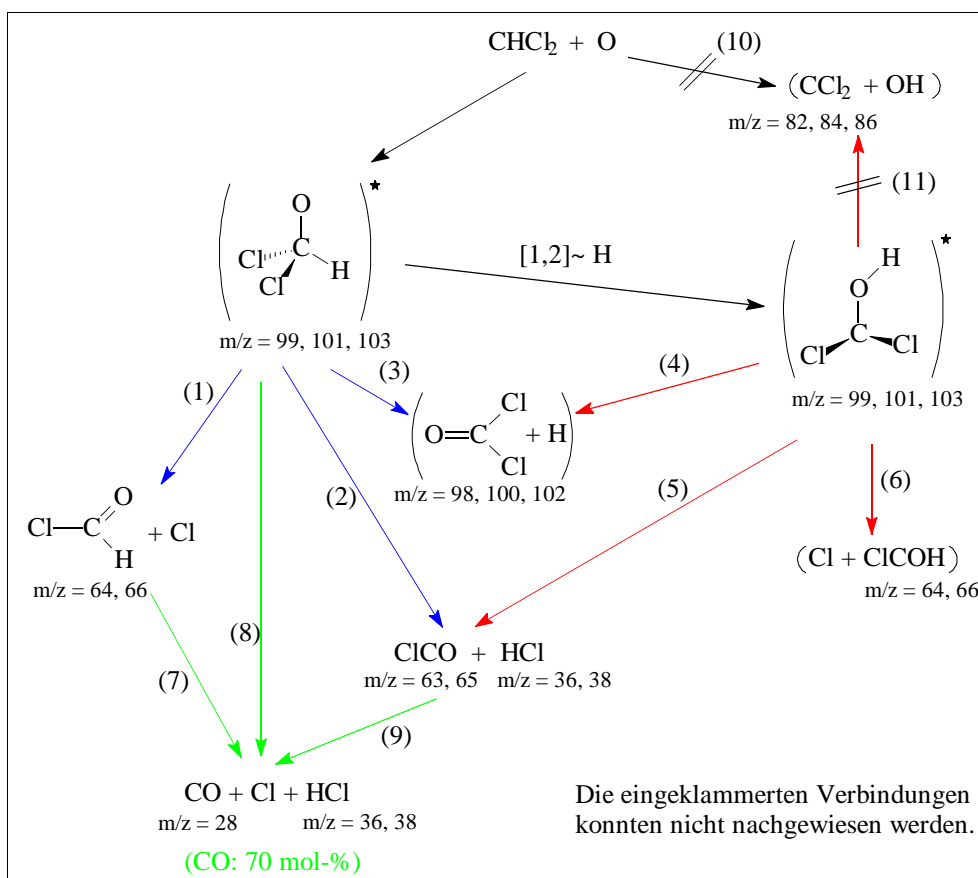


Abbildung 184: Reaktionskanäle f. $CHCl_2 + O$

Die bei Verlängerung der Reaktionsstrecke von 3,0 auf 8,5 cm beobachtete Zunahme auf $m/z = 44$ (CO_2) kann durch die Folgereaktion $ClCO + O \rightarrow CO_2 + Cl$ erklärt werden.

In nachstehendem Energiediagramm (Abbildung 185) sind die Standardbildungsenthalpien der Produkte aus Abbildung 184 für 298 K eingezeichnet.

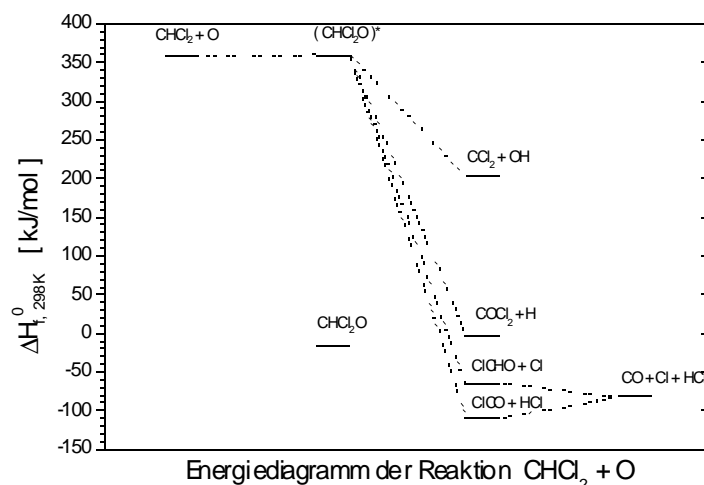


Abbildung 185: Standardbildungsenthalpien der Produkte aus $\text{CHCl}_2 + \text{O}$

Dort erkennt man, daß die gefundenen Reaktionsprodukte gleichzeitig die thermodynamisch günstigsten sind.

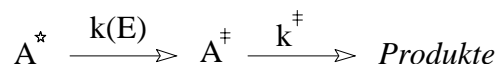
Der durch die Reaktion $\text{CHCl}_2 + \text{O} \rightarrow (\text{CHCl}_2\text{O})^*$ gebildete hoch angeregte Komplex liegt 375,4 kJ/mol über seinem (berechneten) Grundzustand, was zu einem hohen Wert für den Geschwindigkeitskoeffizient des unimolekularen Zerfalls $k(E)$ führt¹⁵⁹. Deshalb ist die Lebensdauer solcher Komplexe in der Regel um Größenordnungen kleiner als die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen bei dem gewählten Druck^{160,161}. Bezüglich der Zahl der Stöße von $(\text{CHCl}_2\text{O})^*$ mit Helium kann eine Abschätzung durch Berechnung der Stoßzahl gemäß Gleichung (14) (S. 11) gemacht werden; unter Verwendung der im Anhang abgeschätzten Lennard-Jones-Parameter für den angeregten Komplex erhält man bei 298 K: $Z_{\text{AB}} = 3,12\text{E}+14 \text{ cm}^3/(\text{mol s})$. Für einen Druck von 80 Pa ergibt das: $[\text{He}] \cdot Z_{\text{AB}} = 9,4\text{E}+06$ Stöße pro Sekunde; bei 220 Pa sind es $2,5\text{E}+07$ Stöße pro Sekunde. Eine Abschätzung für $k(E)$ soll hier nur nach der einfacheren Theorie erfolgen. Diese geht von s gleichen Oszillatoren mit identischer Schwingungsfrequenz ν im Molekül aus und berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von insgesamt ν Quanten (Gesamtenergie im Molekül = $\nu \cdot h \cdot \nu$) gerade m Quanten in der für den unimolekularen Zerfall kritischen Koordinate „angesammelt“ werden. Dabei wird

159 Vgl. dazu die RRKM-Theorie (z.B. in Pilling / Seakins (1995) S. 124-136)

160 Vgl. dazu : Rohde, G. (1991); S. 97-102

161 Vgl. dazu : Hoyermann, K. (1979)

vorausgesetzt, daß sich die Energie innerhalb der Oszillatoren beliebig umverteilen kann¹⁶². Das allgemein angeregte Teilchen A^* muß also erst m Quanten in der „richtigen“ Bindung lokalisieren und kann dann als „speziell angeregtes“ Molekül A^\ddagger zerfallen



Für die Wahrscheinlichkeit P^\ddagger , daß von insgesamt v Quanten m in einer Bindung stecken gilt¹⁶³:

$$P^\ddagger = \frac{(v-m+s-1)! v!}{(v-m)!(v+s-1)!}$$

Unter der Annahme der Quasistationarität für $[A^\ddagger]$ erhält man¹⁶⁴:

$$k(E) = k^\ddagger \cdot P^\ddagger$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient k^\ddagger dürfte in der Größenordnung einer Schwingungsfrequenz liegen. Aus Infrarot-Spektren ist bekannt, daß die Wellenzahlen der Streckschwingungen C-H ca. 3000 cm^{-1} ; C-C ca. 1000 cm^{-1} und C-Cl ca. 700 cm^{-1} betragen¹⁶⁵.

Für die folgenden Berechnungen (Tabelle 53) wurde für k^\ddagger die Frequenz der C-Cl-Schwingung ($2,05\text{E}+13 \text{ s}^{-1}$) verwendet und die Gesamtenergie im Molekül mit $E = 375,4 \text{ kJ/mol}$ angenommen ($\Rightarrow v = 46$ Quanten $h\nu$); für die Zahl der Oszillatoren in $(\text{CHCl}_2\text{O})^*$ wird $s = 3 \cdot 5 \cdot 6 = 9$ angesetzt:

Energiebarriere= $m \cdot h \cdot \nu$ E_0 [J / mol]	m Quanten	P^\ddagger	$k(E)$ [1/s]
3,59E+05	44	4,32E-08	8,85E+05
3,51E+05	43	1,59E-07	3,24E+06
3,43E+05	42	4,76E-07	9,73E+06
3,35E+05	41	1,24E-06	2,53E+07
3,26E+05	40	2,89E-06	5,90E+07
3,18E+05	39	6,18E-06	1,26E+08
3,10E+05	38	1,24E-05	2,53E+08
3,02E+05	37	2,34E-05	4,78E+08
2,94E+05	36	4,21E-05	8,60E+08
2,86E+05	35	7,26E-05	1,49E+09
2,77E+05	34	1,21E-04	2,48E+09
2,69E+05	33	1,96E-04	4,00E+09
2,61E+05	32	3,07E-04	6,29E+09
2,53E+05	31	4,71E-04	9,64E+09
2,45E+05	30	7,07E-04	1,45E+10

Tabelle 53: Abschätzung $k(E)$ für unimolekularen Zerfall von $(\text{CHCl}_2\text{O})^*$

162 In Pilling/Seakins (1995) S. 137 ist für die Energieumverteilung ein Geschwindigkeitskoeffizient von $\approx 1\text{E}+12 \text{ s}^{-1}$ angegeben, so daß diese Voraussetzung erfüllt sein sollte.

163 Pilling / Seakins (1995); S. 127; Gleichung E-22.

164 Pilling / Seakins (1995); S. 126-127; Abwandlung von Gleichung E-25.

165 Hesse / Meier / Zeeh (1995); S. 39.

Die berechneten Werte der Tabelle 53 sind in Abb. 186 grafisch dargestellt.

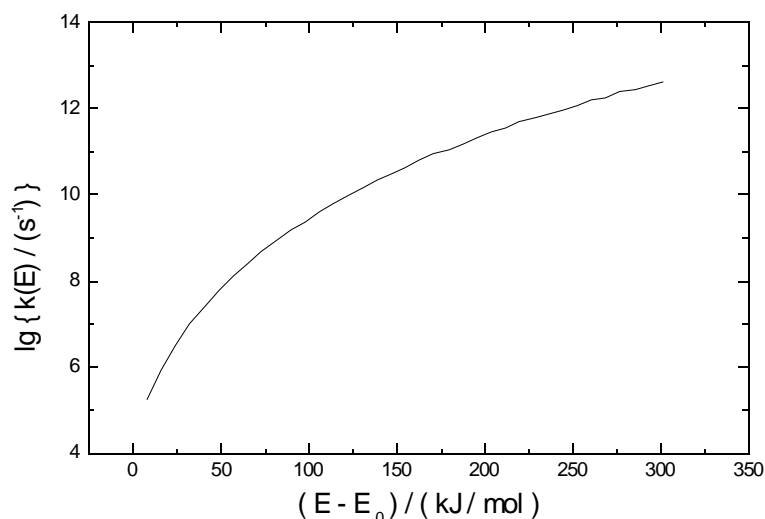


Abbildung 186: Abschätzung $k(E)$ für unimolekularen Zerfall von $(\text{CHCl}_2\text{O})^*$

Weil auch bei hohen Energiebarrieren (≤ 277 kJ/mol) der Wert für $k(E)$ um den Faktor 100 größer als die Zahl der Stöße ($\leq 2,5\text{E}+07$ s⁻¹) ist, kann auch unter der Annahme *starker Stöße*¹⁶⁶ eine Stoßstabilisierung als unwahrscheinlich und somit das Energiediagramm in oben gezeichneter Form als gerechtfertigt angesehen werden. Im Rahmen der Diskussion der Ergebnisse ist in Abbildung 195 (S. 228) auch ein Energieprofil mit den berechneten Energiebarrieren für verschiedene Übergangszustände der Reaktion $\text{CHCl}_2 + \text{O}$ dargestellt; diesem Profil kann man entnehmen, daß lediglich für zwei Reaktionskanäle (die beide zu $\text{OH} + \text{CCl}_2$ führen) Energien von über 200 kJ/mol (bezogen auf OCHCl_2 im Grundzustand) aufzuwenden sind. Demnach ist für alle übrigen Kanäle eine Stoßstabilisierung vor dem unimolekularen Zerfall auszuschließen.

Zudem wurde im Experiment keine Zunahme auf der Masse des angeregten Komplexes beobachtet.

4.4.3.4 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen

Die Reaktion wurde temperaturabhängig zwischen 258 und 358 K relativ zu CH_3 ausgeführt. Als Geschwindigkeitskoeffizient erhält man¹⁶⁷:

$$k = (8,6 \pm 3,8) \cdot 10^{13} \exp\{-(1,7 \pm 1,1) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

für: $\text{CHCl}_2 + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$

166 Jeder Stoß führt zur vollständigen Deaktivierung des angeregten Komplexes.

167 Hold, M. (1997), S. 120 f.

Für $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich damit: $k^{298\text{K}} = 4,3\text{E}+13 \text{ cm}^3/(\text{mol s})$.

4.4.3.5 REMPI-Nachweis des erzeugten Radikals

Es soll nun überprüft werden, ob das durch Zugabe von F-Atomen erzeugte Radikal auch mit dem REMPI-Verfahren (möglichst selektiv) zu ionisieren ist. Dieses Verfahren sowie die dafür eingesetzte Apparatur ist eingehend in Kap. 3.1.4 (S. 33 ff.) beschrieben. Die Meßwerte sind mit dem automatischen Wellenlängendurchlauf registriert worden (vgl. Kap. 3.5.4, S. 57), wobei zur Auswertung einmal das Peakmaximum und einmal das Peakintegral bei m/z 83 sowie 85 (bzw. den entsprechenden Flugzeiten) herangezogen wurde.

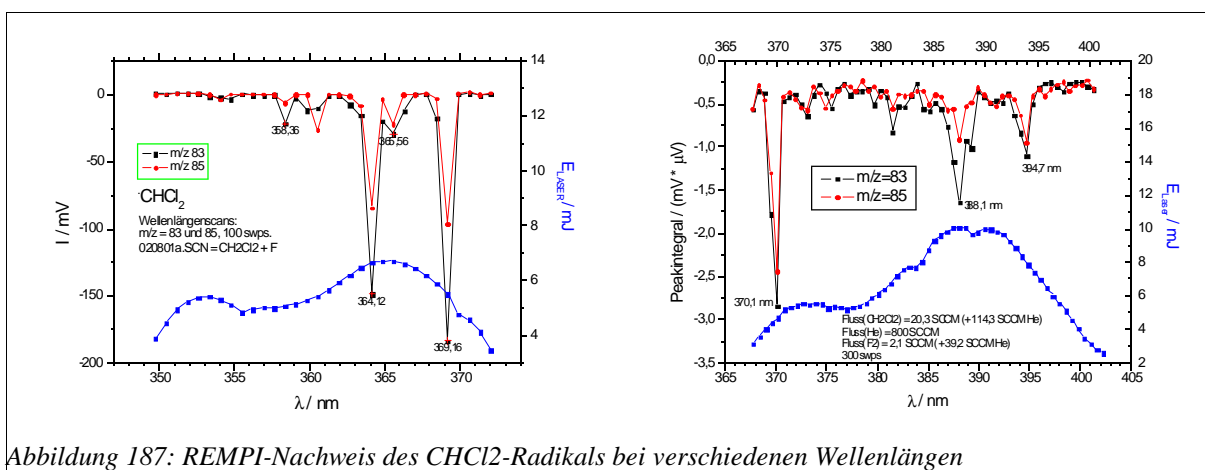


Abbildung 187: REMPI-Nachweis des CHCl_2 -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen

Das Radikal konnte gemäß Abb. 187 bei den Wellenlängen $\lambda = 364,1; 369,2; 370,1; 388,1$ und $394,7 \text{ nm}$ nachgewiesen werden.

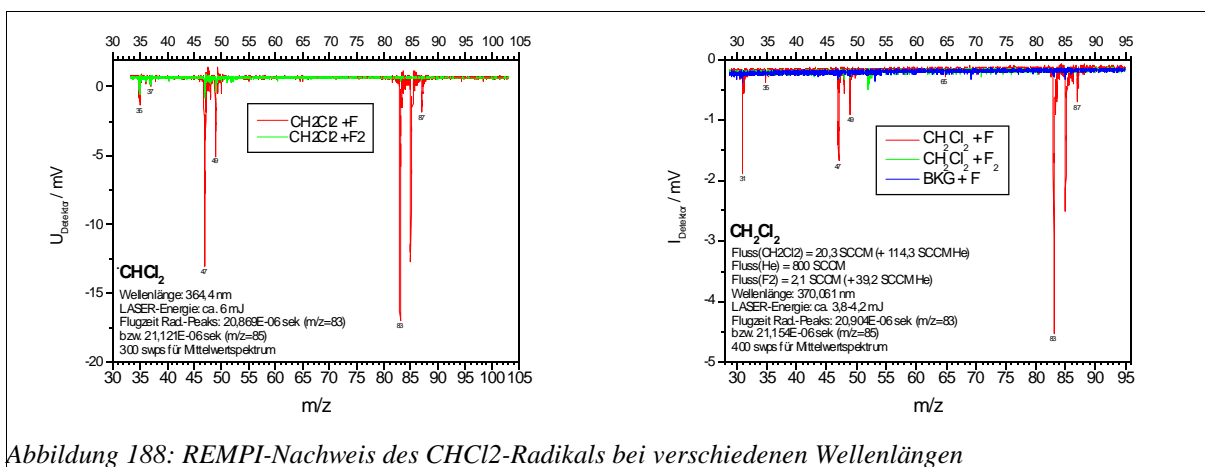


Abbildung 188: REMPI-Nachweis des CHCl_2 -Radikals bei verschiedenen Wellenlängen

In der Umgebung dieser Peaks wurde anschließend mit einer feineren Auflösung das Maximum (bzw. mathematisch gesehen: Minimum) genauer gesucht und bei $\lambda = 364,4$ sowie $370,061 \text{ nm}$ gefunden (vgl. Abbildung 188).

In Abbildung 188 erkennt man, daß bei Zugabe von Fluor-Atomen zu CH_2Cl_2 insbesondere Peaks bei m/z 83 und 85 (d.h. der Masse des erzeugten CH_2Cl -Radikals) entstehen (rote Linie) und diese vollständig verschwinden, wenn der Zufluß von CH_2Cl_2 oder derjenige der Fluor-Atome abgeschaltet wird (blaue bzw. grüne Linie in Abb. 188).

Bei automatischen Wellenlängendurchläufen in den Bereichen 420-460 nm sowie 485-540 nm konnte kein nennenswertes Signal des CHCl_2 -Radikals gefunden werden.

4.4.3.6 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Stickstoffmonoxid

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.4 (S. 33) beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die genaue Ausführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.4 (S. 57) beschrieben.

Das Fluormethyl-Radikal diente als Referenzsubstanz. Der Umsatz des Dichlormethyl-Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 83 und der des Fluormethyl-Radikals anhand seines Molekül-Peaks m/z 33 bestimmt werden.

Im vorangegangenen Unterkapitel war als optimale Wellenlänge für den Nachweis des Dichlormethyl-Radikals $\lambda = 370,06$ nm ermittelt worden. Das als Referenz verwendete Fluormethyl-Radikal¹⁶⁸ hat bei dieser Wellenlänge zwar nicht die maximale, aber eine für die durchzuführende Kinetik-Messung ausreichend hohe Intensität auf m/z 33.

Weil die Meßwerte aus unbekanntem Grund starken Streuungen unterlagen, mußten im Prinzip dieselben Messungen mehrfach ausgeführt werden. Als Ergebnis soll dann der Mittelwert aus allen Messungen verwendet werden.

Die Meßwerte und die daraus angefertigten doppelt-logarithmischen Auftragungen gemäß Gleichung (10) (S. 10) sind auf den folgenden Seiten dargestellt.

168 Eine genaue Beschreibung des REMI-Nachweises von CH_2F findet sich in: Beiderhase, T. (1995), S. 33 ff.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 379 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 19,7 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_3\text{F}} = 10,9 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{NO}} = 186,457 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 186,196 \text{ Pa}$; $s_{\text{KW+F}} = 1 \text{ cm}$; $s_{\text{Radikal+NO}} = 3 \text{ cm}$; $E_{\text{LASER}} = 6,7 \text{ mJ}$; $\lambda_{\text{LASER}} = 370,06 \text{ nm}$; Auswertung mit Mittelwert aus 600 einzelnen Flugzeitmassenspektren (= 600 swps).

I(83) „-NO“ / w.E.	I(83) „+NO“ / w.E.	I(33) „-NO“ / w.E.	I(33) „+NO“ / w.E.
-7,23E-002	-6,44E-002	-2,23E-001	-1,69E-001
-7,32E-002	-6,18E-002	-2,05E-001	-1,72E-001
-6,76E-002	-6,39E-002	-2,14E-001	-1,71E-001
-7,31E-002	-6,27E-002	-2,13E-001	-1,61E-001
-7,60E-002	-4,78E-002	-2,01E-001	-1,40E-001
-6,68E-002	-5,71E-002	-2,07E-001	-1,60E-001
-7,63E-002	-5,29E-002	-2,08E-001	-1,53E-001
-7,34E-002	-5,01E-002	-2,08E-001	-1,43E-001
-6,78E-002	-5,73E-002	-1,85E-001	-1,49E-001
-5,83E-002	-5,20E-002	-2,04E-001	-1,26E-001
-6,31E-002	-5,00E-002	-1,90E-001	-1,36E-001
-5,72E-002	-4,22E-002	-1,85E-001	-1,46E-001
-5,93E-002	-4,68E-002	-2,00E-001	-1,37E-001

Tabelle 54: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

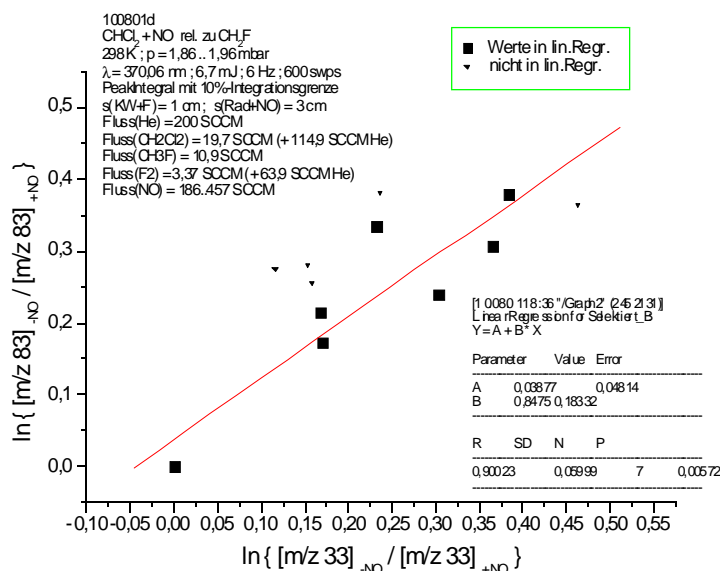


Abbildung 189: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

Aus der Steigung erhält man: $k_{\text{rel}} = (0,85 \pm 0,18)$.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 379 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 19,7 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CHF}_3} = 10,9 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{NO}} = 186,457 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 186,196 \text{ Pa}$; $s_{\text{KW+F}} = 1 \text{ cm}$; $s_{\text{Radikal+NO}} = 3 \text{ cm}$; $E_{\text{LASER}} = 6,7 \text{ mJ}$; $\lambda_{\text{LASER}} = 370,06 \text{ nm}$; Auswertung mit Mittelwert aus 600 einzelnen Flugzeitmassenspektren (= 600 swps).

I(83) „-NO“ / w.E.	I(83) „+NO“ / w.E.	I(33) „-NO“ / w.E.	I(33) „+NO“ / w.E.
-7,23E-002	-6,44E-002	-2,23E-001	-1,69E-001
-7,32E-002	-6,18E-002	-2,05E-001	-1,72E-001
-6,76E-002	-6,39E-002	-2,14E-001	-1,71E-001
-7,31E-002	-6,27E-002	-2,13E-001	-1,61E-001
-7,60E-002	-4,78E-002	-2,01E-001	-1,40E-001
-6,68E-002	-5,71E-002	-2,07E-001	-1,60E-001
-7,63E-002	-5,29E-002	-2,08E-001	-1,53E-001
-7,34E-002	-5,01E-002	-2,08E-001	-1,43E-001
-6,78E-002	-5,73E-002	-1,85E-001	-1,49E-001
-5,83E-002	-5,20E-002	-2,04E-001	-1,26E-001
-6,31E-002	-5,00E-002	-1,90E-001	-1,36E-001
-5,72E-002	-4,22E-002	-1,85E-001	-1,46E-001
-5,93E-002	-4,68E-002	-2,00E-001	-1,37E-001

Tabelle 55: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

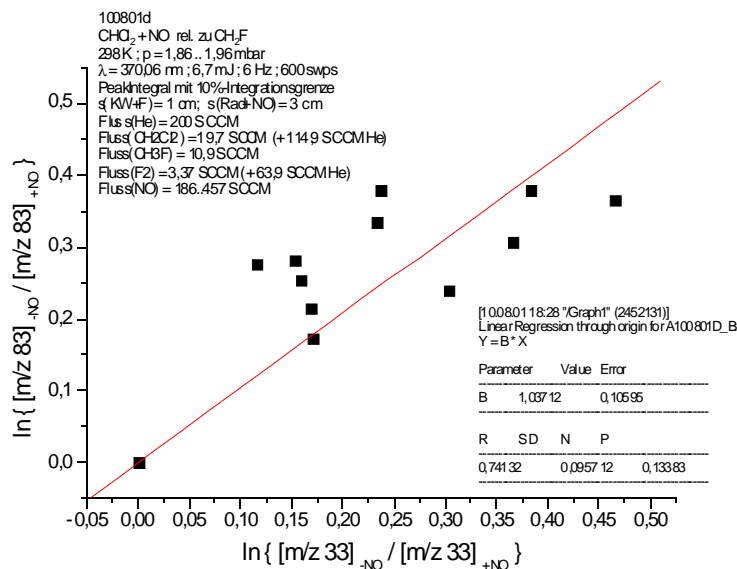


Abbildung 190: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

Aus der Steigung erhält man: $k_{\text{rel}} = (1,04 \pm 0,11)$.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 432 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 25,2 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CHF}_3} = 13,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{NO}} = 186,457 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 218,236 \text{ Pa}$; $s_{\text{KW+F}} = 1 \text{ cm}$; $s_{\text{Radikal+NO}} = 3 \text{ cm}$; $E_{\text{LASER}} = 6,7 \text{ mJ}$; $\lambda_{\text{LASER}} = 370,06 \text{ nm}$; Auswertung mit Mittelwert aus 600 einzelnen Flugzeitmassenspektren (= 600 swps).

I(83) „-NO“ / w.E.	I(83) „+NO“ / w.E.	I(33) „-NO“ / w.E.	I(33) „+NO“ / w.E.
-9,58E-002	-8,40E-002	-3,26E-001	-2,98E-001
-1,03E-001	-8,83E-002	-3,28E-001	-2,84E-001
-1,03E-001	-8,66E-002	-3,23E-001	-2,67E-001
-9,96E-002	-7,49E-002	-3,18E-001	-2,49E-001
-9,14E-002	-8,51E-002	-3,17E-001	-2,59E-001
-9,77E-002	-7,44E-002	-2,80E-001	-2,38E-001
-9,61E-002	-8,87E-002	-3,06E-001	-2,79E-001
-8,85E-002	-8,32E-002	-3,02E-001	-2,68E-001
-1,04E-001	-8,73E-002	-3,11E-001	-2,64E-001
-8,60E-002	-7,91E-002	-2,89E-001	-2,32E-001
-9,18E-002	-6,99E-002	-2,81E-001	-2,29E-001
-8,94E-002	-7,27E-002	-2,94E-001	-2,16E-001
-8,43E-002	-6,89E-002	-2,87E-001	-2,28E-001
-7,73E-002	-7,01E-002	-2,69E-001	-2,10E-001
-8,41E-002	-8,91E-002	-2,92E-001	-1,94E-001

Tabelle 56: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

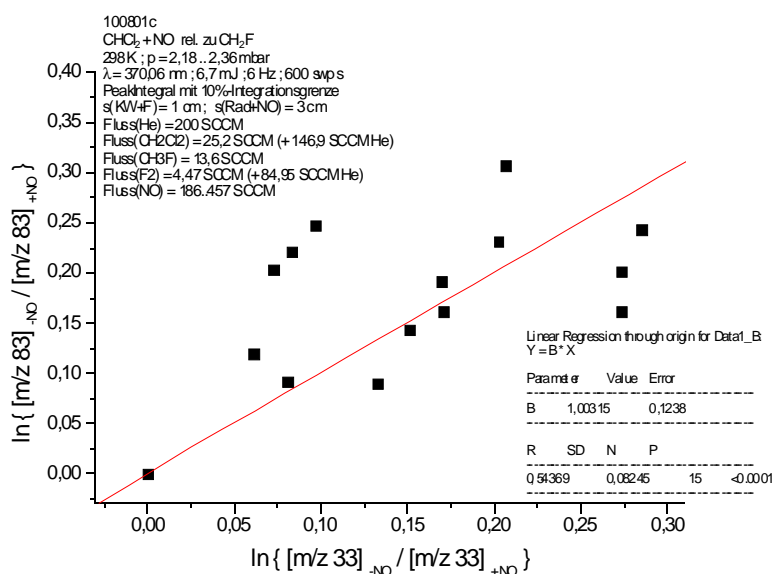


Abbildung 191: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

Aus der Steigung erhält man: $k_{\text{rel}} = (1,00 \pm 0,12)$.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 432 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 25,2 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CHF}_3} = 13,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{NO}} = 186,457 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 218,236 \text{ Pa}$; $s_{\text{KW+F}} = 1 \text{ cm}$; $s_{\text{Radikal+NO}} = 3 \text{ cm}$; $E_{\text{LASER}} = 6,7 \text{ mJ}$; $\lambda_{\text{LASER}} = 370,06 \text{ nm}$; Auswertung mit Mittelwert aus 600 einzelnen Flugzeitmassenspektren (= 600 swps).

I(83) „-NO“ / w.E.	I(83) „+NO“ / w.E.	I(33) „-NO“ / w.E.	I(33) „+NO“ / w.E.
-9,58E-002	-8,40E-002	-3,26E-001	-2,98E-001
-1,03E-001	-8,83E-002	-3,28E-001	-2,84E-001
-1,03E-001	-8,66E-002	-3,23E-001	-2,67E-001
-9,96E-002	-7,49E-002	-3,18E-001	-2,49E-001
-9,14E-002	-8,51E-002	-3,17E-001	-2,59E-001
-9,77E-002	-7,44E-002	-2,80E-001	-2,38E-001
-9,61E-002	-8,87E-002	-3,06E-001	-2,79E-001
-8,85E-002	-8,32E-002	-3,02E-001	-2,68E-001
-1,04E-001	-8,73E-002	-3,11E-001	-2,64E-001
-8,60E-002	-7,91E-002	-2,89E-001	-2,32E-001
-9,18E-002	-6,99E-002	-2,81E-001	-2,29E-001
-8,94E-002	-7,27E-002	-2,94E-001	-2,16E-001
-8,43E-002	-6,89E-002	-2,87E-001	-2,28E-001
-7,73E-002	-7,01E-002	-2,69E-001	-2,10E-001
-8,41E-002	-8,91E-002	-2,92E-001	-1,94E-001

Tabelle 57: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

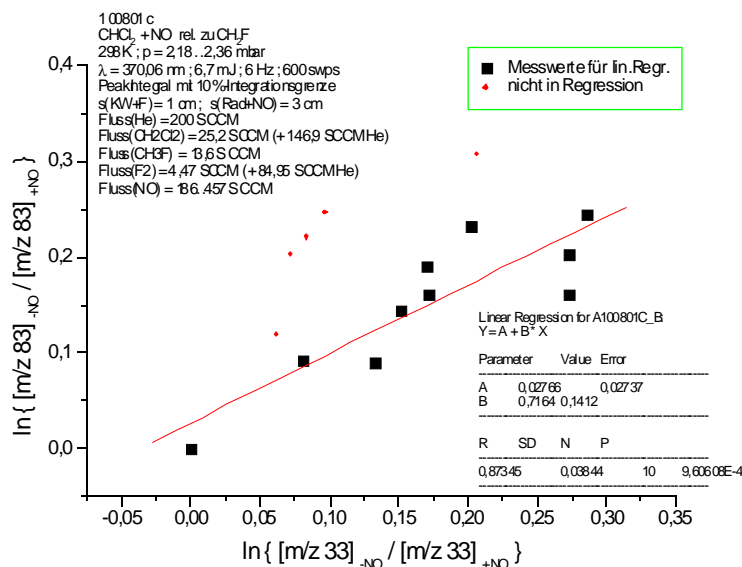


Abbildung 192: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

Aus der Steigung erhält man: $k_{\text{rel}} = (0,72 \pm 0,14)$.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 432 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 25,2 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_3\text{F}} = 13,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{NO}} = 186,457 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 218,236 \text{ Pa}$; $s_{\text{KW+F}} = 1 \text{ cm}$; $s_{\text{Radikal+NO}} = 3 \text{ cm}$; $E_{\text{LASER}} = 6,7 \text{ mJ}$; $\lambda_{\text{LASER}} = 370,06 \text{ nm}$; Auswertung mit Mittelwert aus 600 einzelnen Flugzeitmassenspektren (= 600 swps).

I(83) „-NO“ / w.E.	I(83) „+NO“ / w.E.	I(33) „-NO“ / w.E.	I(33) „+NO“ / w.E.
-7,15E-003	-5,65E-003	-1,65E-002	-1,38E-002
-7,43E-003	-4,20E-003	-1,55E-002	-1,28E-002
-5,92E-003	-5,21E-003	-1,68E-002	-1,39E-002
-7,15E-003	-4,20E-003	-1,49E-002	-1,26E-002
-6,44E-003	-5,49E-003	-1,59E-002	-1,23E-002
-6,98E-003	-4,08E-003	-1,56E-002	-1,10E-002
-6,21E-003	-3,94E-003	-1,73E-002	-1,15E-002
-6,51E-003	-4,69E-003	-1,76E-002	-1,13E-002
-6,99E-003	-4,57E-003	-1,59E-002	-1,18E-002
-7,73E-003	-3,50E-003	-1,76E-002	-1,09E-002

Tabelle 58: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

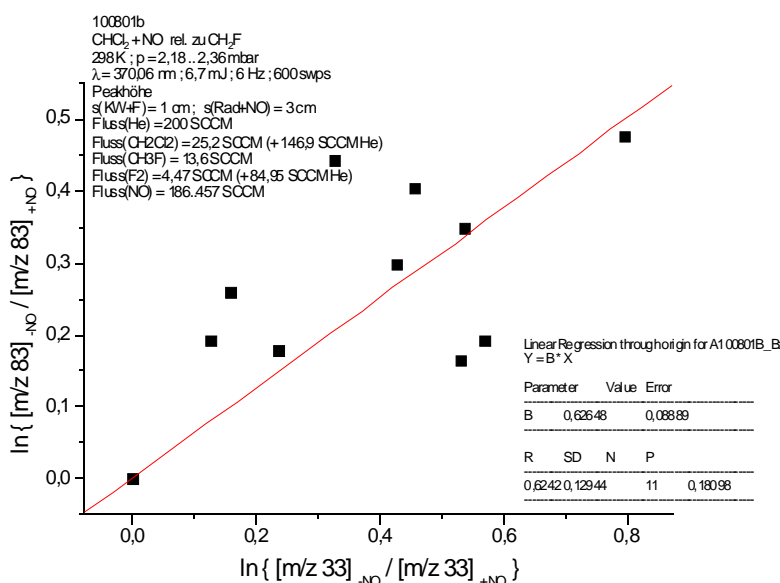


Abbildung 193: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

Aus der Steigung erhält man: $k_{\text{rel}} = (0,63 \pm 0,09)$.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 432 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 25,2 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_3\text{F}} = 13,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{NO}} = 186,457 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{str})} = 218,236 \text{ Pa}$; $s_{\text{KW+F}} = 1 \text{ cm}$; $s_{\text{Radikal+NO}} = 3 \text{ cm}$; $E_{\text{LASER}} = 6,7 \text{ mJ}$; $\lambda_{\text{LASER}} = 370,06 \text{ nm}$; Auswertung mit Mittelwert aus 600 einzelnen Flugzeitmassenspektren (= 600 swps).

I(83) „-NO“ / w.E.	I(83) „+NO“ / w.E.	I(33) „-NO“ / w.E.	I(33) „+NO“ / w.E.
-7,15E-003	-5,65E-003	-1,65E-002	-1,38E-002
-7,43E-003	-4,20E-003	-1,55E-002	-1,28E-002
-5,92E-003	-5,21E-003	-1,68E-002	-1,39E-002
-7,15E-003	-4,20E-003	-1,49E-002	-1,26E-002
-6,44E-003	-5,49E-003	-1,59E-002	-1,23E-002
-6,98E-003	-4,08E-003	-1,56E-002	-1,10E-002
-6,21E-003	-3,94E-003	-1,73E-002	-1,15E-002
-6,51E-003	-4,69E-003	-1,76E-002	-1,13E-002
-6,99E-003	-4,57E-003	-1,59E-002	-1,18E-002
-7,73E-003	-3,50E-003	-1,76E-002	-1,09E-002

Tabelle 59: Meßwerte Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

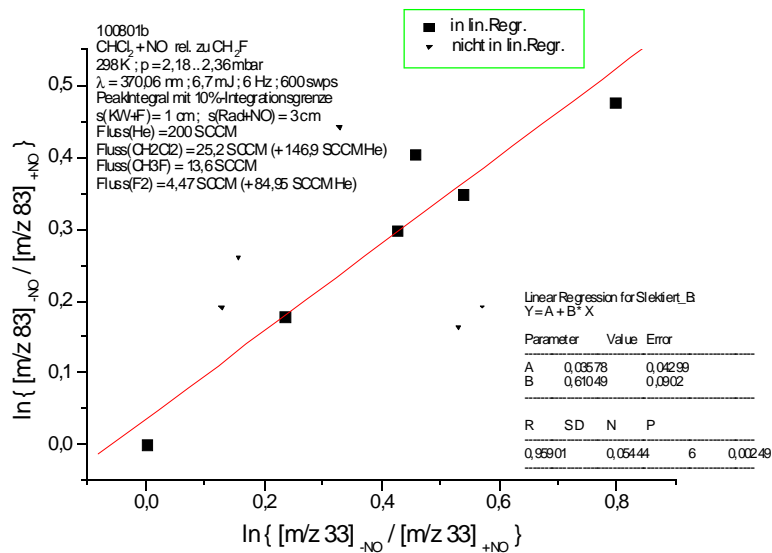


Abbildung 194: Kinetik $\text{CHCl}_2 + \text{NO}$ rel. zu CH_2F ; 298 K

Aus der Steigung erhält man: $k_{\text{rel}} = (0,61 \pm 0,09)$.

Für das Gesamtergebnis soll der arithmetische Mittelwert ermittelt werden:

Messung	k_{rel}	Δk_{rel}	p / mbar	[He] / mol/cm ³
1	0,8475	0,18	1,91	7,71E-08
2	1,0371	0,11	1,91	7,71E-08
3	0,7164	0,14	2,27	9,16E-08
4	1,0032	0,12	2,27	9,16E-08
5	0,6105	0,09	2,27	9,16E-08
6	0,6265	0,09	2,27	9,16E-08
Mittelwert:	0,81	0,19		8,67E-08

Als Ergebnis bleibt damit festzuhalten: $k_{\text{rel}} = (0,81 \pm 0,19)$

Für die Referenzreaktion ist folgender Geschwindigkeitskoeffizient k_{ref} angegeben¹⁶⁹:

$$k_{\text{ref}}(298\text{K}) = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}).$$

Mit dem soeben berechneten Mittelwert erhält man für den Geschwindigkeitskoeffizienten der hier untersuchten Reaktion: $k_{\text{termol.}}(298\text{K}) = (0,81 \pm 0,19) \cdot 1,5 \cdot 10^{17} [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}) =$

$$k_{\text{termol.}}(298\text{K}) = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für $\text{CHCl}_2 + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{Produkte} + \text{M}^*$; M: dritter Stoßpartner (He)

Mit der mittleren Helium-Konzentration errechnet man folgenden Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten der bimolekularen Reaktion:

$$k_{\text{bimolek.}}(298\text{K}) = 1,0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s}) ; \quad \text{für } [\text{He}] = 8,67 \cdot 10^{-8} \text{ mol} / \text{cm}^3$$

4.4.3.7 Diskussion der Ergebnisse

Bezüglich der ermittelten Produkte aus der Reaktion des Dichlormethyl-Radikals mit Sauerstoff-Atomen bietet sich der Vergleich mit den Produkten der analogen Reaktion $\text{CHF}_2 + \text{O}$ an¹⁷⁰. Das zum dort gefundenen Hauptprodukt COF_2 analoge Produkt COCl_2 wurde hier nicht nachgewiesen. Dafür wäre ein C-H-Bindungsbruch erforderlich; die C-H-Bindung ist aber etwas schwächer als die C-F-Bindung und erheblich stärker als die C-Cl-Bindung¹⁷¹, so

¹⁶⁹ Beiderhase, T. (1995), S. 150.

¹⁷⁰ Vgl. dazu: Beiderhase, T. (1995); S. 85-87.

¹⁷¹ Bezüglich der Bindungsstärken vergleiche: Lide, D. (1991); Abschnitt 9, S. 121.

Dort wird deutlich, daß die C-Cl-Bindung etwa 20-25 % schwächer als C-F und C-H etwa 3-8 % schwächer als die C-F-Bindung ist.

daß dieses Resultat plausibel erscheint. Die Produkte ClCHO bzw. FCHO werden bei beiden Reaktionen gebildet. Ebenso entstehen die HCl - bzw. HF -Eliminierungsprodukte ClCO bzw. FCO in beiden Reaktionen gleichermaßen. Auch die aus primären und sekundären Zerfallsreaktionen mögliche CO -Bildung wurde in beiden Reaktionen beobachtet.

Insgesamt korrelieren die Ergebnisse der Reaktionen $\text{CHCl}_2 + \text{O}$ bzw. $\text{CHF}_2 + \text{O}$ also recht gut und werden dadurch bestätigt.

Es existiert auch eine theoretische Untersuchung der Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$, die auf der Methode G2MP2 basiert (Abbildung 195)¹⁷².

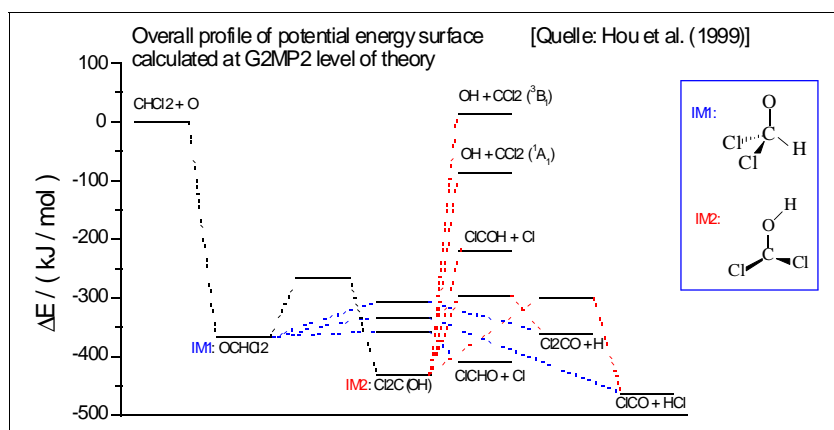


Abbildung 195: Theoretisches Energieprofil für $\text{CHCl}_2 + \text{O}$

Die in Abb. 195 nicht beschrifteten Energiestufen gehören zu den entsprechenden Übergangszuständen der Reaktionskanäle. Die Farben der „Reaktionswege“ entsprechen denen in Abb. 184 (S. 215), wo die experimentell gefundenen Ergebnisse zusammengestellt sind. Die gerechneten Kanäle stehen insofern in Einklang mit dem Experiment, als daß die energetisch ungünstigen (im wesentlichen die rot gezeichneten Wege in Abb. 195 bzw. Abb. 184) tatsächlich nicht nachgewiesen werden konnten. Allerdings ist experimentell CO mit 70 mol-% das Hauptprodukt, welches bei den gerechneten Produktkanälen überhaupt nicht enthalten ist. Vermutlich stammt es aber aus den in Abb. 184 (S. 215) grün gezeichneten Folgereaktionen, was dann wieder in Übereinstimmung mit der Theorie wäre. Für weitere Aussagen müßten die G2MP2-Rechnungen noch um diese Kanäle (7) und (9), ggf. auch (8) erweitert werden.

Die einzig vorliegende publizierte Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion $\text{CHCl}_2 + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$ wurde im Temperaturbereich 302-900 K folgendermaßen bestimmt¹⁷³: $k_{\text{Lit}} = (5,4 \pm 0,6) \cdot 10^{13} \cdot \exp\{-(-0,48 \pm 0,16) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$.

172 Hou, H.; Wang, B.; Gu, Y. (1999).

173 Stoliarov, S.I.; et al. (2001).

In der vorliegenden Arbeit ist angegeben:

$$k(T) = (8,9 \pm 1,8) \cdot 10^{13} \cdot \exp\{-(-0,10 \pm 0,53) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s}).$$

Die Aktivierungsenergien stimmen im Rahmen ihrer Fehlergrenzen gut überein, die Vorfaktoren sind zwar in der gleichen Größenordnung, weichen aber doch voneinander ab. Für $T = 298 \text{ K}$ errechnet man aus der Literatur-Gleichung $k_{\text{Lit}}(298\text{K}) = 6,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ und in dieser Arbeit $k(298\text{K}) = 4,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$. Die Werte bei 298 K sind ähnlich, was die vorliegenden Ergebnisse stützt. In der genannten Literatur¹⁷⁴ wurde HCl als Produkt der Reaktion $\text{CHCl}_2 + \text{O}$ nachgewiesen, so wie in der vorliegenden Arbeit auch.

Bezüglich der Reaktion $\text{CHCl}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$ lagen keine Geschwindigkeitskoeffizienten vor, die in anderen Arbeitsgruppen bestimmt worden waren. Jedoch ist der gemessene Wert von $k_{\text{bimolek.}}(298\text{K}) = 1,0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ etwa der gleiche, wie bei den Reaktionen $\text{CHF}_2 + \text{NO}$ ($k = 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$) und $\text{CH}_2\text{F} + \text{NO}$ ($k = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$); da diese Moleküle strukturell sehr ähnlich sind, dürfte das hier gefundene Resultat in der richtigen Größenordnung sein. Für $\text{CH}_3 + \text{NO}$ ist er bei vergleichbarer Helium-Konzentration deutlich höher¹⁷⁵ ($k = 7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$), was aber nicht verwundert, denn es wurde im Verlauf der Arbeit ja bei den Alkoholen und Ethern festgestellt, daß mit zunehmender Zahl an elektronegativen Substituenten der Geschwindigkeitskoeffizient bei den Assoziationsreaktionen abnimmt.

174 Stoliarov, S.I.; et al. (2001).

175 Vakhtin, A.B.; Petrov, A.K. (1990).

4.4.4 Das 1,1,1,2-Tetrafluorethan (CF₃CH₂F)

4.4.4.1 Produkte der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

In den EI-Übersichtsmassenspektren der Abbildung 196, die mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur registriert wurden, zeigt das linke Spektrum CF₃CH₂F + F₂ bei ausgeschalteter Mikrowellenentladung, während letztere bei dem rechten Spektrum eingeschaltet war (CF₃CH₂F + F). Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.5.1 (S. 50) beschrieben. Der nicht vollständig gezeigte Peak m/z 40 stammt vom Badgas Argon.

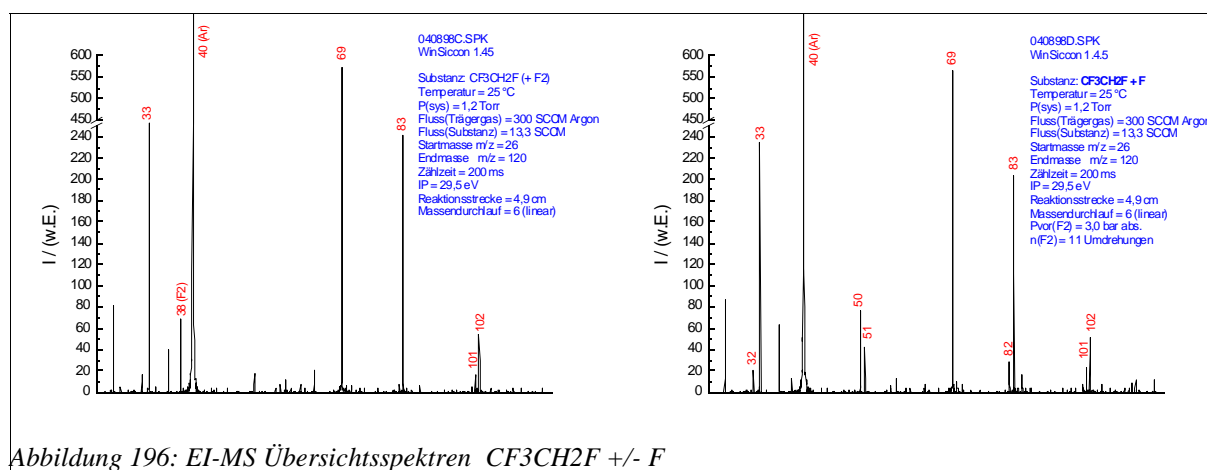
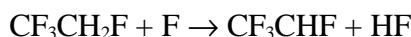


Abbildung 196: EI-MS Übersichtsspektren CF₃CH₂F +/- F

Es zeigte sich bei Zugabe von Fluor-Atomen eine Abnahme auf dem Molekül-Peak m/z 102 sowie Zunahmen insbesondere auf m/z 101; 82; 51 und 50.

In Abb. 197 ist die Intensität auf m/z 20 in Abhängigkeit des Gasflusses von CF₃CH₂F bei konstantem Gasfluß an Fluor-Atomen dargestellt. Man kann daraus schließen, daß HF aus der Reaktion CF₃CH₂F + F gebildet wird. Zusammen mit der Zunahme auf m/z 101, d.h. dem Molekül-Peak des Radikals CF₃CHF, muß man davon ausgehen, daß folgende Reaktion abläuft:



Gestützt wird diese Annahme durch die Zunahme auf m/z 82, bei der es sich um das Fragment CF₂CHF des erzeugten Radikals handelt.

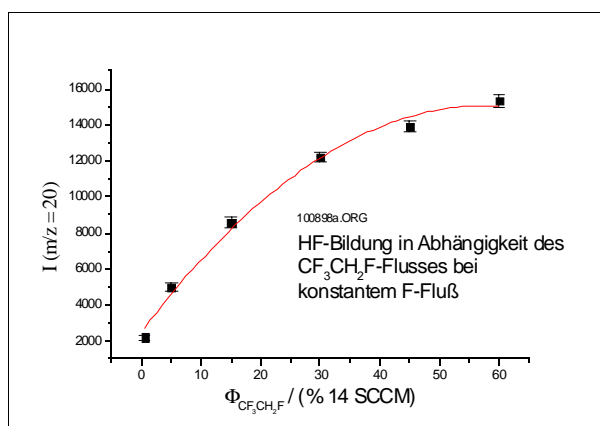


Abbildung 197: HF-Bildung aus CF₃CH₂F + F

4.4.4.2 Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt. Die Ausführung und Auswertung nach der Relativmethode ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

In einer ersten Messung diente Trichlormethan (Chloroform) als Referenzsubstanz. Der Umsatz von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 102, der von Trichlormethan anhand seines Molekül-Peaks m/z 120 bestimmt werden.

$\vartheta = +25\text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{Ar}} = 573\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 14,4\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CHCl}_3} = 17,1\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 160\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10\text{ s}$

I(102) -F / w.E.	ΔI(102) -F / w.E.	I(102) +F / w.E.	ΔI(102) +F / w.E.	I(120) -F / w.E.	ΔI(120) -F / w.E.	I(120) +F / w.E.	ΔI(120) +F / w.E.
9245	163,4	8950	168,8	15100	129,8	15030	301
9128	150,5	8910	155,8	16930	352,6	16300	183,6
9205	142,5	8385	247,2	17180	200,1	15800	290,3
9093	219,3	8038	93,95	17630	238,5	15450	378,5
8113	142,4	6253	158,1	17300	343,5	13600	129,8
8488	188,7	6763	215	17980	200,1	14630	327,8
8423	141,8	7430	185,9	18300	224,9	15780	79,5
8475	187,9	7335	215,1	17700	129,8	15380	238,5
8840	165,7	7523	254,9	18280	327,8	15430	200,1

Tabelle 60: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CHCl_3 ; 298 K

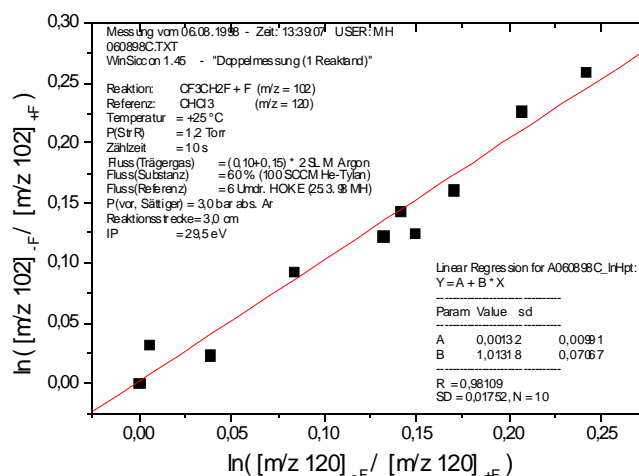


Abbildung 198: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CHCl_3 ; 298 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 198 läßt sich der folgende relative Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln:

$$k_{\text{rel}} = (1,01 \pm 0,07)$$

Für die Referenzreaktion sind in der Literatur verschiedene Werte angegeben. Davon sollen die Verwendung finden, die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie hier bestimmt wurden.

$k_{\text{referenz}}(298\text{K}) / \text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$	Literaturquelle
$1,62 \cdot 10^{12}$	Lit. ¹⁷⁶
$3,73 \cdot 10^{12}$	Lit. ¹⁷⁷
$3,19 \cdot 10^{12}$	Lit. ¹⁷⁸
$(2,85 \pm 1,10) \cdot 10^{12}$	<i>Mittelwert \pm Standardabweichung</i>

Mit dem Mittelwert der veröffentlichten Geschwindigkeitskoeffizienten der Referenzreaktion erhält man für die hier untersuchte Reaktion: $k_1 = k_{\text{rel}} \cdot k_{\text{referenz, Mittelwert}}$

$$k_1(298\text{K}) = (2,9 \pm 1,1) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

In den weiteren Messungen zu Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten diente Dichlormethan als Referenzsubstanz. Als Badgas kam nun Helium statt Argon zum Einsatz.

Der Umsatz von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 102, der von Dichlormethan anhand seines Molekül-Peaks m/z 86 bestimmt werden.

Die Ergebnisse sind auf den nächsten Seiten dargestellt.

176 Louis, F.; Sawerysyn, J. (1998).

177 Clyne, M.A.A.; Nip, W.S. (1978).

178 Clyne, M.A.A.; McKenney, D.J.; Walker, R.F (1973).

$\vartheta = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 647\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 8,4\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 11,8\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 160\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 70\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10\text{ s}$

I(102) -F / w.E.	ΔI(102) -F / w.E.	I(102) +F / w.E.	ΔI(102) +F / w.E.	I(86) -F / w.E.	ΔI(86) -F / w.E.	I(86) +F / w.E.	ΔI(86) +F / w.E.
27130	456,7	25730	352,6	134800	795	112500	918
29750	275,4	29230	352,6	138800	2385	130500	918
31080	352,6	29600	468,1	155000	0	137500	918
31450	668,3	30280	200,1	154800	795	135500	2053
32230	824,9	30130	397,5	164800	2001	138800	1522
33200	343,5	30880	600,2	169800	2001	136800	795
33200	410,5	31100	687	174500	918	138300	795
35980	238,5	33000	410,5	174500	918	136500	1590
36230	352,6	32730	525,3	185500	918	139500	2053
36930	456,7	33850	378,5	188000	1298	142300	795
37730	715,5	34150	304,5	194800	2001	142300	2385

Tabelle 61: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K

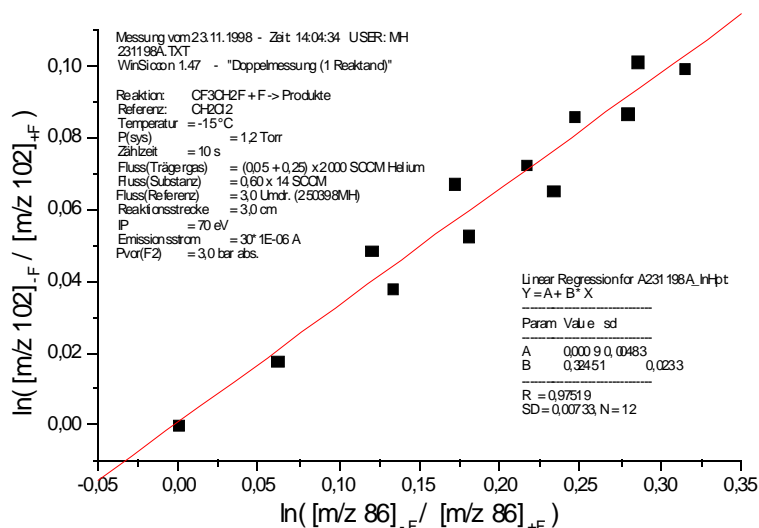


Abbildung 199: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 258 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 199 läßt sich der folgende relative Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,32 \pm 0,02)$.

$\vartheta = 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 647 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 5,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 6,4 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 160 \text{ Pa}$;
 $s = 3,0 \text{ cm}$; $\text{IP} = 70 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10 \text{ s}$

I(102) -F / w.E.	ΔI(102) -F / w.E.	I(102) +F / w.E.	ΔI(102) +F / w.E.	I(86) -F / w.E.	ΔI(86) -F / w.E.	I(86) +F / w.E.	ΔI(86) +F / w.E.
27630	352,6	26450	378,5	138800	795	123000	1298
27200	565,9	25630	586	137800	795	115500	918
28350	275,4	26930	375,7	137000	1298	113500	918
27850	275,4	26080	152,2	136800	795	107500	918
27500	535,3	25400	224,9	139500	1590	106500	918
27680	152,2	25400	224,9	138500	1590	100000	0
28330	152,2	25550	558,4	138300	795	100300	795
28180	654	25230	352,6	138000	0	98500	745,8
27980	375,7	25080	761,2	139800	2001	95730	824,9
28150	615,8	27400	343,5	142800	1522	126300	2001
29100	367,2	28600	259,6	144300	795	132500	1590

Tabelle 62: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 278 K

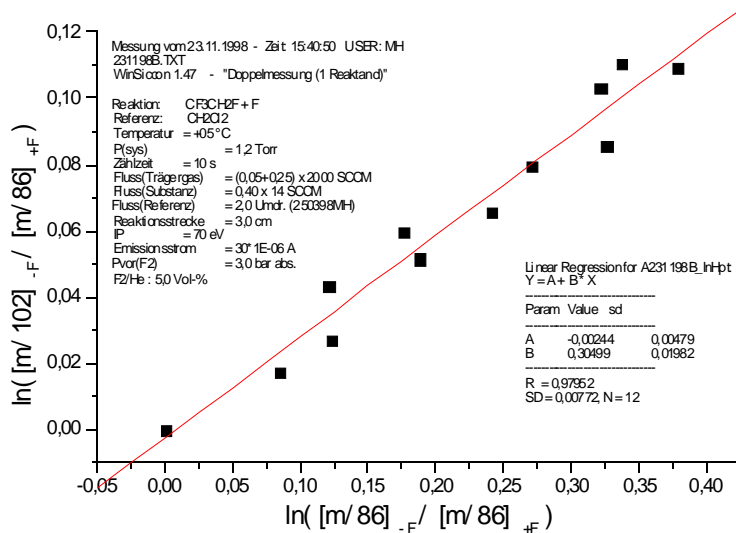


Abbildung 200: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 278 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 200 läßt sich der folgende relative Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,30 \pm 0,02)$.

$\vartheta = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 647\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 8,4\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 11,8\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 173\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 70\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10\text{ s}$

I(102) -F / w.E.	ΔI(102) -F / w.E.	I(102) +F / w.E.	ΔI(102) +F / w.E.	I(86) -F / w.E.	ΔI(86) -F / w.E.	I(86) +F / w.E.	ΔI(86) +F / w.E.
15860	166,8	14800	152,3	83980	1440	70040	417,9
16500	124,3	14920	55,6	86220	1030	64840	324,2
16800	129,8	14780	352,6	91350	477	65930	200,1
17880	79,5	16080	238,5	93150	904,1	72950	1517
17430	352,6	15480	238,5	96330	474,8	69030	437,9
17550	527,3	13500	183,6	94980	556,5	45500	290,3
18000	343,5	14700	183,6	100300	795	56530	474,8
18150	205,3	15230	352,6	99300	810,7	59480	327,8
18180	271,5	15050	205,3	98000	1265	59230	912,2
17700	343,5	15280	200,1	99930	1370	62500	622,6
18430	200,1	16300	259,6	101800	2001	72150	420,7

Tabelle 63: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 299 K

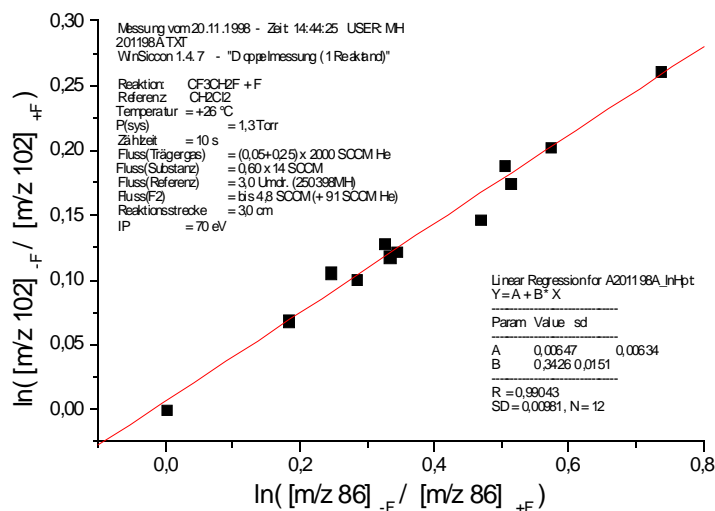


Abbildung 201: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 299 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 201 läßt sich der folgende relative Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,34 \pm 0,02)$.

$\vartheta = 45\text{ °C}$; $\phi_{\text{He}} = 647\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 8,4\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 11,8\text{ SCCM}$; $p_{(\text{Str})} = 173\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 70\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10\text{ s}$

I(102) -F / w.E.	$\Delta\text{I}(102)$ -F / w.E.	I(102) +F / w.E.	$\Delta\text{I}(102)$ +F / w.E.	I(86) -F / w.E.	$\Delta\text{I}(86)$ -F / w.E.	I(86) +F / w.E.	$\Delta\text{I}(86)$ +F / w.E.
20630	327,8	19580	301	122500	918	102500	2053
21280	200,1	19800	389,5	123500	918	99280	600,2
21130	200,1	18550	378,5	123000	1298	85950	558,4
21280	352,6	18530	152,2	121500	918	85280	541,1
21150	205,3	18630	397,5	122500	1590	86350	705,1
20850	275,4	18330	152,2	123500	918	87350	304,5
20400	290,3	18750	205,3	116500	1590	88580	1149
20580	152,2	18880	301	117000	0	90550	2385
20930	238,5	19250	159	125000	1298	97530	703,6
21530	456,7	20850	205,3	125500	1590	114500	918
21630	238,5	21300	449,7	127000	1298	123500	918
21680	79,5	20950	205,3	126000	1298	108800	2385
21600	224,9	20800	224,9	128300	795	110800	795
21080	200,1	18730	327,8	126300	1522	90900	550,8
21100	565,9	18750	331	125800	1522	91580	541,1
20680	152,2	18750	159	125500	918	92300	980,1
20480	301	17380	525,3	120000	2249	79250	717

Tabelle 64: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 318 K

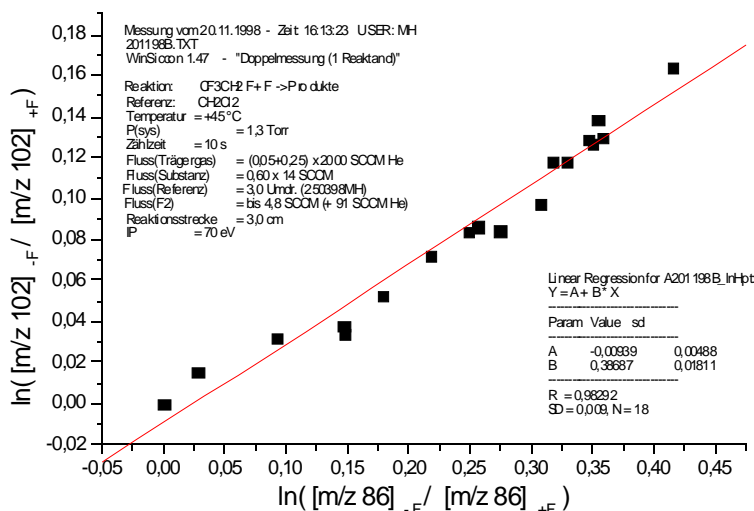


Abbildung 202: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 318 K

Aus Abb. 202 erhält man: $k_{\text{rel}} = (0,39 \pm 0,02)$.

$\vartheta = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 647\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 5,6\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 6,4\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 173\text{ Pa}$;
 $s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 70\text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10\text{ s}$

I(102) -F / w.E.	Δ I(102) -F / w.E.	I(102) +F / w.E.	Δ I(102) +F / w.E.	I(86) -F / w.E.	Δ I(86) -F / w.E.	I(86) +F / w.E.	Δ I(86) +F / w.E.
14080	152,2	13800	129,8	80230	271,5	76130	418,2
16430	397,5	16080	352,6	82000	908,8	75150	543,1
16430	200,1	15850	304,5	82380	715,5	73980	824,9
16080	238,5	15330	327,8	84130	1274	71530	271,5
16350	331	15650	205,3	85250	494,4	71130	352,6
17550	275,4	16380	271,5	85780	912,2	67250	275,4
17930	271,5	16400	290,3	88530	761,2	68730	352,6
17980	327,8	16380	200,1	91680	456,7	68200	389,5
17980	152,2	16550	91,8	90350	668,3	67180	525,3
18280	271,5	16650	304,5	91830	327,8	66900	389,5

Tabelle 65: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 338 K

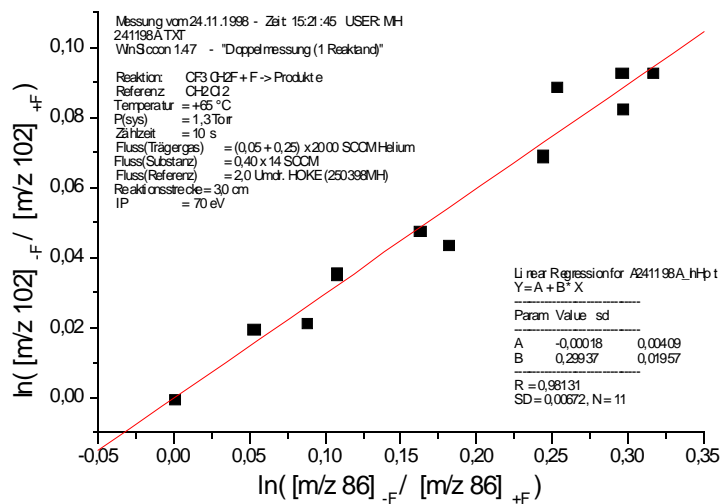


Abbildung 203: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 338 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 203 läßt sich der folgende relative Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,30 \pm 0,02)$.

$\vartheta = 85 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 647 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 5,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 6,4 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 173 \text{ Pa}$;
 $s = 3,0 \text{ cm}$; $\text{IP} = 70 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10 \text{ s}$

I(102) -F / w.E.	ΔI(102) -F / w.E.	I(102) +F / w.E.	ΔI(102) +F / w.E.	I(86) -F / w.E.	ΔI(86) -F / w.E.	I(86) +F / w.E.	ΔI(86) +F / w.E.
17480	152,2	17230	271,5	98230	666,7	92100	594,9
17850	91,8	17250	159	98050	587,8	90450	693,1
17780	79,5	17130	200,1	97850	91,8	86780	627,7
17850	159	17200	259,6	97630	456,7	84150	275,4
17950	91,8	16930	301	99350	494,4	82500	789,7
17980	271,5	16650	331	99080	271,5	79730	456,7
17900	410,5	16580	152,2	100100	1000	78650	477
18000	129,8	16580	352,6	99900	318	75500	745,8
17900	259,6	16500	129,8	98980	1274	73900	768
18130	152,2	16580	200,1	98000	1318	72300	290,3
18130	200,1	16300	224,9	100500	918	72130	474,8

Tabelle 66: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K

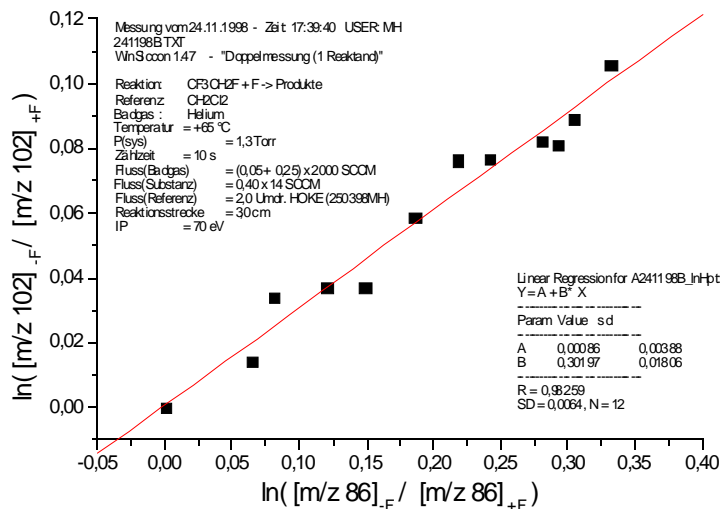


Abbildung 204: Kinetik $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ rel. zu CH_2Cl_2 ; 358 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 204 läßt sich der folgende relative Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,30 \pm 0,02)$.

Aus den ermittelten relativen Geschwindigkeitskoeffizienten der Abbildungen 199 bis 204 können nun mit der bekannten Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Referenzreaktion¹⁷⁹ $k_{\text{ref}}(T)$ die absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 für die Reaktion des Methylperfluorbutylethers mit F-Atomen berechnet werden (Tabelle 67).

$$k_{\text{ref}}(T) = (8,4 \pm 1,0) \cdot 10^{12} \cdot \exp\{(0,12 \pm 0,29) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}).$$

Ferner kann mit diesen Werten eine Arrhenius-Auftragung gemäß Gleichung (11) (S. 10) vorgenommen werden.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T^{-1} / K^{-1}	$\ln(T / 298 \text{ K})$	k_{rel}	$\ln(k_{\text{rel}})$	$k_2 / \text{cm}^3/(\text{mol s})$
-15	3,870E-03	-0,1436	0,325	-1,1254	2,88E+12
5	3,600E-03	-0,0689	0,305	-1,1875	2,70E+12
15	3,470E-03	-0,0336	0,303	-1,1937	2,68E+12
26	3,340E-03	0,0039	0,343	-1,0712	3,02E+12
45	3,140E-03	0,0654	0,387	-0,9497	3,40E+12
65	2,960E-03	0,1264	0,299	-1,2061	2,62E+12
85	2,790E-03	0,1839	0,302	-1,1974	2,64E+12

Tabelle 67: $k(T)$ sowie Werte f. Arrhenius-Auftr. f. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$

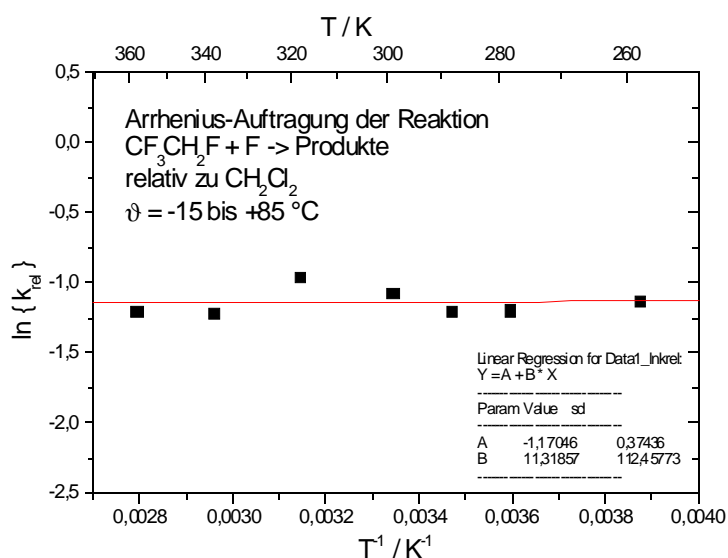


Abbildung 205: Arrhenius-Auftragung f. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$

¹⁷⁹ Hold, M. (1997); S. 115. Dieser Wert ist auch in Kap. 4.4.3 (S. 212) zu finden.

Die Aktivierungsenergie der hier untersuchten Reaktion erhält man durch Vergleich der Steigung aus Abbildung 205 mit dem Ausdruck in Gleichung (27) (S. 116):

$$E_a = E_{a, \text{Referenz}} - (\text{Steigung}) \cdot R = (-120 - (11,319 \cdot 8,314)) \text{ J/mol} = -214,1 \text{ J/mol.}$$

Bezüglich des präexponentiellen Faktors wird der Achsenabschnitt aus Abbildung 95 herangezogen:

$$\begin{aligned} A &= \exp(\text{Achsenabschnitt}) \cdot A_{\text{Referenz}} = \exp(-1,17046) \cdot 8,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ &= 2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Im Ergebnis beträgt der gesuchte Geschwindigkeitskoeffizient damit:

$$k_2(T) = (2,6 \pm 1,0) \cdot 10^{12} \cdot \exp\{-(-0,214 \pm 0,979) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}).$$

für: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $k_2(298 \text{ K}) = (2,8 \pm 1,6) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Mit einer Aktivierungsenergie von lediglich -214 J/mol ist der Geschwindigkeitskoeffizient für diese Reaktion praktisch temperaturunabhängig.

Auf Grund der geringen Aktivierungsenergie empfiehlt sich eher eine Auftragung gemäß Gleichung (13) (S. 11). Aus der logarithmierten Version dieser Gleichung läßt sich leicht der Parameter n ermitteln (Abb. 206).

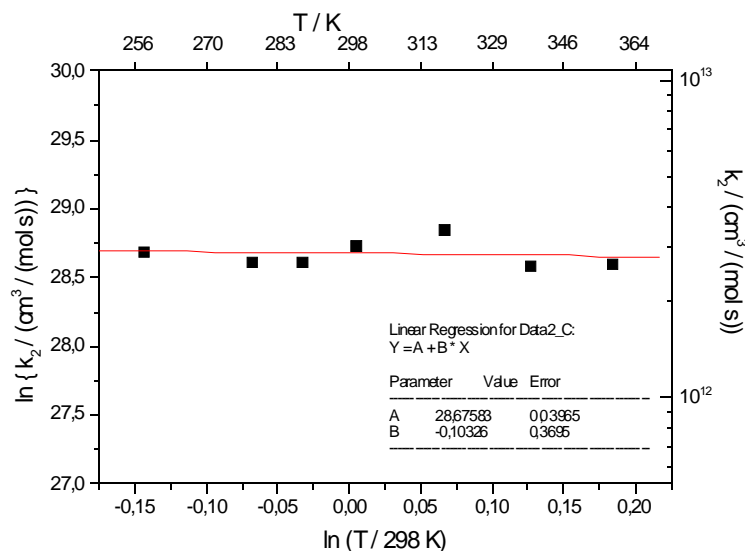


Abbildung 206: $\ln(k)$ vs. $\ln(T)$ f. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$

Der gesuchte Parameter n ist die Steigung b der Auftragung in Abbildung 206:

$$n = (-0,10 \pm 0,37).$$

Aus dem Achsenabschnitt a ergibt sich der Parameter $A = \exp(a)$:

$$A = \exp(28,6758) \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}) = (9,39 \pm 0,03) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}).$$

Damit ergibt sich für den gesuchten Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$k_2(T) = (2,84 \pm 0,11) \cdot 10^{12} \cdot (T/298\text{K})^{(-0,10 \pm 0,37)} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}).$$

für: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ errechnet man daraus: $k_2(298 \text{ K}) = (2,84 \pm 0,11) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

4.4.4.3 Kinetik der Kombinationsreaktion des erzeugten Radikals

Die Messung wurde in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt. Ihre Ausführung und Auswertung nach der Absolutmethode ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben. Das Maximum der Intensität des Radikal-Peaks m/z 101 lag bei $s = 4,05 \text{ cm}$ Reaktionsstrecke; diese wurde als Startpunkt für die Radikalkombination festgelegt.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 869 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 22,4 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{F}_2} = 1,8 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 140 \text{ Pa}$;

$\text{IP} = 29,5 \text{ eV}$; Zählzeit = 10 s

s / cm	$(t-t_0) / \text{ms}$	I(101) -F / w.E.	$\Delta\text{I}(101)$ -F / w.E.	I(101) +F / w.E.	$\Delta\text{I}(101)$ +F / w.E.	I(Differenz): „+F“ ./ „-F“	$[\text{I(Diff.)}]_{t=0} / [\text{I(Diff.)}]_t$
4,05	0,00	2980	35,11	5273	69,49	2293	1,00
4,95	0,22	3057	98,12	5157	142,7	2100	1,09
5,85	0,43	3068	56,47	5110	35,73	2042	1,12
6,55	0,60	3063	96,08	5152	100,9	2089	1,10
7,15	0,75	3153	72,89	5102	57,63	1949	1,18
7,80	0,90	3217	72,59	5213	119,9	1996	1,15

Tabelle 68: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{CF}_3\text{CHF}$; 298 K

Der Umsatz von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ konnte auf seinem Molekül-Peak m/z 102 gemessen werden; er betrug $(5,6 \pm 2,5) \%$. Dieser Wert ist das arithmetische Mittel bzw. die Standardabweichung für viele Messungen bei den verschiedenen Reaktionsstrecken. Eine Korrelation mit letzterer konnte nicht festgestellt werden, daher wurde zur weiteren Auswertung der Mittelwert herangezogen.

Aus den Reaktionsbedingungen, die oberhalb der Tabelle 68 angegeben sind, kann gemäß Gleichung (19) (S. 14) die Ausgangskonzentration von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ berechnet werden. Sie betrug $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}]_0 = 1,41 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$. Mit einem Umsatz von 5,6 % ergibt sich daraus die Anfangskonzentration der CF_3CHF -Radikale bei $t=0$: $[\text{CF}_3\text{CHF}]_0 = 7,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$.

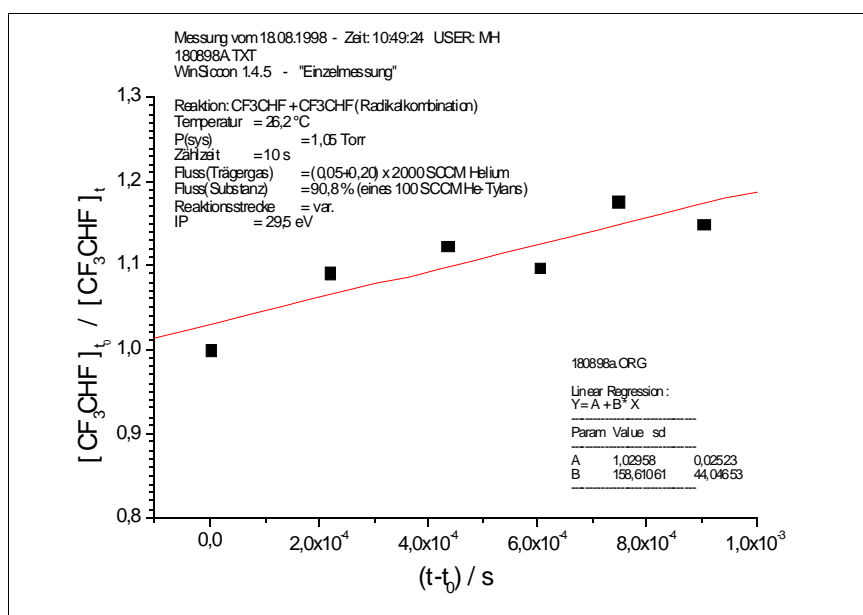


Abbildung 207: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{CF}_3\text{CHF}$; 298 K

Mit einer Steigung aus Abb. 207 von $b = (158,6 \pm 44,0) \text{ s}^{-1}$ kann man mittels Gleichung (8) (S. 9) nun den Geschwindigkeitskoeffizienten k für die Radikalkombination errechnen:

$$k = \frac{158,6 \frac{1}{\text{s}}}{2 \cdot 7,9 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} = 1,0 \cdot 10^{12} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Unter Berücksichtigung der Standardabweichung des Umsatzes und derjenigen der Steigung in Abb. 207 erhält man nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung einen Fehler von $5,3 \text{ E}11 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

Somit ergibt sich als Endergebnis:

$$k(298 \text{ K}) = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

für: $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{CF}_3\text{CHF} \rightarrow \text{Produkte}$

4.4.4.4 Produkte der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen

Um einen Überblick über die Änderungen im Massenspektrum zu erhalten, sind mit der in Kapitel 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unmittelbar nacheinander EI-Übersichtsspektren unter Zugabe und Abwesenheit von atomarem Sauerstoff (Fluor-Atome wurden stets gleichermaßen zugegeben) aufgenommen worden.

Es wurden anschließend gezielt in Einzelzählung (5 sek Zählzeit, IP = 22 eV) die m/z -Werte überprüft, welche im Übersichtsspektrum größere Veränderungen zeigten. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 3.5.1 (S. 50) beschrieben. In Abbildung 208 sind die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse dargestellt.

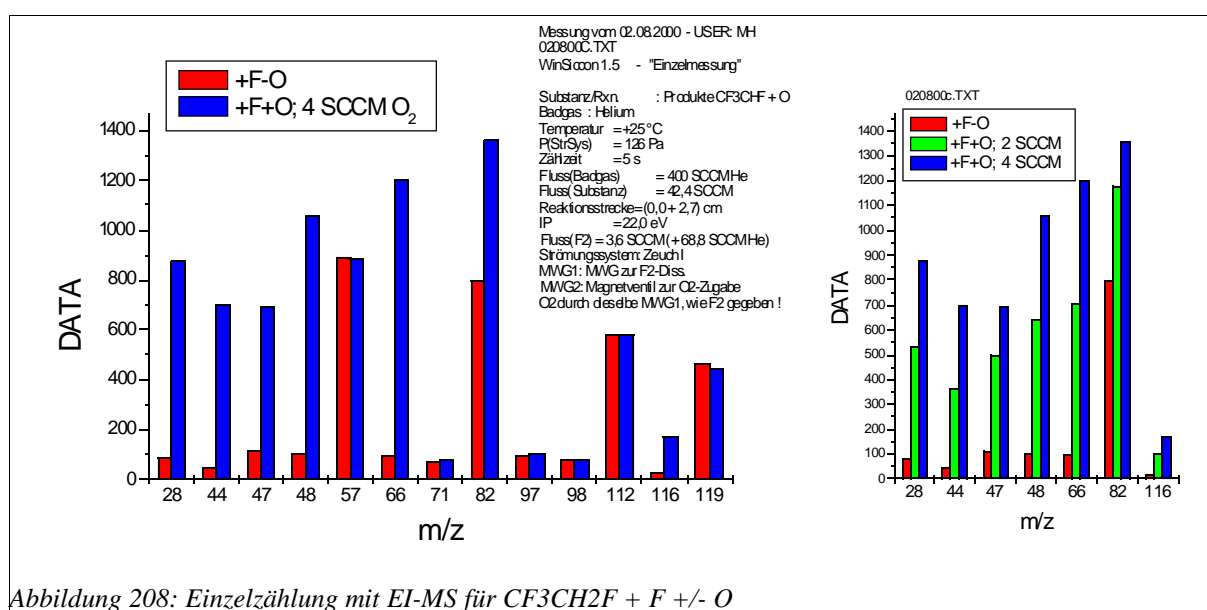


Abbildung 208: Einzelzählung mit EI-MS für $CF_3CH_2F + F +/- O$

Die beobachteten Zunahmen auf m/z 48; 66 und 116 lassen sich durch die drei in Abbildung 209 dargestellten Reaktionen erklären.

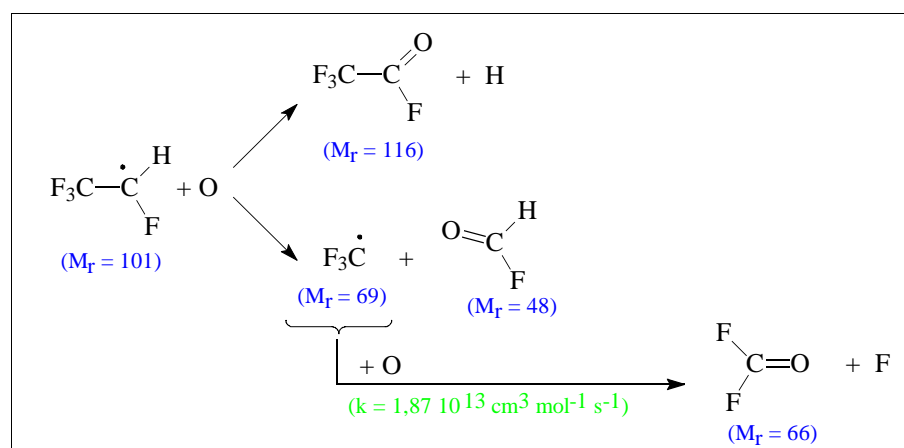


Abbildung 209: Reaktionskanäle f. $CF_3CHF + O$

Die Zunahme auf m/z 28 spricht für die Bildung von CO und die auf m/z 44 für CO_2 . Bei m/z

47 handelt es sich wahrscheinlich um COF, das jedoch auch als Fragment der vorgeschlagenen Produkte F₂CO, FCHO und F₃CCFO auftreten könnte. Andererseits wäre durch die schnelle Reaktion $\text{COF} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{F}$ die Zunahme auf m/z 44 erklärbar. CO könnte durch Zerfall des angeregten Alkoxy-Komplexes entstehen: $(\text{CF}_3\text{COHF})^* \rightarrow \text{CO} + \text{HF} + \text{CF}_3$. Auch die Folgereaktion¹⁸⁰ $\text{CF}_3 + \text{O}$ ist mit $k = 1,87\text{E}+13 \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ sehr schnell.

4.4.4.5 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit Sauerstoff-Atomen

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 6 (S. 17) durchgeführt.

Das Methyl-Radikal diene als Referenzsubstanz. Der Umsatz des CF₃CHF-Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Molekül-Peaks m/z 101 und der des Methyl-Radikals anhand seines Molekül-Peaks m/z 15 bestimmt werden.

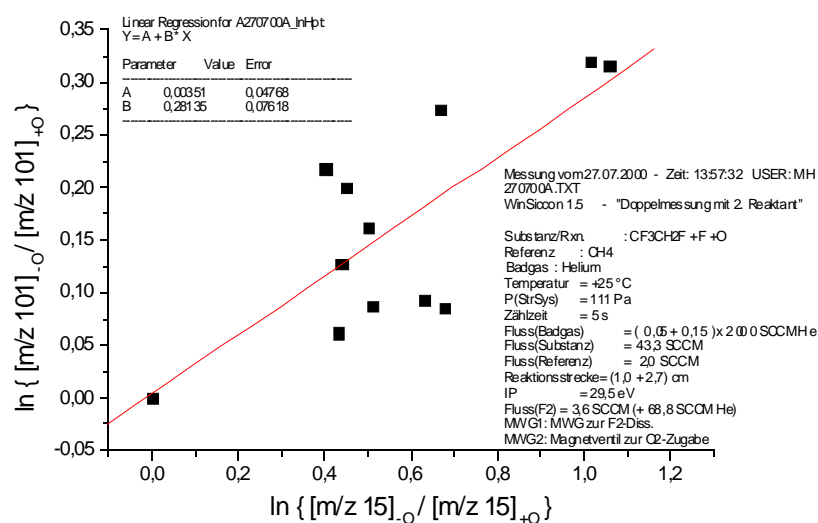
Die Messungen wurden umsatzkorrigiert nach der Relativmethode durchgeführt, wobei zur Messung des Umsatzes von CF₃CH₂F bei Zugabe der Fluor-Atome die Intensitätsänderung auf m/z 102, und für den des Methans diejenige auf m/z 16 diene; die genaue Ausführung und Auswertung ist in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben.

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 469 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = 43,3 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 2,0 \text{ SCCM}$; $p_{(\text{STR})} = 111 \text{ Pa}$;
 $S_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}+\text{F}} = 1 \text{ cm}$; $S_{\text{CF}_3\text{CHF}+\text{O}} = 2,7 \text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 5 \text{ s}$

I(101) -O / w.E.	ΔI(101) -O / w.E.	I(101) +O / w.E.	ΔI(101) +O / w.E.	I(15) -O / w.E.	ΔI(15) -O / w.E.	I(15) +O / w.E.	ΔI(15) +O / w.E.
2501	147,8	2047	155,5	1865	110	1188	135,2
2414	102,7	2124	83,56	1950	155,3	1259	131,2
2513	122	2307	76,22	1694	180,9	862,3	163
2401	151,5	2198	174,6	1851	137	1111	140,7
2610	183,1	1903	165,5	2037	126,5	707,3	153,3
2558	124,9	1944	106,4	1993	161,8	1023	168,1
2503	94,97	2128	146,4	1857	141,9	1127	156,8
2104	74,01	1691	80,64	1871	160,8	1253	146,3
1992	107,5	1815	100,1	1761	180,8	938,3	204
2538	119,5	2385	172,7	561,2	192,7	364	195,7
2552	177,1	1852	111,4	2001	139,3	725,2	147,1

Tabelle 69: Meßwerte Kinetik CF₃CHF + O rel. zu CH₃; 298 K

¹⁸⁰ Ryan, K.R.; Plumb, I.C. (1982).


 Abbildung 210: Kinetik $CF_3CHF + O$ rel. zu CH_3 ; 298 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 210 lässt sich der folgende relative Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln: $k_{rel} = (0,28 \pm 0,08)$.

Weil die Meßwerte relativ stark gestreut waren, wurde die Messung unter annähernd gleichen Bedingungen wiederholt, wobei sich ein identisches Resultat, aber eine wesentlich bessere Korrelation ergab (Abbildung 211).

$\vartheta = 25 \text{ °C}$; $\phi_{He} = 450 \text{ SCCM}$; $\phi_{CF_3CHF} = 43,3 \text{ SCCM}$; $\phi_{CH_4} = 2,0 \text{ SCCM}$; $p_{(Str)} = 108 \text{ Pa}$;
 $S_{CF_3CHF+F} = 0,5 \text{ cm}$; $S_{CF_3CHF+O} = 2,7 \text{ cm}$; $IP = 29,5 \text{ eV}$; $Zählzeit = 5 \text{ s}$

I(101) -O / w.E.	$\Delta I(101)$ -O / w.E.	I(101) +O / w.E.	$\Delta I(101)$ +O / w.E.	I(15) -O / w.E.	$\Delta I(15)$ -O / w.E.	I(15) +O / w.E.	$\Delta I(15)$ +O / w.E.
2174	136,3	2119	108,8	2761	141,4	2549	207,4
2355	109,9	2217	133,8	2607	180,2	2207	156,6
2327	140,6	2245	129,7	2632	192,5	2232	131,1
2353	116,8	1959	129,2	2266	252,6	1266	167,4
2250	144,1	2106	95,65	2607	166,8	2032	187,9
2221	125,1	1974	103	2551	180,4	1851	169
2383	97,55	2108	90,35	2629	198,6	1554	153,3

 Tabelle 70: Meßwerte Kinetik $CF_3CHF + O$ rel. zu CH_3 ; 298 K

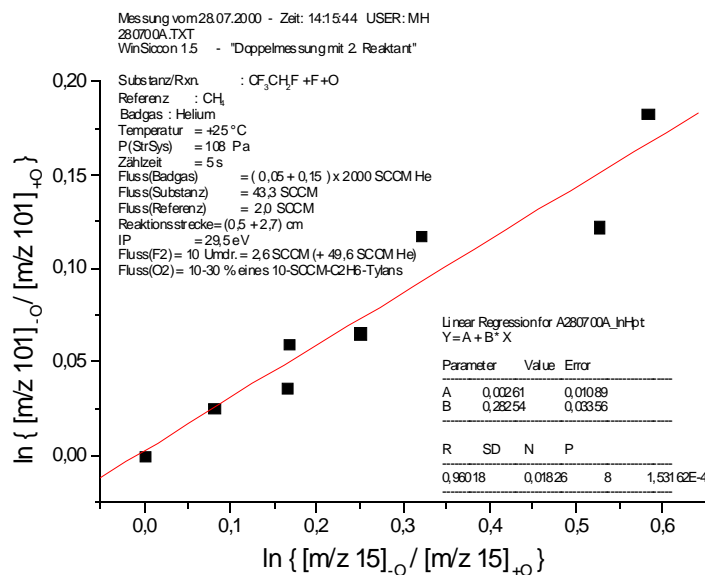


Abbildung 211: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}$ rel. zu CH_3 ; 298 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 211 läßt sich der folgende relative Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,28 \pm 0,03)$.

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Referenzreaktion¹⁸¹ k_{ref} ist angegeben:

$$k_{\text{ref}}(298\text{K}) = 8,43 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}).$$

Damit erhält man den Geschwindigkeitskoeffizienten k für die hier untersuchte Reaktion gemäß $k = k_{\text{rel}} \cdot k_{\text{ref}}$.

Das Endergebnis lautet somit:

$$k(298\text{K}) = (2,36 \pm 0,25) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

für $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$

4.4.4.6 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Die Messungen wurden in der in Kap. 3.1.1 (S. 16) beschriebenen Apparatur unter Einsatz des Strömungsreaktors aus Abbildung 5 (S. 17) durchgeführt.

In einer ersten Messung diente das Methyl-Radikal als Referenzsubstanz. Sie wurde umsatzkorrigiert nach der Relativmethode durchgeführt, wobei zur Ermittlung des Umsatzes von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ bei Zugabe der Fluor-Atome die Intensitätsänderung auf m/z 102, und für den des Methans diejenige auf m/z 16 diente; die genaue Ausführung und Auswertung ist in 181 Atkinson, R.; et al. (1997).

Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben. Der Umsatz des CF_3CHF -Radikals konnte anhand der Intensitätsänderung seines Fragment-Peaks m/z 82 und der des Methyl-Radikals anhand seines Molekül-Peaks m/z 15 bestimmt werden.

$\vartheta = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 664\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CHF}} = 23,0\text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CH}_4} = 1,4\text{ SCCM}$; $p_{(\text{StrR})} = 153\text{ Pa}$;

$s = 3,0\text{ cm}$; $\text{IP} = 29,5\text{ eV}$; Zählzeit = 5 s

I(82) -O₂ / w.E.	ΔI(82) -O₂ / w.E.	I(82) +O₂ / w.E.	ΔI(82) +O₂ / w.E.	I(15) -O₂ / w.E.	ΔI(15) -O₂ / w.E.	I(15) +O₂ / w.E.	ΔI(15) +O₂ / w.E.
3135	171,8	2517	150,7	1935	317,3	1575	269,9
2760	116,8	2040	113,7	2058	329,6	1318	297,5
2485	109,7	1585	149,1	3203	330,3	2183	429,9
2628	124,3	1778	146,6	2933	428,3	1933	390,5
2682	145,9	1572	149	2033	348,7	1095	307,8
2620	180,7	1742	166,2	2507	418,6	1567	348
2499	114,6	1809	137,3	2567	369,6	1847	315,4
2353	182,6	2075	135,2	1939	444	1559	418,9
2441	132,3	2021	216,7	2279	502,8	2079	325,5
2297	257,3	2045	132,6	2759	337,1	2279	337,1
1951	165,4	1719	126	2719	363,6	2459	348,4
2501	178,8	2095	119,7	907,1	171	777,1	182,8
2755	131,7	2169	125,5	1390	277,2	1036	338,6

Tabelle 71: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ rel. zu CH_3 ; 298 K

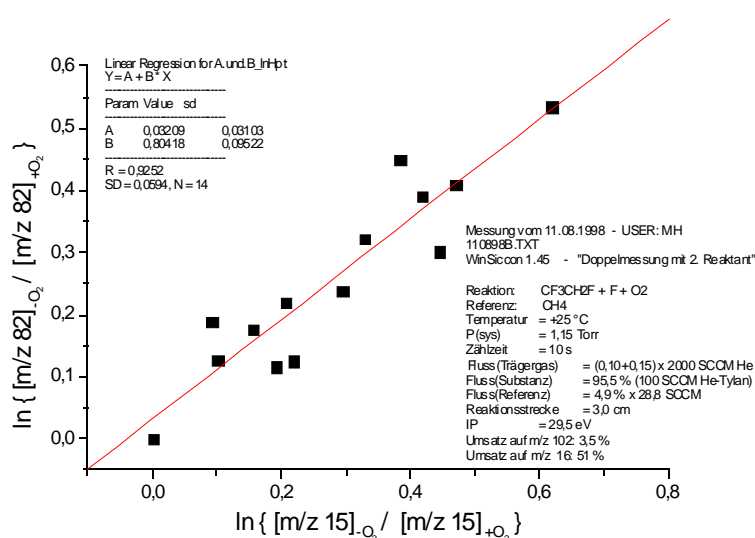


Abbildung 212: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ rel. zu CH_3 ; 298 K

Aus der Steigung der Auftragung in Abbildung 212 läßt sich der folgende relative

Geschwindigkeitskoeffizient ermitteln: $k_{\text{rel}} = (0,80 \pm 0,10)$.

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Referenzreaktion¹⁸² k_{ref} ist angegeben:

$$k_{\text{ref}}(295\text{K}) = (1,23 \pm 0,39) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s}).$$

Damit erhält man den Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 für die hier untersuchte Reaktion gemäß $k_1 = k_{\text{rel}} \cdot k_{\text{ref}}$.

Das Endergebnis aus der Relativmessung lautet somit:

$$k_1(298\text{K}) = (9,8 \pm 3,4) \cdot 10^{16} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte}$; M: dritter Stoßpartner (He)

Mit $[\text{He}] = 6,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ errechnet man daraus: $k_1(298\text{K}) = 6,0 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$.

In einer zweiten Messung wurde die Kinetik der Reaktion $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ nach der Absolutmethode bestimmt, so wie es in Kap. 3.5.1 (S. 50) beschrieben ist.

Dazu wurde durch Variation der Reaktionsstrecke das Maximum auf dem Radikal-Fragment m/z 82 gesucht und ausgehend von diesem Punkt die Intensitäten auf m/z 82 in Abhängigkeit der (stetig erhöhten) Reaktionsstrecke gemessen. Der Fluß an O_2 wurde so hoch gewählt, daß davon auszugehen war, die Bedingung zur Auswertung nach dem Geschwindigkeitsgesetz „pseudo-erster-Ordnung“ erfüllt zu haben. Dazu muß eine Auftragung gemäß Gleichung (4) (S. 8) angefertigt werden.

Die Umrechnung der Reaktionsstrecke in die -zeit erfolgte nach Gleichung (18) (S. 13) in Verbindung mit Gleichung (17).

Der Gasfluß von O_2 konnte mit einem geeichten Flußmesser ermittelt und daraus die Konzentration $[\text{O}_2]$ mittels Gleichung (19) (S. 14) berechnet werden: $[\text{O}_2] = 2,85 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$.

Der Umsatz von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ bei Zugabe von Fluor-Atomen betrug 8,8 % (gemessen auf dem Molekül-Peak m/z 102).

Die übrigen Reaktionsbedingungen sind umseitig vor der Tabelle 72 mit den Meßwerten vermerkt.

¹⁸² Plumb, I. C.; Ryan, K. R. (1982).

$\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi_{\text{He}} = 951 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{CF}_3\text{CHF}} = 31,7 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{O}_2} = 557,6 \text{ SCCM}$; $\phi_{\text{gesamt}} = 1566 \text{ SCCM}$;
 $p_{(\text{StrR})} = 180 \text{ Pa}$; $\text{IP} = 29,5 \text{ eV}$; $\text{Zählzeit} = 10 \text{ s}$

s / cm	t / s	I(82) / w.E.	ln { I(82) / w.E. }
6,2	1,21E-03	1930	7,565
7,2	1,40E-03	1960	7,581
8,1	1,58E-03	1840	7,518
9,1	1,77E-03	1880	7,539
9,7	1,89E-03	1790	7,490
10,5	2,05E-03	1810	7,501
11,4	2,21E-03	1850	7,523
12,5	2,44E-03	1710	7,444
13,5	2,63E-03	1630	7,396
14,4	2,80E-03	1660	7,415
15,0	2,92E-03	1610	7,384

Tabelle 72: Meßwerte Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ (Absolutmessung); 298 K

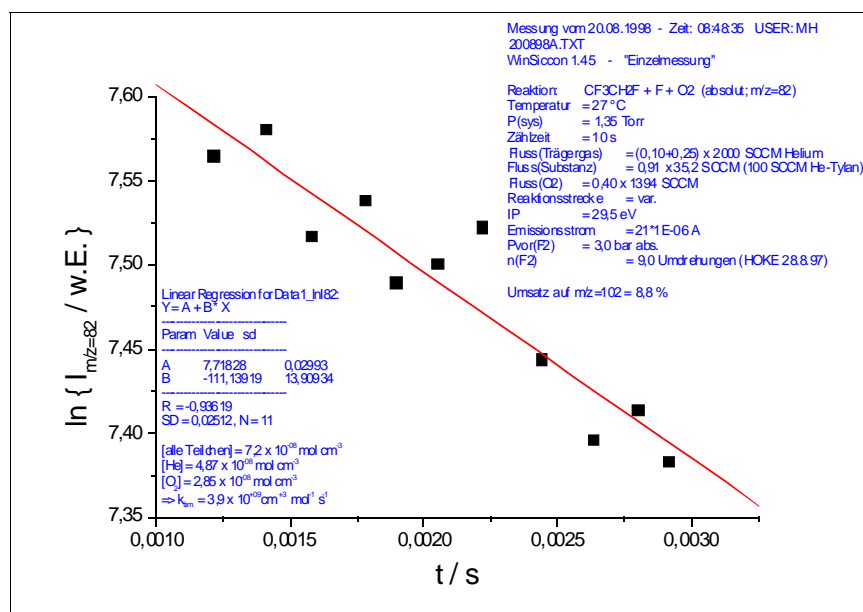


Abbildung 213: Kinetik $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ (Absolutmessung); 298 K

Aus der Steigung $b = (-111,1 \pm 13,9) \text{ s}^{-1}$ der Auftragung in Abb. 213 kann man mit der als konstant vorausgesetzten O_2 -Konzentration den Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 berechnen:

$$k_2 = -(-111,1 \pm 13,9) \text{ s}^{-1} / (2,85 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3) = (3,9 \pm 0,5) \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Obwohl O_2 in wirklich hohem Überschuß zugeführt wurde, ergab eine Simulationsrechnung, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Radikalkombination als Konkurrenz-

reaktion nicht vollständig zurückgedrängt werden konnte (vgl. die schwarze und grüne Linie in Abbildung 214). Aus diesem Grund sollte mit dem Computerprogramm „RSF 3.0“ der Geschwindigkeitskoeffizient für die hier untersuchte Reaktion an die tatsächlichen Meßwerte angepaßt werden. Dem Programm wurden daher die gemessenen Radikal-Konzentrationen in Abhängigkeit der Reaktionszeit sowie die bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten für die radikal erzeugende und die Kombinationsreaktion der Radikale mitgeteilt. Ferner mußten die bekannten Anfangskonzentrationen für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, O_2 und die Fluor-Atome eingegeben werden.

Hieraus berechnete das Programm einen Wert von $k_2 = (4,4 \pm 0,6) \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Er unterscheidet sich im Rahmen der Fehlerschranken aber nicht von dem oben unmittelbar aus der Messung ermittelten.

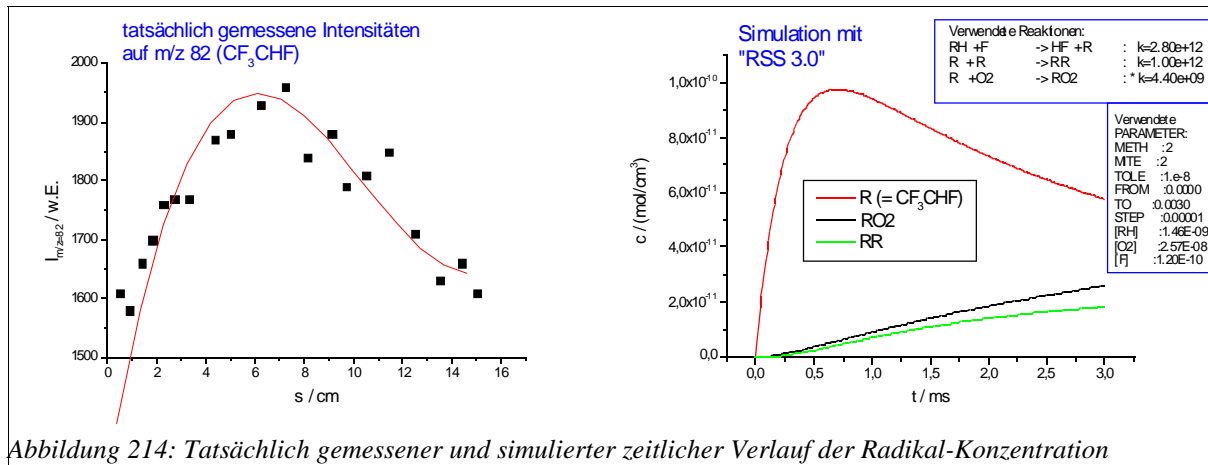


Abbildung 214: Tatsächlich gemessener und simulierter zeitlicher Verlauf der Radikal-Konzentration

Für das Ergebnis aus der Absolutmessung kann der angepaßte Geschwindigkeitskoeffizient verwendet werden. Weil es sich um eine Assoziationsreaktion handelt, die wahrscheinlich im Niederdruckbereich ausgeführt wurde, soll er jedoch termolekular formuliert werden (vgl. Gleichung (28), S. 124). Die Konzentration der Stoßpartner M (im wesentlichen Helium) betrug $[\text{M}] = 7,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$; damit resultiert aus der Absolutmessung folgendes Endergebnis:

$$k_2(298\text{K}) = (6,1 \pm 0,8) \cdot 10^{16} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte}$

; M: dritter Stoßpartner (He)

4.4.4.7 Diskussion der Ergebnisse

Für die radikalerzeugende Reaktion $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$ wurde die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_2(T)$ folgendermaßen bestimmt:

$$k_2(T) = (2,6 \pm 1,0) \cdot 10^{12} \cdot \exp\{-(-0,214 \pm 0,979) \text{ kJ/mol} / (R \cdot T)\} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}).$$

Diese schwach negative Aktivierungsenergie (die im Rahmen der Fehlergrenzen beinahe Null ist) weicht ganz erheblich von zwei in der Literatur veröffentlichten Werten ab; dort wird für die Aktivierungsenergie zum einen¹⁸³ $E_{a, \text{Lit.}} = 9,146 \text{ kJ/mol}$ und zum anderen¹⁸⁴ $9,395 \text{ kJ/mol}$ angegeben. Der erste genannte Literaturwert ist unter ähnlichen Reaktionsbedingungen, wie sie auch hier vorlagen, ermittelt worden, so daß dies als Ursache ausscheidet. Der hier aus $k_2(T)$ berechnete Wert für 298 K ist mit $k_2(298 \text{ K}) = (2,8 \pm 1,6) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zudem höher, als die in der Literatur gefundenen Werte von $9,77 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Lit.¹⁸³) und $1,33 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Lit.¹⁸⁴). Es ist nicht auszuschließen, daß der Grund für die Abweichung in der für die Referenzreaktion verwendeten Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten zu suchen ist; der Vergleich mit anderen veröffentlichten Untersuchungen der Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{F}$ zeigte andererseits jedoch eine recht gute Übereinstimmung mit dem selbst ermittelten Ergebnis (insbesondere im Hinblick auf die Aktivierungsenergie)¹⁸⁵. Schließlich wird der hier für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ bestimmte Wert aber auch durch die oben zuerst dargestellte Relativmessung mit Trichlormethan als Referenz gestützt, der mit $k_1(298\text{K}) = (2,9 \pm 1,1) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ praktisch ein identisches Ergebnis lieferte wie die Messung mit Dichlormethan als Referenz. Die beiden hier durchgeführten Analysen sind demnach konsistent und eine Begründung für die Abweichung zu den Literaturangaben kann nicht gegeben werden.

Bezüglich der Radikalkombinationsreaktion $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{CF}_3\text{CHF}$ ist in dieser Arbeit bei 298 K als Geschwindigkeitskoeffizient $k(298 \text{ K}) = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt worden. Aus der Literatur lag der Wert $k_{\text{Lit.}}(298 \text{ K}) = (6,0 \pm 1,8) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vor¹⁸⁶, der bei wesentlich höherem Druck (260-807 mbar) ermittelt wurde. Auf diesen Reaktionstyp sollte der unterschiedliche Druck aber eigentlich keinen Einfluß haben. Anhand der relativ hohen Fehler, die sowohl hier als auch bei der Literatur angegeben sind, erkennt man aber, daß die Messungen nicht leicht durchführbar sind und zudem eine Vernichtung von Radikalen durch die Wand immer in Betracht gezogen werden muß, die sehr gut die Abweichung der beiden

183 Louis, F.; Talhaoui, A.; Sawerysyn, J-P.; Rayez, M-T.; Rayez, J-C (1997).

184 Maricq, M.M.; Szente, J.J.; Hurley, M.D.; Wallington, T.J. (1994).

185 Vgl. dazu: Hold, M. (1997), S. 115.

186 Maricq, M.M.; Szente, J.J.; Kaiser, E.W. (1992).

Werte voneinander erklären kann. Die Einordnung von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ in das Kapitel der Methan-Derivate erfolgte deshalb, weil die CF_3 -Gruppe als inerte Substituent aufgefaßt werden kann. Daher bietet sich auch der Vergleich mit dem strukturell ähnlichen CH_2F_2 an. Dem F-Atom kommt eine Elektronegativität¹⁸⁷ von etwa 3,9 zu, der CF_3 -Gruppe eine von ca. 3,35. Daher unterscheiden sich diese Systeme aus elektronischer Sicht nicht wesentlich. Für die Kombinationsreaktion der CHF_2 -Radikale ist ein Wert von $k_{\text{Lit.}}(298\text{ K}) = 2,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt worden¹⁸⁸. Im Vergleich dazu ist es kaum verständlich, daß CF_3CHF mit der sterisch deutlich anspruchsvolleren CF_3 -Gruppe einen höheren Geschwindigkeitskoeffizienten haben soll (zumal sich dieser Effekt bei der Kombinationsreaktion quasi überproportional bemerkbar machen müßte, weil ja beide Reaktionspartner die große Gruppe tragen). Insofern erscheint der in dieser Arbeit gemessene Wert plausibler als derjenige in der Literatur.

Auch in Bezug auf die Produkte der Reaktion $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}$ kann ein Vergleich mit dem strukturell ähnlichen CHF_2 -Radikal vorgenommen werden. Bei letzterem wurden einige den hier gefundenen Produkten analoge Verbindungen nachgewiesen, so z.B. F_2CO als Hauptprodukt (hier: CF_3CFO). Genau wie hier fanden sich FCHO , CO und CO_2 als Neben- und Folgeprodukte¹⁸⁹.

Für die Reaktion $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}$ konnte $k(298\text{ K}) = (2,36 \pm 0,25) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ in zwei unabhängigen Messungen bestimmt werden. Der Geschwindigkeitskoeffizient der analogen Reaktion mit dem strukturell und elektronisch ähnlichen CHF_2 -Radikal lautet¹⁹⁰: $k_{\text{vgl.}}(298\text{ K}) = 4,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$. Aus den bereits erörterten Gründen sollte für CF_3CHF ein ähnlicher (aus sterischen Gründen eher etwas geringerer) Wert wie für das CHF_2 -Radikal zu erwarten sein. Dieses Plausibilitätskriterium ist gut erfüllt. Direkte Vergleichswerte aus der Literatur lagen nicht vor.

Bei der Reaktion $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Produkte}$ lautet das Endergebnis aus der Relativmessung $k_1(298\text{ K}) = (9,8 \pm 3,4) \cdot 10^{16} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$, woraus man für den herrschenden Druck mit $[\text{He}] = 6,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ errechnen kann: $k_1(298\text{ K}) = 6,0 \cdot 10^9$

187 Die Elektronegativitätswerte sind entnommen aus: Huheey, J. (1988), S. 158 und 169.

188 Beiderhase, T. (1995), S. 52.

189 Beiderhase, T. (1995), S. 85 ff.

190 Beiderhase, T. (1995), S. 90.

$\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$. Als Endergebnis aus der Absolutmessung wurde $k_2(298\text{K}) = (6,1 \pm 0,8) \cdot 10^{16} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ ermittelt. Die beiden Angaben stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein und sind damit konsistent. Der Geschwindigkeitskoeffizient der analogen Reaktion mit dem strukturell und elektronisch ähnlichen CHF_2 -Radikal lautet¹⁹¹: $k_{\text{vgl.}}(298\text{K}) = 8,0 \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$. Ein relativ dazu etwas kleinerer Wert war für $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2$ nach den obigen Ausführungen zu erwarten, jedoch ist eine Erniedrigung fast um den Faktor 10 doch überraschend viel und kann hier nicht erklärt werden. Zu dem einzigen aus der Literatur vorliegenden Wert von¹⁹² $k_{\text{Lit.}}(298\text{K}) = 1,26 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ergibt sich eine Abweichung von etwa Faktor 200. Der Literaturwert wurde zwar auch in Helium, allerdings bei einem Druck von 92-815 mbar ermittelt. Auch wenn ein größeres Molekül wie CF_3CHFO_2 den Hochdruckgrenzwert bei kleineren Drücken erreichen kann als z.B. CHF_2O_2 , so ist dennoch wohl davon auszugehen, daß dieser bei den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen mit einem Druck von 1-2 mbar offensichtlich noch nicht erreicht ist (vgl. dazu auch die Ausführungen zu Gleichung (28) auf S. 124). Insofern sind der Literaturwert und der hier ermittelte nicht miteinander vergleichbar, sondern sie ergänzen sich vielmehr. Im Vergleich zur analogen Reaktion des CHF_2 -Radikals und weil die hier durchgeführte Absolut- und die Relativmessung konsistent waren, erscheint das Ergebnis plausibel.

191 Beiderhase, T. (1995), S. 140.

192 Maricq, M.M.; Szente, J.J.; Kaiser, E.W. (1992).

4.4.5 Das Iodethan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$)

4.4.5.1 Erzeugung von Ethyl-Radikalen durch LASER-Photolyse

In der in Kapitel 3.1.5 (S. 42) beschriebenen Multirefleksionskugelzelle wurde Iodethan durch den Puls eines Excimer-LASERs in Ethyl-Radikale und Iod-Atome gespalten (vgl. auch Kapitel 3.5.5 (S. 59)). Durch Messung der Energie hinter der Zelle einmal in evakuiertem Zustand und einmal mit der Iodethan-Füllung kann man ermitteln, wieviel Energie in der Zelle zur Bildung der Radikale verbleibt. Mit der bekannten Wellenlänge (193 nm) kann dann die Anzahl der Photonen berechnet werden. Als grobe Näherung kann die Zahl der Radikale gleich der Zahl der Photonen gesetzt werden. Mit den bekannten Abmessungen des LASER-Strahls und des IR-Strahlengangs kann das Nachweisvolumen errechnet und somit die Konzentration der Radikale im Nachweisvolumen angegeben werden.

4.4.5.2 Kinetik der Reaktion des erzeugten Radikals mit molekularem Sauerstoff

Iodethan und molekularer Sauerstoff (6 mbar) wurden gemeinsam in die in Kapitel 3.1.5 (S. 42) beschriebene Multirefleksionskugelzelle gefüllt, um zeitaufgelöst die Kinetik des CH_3CH_2 -Radikals mit O_2 als Absorptionsmessung aufnehmen zu können. Die Problematik dieser zeitaufgelösten Step-Scan-Messungen ist bereits in Kapitel 3.1.5 beschrieben worden.

Es war die äquivalente Neufüllung der Zelle für jeden Interferogrammpunkt erforderlich. Um diesen Aufwand auf das Nötigste reduzieren zu können, wurden die zu erwartenden IR-Frequenzen des $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ -Komplexes (genauer: die der C-O Schwingung) nach der Methode „B3LYP“ vorausberechnet¹⁹³. Auf dieser Grundlage konnte ein Filter in den IR-Strahlengang gebaut werden, der nur im Bereich der zu erwartenden Banden durchlässig ist (OCLI, USA; Typ WO8674-9; $\varnothing = 1$ cm; max. Durchlaß bei 8674 nm bzw. 1152,9 cm^{-1}), was die Zahl der Interferogrammpunkte auf ca. 80-150 reduziert hat. Der Aufnahmebereich war dadurch auf 980 bis 1370 cm^{-1} festgelegt. Als spektrale Auflösung wurde 10 cm^{-1} gewählt; die Zeitauflösung betrug 5 μs (es wurden 15 Zeitscheiben registriert).

Die Ausführung und Auswertung der Messung ist in Kapitel 3.5.5 (S. 59) beschrieben.

Zur Auswertung wurde das Integral des Absorbanz-Spektrums im Bereich 1070 bis 1160 cm^{-1} herangezogen.

Mit der ersten Messung soll der zeitliche Verlauf der Banden aus der C-O Schwingung des Peroxo-Komplexes $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ dargestellt werden (Abbildung 215).

193 H. Somnitz, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Zellner, Univ. Essen, persönliche Mitteilung vom August 2000.

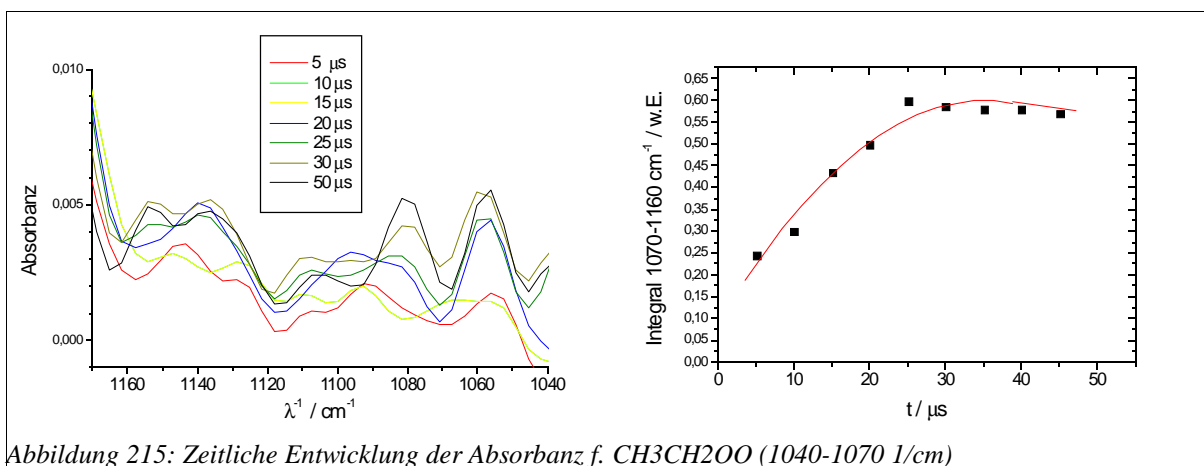


Abbildung 215: Zeitliche Entwicklung der Absorbanz f. CH₃CH₂OO (1040-1070 1/cm)

Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde die Messung wiederholt (Abbildung 216).

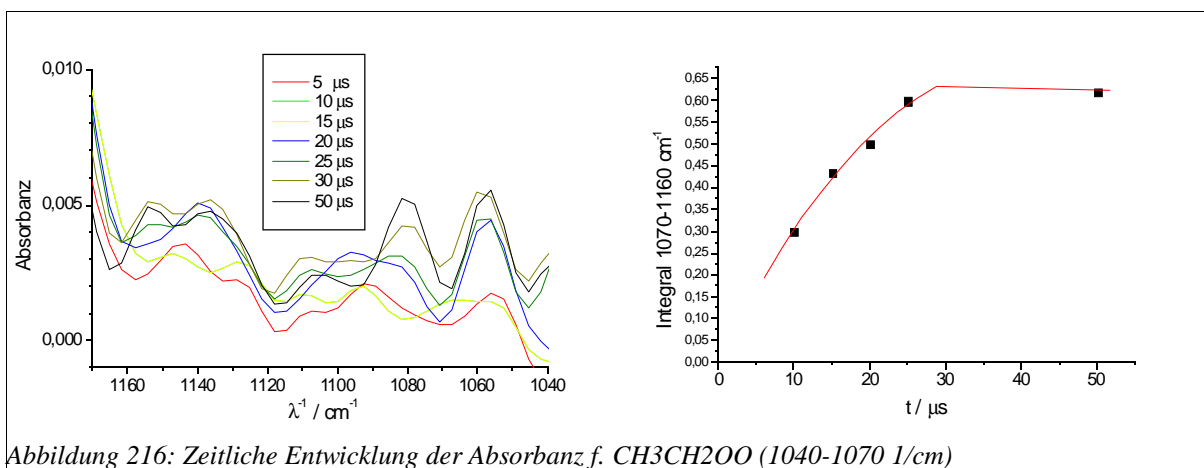


Abbildung 216: Zeitliche Entwicklung der Absorbanz f. CH₃CH₂OO (1040-1070 1/cm)

Aus den Meßwerten der Abb. 216 konnte mittels Gleichung (26) (S. 61) der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ ermittelt werden. Die Berechnung der O₂-Konzentration ist in Kapitel 3.5.5 (S. 59) beschrieben.

Aus der Steigung der Abb. 217 kann mit der bekannten O₂-Konzentration das Ergebnis berechnet werden:

$$k(298\text{K}) = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

für p_{O₂} = 6 mbar.

Die Auswertungen und Ergebnisse weiterer Messungen werden später veröffentlicht¹⁹⁴.

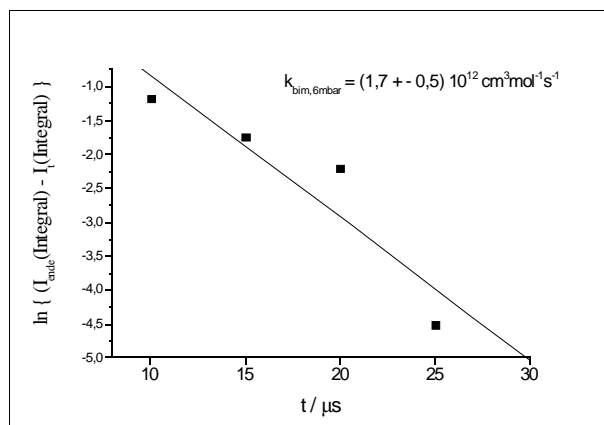


Abbildung 217: Kinetik CH₃CH₂ + O₂

194 Zeuch, T. (voraussichtlich 2003).

4.4.5.3 Diskussion der Ergebnisse

Vergleichswerte aus der Literatur, die nach dem selben Verfahren (FT-IR, Absorption) gemessen wurden, lagen nicht vor. Jedoch konnte ein Wert gefunden werden, der mittels „ultraviolet cavity ring-down spectroscopic detection“ bei ungefähr den gleichen Druckverhältnissen erhalten worden war¹⁹⁵; dort ist $k(298\text{K}) = (1,63 \pm 0,18) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ als Ergebnis vermerkt. Dieser Wert stimmt hervorragend mit dem hier erhaltenen $k(298\text{K}) = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ überein.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war der Aufbau der Apparatur und die Erstellung der dazu notwendigen Computersteuerung (vgl. Kap. 3.1.5, S. 42) vorrangiges Ziel. Mit der obigen Messung konnte gezeigt werden, daß die Methode und Apparatur funktionieren. Weitere zeitaufgelöste FT-IR-Messungen mit Ethyl-Radikalen wurden und werden im Rahmen einer weiteren Dissertation durchgeführt¹⁹⁶.

Die Übertragung der Methode auf andere Substanzen ist eng verknüpft mit der Vorausberechnung der IR-Frequenzen, da nur so die entsprechenden Filter gezielt eingebaut werden können. Die vorliegende Messung hat gezeigt, daß mit dieser Methode voraussichtlich nur Radikale untersucht werden können, deren C-O Schwingung im Peroxo-Komplex in etwa die Intensität hat, die das Ethyl-Radikal aufweist. Bei geringeren Intensitäten könnte das Signal-/Rauschverhältnis eine sichere Auswertung verhindern.

¹⁹⁵ Atkinson, D.B.; Hudgens, J.W. (1997).

¹⁹⁶ Zeuch, T. (voraussichtlich 2003).

5 Zusammenfassung

5.1 Allgemeines zur Messung der Geschwindigkeitskoeffizienten

Die nachfolgend angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten wurden hauptsächlich nach der Relativ- und nur in Einzelfällen nach der Absolutmethode bestimmt. Die Reaktionen erfolgten dazu in einem isothermen Strömungsreaktor mit Probennahme aus dem Molekularstrahl und massenspektrometrischem Nachweis. Der Reaktor konnte im Bereich -20 °C bis $+90\text{ °C}$ temperiert werden; der Druck im Innern betrug üblicherweise 100 bis 250 Pa. Die zugegebenen Fluor- und Sauerstoff-Atome wurden mit einer elektrodenlosen Mikrowellenentladung erzeugt.

Sofern nichts anderes angegeben ist, sind die Produktuntersuchungen ebenfalls mit dieser Anordnung durchgeführt worden.

Die Steuerung und Auswertung der Messungen erfolgte computergestützt durch das im Rahmen der vorliegenden Arbeit (weiter)entwickelte Programm „WinSiccon 1.7“.

5.2 Ergebnisse der Analyse von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan

Im ersten Teil der Untersuchung wurde der hochgespannte dreigliedrige Ring 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan in einem Strömungsreaktor mit Ofenheizung (vgl. Kap. 3.1.2, S. 26) bei Temperaturen von 280, 410, 530, 580, 632 und 680 °C thermisch aktiviert. Zur Vermeidung von Folgereaktionen bzw. intermolekularen Reaktionen betrug der He-Anteil stets 90-98 % des gesamten Gasflusses. Die Reaktionszeiten lagen zwischen 50 und 300 ms, der Druck im Reaktor zwischen 10 und 30 mbar. Die Produkte des (wohl weitgehend unimolekularen) Zerfalls konnten in einer Glaskühlfalle bei -196 °C ausgefroren und anschließend einer FT-IR, MS- und GC-MS-Analyse unterzogen werden. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine GC-MS-Kopplung aufgebaut und mit einem selbsterstellten Datenaufnahme- und Auswertungssystem versehen (vgl. Programmbeschreibung „GCMS-CP 1.4“). Erst bei 632 °C war das Edukt 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan weitgehend umgesetzt.

Für die Identifizierung der meisten mutmaßlichen Produkte lagen weder authentische Spektren aus der Literatur vor, noch konnten diese Substanzen kommerziell beschafft werden. Daher wurden deren IR-Spektren mit dem Programm Gaussian nach der Methode „B3LYP/6-31G*“ berechnet. Obwohl solche berechneten Spektren nicht immer 100%-ig mit den experimentell registrierten übereinstimmen, fanden sich insgesamt doch genügend Indizien für die Entstehung

der in Abbildung 18 (S. 62) vorgeschlagenen Produkte. Die ausführliche Analyse der Produkt-Mischung aus der Pyrolyse bei 632 °C zeigt eine Zusammensetzung aus vier oder fünf Haupt- und zwei Nebenprodukten sowie etwas Edukt. Verbindung **3** bzw. **4** der Abbildung 18 (S. 62) ist wahrscheinlich als Hauptprodukt und Verbindung **12** als Nebenprodukt anzusehen.

Unter der Voraussetzung, daß der Arrhenius-Vorfaktor (wie bei den strukturell ähnlichen Cyclopropan-Derivaten) 10^{12} s^{-1} beträgt, kann die Aktivierungsenergie für den Zerfall des 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan auf 189 kJ/mol geschätzt werden.

Im zweiten Teil der Untersuchung wurde quasi als Vorarbeit zur chemischen Aktivierung der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion von 1-Ethynyl-1-methylcyclopropan mit Fluor-Atomen nach der Relativmethode bestimmt. Diese Reaktion führt zu den in Abbildung 62 (S. 88) dargestellten Produkten, insbesondere also durch Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms zu dem entsprechenden Radikal. Zur Messung der Kinetik fand ein Massenspektrometer mit Probennahme aus dem Molekularstrahl (vgl. Kap. 3.1.1, S. 16) Verwendung. Als Referenzsubstanz diente Methan. Das Ergebnis lautet: $k = (8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$.

Die im dritten Teil zu untersuchende chemische Aktivierung beruht auf der Reaktion des durch Abstraktion mit Fluor-Atomen erzeugten Radikals mit Wasserstoff-Atomen. Dadurch soll der ursprüngliche Kohlenwasserstoff zurückgebildet werden, jedoch ist durch diese chemische Aktivierung die Energie im Molekül nun deutlich erhöht und kann einen unimolekularen Zerfall bewirken. Im Zuge der Untersuchung stellte sich heraus, daß nicht nur bei der radikalerzeugenden Reaktion mit Fluor-Atomen, sondern auch bei der weiteren Reaktion mit den Wasserstoff-Atomen eine Vielzahl von Reaktionskanälen zur Verfügung stehen (vgl. Abbildungen 66 ff., S. 93 ff.). Es kommen derart viele potentielle Produkte in Betracht, daß selbst die FT-IR und GC-MS-Analysen keine sichere Zuordnung gestatten. Als weitere Komplikation kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich der dreigliedrige Ring bereits unmittelbar nach der Radikalerzeugung und noch vor der nachgelagerten Reaktion mit Wasserstoff-Atomen öffnet (vgl. Abbildung 65, S. 92). Die gemessenen Spektren belegen, daß die chemische Aktivierung prinzipiell funktioniert und u.a. zu einem Allen als Produkt führt. Sie ist jedoch allenfalls mit begleitenden quantenchemischen Berechnungen interpretierbar, da nur hiermit eventuell eine Einschränkung der potentiellen Produktkanäle gemacht werden kann und eine gezielte experimentelle Überprüfung ermöglicht.

5.3 Ergebnisse der Analysen der teilfluorierten Ether

Bis(difluormethyl)ether

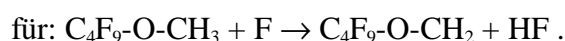
Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion von $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$ mit Fluor-Atomen wurde bei 298 K relativ zu CHF_3 ($k_{\text{rel}} = (3,78 \pm 0,67)$) sowie relativ zu $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ($k_{\text{rel}} = (0,20 \pm 0,03)$) gemessen. Als Ergebnis erhielt man:

$$k(298\text{K}) = (4,5 \pm 1,6) \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}) \quad ; \text{ für: } \text{CHF}_2\text{OCHF}_2 + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$$

Methylperfluorbutylether

Aus Relativmessungen mit Dichlormethan als Referenzsubstanz konnte folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich -5 bis +85 °C ermittelt werden:

$$k(T) = (9,39 \pm 0,03) \cdot 10^{12} \cdot (T/298\text{K})^{(0,04 \pm 0,02)} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}).$$



Aus Relativmessungen mit Dichlormethyl-Radikalen als Referenzsubstanz ließ sich folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich +25 bis +85 °C bestimmen:

$$k(T) = (1,94 \pm 0,10) \cdot 10^{17} \cdot (T/298\text{K})^{-(4,33 \pm 0,69)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$



Das $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-CH}_2$ -Radikal wurde bei $\lambda = 387,8 \text{ nm}$ mit der REMPI-Methode im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen.

Ethylperfluorbutylether

Das $\text{C}_4\text{F}_9\text{-O-C}_2\text{H}_4$ -Radikal konnte bei $\lambda = 386,3; 391,4$ und $469,3 \text{ nm}$ mit der REMPI-Methode im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen werden.

Ferner zeigte es einen Peak hoher Intensität auf m/z 263 im EI-Massenspektrometer.

5.4 Ergebnisse der Analysen der teilfluorierten Alkohole

2,2,2-Trifluorethanol

In der Reaktion mit Fluor-Atomen gab es Hinweise auf die Bildung der in Abb. 109 (S. 132) dargestellten Produkte.

Aus Relativmessungen mit Methan als Referenzsubstanz konnte folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich -15 bis +85 °C ermittelt werden:

$$k(T) = (6,27 \pm 0,39) \cdot 10^{13} \cdot (T/298K)^{-(0,58 \pm 0,53)} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

für: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Als Produkt aus der Reaktion des mit Fluor-Atomen aus $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ erzeugten Radikals mit O_2 wurde CF_3CHO nachgewiesen. Aus Relativmessungen mit Dichlormethyl-Radikalen als Referenzsubstanz ließ sich folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich -15 bis +85 °C bestimmen:

$$k(T) = (4,65 \pm 0,30) \cdot 10^{17} \cdot (T/298K)^{-(3,75 \pm 0,75)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ } + { O_2 } \rightarrow *Produkte*

Das erzeugte Radikal wurde bei $\lambda = 388,601 \text{ nm}$ mit der REMPI-Methode im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen.

Aus einer Relativmessung mit Dichlormethyl-Radikalen als Referenzsubstanz konnte folgender Geschwindigkeitskoeffizient bestimmt werden:

$$k(298K) = (1,67 \pm 0,30) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ } + { NO } \rightarrow *Produkte*

2,2-Difluorethanol

In der Reaktion mit Fluor-Atomen gab es Hinweise auf die Bildung der in Abb. 133 (S. 155) dargestellten Produkte.

Aus einer Relativmessung mit Methan als Referenzsubstanz konnte folgender Geschwindigkeitskoeffizient bestimmt werden:

$$k(299K) = (6,92 \pm 0,28) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

für: $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Als Hauptprodukt der Reaktion des mit Fluor-Atomen aus $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ erzeugten Radikals mit O_2 wurde CHF_2CHO und als Nebenprodukt HCHO ermittelt.

Aus einer Relativmessung mit Chlormethyl-Radikalen als Referenzsubstanz ließ sich folgender Geschwindigkeitskoeffizient bestimmen:

$$k(300\text{K}) = (3,18 \pm 0,39) \cdot 10^{18} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ } + $\{\text{O}_2\} \rightarrow \text{Produkte}$

2-Fluorethanol

Aus Relativmessungen mit Methan als Referenzsubstanz konnte folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich +5 bis +85 °C ermittelt werden:

$$k(T) = (1,17 \pm 0,03) \cdot 10^{14} \cdot (T/298\text{K})^{-(0,20 \pm 0,23)} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

für: $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Als Produkte der Reaktion des mit Fluor-Atomen aus $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ erzeugten Radikals mit O_2 wurden mittels FT-IR- und MS-Analyse diejenigen in Abb. 149 (S. 170) identifiziert. Dazu mußte das IR-Spektrum von FCHO mit dem Programm Gaussian nach der Methode „B3LYP/6-31G*“ berechnet werden.

Aus Relativmessungen mit 1,4-Dioxanyl-Radikalen als Referenzsubstanz ließ sich folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich -15 bis +85 °C bestimmen:

$$k(T) = (1,15 \pm 0,04) \cdot 10^{12} \cdot (T/298\text{K})^{-(2,1 \pm 0,3)} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH} + \text{F}$ } + $\{\text{O}_2\} \rightarrow \text{Produkte}$

2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutanol

Aus Relativmessungen mit Methan als Referenzsubstanz konnte folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich -15 bis +65 °C ermittelt werden:

$$k(T) = (2,73 \pm 0,04) \cdot 10^{13} \cdot (T/298\text{K})^{(0,53 \pm 0,15)} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$$

für: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Aus Relativmessungen mit Dichlormethyl-Radikalen als Referenzsubstanz ließ sich folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich -15 bis +85 °C bestimmen:

$$k(T) = (3,13 \pm 0,18) \cdot 10^{17} \cdot (T/298K)^{-(6,15 \pm 0,71)} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: {Radikal aus der Reaktion $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{F}$ } + $\{\text{O}_2\} \rightarrow \text{Produkte}$

5.5 Ergebnisse der Analysen der Methan-Derivate

Methan

Durch sorgfältige Messungen im Massenspektrometer bei niedriger EI-Elektronenenergie wurde herausgefunden, daß bei der Reaktion von Methyl-Radikalen mit atomarem Sauerstoff die Zunahme auf m/z 28 nicht nur durch ein Fragment des gebildeten Methanals (HCHO) erklärt werden kann, sondern auf die Entstehung von Kohlenstoffmonoxid zurückzuführen ist.

Nach Eichmessungen konnte der Anteil des CO-Kanals quantifiziert werden;

er beträgt: $\alpha(\text{CO}) = (46 \pm 6) \text{ mol-}\%$.

Somit bleibt für den Produktkanal, der zu Methanal führt, noch ein Anteil von 54 mol-%.

Chlormethan

Im Temperaturbereich 253 bis 358 K erhielt man aus einer Relativmessung mit Methan als Referenzsubstanz folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten¹⁹⁷:

$$k = (4,33 \pm 0,88) \cdot 10^{13} \exp\{-(1,34 \pm 0,51) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

für: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Bei T = 298 K ergibt sich damit: $k(298\text{K}) = 2,52 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Qualitativ sind für die Reaktion $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O}$ die in Abb. 178 (S. 208) dargestellten Produkte nachgewiesen worden. Zudem wurde der Anteil des gebildeten Kohlenmonoxids und Methanals quantitativ bestimmt:

$$\alpha(\text{CO}) = (43 \pm 2) \text{ mol-}\% \quad \text{bzw.} \quad \alpha(\text{HCHO}) = 19 \text{ mol-}\%$$

¹⁹⁷ Hold, M. (1997), S. 123.

Im Temperaturbereich 258 bis 358 K erhielt man aus einer Relativmessung mit CH_2OCH_3 als Referenzsubstanz folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten¹⁹⁸:

$$k(T) = (8,9 \pm 1,8) \cdot 10^{13} \exp\{-(-0,10 \pm 0,53) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

für: $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$

Für $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich damit: $k(298\text{K}) = 9,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$.

Abschließend wurde das CH_2Cl -Radikal bei $\lambda = 376,025 \text{ nm}$ mit der REMPI-Methode im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen.

Dichlormethan

Im Temperaturbereich 253 bis 358 K erhielt man aus einer Relativmessung mit Methan als Referenzsubstanz folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten¹⁹⁹:

$$k = (8,4 \pm 1,0) \cdot 10^{12} \exp\{-(-0,12 \pm 0,29) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

für: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Für $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich damit: $k(298\text{K}) = 8,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Qualitativ sind für die Reaktion $\text{CHCl}_2 + \text{O}$ die in Abb. 184 (S. 215) dargestellten Produkte nachgewiesen worden. Zudem wurde der Anteil des gebildeten Kohlenmonoxids quantitativ bestimmt:

$$\alpha(\text{CO}) = (70 \pm 9) \text{ mol-}\%$$

Im Temperaturbereich 258 bis 358 K ergab sich aus einer Relativmessung mit CH_3 als Referenzsubstanz folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten²⁰⁰:

$$k = (8,6 \pm 3,8) \cdot 10^{13} \exp\{-(1,7 \pm 1,1) \text{ kJ/mol} / (\text{R} \cdot \text{T})\} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

für: $\text{CHCl}_2 + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$

Für $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich damit: $k(298\text{K}) = 4,3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$.

Aus einer Relativmessung mit Fluormethyl-Radikalen als Referenzsubstanz ließ sich folgender Geschwindigkeitskoeffizient bestimmen:

$$k(298\text{K}) = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{17} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für $\text{CHCl}_2 + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{Produkte} + \text{M}^*$; M: dritter Stoßpartner (He)

198 Hold, M. (1997), S. 127 f.

199 Hold, M. (1997), S. 114 f.

200 Hold, M. (1997), S. 120 f.

Abschließend wurde das CH_2Cl -Radikal bei $\lambda = 364,4$ sowie $370,061 \text{ nm}$ mit der REMPI-Methode im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen.

1,1,1,2-Tetrafluorethan

Aus einer Relativmessung mit Trichlormethan als Referenzsubstanz konnte folgender Geschwindigkeitskoeffizient bestimmt werden:

$$k_1(298\text{K}) = (2,9 \pm 1,1) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

für $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

Aus Relativmessungen mit Dichlormethyl-Radikalen als Referenzsubstanz ließ sich folgende Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten im Bereich -15 bis $+85 \text{ }^\circ\text{C}$ ermitteln:

$$k_2(T) = (2,84 \pm 0,11) \cdot 10^{12} \cdot (T/298\text{K})^{(-0,10 \pm 0,37)} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}).$$

für: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{Produkte}$

In einer Absolutmessung wurde der Geschwindigkeitskoeffizient für die Kombinationsreaktion der Radikale bestimmt:

$$k(298 \text{ K}) = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

für: $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{CF}_3\text{CHF} \rightarrow \text{Produkte}$

Aus einer Relativmessung mit Methyl-Radikalen als Referenzsubstanz ergab sich folgender Geschwindigkeitskoeffizient:

$$k(298\text{K}) = (2,36 \pm 0,25) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

für: $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O} \rightarrow \text{Produkte}$

Mittels einer Relativmessung mit Methyl-Radikalen als Referenzsubstanz ließ sich ferner folgender Geschwindigkeitskoeffizient bestimmen:

$$k_1(298\text{K}) = (9,8 \pm 3,4) \cdot 10^{16} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$

Für die letzte Reaktion wurde zudem eine Absolutmessung durchgeführt und der Geschwindigkeitskoeffizient mit dem Programm „RSF 3.0“ an die Meßwerte angepaßt:

$$k_2(298\text{K}) = (6,1 \pm 0,8) \cdot 10^{16} \cdot [\text{He}] \text{ cm}^6 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

für: $\text{CF}_3\text{CHF} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$

Iodethan

Um zeitaufgelöste FT-IR-Absorptionsmessungen durchführen zu können, wurde ein geeignetes Computerprogramm zur automatischen Befüllung der Meß- und Reaktionszelle sowie zur Ansteuerung des Photolyse-Lasers und FT-IR-Spektrometers entwickelt („FFCP 1.2“).

Damit ließ sich der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ aus einer zeitaufgelösten Messung direkt bestimmen:

$$k(298\text{K}) = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}) \quad ; \text{ für: } p(\text{O}_2) = 6 \text{ mbar.}$$

Anhang

A) Standardbildungsenthalpien

Die in dieser Arbeit verwendeten Standardbildungsenthalpien für $T = 298\text{ K}$ sind nachstehend in Tabelle 73 aufgeführt:

Substanz	$\Delta H_{f, 298\text{K}}^0$ [kJ/mol]	Literatur
CCl_2	108,8	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CClF	249,4	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CF	-221,8	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CH_2Cl	129,7	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CH_2Cl_2	-95,8	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CH_2ClF	-259,4	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CH_2ClO	-10,0	MELIUS, C.F. (1996)
CH_3	145,6	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CH_3Cl	-82,0	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CH_3F	-246,9	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CHCl	297,1	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CHCl_2	108,8	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CHCl_2O	-17,2	MELIUS, C.F. (1996)
Cl	121,3	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
ClCHO	-185,5	MELIUS, C.F. (1996)
ClCO	-16,6	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
ClF	-50,2	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
CO	-110,5	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
COCl_2	-221,8	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
F	-50,2	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
H	218,0	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
HCHO	-108,8	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
HCl	-92,5	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
HCO	44,8	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
HF	-272,4	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
O	249,4	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)
OH	38,9	NIST <i>Structures and Properties</i> (1994)

Tabelle 73: Standardbildungsenthalpien

B) Lennard-Jones-Parameter

Außer den eingeklammerten sind alle Werte entnommen aus: Reid, R.C. et al. (1987).

Substanz	σ [10^{-10} m]	ϵ / k_B [K]
He	2,55	10,22
CH ₄	3,76	148,6
CH ₂ Cl ₂	4,90	356,3
CH ₃ Cl	4,18	350
(CH ₂ ClO)	4,17	496,1
(CHCl ₂ O)	4,53	467,7

Tabelle 74: Lennard-Jones-Parameter

Die eingeklammerten Werte wurden folgendermaßen abgeschätzt²⁰¹:

$$\sigma = 0,785 \cdot V_C^{\frac{1}{3}} \quad \text{und} \quad \frac{\epsilon}{k_B} = 0,897 T_C$$

und die dafür benötigten kritischen Werte wurden aus Inkrementtabellen nach Jobak (V_C) bzw. Fedor (T_C) ermittelt²⁰², wobei für den enthaltenen Sauerstoff näherungsweise das Inkrement „-O-“ verwendet wurde:

$$V_C = 17,5 + \sum \Delta_V \quad T_C = 535 \cdot \log(\sum \Delta_T)$$

Inkrement	CH ₂	CH-	-Cl	-O-
Δ_V	56	41	58	18
Δ_T	0,45	1,34	4,2 (monosubst.) 3,71 (disubst.)	1,56

Mit diesen Werten erhält man:

	V_C [cm ³ /mol]	T_C [K]
(CH ₂ ClO)	149,5	553,1
(CHCl ₂ O)	192,5	521,36

201 Mourits, F.M.; Rummens, F.H.A. (1977); Methode von Stiel und Thodos für polare Moleküle

202 Abgedruckt in: Reid, R.C. et al. (1987)

C) Fehlerrechnung

(i) Mittlerer Fehler des Mittelwertes der Intensitäten (ΔI):

Aus den n einzelnen Meßwerten I_i (für $i = 1 \dots n$) und dem arithmetischen Mittelwert I erhält man:

$$\Delta I = \frac{t_{n-1, \alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (I_i - I)^2}}{\sqrt{n}}$$

wobei $t_{n-1, \alpha}$ der Student'sche Faktor für das Konfidenzintervall zum Niveau $1-\alpha$ ist; für letzteres wurde in der vorliegenden Arbeit der Wert „95 %“ verwendet.

(ii) Fehler der Geschwindigkeitskoeffizienten (Δk):

Mit der Standardabweichung des relativen Geschwindigkeitskoeffizienten (Δk_{rel}) errechnet man den Fehler des absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten gemäß

$$\Delta k = \sqrt{(k_{\text{ref}} \cdot \Delta k_{\text{rel}})^2 + (k_{\text{rel}} \cdot \Delta k_{\text{ref}})^2}$$

(iii) Fehler der präexponentiellen Faktoren (ΔA):

Mit der Standardabweichung des Achsenabschnitts (Δa) aus der Auftragung $\ln(k_{\text{rel}})$ vs. T^{-1} erhält man:

$$\Delta A = \sqrt{(e^a \cdot A_{\text{ref}} \cdot \Delta a)^2 + (e^a \cdot \Delta A_{\text{ref}})^2}$$

(iv) Fehler der Aktivierungsenergien (ΔE_a):

Mit der Standardabweichung der Steigung (Δb) aus der Auftragung $\ln(k_{\text{rel}})$ vs. T^{-1} erhält man:

$$\Delta E_a = \sqrt{(\Delta E_{a, \text{ref}})^2 + (-R \cdot \Delta b)^2}$$

(v) Fehler der Vorfaktoren (ΔA):

Mit der Standardabweichung des Achsenabschnitts (Δa) aus der Auftragung $\ln(k_{\text{rel}})$ vs. $\ln(T)$ erhält man:

$$\Delta A = \sqrt{(e^a \cdot A_{\text{ref}} \cdot \Delta a)^2 + (e^a \cdot \Delta A_{\text{ref}})^2}$$

(vi) Fehler der Parameter n (Δn):

Mit der Standardabweichung der Steigung (Δb) aus der Auftragung $\ln(k_{\text{rel}})$ vs. $\ln(T)$ erhält man:

$$\Delta n = \sqrt{(\Delta b)^2 + (\Delta n_{\text{ref}})^2}$$

(vii) Fehler der Geschwindigkeitskoeffizienten aus einer Arrhenius-Gl. (Δk):

Mit der Standardabweichung des präexponentiellen Faktors (ΔA) sowie der der Aktivierungsenergie (ΔE_a) folgt:

$$\Delta k = \sqrt{\left(e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot \Delta A \right)^2 + \left(A \cdot \frac{-1}{R \cdot T} \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot \Delta E_a \right)^2}$$

(viii) Fehler der Geschwindigkeitskoeffizienten der Radikal-Kombination (Δk):

Mit der Standardabweichung der Steigung (Δb) der Auftragung gemäß Gleichung (8) (S. 9) sowie derjenigen der Radikalanfangskonzentration ($\Delta c := \Delta [R]_0$) folgt:

$$\Delta k = \sqrt{\left(\frac{1}{2 \cdot c} \cdot \Delta b \right)^2 + \left(\frac{-b}{2 \cdot c^2} \cdot \Delta c \right)^2} \quad \text{mit: } c := [R]_0$$

Literaturverzeichnis

Atkins, P.W.

Physikalische Chemie; 2. korrigierter Nachdruck der 1. Aufl.; VCH Verlag; Weinheim 1990.

Atkinson, D.B.; Hudgens, J.W.

Chemical kinetic studies using ultraviolet cavity ring-down spectroscopic detection: self-reaction of ethyl and ethylperoxy radicals and the reaction $O_2 + C_2H_5 = C_2H_5O_2$; J. Phys. Chem. A: 101, 3901-3909 (1997).

Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Hampson, R.F., Jr.; Kerr, J.A.; Rossi, M.J.; Troe, J.

Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry; J. Phys. Chem. Ref. Data 26, 521-1011 (1997).

Bartels, M.; Heinemann, P.; Hoyermann, K.

The reactions of hydrogen atoms with cyclo-C₃H₅ and cyclo-C₅H₉ radicals: Rates and mechanisms at low pressure; Symp. Int. Combust. Proc. 20, 723 (1985).

Carey, F.A.; Sundberg, R.J.

Organische Chemie: Ein weiterführendes Lehrbuch; Hrsg. von G. Erker; VCH Verlag; Weinheim 1995.

Chesick, J.P.

The kinetics of thermal isomerization of methylcyclopropane; J. Am. Chem. Soc. 82, 3277-3284 (1960).

Dalacker, V.; Hopf, H.

Tetrahedron Lett.; 1974, 15.

DeMore, W.B.; Sander, S.P.; Golden, D.M.; Hampson, R.F.; Kurylo, M.J.; Howard, C.J.;

Ravishankara, A.R.; Kolb, C.E.; Molina, M.J. ;

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12; JPL Publication 97-4 , (1997).

Dhooge, P.; Glass, S.; Nimitz, J.

Nonflammable, Nonaqueous, Low Atmospheric Impact, High Performance Cleaning Solvents; Proceedings of the 4th Aerospace Materials, Processes, and Environmental Technology Conference; Huntsville, AL; September 18-20, 2000 (<http://www.etc-nm.com/library/ampet00e.htm>).

Dietz, W.; Neusser, H.J.; Boesel, U.; Schlag, E.W.; Lin, S.N.

Chem. Phys. 66, 105 (1982).

Dorofeev, Y.; Hack, W.; Hold, M.; Hoyermann, K.; Morozov, I.; Vasiliev E.

Atmospheric reactions of 2,2,2-Trifluorethanol; to be published in Russian „Doklady Physical Chemistry“ 2001.

Fügener, M.

Die Reaktion von Trichlorethen mit atomarem Fluor; Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien; Univ. Göttingen 2001.

- Giesecking, T.
Massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktionen von Fluoratomen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase; Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien; Univ. Göttingen 2001.
- Heerdt, W.
Die Reaktion von Dichlorethen mit atomarem Fluor; Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien; Univ. Göttingen 2001.
- Heinemann, P.
Dissertation; Univ. Göttingen 1986.
- Hellwig, J.
Dissertation; Univ. Göttingen 1999.
- Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie;
5. Auflage; Thieme Verlag; Stuttgart/New York 1995.
- Hippler, H.; Troe, J.; Wendelken, H.J.
J. Chem. Phys.; 1983, 78(11), S. 6709-6717.
- Hold, M.
Diplomarbeit; Univ. Göttingen 1997.
- Hold, M.
Programmbeschreibung für GCMS-CP Version 1.4; Univ. Göttingen 2001;
(im Anschluß an diese Arbeit abgedruckt).
- Hold, M.
Programmbeschreibung für WinSiccon Version 1.7; Univ. Göttingen 2001
(im Anschluß an diese Arbeit abgedruckt).
- Hold, M.
Programmbeschreibung für FFCP Version 1.2; Univ. Göttingen 2001
(im Anschluß an diese Arbeit abgedruckt).
- Hopf, H.; Wachholz, G.; Walsh, R.; de Meijere, A.; Teichmann
Chem. Ber.; 1989, 122, S. 377-382.
- Hopf, H.; Wachholz, G.
Chem. Ber.; 1987, 120, S. 1259-1261.
- Hou, H.; Wang, B.; Gu, Y.
Theoretical Investigation of the O(3P) + CHX₂ (X=F, Cl) Reactions;
J. Phys. Chem. A 103, 8075-8081 (1999).
- Howard, C.J.
J. Phys. Chem.; 1979, 83, S. 3.

- Hoyerermann, K.; Nacke, F.
Elementary reactions of the methoxymethyl radical in the gas phase: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{F}$,
 $\text{CH}_2\text{OCH}_3 + \text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{OCH}_3 + \text{O}_2$ and $\text{CH}_2\text{OCH}_3 + \text{O}$;
Symp. Int. Combust. Proc. 26, 505-512 (1996).
- Hoyerermann, K.
Primärprodukte von Elementarreaktionen aus der Kohlenwasserstoffoxidation,
Habilitation, Univ. Göttingen 1979.
- Hoyerermann, K.
in: Physical Chemistry, An Advanced Treatise, (Jost, W.; Ed.); Vol. VI B,
S. 931; Academic Press, 1975.
- Huheey, J.
Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität; deGruyter-Verlag,
Berlin / New York 1988.
- Karger, G.
Chemie in unserer Zeit; 1993, 27, S. 174-175.
- Kersten, C.
Dissertation; Univ. Göttingen 1999.
- Khatoon, T.; Edelbuttel-Einhaus, J.; Hoyerermann, K.; Wagner, H.Gg.
Rates and mechanisms of the reactions of ethanol and propanol with fluorine and
chlorine atoms; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93, 626 (1989).
- Leibnitz, E.; Struppe, H.
Handbuch der Gaschromatographie; 3. Aufl.; Verlag Geest&Portig; Leipzig 1984.
- Lide, D. (ed.)
Handbook of Chemistry and Physics; 72nd edition; CRC Press; Boca Raton 1991
- Louis, F.; Sawerysyn, J.
Kinetics and products studies of reactions between fluorine atoms and CHF_3 , CHClF_2 ,
 CHCl_2F and CHCl_3 ; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, 1437-1445 (1998).
- Louis, F.; Talhaoui, A.; Sawerysyn, J-P.; Rayez, M-T.; Rayez, J-C.
Rate coefficients for the gas phase reactions of $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) with chlorine and
fluorine atoms: experimental and ab initio theoretical studies; J. Phys. Chem. A: 101,
8503-8507 (1997)
- Lowry, T.; Richardson, K.
Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie; Verlag Chemie; Weinheim 1980.
- March, J.
Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms and Structure; 4th edition;
Wiley&Sons; New York 1992.
- Maricq, M.M.; Szente, J.J.; Hurley, M.D.; Wallington, T.J.
Atmospheric chemistry of HFC-134a: kinetic and mechanistic study of the $\text{CF}_3\text{CFHO}_2 +$
 HO_2 reaction; J. Phys. Chem. 98, 8962-8970 (1994).

- Maricq, M.M.; Szente, J.J.; Kaiser, E.W.
A kinetic study of the CF₃CFH recombination and O₂ addition reactions;
Chem. Phys. Lett. 197, 149-156 (1992).
- Mathew, L.; Warkentin, J.
The Cyclopropylmethyl Free Radical Clock. Calibration for the Range 30-89 °C;
J. Am. Chem. Soc. 108, S. 7981-7984 (1986).
- Melius, C.F.
BAC-MP4; Heats of formation and free energies; Sandia National Laboratories;
Livermore, California 94550, (1996).
- Morozov, I; Nielsen, C.; Papagiannakopoulos, P.; Sidebottom, H.
IAFAEE: Impact of Alternative Fluorinated Alcohols and Ethers on the Environment - a
laboratory and modelling study; A research project financed by the Commission of the
European Communities under the Energy, Environment and Sustainable Development
Programme through contract EVK2-CT-1999-00009; Poster Lausanne 2000
(http://www.kjemei.uio.no/09_spekt/Atmosfaere/IAFAEE/).
- Mourits, F.M.; Rummens, F.H.A.
Can. J. Chem. 55, 3007 (1977).
- Nacke, F.
Dissertation; Univ. Göttingen 1998.
- Naumann, K.
Chemie in unserer Zeit; 1993, 27, S. 32-41.
- Neufield, P.D.
Janzen, A.R.; Aziz, R.A.; J. Chem. Phys., 1972, 57, S. 1100.
- NIST
Standard Reference Database 25; Structures and Properties; Version 2.02; Jan. 1994
- NIST
Standard Reference Database Number 69 - July 2001 Release, Chemistry WebBook
(<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
- NIST
Standard Reference Database Series 1a; NIST/EPA/MSDC Mass Spectral Database;
Version 3.01; June 1990.
- Nottingham, W.C.; Rudolph, R.N.; Andrews, K.P.; Moore, J.H.; Tossell, J.A.
Flowtube reactor study of the association reactions of CHCl₂ and CCl₃ with O₂ at low
pressure; Int. J. Chem. Kinet. 26, 749-756 (1994).
- Pilling, M.J.; Seakins, P.W.
Reaction Kinetics; Oxford University Press; Oxford 1995.
- Plumb, I. C.; Ryan, K. R.
Kinetics of the Reactions of CH₃ with O(3P) and O₂ at 295 K;
Int. J. Chem. Kinet. 14, 861 (1982).

- Pouchert, Ch.P. (ed.)
The Aldrich library of infrared spectra; 2. ed.; Milwaukee 1978.
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.
The Properties of Gases and Liquids; 4th Edition; McGraw-Hill; New York 1987.
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Sherwood, T.K.
The Properties of Gases and Liquids;
3rd Edition; McGraw-Hill; New York 1977.
- Rickborn, S.F.; Rogers, D.S.; Ring, M.A.; O'Neal, H.E.
Kinetic and product studies of the thermal decomposition of dimethylsilane in a single-pulse shock tube and in a stirred flow reactor; J. Phys. Chem. 90, 408-414 (1986)
- Römpf Chemie Lexikon
9. Auflage; Thieme Verlag; Stuttgart/New York 1991.
- Ryan, K.R.; Plumb, I.C.
Kinetics of the reactions of CF₃ with O(3P) and O₂ at 295 K;
J. Phys. Chem. 86, 4678 (1982).
- Schrader, B. (ed.)
Infrared and Raman Spectroscopy; VCH Verlag; Weinheim 1995.
- Seakins, P.W.; Leone, S.R.
A laser flash photolysis/time-resolved FTIR emission study of a new channel in the reaction of CH₃ + O: production of CO(v); J. Phys. Chem. 96, 4478-4485 (1992).
- Seeba, J.
Dissertation; Univ. Göttingen 1994.
- Slagle, I.R.; Sarzynski, D.; Gutman, D.
Kinetics of the reaction between methyl radicals and oxygen atoms between 294 and 900K; J. Phys. Chem. 91, 4375 (1987).
- Stoliarov, S.I.; Bencsura, A.; Shafir, E.; Knyazev, V.; Slagle, I.
Kinetics of the Reaction of the CHCl₂ Radical with Oxygen Atoms;
J. Phys. Chem. A 105, 79-81 (2001).
- Streitwieser, A.; Heathcock, C.
Organische Chemie; 2. Nachdr. der 1. Aufl.; VCH Verlag; Weinheim 1990.
- Tröger, U.
Dissertation; Univ. Göttingen 1997.
- Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry
Volume A 6; VCH Verlag; Weinheim 1986.
- Vakhtin, A.B.; Petrov, A.K.
Intracavity absorption of He-Ne laser radiation as a direct time-resolved probe of R + NO = RNO reaction kinetics (R=C₃F₇, CF₃, CH₃); Spectrochim. Acta 46, 603 (1990).

- Wachholz, G.
Dissertation; Univ. Braunschweig 1987.
- Wang, B.; Hou, H.; Gu, Y.
Theoretical Investigation of the Reaction of O(3P) with CH₂Cl;
J. Phys. Chem. A 103, 2060-2065 (1999).
- Wedler, G
Lehrbuch der Physikalischen Chemie; 3. Aufl.; VCH Verlag; Weinheim 1987.
- Wehmeyer, J.
Dissertation; Univ. Göttingen; Veröffentlichung voraussichtlich in 2002
- Zellner, R.
Chemie in unserer Zeit; 1993, 27, S. 230-236.
- Zellner, R.
Chemie in unserer Zeit; 1995, 29, S. 322-323.
- Zeuch, T.
Dissertation; Univ. Göttingen; Veröffentlichung voraussichtlich in 2003.
- Zeuch, T.
Experimentelle Untersuchungen der Reaktionen von Alkenen mit Sauerstoff und Fluor in der Gasphase; Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien; Univ. Göttingen 2001.
- Zhang, Z.; Saini, R.D.; Kurylo, M.J.; Huie, R.E.
Rate constants for the reactions of the hydroxyl radical with several partially fluorinated ethers; J. Phys. Chem. 96, 9301-9304 (1992).





Programmbeschreibung für

GCMS-CP

Version 1.4

(GC-MS control program)

Steuerungs- und Auswertungsprogramm für die GC-MS-Kopplung
am VARIAN MAT CH7 - Massenspektrometer

Programmierung:

Markus Hold, 2000-2001

Dokumentation:

Markus Hold, 2001

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	III
1 Einleitung.....	1
1.1 Zur Programmierung / Betriebssystemvoraussetzungen.....	1
1.2 Aufbau dieser Programmdokumentation.....	1
2 Skizzierung der Apparatur.....	1
2.1 Aufbauschema.....	1
2.2 Prinzipieller Programmablauf.....	2
2.2.1 Erfassung eines einzelnen Massenspektrums.....	2
2.2.2 Erfassung von GC-MS-Daten.....	3
3 Inbetriebnahme der Apparatur.....	4
3.1 Erzeugung des Hochvakuums im MS.....	4
3.2 Herstellung der Meßbereitschaft des MS.....	4
4 Voraussetzungen zur Datenaufnahme.....	5
4.1 Installation der MCS-Karte und deren Software „MCS-32“.....	5
4.2 Installation der AD-Karte und deren Software „Instacal“.....	5
4.3 Installation von „Origin 6.1“.....	5
4.4 Installation von „GCMS-CP 1.4“.....	6
5 Vorgehensweise für die Spektrenregistrierung.....	6
5.1 Feinjustierung der Ionenquelle.....	6
5.2 Kalibrierung der Massenanzeige.....	7
5.3 Aufnahme eines einzelnen Massenspektrums.....	8
5.4 Durchführung einer GC-MS-Analyse.....	9
6 Beschreibung der einzelnen Programmteile.....	11
6.1 Das Menü „Datei“.....	11
6.1.1 „ltz. MessDatei öffnen“.....	11
6.1.2 „PeakDateien erstellen“.....	11
6.1.3 „Peaks in MS bzw. GC suchen“.....	12
6.1.4 „Mittelwert aus Spektren bilden“.....	13
6.1.5 „BKG von Peakdateien subtrahieren“.....	14
6.1.6 „Beenden“.....	14
6.2 Das Menü „Messung“.....	15
6.2.1 „m/z-Anzeige“.....	15
6.2.2 „Einzelspektrum“.....	15
6.2.3 „GC-MS-Spektrum“.....	15
6.3 Das Menü „Ventilsteuerung“.....	15
6.3.1 „Magnetventile manuell steuern“.....	15
6.4 Das Menü „Programmeinstellungen“.....	16
6.4.1 „Pfade und Parameter festlegen“.....	16
6.4.2 „LinMassenabstand messen“.....	17
7 Vom Programm erzeugte Dateien und deren Inhalt.....	17
7.1 MessTextdatei (*.TXT).....	17
7.2 GC-Datei (*.GC).....	17
7.3 Spektrendateien (*.DAT).....	18
7.4 Peakdateien (*.PIK).....	18
7.5 Mittelwertdateien (*.AV).....	19
7.6 Subtraktionsdateien (*.SUB).....	19
7.7 Datei mit gefundenen GC-Peaks (*.MAX).....	19
8 Spektrendarstellung mit LabTalk-Makros unter ORIGIN 6.1.....	19

8.1 Ansicht des GC-Spektrums.....	19
8.2 Ansicht ausgewählter MS-Spektren.....	21
8.3 Drucken ausgewählter MS-Spektren.....	22
8.4 Entfernen ausgewählter MS-Spektren aus der Ansicht.....	23
8.5 Ansicht aller Mittelwertdateien.....	23
8.6 Ansicht aller MS-Spektren mit Peak im GC-Spektrum.....	23
8.7 Skalierung der DATA-Achsen (Y-Achsen) aller MS-Spektren.....	23
8.8 Automatische Skalierung der DATA-Achsen.....	24
8.9 Skalierung der m/z-Achsen (X-Achsen) aller MS-Spektren.....	24
9 Problem-/Fehlerbehebung.....	24
10 Ausgewählte Beispiele einer GC-MS-Analyse.....	25
10.1 Analyse einer niedrig siedenden Erdölfraction.....	25
10.2 Analyse der Mischung 1,1,1,2-Tetrafluorethan/Propen/2-Buten.....	27
10.3 Analyse der Mischung 2-Chlor-2-methylpropan/1-Chlor-2-methylpropan.....	28
10.4 Analyse der Mischung Cyclopropan/Propen.....	29
Stichwortverzeichnis.....	30

Abkürzungsverzeichnis

AD-Karte	Analog-Digital-Wandler-Karte (ISA-Einsteckkarte für Computer)
B	magnetische Flußdichte
BKG	background (Hintergrund im MS; das sind üblicherweise Peaks der Luft und anderer Verunreinigungen im MS bei m/z 17, 18, 28, 32 und 40, ggf. 57)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa (= ungefähr, etwa)
DATA-Wert	Anzahl der NIM-Pulse, die von der MCS-Karte innerhalb der gewünschten „Aufnahmezeit pro Kanal“ registriert wurden (= Anzahl der in dieser Zeit am SEV aufgetroffenen Ionen, falls $U_{\text{NIM-Puls}} \leq -800 \text{ mV}$)
EI	electron impact (= Elektronenstoßionisation)
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Ankopplung eines GC direkt an ein MS; dadurch erhält man für jede die GC-Säule verlassende Fraktion ein Massenspektrum
GCMS-CP	GC-MS-control-program
ggf.	gegebenenfalls
Kap.	Kapitel
lt.	laut
ltz.	letzte
m/z	Verhältnis von Masse zur Ladung der im MS erzeugten Ionen; in einem Sektorfeld-MS gelangen bei einem bestimmten B-Feld alle Ionen mit dem der massenspektrometrischen Grundgleichung entsprechenden m/z-Verhältnis zum Detektor; bei m/z 20 können z.B. HF^+ oder Ar^{2+} detektiert werden.
MCS-Karte	multichannel-scaling-Karte (ISA-Einsteckkarte für Computer); diese Karte kann in 8192 Kanälen jeweils die innerhalb einer vorgegebenen Zählzeit pro Kanal ankommende Anzahl NIM-Pulse speichern.
MS	Massenspektrometer
NIM-Puls	negativer Spannungspuls des um den Faktor 200 verstärkten SEV-Signals; jedes am SEV auftreffende Ion erzeugt üblicherweise einen Puls in Höhe von ca. -800 mV.
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TTL	Transistor-Transistor-Logik

1 Einleitung

1.1 Zur Programmierung / Betriebssystemvoraussetzungen

Das Programm „GCMS-CP“ ist in der Programmiersprache „Object-Pascal“ geschrieben und wurde als 32-Bit-Programm mit „Delphi 2.01“ der Firma Borland compiliert.

Es ist ausschließlich unter den 32-Bit-Betriebssystemen „Windows“ der Firma Microsoft lauffähig; erfolgreich getestet wurde es unter Windows 95, 98 und Windows NT 4.0, wobei letzteres empfohlen wird, weil es das vom Programm verwendete Multitasking am besten unterstützt.

1.2 Aufbau dieser Programmdokumentation

Nach einer Skizzierung des Apparaturaufbaus und einer kurzen Beschreibung der Inbetriebnahme des GC-MS-Gerätes, werden zunächst die Voraussetzungen für die Datenaufnahme (Installation der dazu notwendigen Meßkarten im Computer sowie der einzelnen Programme) beschrieben.

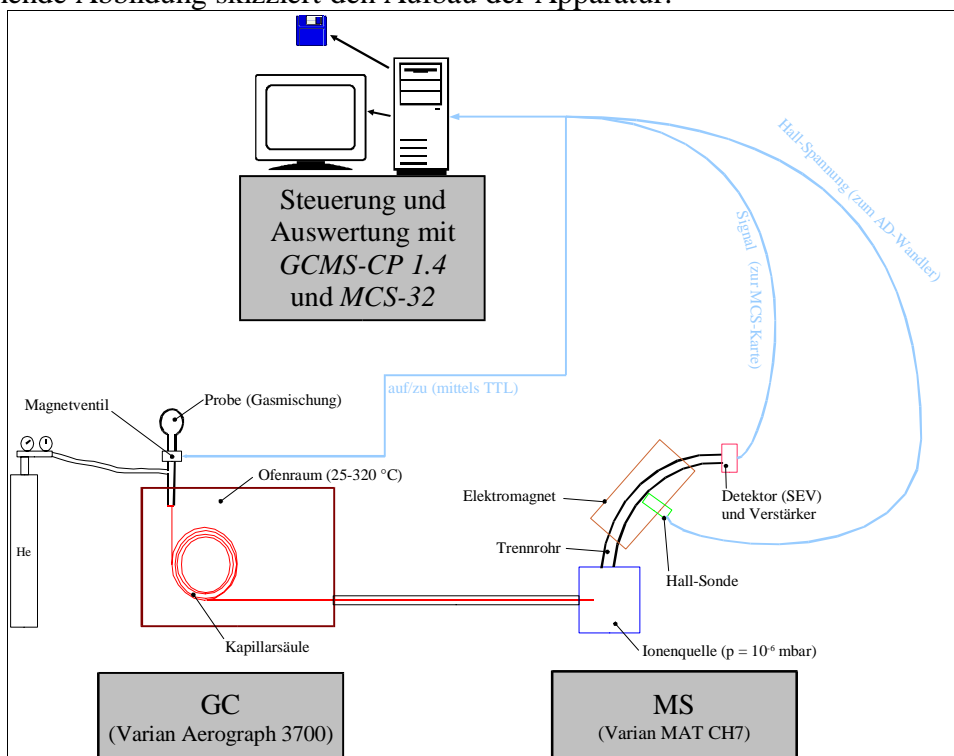
Das generelle Vorgehen zur Registrierung von Spektren mit „GCMS-CP“ wird in Kap. 5 (S. 6) dargestellt. Im Kap. 6 (S. 11) werden dann die einzelnen Programmteile ausführlich erklärt. Die Inhalte der vom Programm erzeugten Dateien sind in Kap. 7 (S. 17) erläutert.

Um die aufgenommenen Daten mühelos als Spektren darstellen und ausdrucken zu können, wurden für das Programm „Origin 6.1“ in dessen Programmiersprache „LabTalk“ einige Zusatzprogramme entwickelt, deren Verwendung in Kap. 8 (S. 19) beschrieben wird.

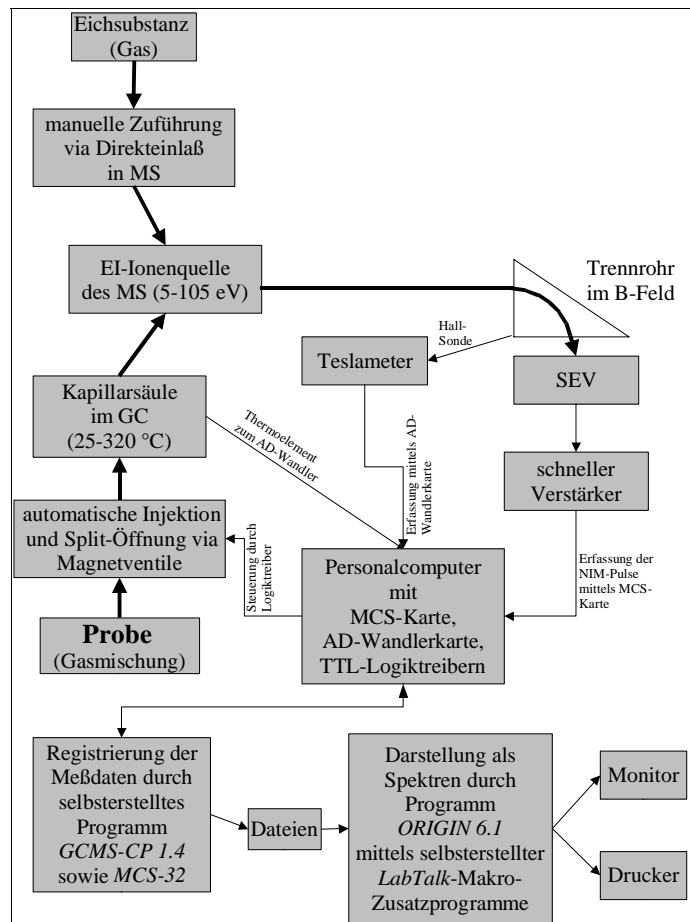
2 Skizzierung der Apparatur

2.1 Aufbauschema

Die nachstehende Abbildung skizziert den Aufbau der Apparatur.



Zur Datenaufnahme wird zum einen die Spannung der Hall-Sonde über eine AD-Wandlerkarte (ComputerBoards; CIO-DAS802/16) in einem Personalcomputer (Pentium I) erfaßt, um daraus die Massenzahl zu ermitteln. Zum anderen wird das Signal, das ein am SEV auftreffendes Ion erzeugt, direkt an einen schnellen Vorverstärker (EG&G ORTEC; VT120A) mit einer Eingangsimpedanz von 50 Ω sowie einer Ansprechzeit kleiner als 1 ns geleitet und dort um den Faktor 200 verstärkt. Dadurch erzeugt ein einzelnes Ion einen NIM-Puls in einer Höhe von ca. -800 mV. Die Pulse werden von einer 100 MHz-Zählerkarte (EG&G ORTEC; multichannel scaling card: MCS-plus) jeweils für eine programmierte Zeit in einem einzelnen Kanal aufsummiert. Diese Zeit kann zwischen 2 μ s und 30 min variiert werden. Insgesamt stehen bis zu 8192 Kanäle zur Erfassung eines Spektrums zur Verfügung. Die Programmierung der Zählerkarte erfolgt über ein mitgeliefertes Programm (EG&G ORTEC; MCS-32 Operating Software Version 2). Dieses Programm wird seinerseits jedoch vom Programm „GCMS-CP“ gesteuert, das auch die Errechnung der Massenzahl sowie die Injektion der (Gas-)Probe in das GC-MS-Gerät übernimmt. Ferner kann die Temperatur im GC-Ofen mittels eines Thermoelements ausgelesen und gespeichert werden.



2.2 Prinzipieller Programmablauf

2.2.1 Erfassung eines einzelnen Massenspektrums

Die Aufnahme einzelner Massenspektren kommt für reine Substanzen in Betracht, die über den Direkteinlaß in das MS gegeben werden (zur genauen Vorgehensweise siehe auch Kap. 5.3, S. 8).

Der Benutzer muß am MS den Magnetstrom auf eine m/z -Zahl unterhalb des zu registrierenden Bereichs einstellen und dann in dem Programm „GCMS-CP“ die Start- und Stop- m/z eingeben. Ferner hat er die Durchlaufgeschwindigkeit am MS einzustellen und diese auch im Programm zu wählen. Zudem muß er die Aufnahmezeit pro Kanal der MCS-Karte festlegen. Damit auch zwei unmittelbar benachbarte Peaks noch getrennt in verschiedenen Kanälen registriert werden können, ist diese Zeit (abhängig von der Durchlaufgeschwindigkeit) so festzulegen, daß mindestens ca. drei Kanäle pro durchlaufene m/z -Zahl verfügbar sind.

Wenn der Benutzer dem „GCMS-CP“-Programm den Befehl zur Aufnahme erteilt, beginnt es ständig die aktuelle m/z -Zahl zu ermitteln; d.h. das Programm wird zunächst nur in eine Aufnahmebereitschaft versetzt. Gleichzeitig startet es das „MCS-32“-Programm, teilt ihm die Aufnahmezeit pro Kanal und die Anzahl aufzunehmender Kanäle (die bis zum Erreichen der gewünschten Stop- m/z notwendig ist) mit und versetzt dann auch dieses zunächst nur in eine Aufnahmebereitschaft.

Sobald der Benutzer nun am MS den Massendurchlauf startet, erkennt das Programm den Anstieg der m/z -Zahl und ab Erreichen der gewünschten Start- m/z beginnt es mit der tatsächlichen Aufnahme. Dazu gibt es einen kurzen 5V-TTL-Puls als Startsignal an die MCS-Karte, welche daraufhin mit der Zählung der ankommenden NIM-Pulse in die einzelnen Kanäle beginnt. Bei jedem Wechsel zwischen den einzelnen Kanälen gibt die MCS-Karte ihrerseits einen 5V-TTL-Puls aus, der als Triggersignal der AD-Karte dient. Bei jedem Triggersignal erfaßt die AD-Karte nun die Hall-Spannung.

Dieses aufwendig erscheinende Vorgehen mit den TTL-Pulsen hat den Vorteil, daß sowohl die AD- als auch die MCS-Karte nur einmal vor Beginn der Messung von der Software Befehle zur Erzeugung der Meßbereitschaft entgegennehmen muß; danach aber können die Karten unabhängig von der Software und damit zeitlich echt parallel Daten aufnehmen. Alle so registrierten Daten werden zunächst auf der jeweiligen Karte selbst zwischengespeichert.

Erst am Ende der Messung, d.h. nach Erreichen der Stop- m/z , werden die erfaßten Rohdaten durch das „GCMS-CP“-Programm weiterverarbeitet. Die Hall-Spannung war zunächst nur als 16-Bit digitalisierter Wert gespeichert und muß daher in den analogen Spannungswert umgerechnet werden und erst danach kann aus dem m/z -Kalibrierungspolynom (siehe Kap. 5.2, S. 7 und Kap. 6.4.1, S. 16) der eigentliche m/z -Wert errechnet werden. Ebenso sind die Zählwerte der einzelnen Kanäle (im folgenden als DATA-Wert bezeichnet) zunächst nur als 32-Bit digitalisierte Werte gespeichert und müssen noch in den Dezimalwert umgewandelt werden. Schließlich werden die Ergebnisse dieser Konvertierungen in einer Datei (*.DAT) zusammengefaßt, so daß zu jedem DATA-Wert eines Kanals auch die zugehörige m/z -Zahl angegeben ist.

2.2.2 Erfassung von GC-MS-Daten

Eine GC-MS-Analyse kommt für Substanz-Mischungen in Betracht. Diese werden in die Kapillarsäule des GC injiziert und dort getrennt. Die einzelnen Substanzen verlassen also nacheinander die Säule und gelangen direkt in die EI-Ionenquelle des MS.

Der „Detektor“ des GC ist in dieser Anordnung das MS. Deshalb müssen nach Injektion ständig in rascher Folge einzelne Massenspektren registriert werden, denn man weiß ja nicht, wann eine Substanz die Säule verläßt.

Aus diesem Grund wird am MS ein zyklischer Massendurchlauf mit schnellem Rücksprung eingestellt. Das MS fährt also den Magnetstrom beginnend bei der gewünschten Start- m/z bis zu einer eingestellten Stop- m/z hoch und fällt dann sehr rasch auf die Start- m/z zurück, um dann den Zyklus von neuem zu beginnen. Der Rücksprung ist dann besonders sehr schnell, wenn an dem MS die Option zur „Feld-Regelung“ am Einschub „BSR“ aktiviert ist.

Der Benutzer muß zunächst den eben beschriebenen zyklischer Massendurchlauf mit schnellem Rücksprung einschalten. Ferner muß er analog der im vorangegangenen Unterkapitel beschrieben Art dem „GCMS-CP“-Programm die notwendigen Parameter mitteilen, wobei hier unbedingt auf exakte Übereinstimmung zwischen der am MS eingestellten und im Programm eingegebenen Stop- m/z zu achten ist.

Wenn der Benutzer dem Programm den Startbefehl erteilt, öffnet es zunächst das Split-Ventil an der GC-Injektionskammer (um den Druck in der Kammer herabzusetzen), dann öffnet es ganz kurz das Ventil zur Injektion der Substanzmischung und schließt danach wieder das Split-Ventil.

Das Programm prüft nun, ob die m/z -Zahl unter die Start- m/z fällt und gibt beim nächsten Erreichen der Start- m/z das Signal zur Datenaufnahme. Dann werden automatisch in rascher Folge einzelne Massenspektren registriert (analog der im vorangegangenen Unterkapitel beschriebenen Art).

Das Problem ist jedoch, daß der Speicherplatz auf der AD- und MCS-Karte lediglich für ein

einzelnes Spektrum ausreicht. Daher müssen zwischen den einzelnen Massenspektren die Rohdaten (d.h. die digitalisierten Werte) vom „MCS-32“- und vom „GCMS-CP“-Programm aus den Karten ausgelesen und auf der Festplatte zwischengespeichert werden. Dieser Vorgang erfordert jedoch etwas Rechenzeit, weil die Karten nicht echt-, sondern nur quasi-parallel ausgelesen werden können (deshalb ist das Betriebssystem Windows NT auch geeigneter, weil es das Multitasking wesentlich besser verwaltet). Da die Zeit für den Rücksprung von der Stop-m/z auf die Start-m/z alleine bei langsamen Computern für dieses Zwischenspeichern nicht ausreicht, muß man dem Programm eine zusätzliche empirisch zu bestimmende Verzögerungszeit (siehe Kap. 6.4.1, S. 16) zugestehen. Sie beträgt z.B. auf einem „80486-PC“ unter „Windows 95“ ca. 1300 ms, auf einem „Pentium I“-PC unter „Windows NT 4.0 SP 1“ ohne aktive Netzwerkverbindungen ca. 300 ms. Bei dem derzeit eingesetzten „Pentium I / 166 MHz“-PC unter „Windows NT 4.0 SP 6“ mit aktiven Netzwerkverbindungen beträgt sie 500 ms.

Erst am Ende der Datenaufnahme werden die Rohdaten der einzelnen Massenspektren in die eigentlichen Werte konvertiert und in fortlaufend nummerierten Dateien gespeichert. Dabei wird auch die Summe der DATA-Werte über alle m/z-Werte in jedem einzelnen Massenspektrum ermittelt. Letztere wird für jedes Massenspektrum zusammen mit der Nummer dieses Spektrums und der Zeit seit Injektion in die Kapillarsäule sowie der Temperatur im GC-Ofen in einer separaten Datei (*.GC) gespeichert; sie stellt das GC-Spektrum dar (siehe auch Kap. 7, S. 17).

3 Inbetriebnahme der Apparatur

3.1 Erzeugung des Hochvakuums im MS

In den GC sollte die Kapillarsäule eingebaut und mittels eines Übergangsstücks an das MS gekoppelt werden (die Abdichtung zwischen Säule und Übergangsstück erfolgt mit Graphit-Pulver). Dabei endet die Säule unmittelbar vor der Ionenquelle des MS. Damit die Kapillarsäule nicht ins Vakuum „ausblutet“, muß sie während des Betriebs des MS *ständig* mit He durchspült werden.

Es empfiehlt sich folgendes Vorgehen beim Einschalten:

- (a) He-Fluß durch die Kapillarsäule einstellen (ca. 1,2 bar abs. Vordruck), wobei der Zufluß in die Injektionskammer mit einem „Hoke“-Ventil (ca. 10 Umdrehungen) begrenzt werden sollte.
- (b) Kühlwasser für die Turbomolekularpumpen und die Elektromagnete einschalten (ca. 0,8 bar).
- (c) Die Vorpumpe zu den Turbomolekularpumpen starten und das MS damit vorevakuieren.
- (d) Am MS-Einschub „BSG“ die Taste „Vorvakuum“ und die Taste „Hochvakuum“ drücken.
- (e) Sobald die Drehzahl der Turbomolekularpumpen im grünen Bereich liegt, kann mit der Taste „Sicherheit“ am Einschub „BSG“ die Druckanzeige eingeschaltet werden.

Der Druck sollte einige Minuten nach dem Einschalten bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr liegen und innerhalb von 24 h auf ca. $2 \cdot 10^{-6}$ Torr sinken (auch trotz He-Fluß durch die Kapillarsäule in das MS).

Entgegen der Bedienungsanleitung zum MS wird mit der Taste „Vorvakuum“ nicht die Vorpumpe eingeschaltet, ferner wurde der Wasserdruckwächter überbrückt (d.h. außer Funktion gesetzt).

3.2 Herstellung der Meßbereitschaft des MS

Sobald das Hochvakuum im MS erzeugt wurde (der Druck muß kleiner 10^{-4} Torr sein), kann die Meßbereitschaft des MS hergestellt werden. Dazu sind folgende Schritte auszuführen:

- (a) Spannungsversorgung für die externe Hall-Sonde einschalten.

- (b) Spannungsversorgung für den ORTEC-Verstärker einschalten.
- (c) Am Einschub „BSG“ die Taste „Elektronik“ drücken
- (d) Am Einschub „BSG“ die Taste „Ionenquelle“ drücken. Kurz danach muß am Einschub „BCT“ die Hochspannung von ca. 3 kV angezeigt werden.
- (e) Am Einschub „BCE“ mit dem Drehknopf „Kathodenstrom“ ganz langsam bis zum Anschlag den Strom durch die Glühkathode hochregeln. Die Anzeige sollte nun ca. 5 A anzeigen (evtl. muß zur Aktivierung der Anzeige der rote Knopf am Drehschalter „Emissionsstrom“ etwas bewegt werden => Wackelkontakt).
- (f) Am Einschub „BSH“ den SEV einschalten.

Der Magnetstrom kann am Einschub „BSR“ geregelt werden.

4 Voraussetzungen zur Datenaufnahme

4.1 Installation der MCS-Karte und deren Software „MCS-32“

In den Computer muß die „MCS-plus“-Karte eingebaut sein. Dann ist das mitgelieferte Programm „MCS-32 v. 2“ gemäß Handbuch zu installieren, wobei der „MCS-plus“-Karte die Board-Nr. 1 zugewiesen werden muß. Das Installationsverzeichnis kann beliebig gewählt werden, jedoch sollte man es sich notieren, weil es später in dem Programm „GCMS-CP“ nochmals angegeben werden muß (siehe Kap. 6.4.1, S. 16). Der ORTEC-Verstärker „VT120A“ ist zwischen SEV-Ausgang und der Eingangs-BNC-Buchse für NIM-Pulse der „MCS-plus“-Karte einzubauen.

In das Installationsverzeichnis sollte zusätzlich die Datei „JUSTIEREN.JOB“ kopiert werden, die auf der „GCMS-CP“-Installationsdiskette gespeichert ist. Es kann nun eine Verknüpfung zu dem Programm „MCS32.EXE“ angelegt werden, in der das Programm mit dem Startparameter „-J Justieren.JOB“ gestartet wird; wenn z.B. „MCS32.EXE“ im Verzeichnis „C:\Programme\Mcs32\“ installiert ist, hat man bei der neu erstellten Verknüpfung als Ziel einzugeben:

C:\Programme\Mcs32\Mcs32.exe -J C:\Programme\Mcs32\Justieren.JOB

4.2 Installation der AD-Karte und deren Software „Instacal“

In den Computer muß die ComputerBoards-AD-Wandlerkarte „CIO-DAS802/16“ eingebaut sein. Dann ist das mitgelieferte Programm „InstaCal Version 5.11“ gemäß Handbuch zu installieren, wobei der AD-Wandlerkarte unbedingt die Board-Nr. 0 zugewiesen werden muß. Das Installationsverzeichnis kann beliebig gewählt werden.

Der Ausgang „Ch A Out“ der MCS-Karte ist nun mit dem Eingang „IR Inp“ der AD-Karte zu verbinden. Ferner ist einer der 5V-TTL-Logik-Ausgänge (z.B. „DOut 1“) der AD-Karte mit dem Eingang „Start In“ der MCS-Karte zu verbinden; die Nr. des TTL-Ausgangs ist in dem Programm „GCMS-CP“ anzugeben (siehe Kap. 6.4.1, S. 16).

Die übrigen drei 5V-TTL-Logik-Ausgänge der AD-Karte sind mit den TTL-Schaltern für die Magnetventile zur Injektion, zur Split-Öffnung sowie zum Einlaß des Trägergases in die Proben-Vorratskammer zu verbinden und die jeweilige DOut-Nr. im Programm „GCMS-CP“ anzugeben (siehe Kap. 6.4.1, S. 16).

4.3 Installation von „Origin 6.1“

Das zur Spektrendarstellung verwendete Programm „Origin 6.1“ muß zunächst lt. Anweisung des

Handbuches installiert werden. Das Installationsverzeichnis kann beliebig gewählt werden.

Zusätzlich ist an beliebig wählbarem Ort auf der Festplatte ein Verzeichnis für die zusätzlichen LabTalk-Makro-Skripte neu anzulegen. In dieses Verzeichnis sind alle auf der „GCMS-CP“-Installationsdiskette im Verzeichnis „ORIGIN_SKRIPTE“ vorhandenen Dateien zu kopieren; im einzelnen sind dies: „GCMS_SKRIPT.OGS“, „GCMS_GC.OTP“, „GCMS_MS.OTP“, „GC_DATA_mit_Skript.OTW“.

In dem „Origin 6.1“-Installationsverzeichnis muß die vorhandene Datei „CUSTOM.OGS“ durch die auf der „GCMS-CP“-Installationsdiskette vorhandene gleichnamige Datei ersetzt (= überschrieben) werden.

Ferner muß von der „GCMS-CP“-Installationsdiskette in das „Origin 6.1“-Installationsverzeichnis die Datei „GCMS_IMP.INI“ kopiert werden. Jedoch muß diese Datei nun (z.B. mit dem Windows-Editor) geöffnet und der Pfad zu dem soeben selbst erstellten Verzeichnis mit den LabTalk-Makro-Skripten eingegeben werden. Wenn diese z.B. in „C:\PROGRAMME\ORIGIN_SKRIPTE“ gespeichert sind, muß die Datei „GCMS_IMP.INI“ auf folgenden Inhalt geändert werden:

[Pfade] SKRIPTE=C:\PROGRAMME\ORIGIN_SKRIPTE\

Es ist zu beachten, daß die Pfadangabe mit einem „\“ enden muß.

4.4 Installation von „GCMS-CP 1.4“

An beliebig wählbarem Ort auf der Festplatte ist ein Verzeichnis für das Programm neu anzulegen. Dorthin sind von der „GCMS-CP“-Installationsdiskette die Dateien aus dem Verzeichnis „PROGRAMMDATEIEN“ zu kopieren. Es empfiehlt sich, zu der Programmdatei „GCMS_CP.EXE“ eine Verknüpfung im Windows-StartMenü oder auf dem Windows-Desktop anzulegen.

Nach dem ersten Start müssen nun im Programmteil „Programmeinstellungen / Pfade und Parameter festlegen“ die notwendigen Angaben zur Verkabelung und zu dem Verzeichnis des „MCS-32“-Programms gemacht werden (siehe dazu Kap. 6.4.1, S. 16).

5 Vorgehensweise für die Spektrenregistrierung

5.1 Feinjustierung der Ionenquelle

Nachdem die Apparatur gemäß Kap. 3 (S. 4) in Betrieb genommen und die Meßbereitschaft hergestellt wurde, sollte nach einer Aufwärmzeit von mindestens 30 min zunächst die Feinjustierung der Ionenquelle vorgenommen werden.

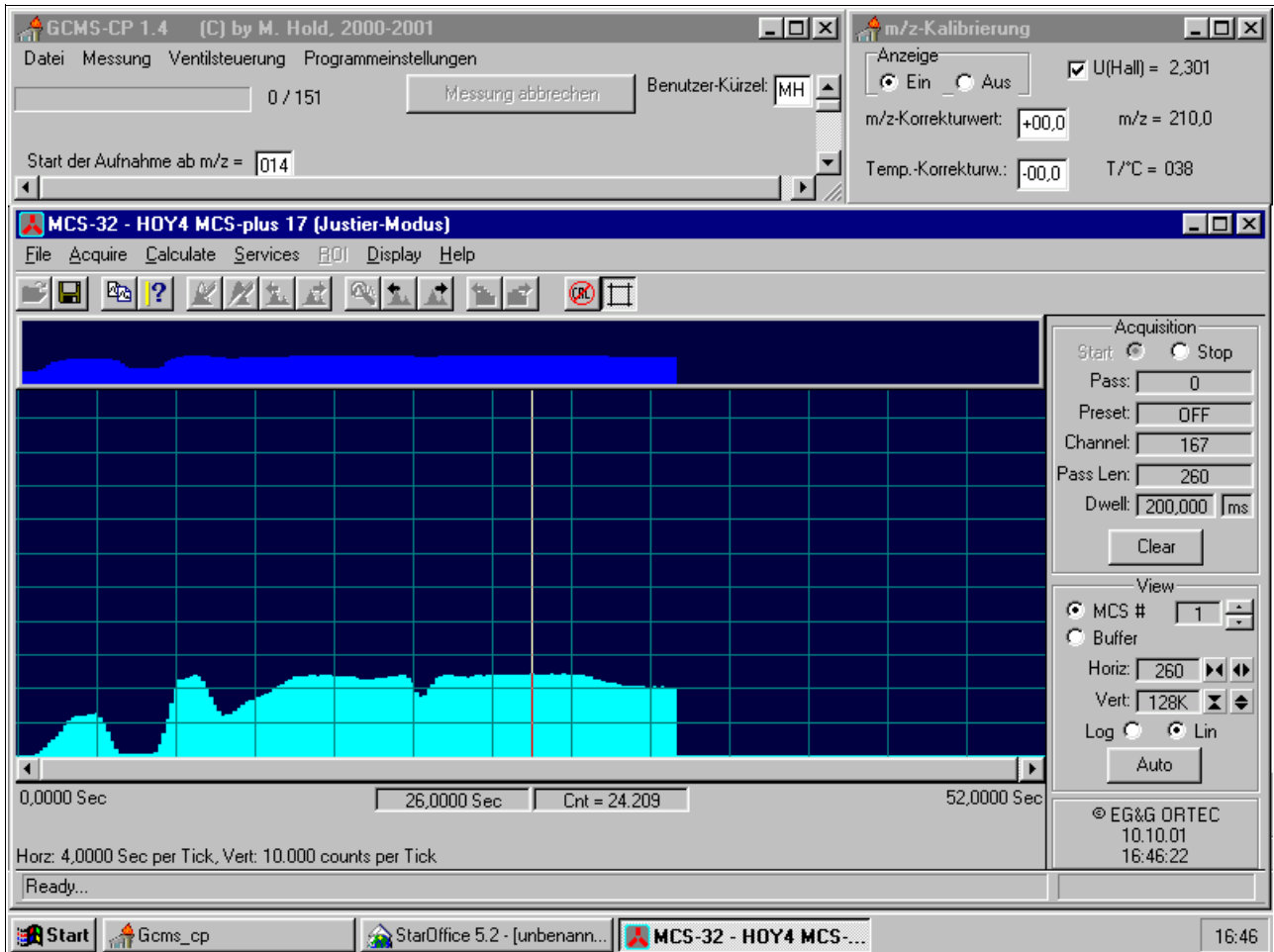
Dazu startet man das „MCS-32“-Programm durch die im Kap. 4.1 (S. 5) erstellte Verknüpfung, wodurch automatisch die Zählung mit 200 ms pro Kanal gestartet wird. Es werden 260 Kanäle am Bildschirm angezeigt und das Programm fängt nach jedem Durchgang wieder bei Kanal 1 an zu zählen und überschreibt damit die vorherigen Messungen am Bildschirm. Die Skalierung in Y-Richtung kann automatisch durch Klick auf den entsprechenden Schalter am rechten Rand vorgenommen werden (siehe dazu auch das Handbuch zu „MCS-32“).

Ferner startet man das Programm „GCMS-CP“ und wählt dort im Menü „Messung“ den Programmteil „m/z-Anzeige“ (siehe dazu Kap. 6.2.1, S. 15).

Durch den Direkteinlaß muß eine gasförmige (Eich-)Substanz mit bekanntem Massenspektrum zugegeben werden. Am MS-Einschub „BSR“ wird nun der Magnetstrom so geregelt (vorher ggf.

Feld-Regelung ausschalten), daß das „MCS-32“-Justierprogramm einen möglichst hohen Peak der Substanz anzeigt. Nun versucht man durch Variieren der Potentiale am MS-Einschub „BCT“ das Signal zu maximieren (vgl. dazu auch das Handbuch zum MS); dabei kann es notwendig sein, auch den Magnetstrom leicht nachzuregeln.

Es erscheint sinnvoll, die beiden Programme folgendermaßen am Bildschirm darzustellen (das Programm „GCMS-CP“ verkleinert sich bei Aktivierung der m/z-Anzeige automatisch):



5.2 Kalibrierung der Massenanzeige

Unmittelbar nach Feinjustage der Ionenquelle sollte anhand der durch den Direkteinlaß zugeführten Eichsubstanz auch die Kalibrierung der externen Hall-Sonde überprüft werden. Man verwendet auch dazu die beiden im vorangegangenen Unterkapitel gestarteten Programme.

Durch Ändern des Magnetstroms am MS-Einschub „BSR“ (vorher ggf. Feld-Regelung ausschalten) stellt man nach und nach alle Peaks des Massenspektrums der Eichsubstanz ein und vergleicht die m/z-Anzeige mit dem wahren Wert (den man dem Literatur-Massenspektrum entnimmt).

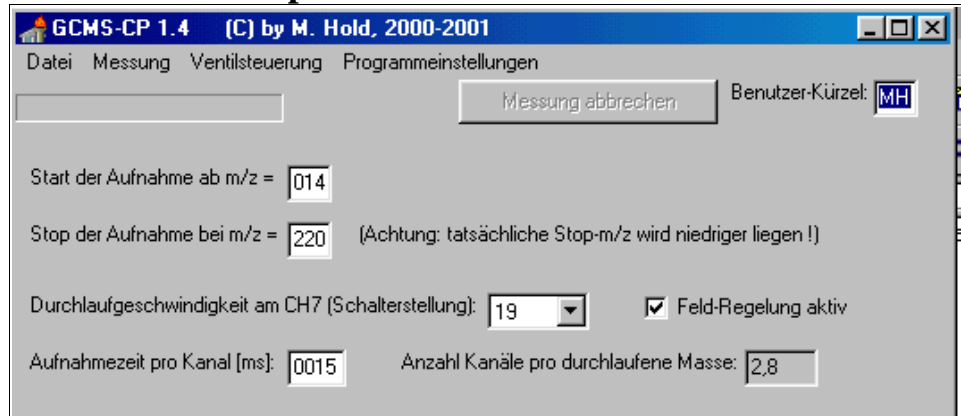
Falls die Werte nicht gleich sind, notiert man sich für jeden Peak die gemessene Hall-Spannung (siehe Kap. 6.2.1, S. 15) und den wahren m/z-Wert. Mit diesen Wertepaaren wird nun z.B. mit dem Programm „Origin“ eine Auftragung $U_{\text{Hall}}/\text{Volt}$ versus m/z gemacht und diese Werte durch einen Polynom-Fit (bis maximal 3. Ordnung) beschrieben. Die Fit-Parameter dieses Polynoms müssen dann im „GCMS-CP“-Programm im Programmteil „Pfade und Parameter festlegen“ eingegeben werden (siehe dazu Kap. 6.4.1, S. 16).

Die interne Hall-Sonde des MS, die zur Anzeige am MS herangezogen wird und die auch zur Magnetfeld-Regelung erforderlich ist, muß zwar nicht exakt kalibriert werden, sie sollte aber ungefähr mit der externen Sonde übereinstimmen (mindestens auf ± 10 Massenzahlen genau).

5.3 Aufnahme eines einzelnen Massenspektrums

Um die automatische Speicherung in getrennten Verzeichnissen zu ermöglichen, sollte zunächst ein aus zwei Buchstaben bestehendes Benutzerkürzel eingegeben werden.

Zur Registrierung eines einzelnen Massenspektrums müssen dann die



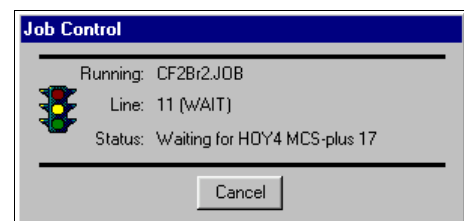
m/z-Zahl für Start und Stop der Aufnahme eingegeben werden. Es ist zu beachten, daß am MS-Einschub „BSR“ die Rücksprung-Grenze für den Massendurchlauf mindestens gleich hoch wie die Stop-m/z-Zahl des Programms eingestellt wird.

Nun ist am MS-Einschub „BSR“ die Durchlaufgeschwindigkeit einzustellen und diese gleichermaßen im Programm auszuwählen. Außer zur Feinjustage der Ionenquelle und zur m/z-Kalibrierung sollte immer die Feld-Regelung am MS aktiviert werden; dazu muß der Magnetstrom auf Null geregelt und dann die entsprechende Taste am MS-Einschub „BSR“ gedrückt werden. Im Programm muß deshalb die entsprechende Auswahloption „Feld-Regelung aktiv“ gleichermaßen ausgewählt werden (*Häkchen* machen).

Abschließend ist die Aufnahmezeit pro Kanal so auszuwählen, daß üblicherweise mindestens ca. 3 Kanäle pro durchlaufene Masse zur Aufnahme bereitstehen; dieser Wert wird vom Programm berechnet und angezeigt.

Sobald obige Eingaben getätigt wurden, die Substanz über den Direkteinlaß zugeführt wird und das MS betriebsbereit ist, kann die Messung gestartet werden. Zunächst sollte die m/z-Anzeige aktiviert werden (siehe Kap. 6.2.1, S. 15). Dann muß im Menü „Messung“ der Programmteil „Einzelspektrum“ gewählt werden. Es öffnet sich ein Fenster, in dem der Dateiname für die Ergebnisdatei eingegeben werden muß.

Das „GCMS-CP“-Programm startet nun quasi als von ihm ferngesteuertes Programm „MCS-32“. Es erscheint daher auch ein kleines „Job Control“-Fenster des „MCS-32“-Programms, das den Status seines „Jobs“ anzeigt; falls es stört, darf dieses Fenster ggf. mit der Maus zur Seite gezogen, aber nicht geschlossen oder abgebrochen werden.



Das „GCMS-CP“-Programm fordert den Benutzer auf, mit dem Magnetstromregler den m/z-Wert so einzustellen, daß er unter der im Programm eingegebenen Start-m/z liegt (man sollte ca. 10 Massenzahlen darunter gehen); zunächst muß dieses Hinweisenfenster mit OK geschlossen und erst danach darf am MS-Einschub „BSR“ der Massendurchlauf gestartet werden.

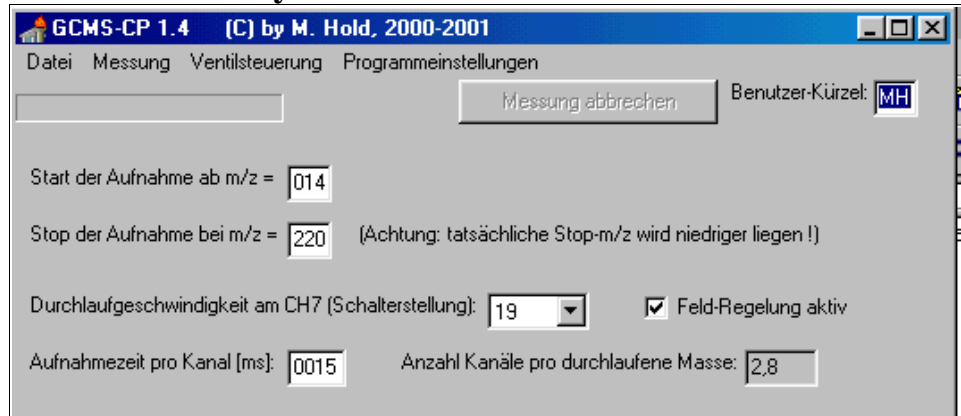


Nach Beendigung der Daten-Aufnahme erscheint eine entsprechende Meldung. Die Peak-Datei (vgl. Kap. 7, S. 17) kann sofort über das Menü „Datei“ im Programmteil „ltz. MessDatei öffnen“ als Text angezeigt werden.

5.4 Durchführung einer GC-MS-Analyse

Um die automatische Speicherung in getrennten Verzeichnissen zu ermöglichen, sollte zunächst ein aus zwei Buchstaben bestehendes Benutzerkürzel eingegeben werden.

Zur Registrierung der einzelnen Massenspektren müssen dann die

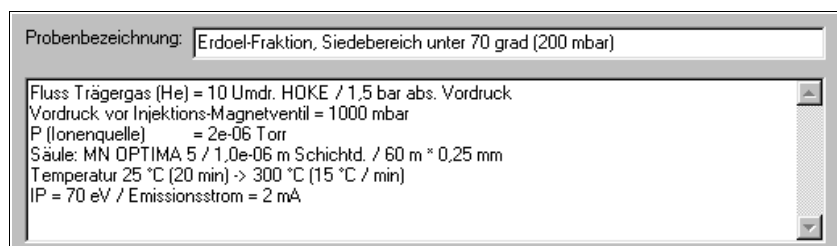


m/z-Zahl für Start und Stop der Aufnahme eingegeben werden. Es ist zu beachten, daß am MS-Einschub „BSR“ die Rücksprung-Grenze für den Massendurchlauf exakt gleich hoch wie die Stop-m/z-Zahl des Programms eingestellt wird (dazu nur die m/z-Anzeige des Programms verwenden!).

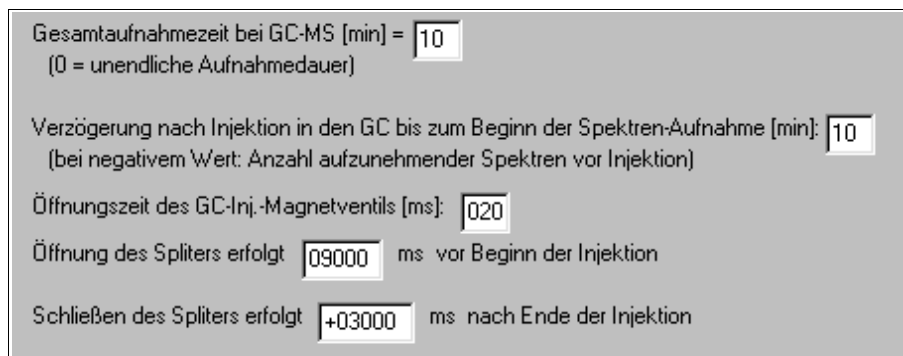
Nun ist am MS-Einschub „BSR“ die Durchlaufgeschwindigkeit einzugeben und diese gleichermaßen im Programm auszuwählen. Um einen schnellen Rücksprung von der Stop- auf die Start-m/z zu gewährleisten ist unbedingt die Feld-Regelung am MS zu aktivieren; dazu muß der Magnetstrom auf Null geregelt und dann die entsprechende Taste am MS-Einschub „BSR“ gedrückt werden. Im Programm muß deshalb die entsprechende Auswahloption „Feld-Regelung aktiv“ gleichermaßen ausgewählt werden (*Häkchen* machen).

Weiterhin ist die Aufnahmezeit pro Kanal so auszuwählen, daß üblicherweise mindestens ca. 3 Kanäle pro durchlaufene Masse zur Aufnahme bereitstehen; dieser Wert wird vom Programm berechnet und angezeigt.

Es kann auch eine Probenbezeichnung eingegeben werden, die die analysierte Substanzmischung beschreibt. Zudem sollten die sonstigen Bedingungen bei der Analyse angegeben werden. Alle diese Angaben sind später in der MeßtextDatei gespeichert.



Ferner muß die Gesamtaufnahmezeit angegeben werden, d.h. für wieviele Minuten das Programm nach der Injektion nun die Massenspektren registrieren soll. Anhand dieser Zeit berechnet das Programm die Anzahl der aufzunehmenden Massenspektren. Diese Anzahl darf jedoch nicht größer als 999 werden, wobei das Programm diese Vorgabe überwacht. Auch



die gewünschte unendliche Aufnahmedauer durch Eingabe einer Gesamtaufnahmezeit von null Minuten bewirkt die Aufnahme von nur 999 Spektren. Die Anzahl der aufzunehmenden Spektren wird am oberen Fensterrand angezeigt.

Selbst das Trägergas He benötigt bereits einige Minuten für den Durchgang durch die Kapillarsäule, daher kann der Beginn der Spektrenregistrierung nach der Injektion auch um eine vorgegebene Anzahl Minuten verzögert werden.

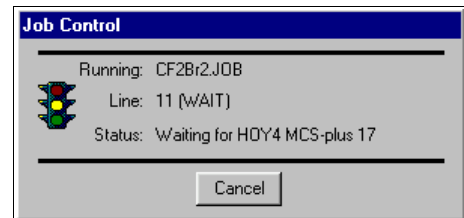
Um einen möglichst scharfen GC-Peak zu erhalten, sollte die eigentliche Injektion, d.h. das Öffnen des entsprechenden Magnetventils nur für sehr kurze Zeit erfolgen. Bedingt durch die Trägheit des Ventils ist jedoch keine kürzere Zeit als 12-15 ms möglich.

Ebenfalls um einen möglichst scharfen GC-Peak zu erhalten, sollte das Split-Ventil der Injektionskammer bereits einige Sekunden vor der Injektion geöffnet werden, um den Druck in der Injektionskammer zu verringern und damit eine schnelle Injektion in die Kammer zu gewährleisten. Dieses Split-Ventil sollte auch während und einige Sekunden nach der Injektion noch geöffnet sein, damit möglichst nur eine kleine Substanzmenge, diese aber schnell, in die Kapillarsäule gelangt und die Injektionskammer schnellstmöglich auch wieder nur mit He gefüllt wird. Daher sind dem Programm die gewünschten Zeiten einzugeben. Sofern man das Schließen des Split-Ventils *vor* der Injektion wünscht, muß der Wert mit negativem Vorzeichen eingegeben werden.

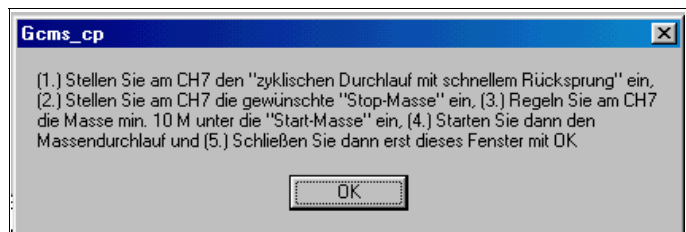
Sobald obige Eingaben getätigt wurden, wird die Substanz in das Vorratsgefäß eingefüllt und dieses mit He auf insgesamt ca. 1 bar abs. aufgefüllt (siehe dazu Kap. 6.3.1, S. 15).

Sofern das MS betriebsbereit ist (siehe dazu Kap. 3, S. 4), kann die Messung gestartet werden. Zunächst sollte die m/z-Anzeige aktiviert werden (siehe Kap. 6.2.1, S. 15). Dann muß im Menü „Messung“ der Programmteil „GC-MS-Spektrum“ gewählt werden. Es öffnet sich nun ein Fenster, in dem der Dateiname für die Ergebnisdatei eingegeben werden muß. Dieser Dateiname darf keine Sonderzeichen enthalten, daher werden diese ggf. automatisch durch „_“ ersetzt.

Das „GCMS-CP“-Programm startet nun quasi als von ihm ferngesteuertes Programm „MCS-32“. Es erscheint daher auch ein kleines „Job Control“-Fenster des „MCS-32“-Programms, das den Status seines „Jobs“ anzeigt; falls es stört, darf dieses Fenster ggf. mit der Maus zur Seite gezogen, aber nicht geschlossen oder abgebrochen werden.



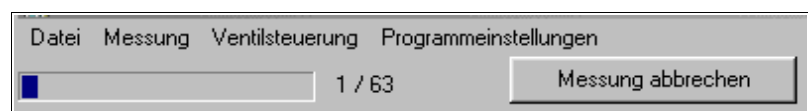
Das „GCMS-CP“-Programm fordert den Benutzer auf, (1.) am MS den „zyklischen Massendurchlauf mit schnellem Rücksprung“ einzustellen, (2.) die gewünschte Stop-m/z (d.h. die Rücksprunggrenze) am MS einzustellen, (3.) mit dem Magnetstromregler den m/z-Wert so einzustellen, daß er 10 Massenzahlen unter der im Programm eingegebenen Start-m/z liegt, (4.) den Massendurchlauf zu starten und (5.) dieses Hinweisenfenster mit OK zu schließen.



Nach Beendigung der Daten-Aufnahme erscheint eine entsprechende Meldung.

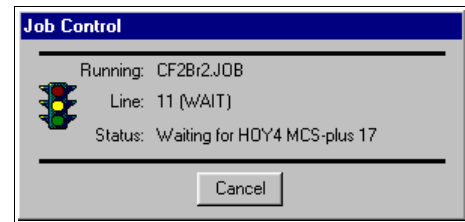
Die GC-Datei (vgl. Kap. 7, S. 17) kann sofort nach der Aufnahme über das Menü „Datei“ im Programmteil „Iztz. MessDatei öffnen“ als Text angezeigt werden.

Die Aufnahme kann aber auch vorzeitig durch Klick auf den Schalter „Messung abbrechen“



beendet werden. Die bis zu diesem Moment aufgenommenen Daten werden trotzdem konvertiert und gespeichert.

Allerdings ist das „MCS-32 Job Control“-Programm im Fall des vorzeitigen Abbruchs manuell durch Klick auf den Schalter „Cancel“ zu beenden. Es wird dringend empfohlen, hiernach auch das „GCMS-CP“-Programm zu beenden und das ganze Betriebssystem neu zu starten (bzw. bei „Windows NT“ sich als Benutzer ab- und wieder neu anzumelden), weil sonst einige speicherresidente Programme nicht beseitigt werden und weitere Messungen behindern könnten. Das Programm gibt ggf. eine entsprechende Meldung aus.



6 Beschreibung der einzelnen Programmteile

6.1 Das Menü „Datei“

6.1.1 „Itz. MessDatei öffnen“

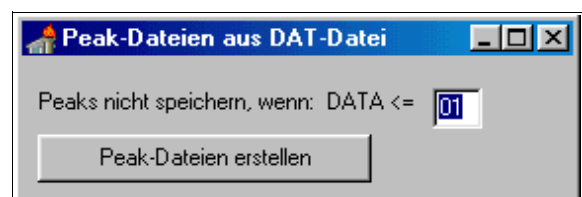
Mit diesem Programmteil wird das Windows-Programm „Editor“ gestartet, um damit die zuletzt aufgenommenen Daten anzeigen zu können.

Sofern unmittelbar zuvor ein Einzelspektrum aufgenommen wurde, zeigt das Programm automatisch die Peakdatei dieses Spektrums an. Falls zuvor eine GC-MS-Aufnahme erfolgte, wird hier automatisch der Inhalt der GC-Datei angezeigt.

6.1.2 „PeakDateien erstellen“

Nach der automatischen Datenkonvertierung werden am Ende einer jeden Messung zunächst alle einzelnen Meßpunkte in der Spektrendatei (*.DAT) gespeichert. Diese bestehen aus dem jeweiligen m/z-Wert und dem jeweiligen DATA-Wert. Weil die Durchlaufgeschwindigkeit (und damit die Durchlaufzeit pro Kanal) üblicherweise relativ zur Aufnahmezeit pro Kanal langsam sein sollte, werden häufig DATA-Werte einer Masse auf mehrere Meßpunkte aufgeteilt. Dieser Programmteil soll nun solche Peaks erkennen und die aufgeteilten Meßpunkte zu einem einzigen zusammenführen; das Ergebnis wird separat in der Peakdatei (*.PIK) gespeichert.

Man kann dem Programm angeben, welcher DATA-Wert mindestens insgesamt für einen Peak überschritten sein muß, damit dieser als Peak gespeichert wird. Da Störungen aus der Umgebung hin und wieder einen DATA-Wert in Höhe von 1 „einstreuen“, sollte man solch kleine Peaks möglichst gar nicht erst speichern; bei hohem Ionisierungspotential (70 eV) und längerer Aufnahmezeit pro Kanal (> 100 ms) kann eventuell ein noch höherer Wert empfehlenswert sein.



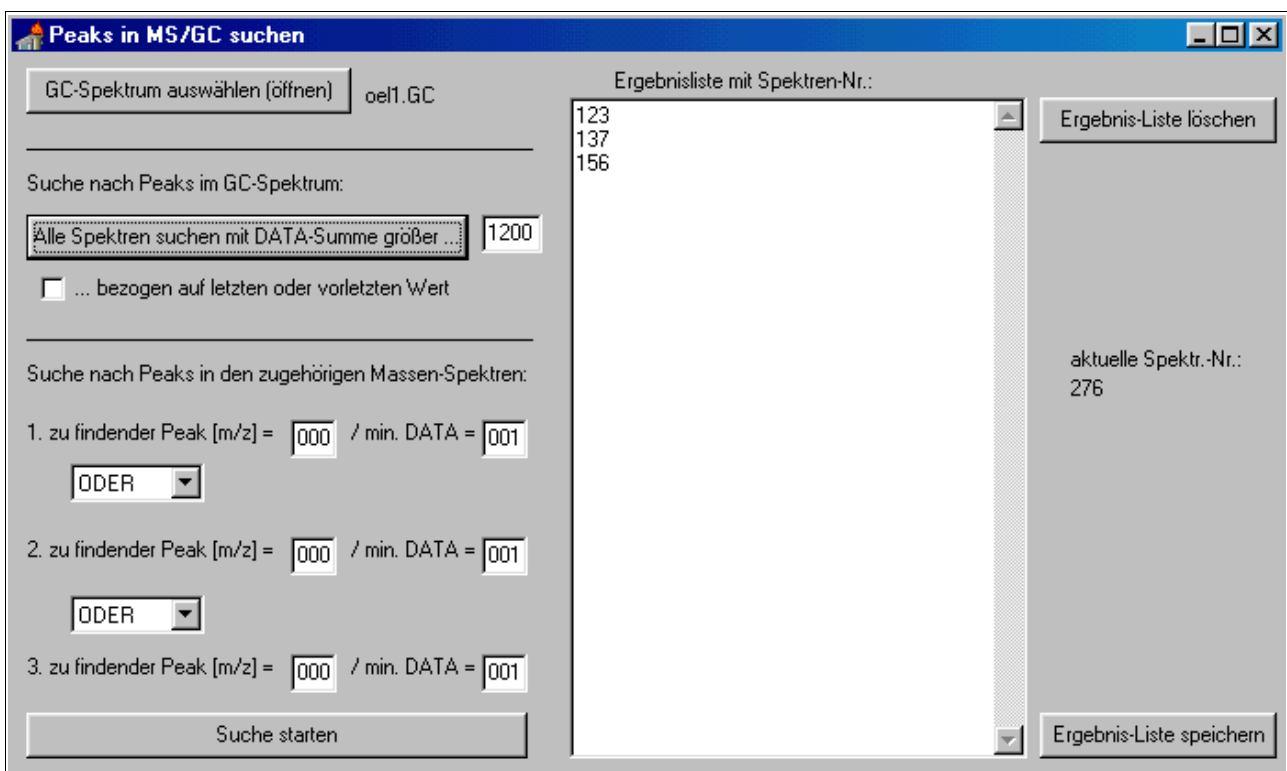
Sobald man auf den Schalter „Peak-Dateien erstellen“ klickt, wird der Dateiname der GC-Datei (*GC) abgefragt, für deren Massenspektren die Peakdateien gewonnen werden sollen; die dann erstellten Peak-Dateien haben den gleichen Dateiname wie die Spektrendateien (*.DAT), jedoch die Dateierweiterung „*.PIK“.

Der Algorithmus zur Peak-Erkennung läßt sich knapp folgendermaßen beschreiben: Das Programm läßt von Beginn an die Spektrendatei. Sobald ein DATA-Wert größer Null auftaucht wird der Beginn eines Peaks angenommen. Nun läßt das Programm den nächsten Wert ein. Ist dieser Wert

gleich Null, wird der zuvor begonnene Peak als beendet betrachtet und gespeichert. Ist der Wert aber ungleich Null, so prüft das Programm, ob der aktuelle Wert kleiner als der vorhergehende ist (negative Steigung) und zugleich kleiner als der nachfolgende Wert ist (positive Steigung); sind beide Kriterien erfüllt, wird der zuvor begonnene Peak beendet und gespeichert, der aktuelle Wert verworfen und mit dem nächsten Wert ein neuer Peak begonnen. Trafen keine der bisher genannten Kriterien zu, so prüft das Programm als nächstes, ob der aktuelle Wert kleiner als der vorhergehende ist (negative Steigung) und der nächste Wert Null ist; in diesem Fall wird der aktuelle Wert zum Peak hinzuaddiert und der Peak dann beendet und gespeichert. In allen anderen Fällen wird der aktuelle Wert einfach zum Peak hinzuaddiert und beim nächsten Wert wieder alle soeben beschriebenen Peak-Ende-Kriterien überprüft. Sofern jetzt der letzte Peak beendet und kein neuer begonnen wurde, startet der Algorithmus wieder ganz von vorne.

Unter dem soeben erwähnten Verfahren „zum Peak hinzuaddieren“ ist konkret folgendes zu verstehen: Der DATA-Wert aus der Spektrendatei (*.DAT) wird zum Peak-DATA-Wert hinzuaddiert und der Peak-m/z-Wert wird als gewichteter Mittelwert (gewichtet mit den DATA-Werten) aus den einzelnen m/z-Werten der Spektrendatei berechnet; ein Peak-Wert in der Peakdatei (*.PIK) besteht damit aus der Summe aller zugehörigen DATA-Werte und dem gewichteten Mittelwert aller zugehörigen m/z-Werte. Die Peak-m/z-Werte werden dabei vom Programm auf eine Nachkommastelle gerundet.

6.1.3 „Peaks in MS bzw. GC suchen“

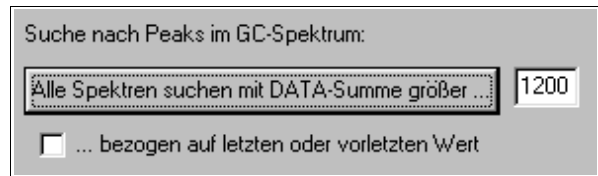


Mit diesem Programmteil können einerseits bestimmte Peaks in den einzelnen Massenspektren und andererseits Peaks im GC-Spektrum gesucht und so gespeichert werden, daß sie später sofort in „Origin 6.1“ importiert werden können.

Durch Klick auf den Schalter „GC-Spektrum auswählen (öffnen)“ wird zunächst der Dateiname der GC-Datei abgefragt, auf die sich die Suche beziehen soll. Er gilt auch für die Suche nach Peaks in den zu dieser GC-Datei gehörenden Massenspektren.

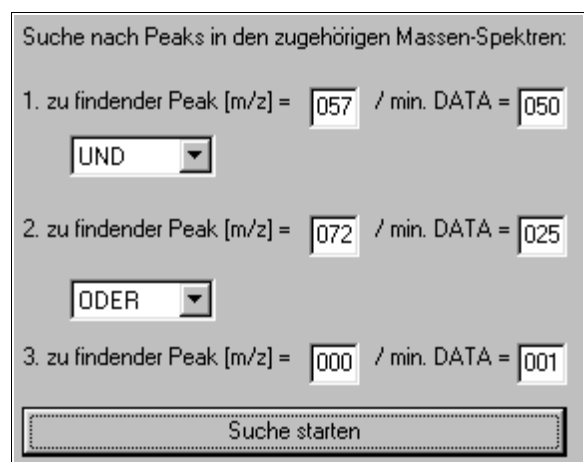
GC-Spektrum auswählen (öffnen)

In einem GC-Spektrum kann das Programm alle Peaks suchen, die eine eingegebene DATA-Summe übersteigen. Dazu ist lediglich diese DATA-Summe einzugeben und anschließend auf den Schalter „Alle Spektren suchen mit DATA-Summe größer ...“ zu klicken. Die Nummern der gefundenen Massenspektren werden der Ergebnisliste hinzugefügt.

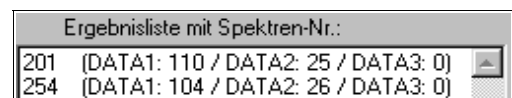


Sofern die Option „... bezogen auf letzten oder vorletzten Wert“ aktiviert ist, werden nur noch solche GC-Peaks in die Ergebnisliste aufgenommen, deren DATA-Summe um den eingegebenen Wert höher ist als diejenige des ersten oder zweiten unmittelbar vorausgehenden Meßpunktes. Diese Option ist sehr nützlich, falls die Grundlinie des GC-Spektrums im Verlauf der Aufnahme höher wird, als die ersten Peaks im Spektrum sind.

Sofern man bereits einen Verdacht bezüglich der zu analysierenden Substanzen hat, kann man auch gezielt in den Massenspektren (Peakdateien, *.PIK) nach bis zu drei Peaks suchen. Dazu ist der m/z-Wert sowie der mindestens im Massenspektrum registrierte DATA-Wert einzugeben. Es können drei solcher Werte durch ein logisches UND bzw. ODER verknüpft werden. Im nebenstehenden Beispiel werden also nur diejenigen Massenspektren gefunden, die sowohl einen Peak bei m/z 57 mit mindestens einem DATA-Wert von 50 als auch einen Peak bei m/z 72 mit mindestens einem DATA-Wert von 25 aufweisen. Nach einem Klick auf den Schalter „Suche starten“ werden alle Massenspektren der gewählten GC-MS-Analyse im Hinblick auf die Suchkriterien überprüft und die zutreffenden der Ergebnisliste hinzugefügt.



Neben der Nummer des gefundenen Massenspektrums werden auch die tatsächlich vorgefundenen DATA-Werte der gesuchten Peaks angegeben. In Anknüpfung an das vorangegangene Beispiel erfüllt also z.B. das Massenspektrum Nr. 201 die Suchkriterien, denn es enthält einen Peak bei m/z 57 mit einem DATA-Wert von 110 und einen Peak bei m/z 72 mit einem DATA-Wert von 25.



Durch Klick auf den Schalter „Ergebnisliste speichern“ wird diese Liste unter dem Name der GC-Datei, jedoch mit der Extension „*.MAX“ gespeichert.



Das Programm „Origin 6.1“ kann nun die Spektren dieser Liste automatisch importieren und anzeigen (siehe Kap. 8.6, S. 23).

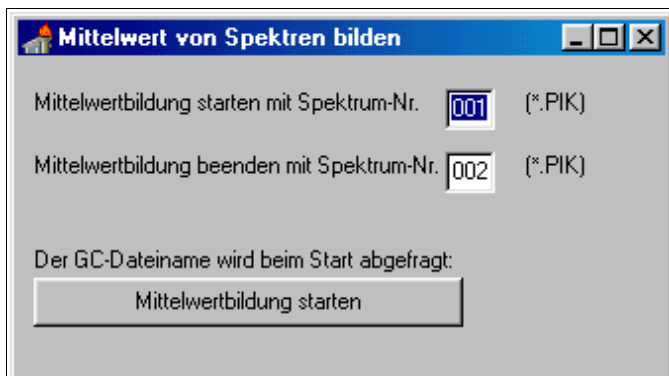
Grundsätzlich werden die Suchergebnisse der Ergebnisliste stets hinzugefügt, d.h. die vorher enthaltenen Ergebnisse werden nicht überschrieben, sondern ergänzt. Man kann manuell einzelne Spektren aus dieser Liste löschen, indem man in die Liste klickt und dann einfach wie bei einem Texteditor die Ziffern löscht. Man kann jedoch auch durch Klick auf den Schalter „Ergebnisliste löschen“ alle Einträge der Liste löschen.

6.1.4 „Mittelwert aus Spektren bilden“

Mit diesem Programmteil kann aus mehreren Massenspektren einer GC-MS-Analyse ein Mittelwert-Spektrum erzeugt werden. Dazu werden die m/z-Werte der einzelnen Spektren zunächst auf ganze

Zahlen gerundet und dann das arithmetische Mittel der DATA-Werte zu diesem gerundeten m/z-Wert in den einzelnen Spektren berechnet und gespeichert.

Im Programm muß lediglich die Nummer des Massenspektrums (Peakdatei, *.PIK), mit dem die Mittelwertbildung starten und diejenige bei der sie enden soll eingegeben werden. Durch Klick auf den Schalter „Mittelwertbildung starten“ wird zunächst der Dateiname des GC-Spektrums abgefragt, dann erfolgt die Berechnung und zum Schluß gibt das Programm den Dateiname aus, unter dem die Ergebnisdatei (mit der Dateierweiterung „*.AV“) gespeichert ist.

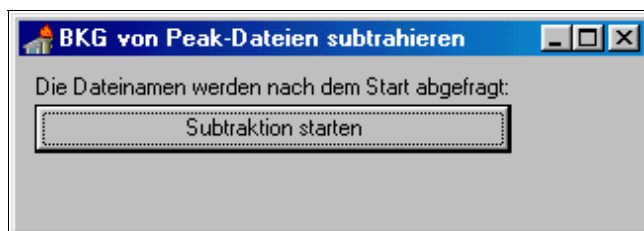


Die Mittelwertbildung ist sinnvoll bei der Hintergrund-Subtraktion, d.h. bei der Korrektur der Spektren um die im MS vorhandenen Verunreinigungen. Man kann z.B. den Mittelwert aus den Spektren bilden lassen, die aufgenommen wurden, bevor der erste GC-Peak auftrat und dann dieses Mittelwert-Spektrum von allen anderen als Hintergrund subtrahieren (siehe dazu unten Kap. 6.1.5).

Falls während der Registrierung die Grundlinie stark gestiegen ist, sind die Massenspektren von Peaks, die selbst kaum höher als diese hoch gestiegene Grundlinie sind, nur noch schwer zu interpretieren. In diesem Fall sollte der Mittelwert aus einigen Spektren der hohen Grundlinie unmittelbar vor auftreten des GC-Peaks erstellt und dieses Mittelwert-Spektrum als Hintergrund subtrahiert werden. Dadurch erhält man ein relativ reines Massenspektrum nur von der diesen Peak hervorrufenden Substanz.

6.1.5 „BKG von Peakdateien subtrahieren“

In diesem Programmteil kann eine Mittelwert-Spektrum-Datei (vgl. oben Kap. 6.1.4) von *allen* Massenspektren einer GC-MS-Analyse subtrahiert werden. Es kann auch eine Peakdatei subtrahiert werden.



Nach Klick auf den Schalter „Subtraktion starten“ wird zunächst der Dateiname der GC-Datei abgefragt, danach derjenige der zu subtrahierenden Mittelwert-Spektrum-Datei. Die Ergebnisse werden in den Subtraktionsdateien gespeichert, die den gleichen Name wie die Peakdateien, jedoch die Dateierweiterung „*.SUB“ haben. Sie haben das gleiche Dateiformat, wie die Peakdateien (siehe Kap. 7, S. 17).

Um überhaupt eine Subtraktion durchführen zu können, rundet das Programm in einem ersten Durchlauf alle m/z-Werte der Peakdatei (*.PIK) auf eine ganze Zahl; sofern dadurch mehrere Peaks zusammenfallen, werden deren DATA-Werte aufsummiert.

6.1.6 „Beenden“

Mit diesem Menüpunkt kann das Programm beendet werden. Es erfolgt eine Sicherheitsrückfrage.

6.2 Das Menü „Messung“

6.2.1 „m/z-Anzeige“

Die wichtigste Aufgabe dieses Programmteils ist die Anzeige der m/z-Zahl. Um die Anzeige zu starten, muß der Knopf „Ein“ angeklickt werden; während einer Datenaufnahme stellt das Programm die Anzeige automatisch aus, um keine Rechenzeit zu vergeuden.



Zusätzlich zur m/z-Zahl wird auch die Temperatur im GC-Ofen angezeigt. Sofern die entsprechende Option gewählt wurde, wird zudem die Spannung der Hall-Sonde angezeigt; dies ist wichtig, um für die m/z-Anzeige eine Eichkurve bzw. einen Polynom-Fit erstellen zu können (vgl. dazu Kap. 5.2, S. 7).

Falls der m/z-Wert im gesamten Bereich lediglich um einen konstanten Wert verschoben ist, kann ein entsprechender Korrekturwert (positiv oder negativ) eingegeben werden, den das Programm bei der m/z-Anzeige sowie bei der Datenaufnahme berücksichtigt. Analog läßt sich die Temperatur-Anzeige für den GC-Ofen korrigieren.

6.2.2 „Einzelspektrum“

Dieser Menüpunkt startet die Aufnahme eines einzelnen Massenspektrums mit den im Hauptfenster eingegebenen Parametern. Zunächst wird der Dateiname abgefragt, unter dem das zu registrierende Spektrum gespeichert werden soll, dann erfolgt ein Hinweisfenster für das notwendige weitere Vorgehen. Erst nach Klick auf „OK“ in diesem Hinweisfenster beginnt die Datenaufnahme.

Die genaue Vorgehensweise ist bereits ausführlich oben in Kap. 5.3 (S. 8) beschrieben worden.

6.2.3 „GC-MS-Spektrum“

Dieser Menüpunkt startet die Aufnahme eines GC-Spektrums (bzw. der zugrunde liegenden Massenspektren) mit den im Hauptfenster eingegebenen Parametern. Zunächst wird der Dateiname abgefragt, unter dem das zu registrierende Spektrum gespeichert werden soll, dann erfolgt ein Hinweisfenster für das notwendige weitere Vorgehen. Erst nach Klick auf „OK“ in diesem Hinweisfenster beginnt die Datenaufnahme.

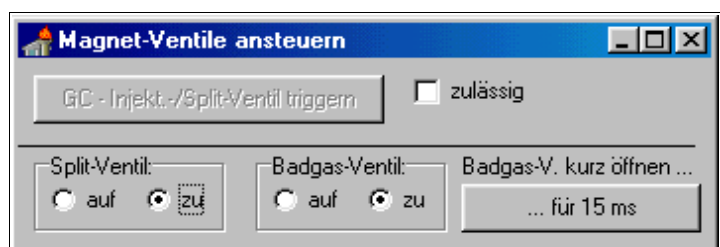
Die genaue Vorgehensweise ist bereits ausführlich oben in Kap. 5.4 (S. 9) beschrieben worden.

6.3 Das Menü „Ventilsteuerung“

6.3.1 „Magnetventile manuell steuern“

Mit diesem Programmteil können das Split- und das Badgas-Magnetventil manuell gesteuert werden; dazu muß lediglich auf die entsprechenden Knöpfe „auf“ bzw. „zu“ geklickt werden.

Ein Klick auf den Schalter „... für 15 ms“ öffnet das Badgas-Magnetventil für



lediglich 15 ms; dies ist nützlich, um den Druck im Proben-Vorratsgefäß mit Badgas (Helium) auf ca. 1 bar abs. auffüllen zu können, ohne gleichzeitig die Substanz in Richtung Badgas-Druckflasche lange ausströmen lassen zu müssen.

Durch Wahl der Option „zulässig“ wird auch der Schalter „GC-Injekt./Split-Ventil triggern“ aktivierbar. Damit werden die beiden Magnetventile mit den im Hauptfenster angegebenen Zeitparametern angesteuert;

es kann also die automatische Injektion mit Split ausgelöst werden, ohne eine Datenaufnahme zu starten. Man wird diese Option allenfalls für Test-Zwecke, nicht aber im Routinebetrieb benötigen.



6.4 Das Menü „Programmeinstellungen“

6.4.1 „Pfade und Parameter festlegen“

In diesem Eingabefenster muß dem Programm die bei der Installation der AD-Karte vorgenommene Verkabelung (siehe Kap. 4.2, S. 5) mitgeteilt werden. Der Eingangskanal für die Spannung des Thermoelements muß zwangsläufig unmittelbar neben demjenigen für die Hall-Spannung liegen. Auch ist der bei der Installation der MCS-Karte gewählte Installationspfad für das Programm „MCS-32“ (vgl. Kap. 4.1, S. 5) einzugeben; durch Klick auf den Schalter „...“ öffnet sich ein Dialogfenster, um diesen Pfad komfortabel auswählen zu können.

Eingangskanal Hall-Spannung (m/z) Ch Eingangskanal Thermoelement Ch

Triggerausgang MCS-Start DOut -1

Triggerausgang GC-Inj.-Magnetventil DOut -1

Triggerausgang GC-Splitter-Magnetventil DOut -1

Triggerausgang GC-Trärgas-Magnetventil DOut -1

Triggereingang für "Ch A out": IR Inp

AD-Board-Nr.: 0 / Range: bipolar -10 bis +10 V

MCS-plus Board-Nr.: 1

Verzeichnis von MCS-32: ...

Pfad für Speicherung der Spektren: ...

notwendige Verzögerungs-Zeit zwischen den einzelnen Spektren [ms]:

$m/z = -12,91465 + 84,16187 * U + 7,07814 * U^2 + -0,66311 * U^3$ (U := U(Hall)/V)

Kalibrierung Thermoelement: $T/^{\circ}C = -67,39 + 22587,7 * U/V$

Ebenso sollte ein Pfad eingegeben werden, in dem „GCMS-CP“ die Meßdaten speichert. Das Programm legt nämlich in diesem Verzeichnis automatisch ein Unterverzeichnis an, das den Name

des Benutzerkürzels hat. Es legt standardmäßig in letzterem Verzeichnis für jede Messung ein neues Unterverzeichnis an, dessen Name aus dem aktuellen Datum (JJJJMMTT) und einer fortlaufenden alphabetischen Numerierung besteht; z.B. werden die Dateien der 2. Messung am 30.09.2001 des Benutzers MH im Verzeichnis „D:\user_Gcms\Daten\MH\20010930B\“ gespeichert.

Ferner ist die „notwendige Verzögerungszeit zwischen den einzelnen Spektren“ einzugeben, die das Programm benötigt, um bei der GC-MS-Analyse die Daten eines Massenspektrums abzuspeichern, bevor wieder ein weiteres Spektrum aufgenommen werden kann (siehe dazu Kap. 2.2, S. 2 sowie Kap. 9, S. 24).

Unerlässlich für eine korrekte Datenaufnahme ist auch das Fit-Polynom zur Berechnung der m/z-Zahl aus der Hall-Spannung. Im Kap. 5.2 (S. 7) ist beschrieben, wie man dieses Polynom erhält.

Letztlich ist noch die Empfindlichkeit des Thermoelements einzugeben, damit das Programm aus der eingehenden Thermospannung die Temperatur im GC-Ofen berechnen kann.

6.4.2 „LinMassenabstand messen“

Dieser Programmteil wurde dazu verwendet, den Zeitabstand zwischen den benachbarten m/z-Werten für die verschiedenen am MS einstellbaren Durchlaufgeschwindigkeiten zu bestimmen. Das Programm benötigt diesen Wert, um die Anzahl der aufzunehmenden MCS-Kanäle eines Massenspektrums sowie die Anzahl der aufzunehmenden Massenspektren für eine GC-Analyse berechnen zu können. Die so gemessenen Werte sind im Programmquellcode eingearbeitet.

Für den Routinebetrieb wird dieser Programmteil also nicht benötigt.

7 Vom Programm erzeugte Dateien und deren Inhalt

7.1 MessTextdatei (*.TXT)

In der MessTextdatei sind alle bei der GC-MS-Analyse eingestellten Parameter angegeben, so wie sie gemäß Kap. 5.4 (S. 9) eingegeben wurden.

Nachstehend ein Beispiel:

```
GCMS_CP 1.4 / Messung vom Dienstag, 24. Juli 2001 / 12:18 Uhr / User: MH
20010724B/oe11.TXT
```

```
Probenbezeichnung: Erdoel / Fraktion mit Sdp. < 353 K
Durchlaufgeschwindigkeit v = 19 (Magnet-Feld-Regelung)
AufnahmeZeit pro Kanal [ms] = 0015
InjektionsZeit in GC [ms] = 015
Öffnung des Split vor Inj.-Start [ms] = 09000
Schließen des Split nach Inj.-Ende [ms] = +03000
Fluss Trägergas (He) = 10 Umdr. HOKE / 1,5 bar abs. Vordruck
Vordruck vor Injektions-Magnetventil = 1000 mbar
P (Ionenquelle) = 2e-06 Torr
Säule: MN OPTIMA 5 / 1,0e-06 m Schichtd. / 60 m * 0,25 mm
Temperatur ca. 25 °C
IP = 70 eV / 2 mA
```

7.2 GC-Datei (*.GC)

Die GC-Datei enthält die Daten für das GC-Spektrum im ASCII-Format mit Tabulator-Zeichen

(ASCII-Code Nr. 9) als Trennzeichen zwischen den Datenspalten. Diese Datenart kann problemlos in jede Tabellenkalkulation und auch in „Origin 6.1“ importiert werden.

Im einzelnen enthält die Datei folgende Datenspalten:

- die Nummer des zugehörigen Massenspektrums (fortlaufende Numerierung, beginnend mit 001)
- die Summe der DATA-Werte über alle m/z-Zahlen des Massenspektrums, mit Ausnahme derjenigen bei m/z = 17; 18; 28; 32 sowie 40 (d.h. der üblicherweise im MS enthaltene Hintergrund wird nicht mitgezählt)
- die vergangene Zeit [in Sekunden] seit Injektion in die GC-Säule bzw. Injektionskammer
- die Summe der DATA-Werte über alle m/z-Zahlen des Massenspektrums (d.h. *mit* Hintergrund-Signalen des MS)
- die Temperatur [in °C] im GC-Ofen

7.3 Spektrendateien (*.DAT)

Die Spektrendatei enthält alle Daten eines einzelnen Massenspektrums, die sich unmittelbar aus der Konvertierung der aufgenommenen Rohdaten ergeben (vgl. Kap. 2.2, S. 2). Auch sie werden im ASCII-Format mit Tabulator-Zeichen (ASCII-Code Nr. 9) als Trennzeichen zwischen den Datenspalten gespeichert.

Im einzelnen enthält die Datei folgende Datenspalten:

- die m/z-Zahl (auf zwei Nachkommastellen gerundet)
- den von der MCS-Karte registrierten DATA-Wert bei dieser m/z-Zahl

7.4 Peakdateien (*.PIK)

Die Peakdatei enthält alle Peaks eines einzelnen Massenspektrums, die sich aus der Anwendung des im Kap. 6.1.2 (S. 11) beschriebenen Peak-Such-Algorithmus auf die Spektrendatei ergeben. Die Ergebnisdaten werden ebenfalls im ASCII-Format mit Tabulator-Zeichen (ASCII-Code Nr. 9) als Trennzeichen zwischen den Datenspalten gespeichert.

Im einzelnen enthält die Datei folgende Datenspalten (vgl. dazu Kap. 6.1.2, S. 11):

- den gewichteten Mittelwert der m/z-Zahl (auf eine Nachkommastelle gerundet)
- die Summe der DATA-Werte im gesamten Peak

Nachstehend folgt ein Beispiel für die Auswirkung des Peak-Such-Algorithmus:

<u>Spektrendatei:</u>		→	wird zu	→	<u>Peakdatei:</u>	
m/z	DATA-Wert				m/z	DATA-Summe
39,67	0				40,1	26
40,06	24				41,1	92
40,40	2				42,2	82
40,70	0					
41,03	73					
41,37	19					
41,76	2					
42,06	61					
42,43	21					
42,79	0					

7.5 Mittelwertdateien (*.AV)

Die Mittelwertdatei enthält den Mittelwert aus mehreren Peakdateien, der sich nach Anwendung des im Kap. 6.1.4 (S. 13) beschriebenen Programmteils „Mittelwert aus Spektren bilden“ ergibt. Auch diese Ergebnisdaten werden im ASCII-Format mit Tabulator-Zeichen (ASCII-Code Nr. 9) als Trennzeichen zwischen den Datenspalten gespeichert.

Im einzelnen enthält die Datei folgende Datenspalten (vgl. dazu Kap. 6.1.4 (S. 13)):

- die m/z-Zahl (auf ganze Zahl gerundet)
- den Mittelwert (arithmetisches Mittel) der DATA-Summen der Peaks bei dieser gerundeten m/z-Zahl aus den einzelnen Peakdateien

7.6 Subtraktionsdateien (*.SUB)

Die Subtraktionsdateien enthalten die Differenz aus den einzelnen Peakdateien und einer ausgewählten Mittelwertdatei, die sich nach Anwendung des im Kap. 6.1.5 (S. 14) beschriebenen Programmteils „BKG von Peakdateien subtrahieren“ ergibt. Auch diese Ergebnisdaten werden im ASCII-Format mit Tabulator-Zeichen (ASCII-Code Nr. 9) als Trennzeichen zwischen den Datenspalten gespeichert.

Im einzelnen enthält die Datei folgende Datenspalten (vgl. dazu Kap. 6.1.5, S. 14):

- die m/z-Zahl (auf ganze Zahl gerundet)
- die Differenz der DATA-Summen der Peaks in der Peakdatei und der Mittelwertdatei bei dieser gerundeten m/z-Zahl

7.7 Datei mit gefundenen GC-Peaks (*.MAX)


Diese Datei enthält lediglich die Nummern der im Programmteil „Peaks in MS bzw. GC suchen“ gefundenen/ausgewählten Massenspektren (vgl. Kap. 6.1.3, S. 12). Auch sie wird im ASCII-Format erstellt.

Sie ist erforderlich, damit „Origin 6.1“ diese Massenspektren automatisch importieren und anzeigen kann (vgl. Kap. 8.6, S. 23).

8 Spektrendarstellung mit LabTalk-Makros unter *ORIGIN 6.1*

8.1 Ansicht des GC-Spektrums

Sobald „Origin 6.1“ und die zusätzlichen „LabTalk-Skripte“ gemäß der Anleitung in Kap. 4.3 (S. 5) installiert wurden, können die mit „GCMS-CP“ registrierten Spektren recht komfortabel ausgewählt und angezeigt/gedruckt werden.

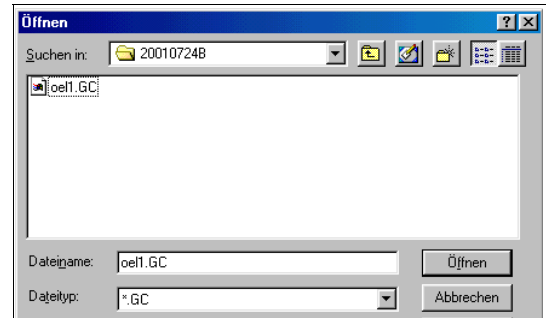
Durch Klick auf den Schalter  (der in den Origin-Handbüchern als „Custom Routine“-Button bezeichnet wird) in der „Standard toolbar“ des Programms „Origin 6.1“ werden die speziell zur GC-MS-Auswertung erstellten



Skripte aufgerufen.

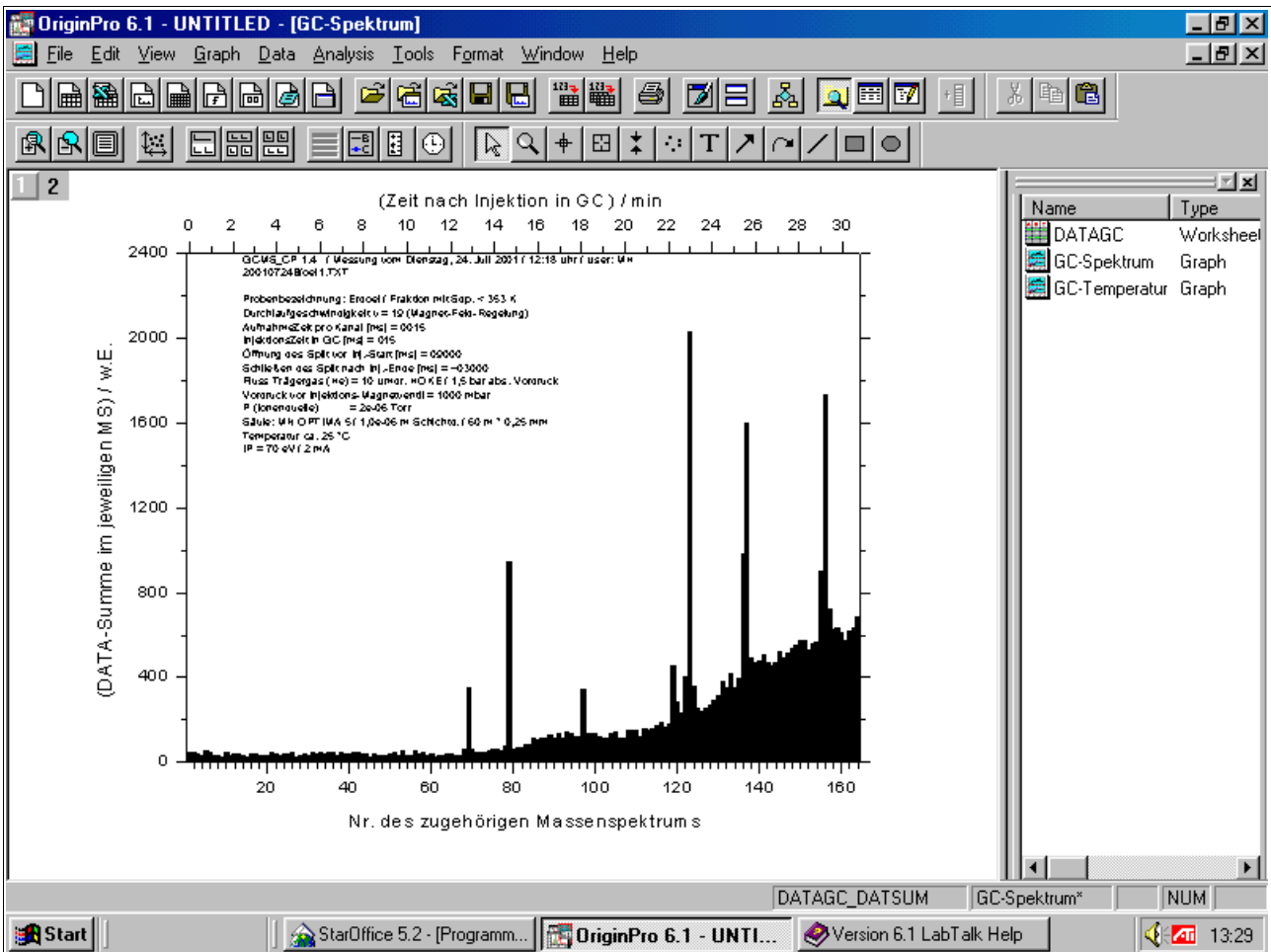
Zunächst erscheint das Fenster mit der Frage, ob GC-Daten importiert werden sollen. Wenn diese Frage bejaht wird, wird (nach Sicherheitsrückfrage zum Speichern) ggf. das aktuelle Projekt geschlossen und es erscheint ein „Öffnen“-Fenster zur Auswahl der zu öffnenden GC-Datei.


In diesem „Öffnen“-Fenster muß nun die anzuzeigende GC-Datei (vgl. dazu auch Kap. 7, S. 17) eingegeben werden; als Dateityp ist daher standardmäßig „*.GC“ vorgegeben.

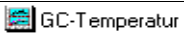


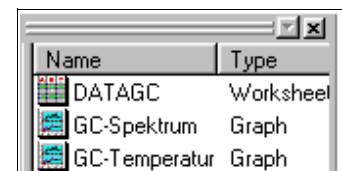
Durch diese Auswahl wird aber nicht nur das eigentliche GC-Spektrum angezeigt, sondern quasi alle damit zusammenhängende Dateien (d.h. auch die zugehörigen Massenspektren) zur weiteren Bearbeitung in „Origin“ vorbereitet.

Unmittelbar nach dem Öffnen der GC-Datei sollte der Bildschirm folgendermaßen aussehen:

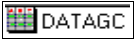


Man sieht also zunächst das GC-Spektrum am Bildschirm. Durch einen Klick auf  kann dieses Spektrum gedruckt werden.

Ein Doppelklick auf  am rechten Bildschirmrand zeigt statt des GC-Spektrums den Temperaturverlauf im GC-Ofen am Bildschirm.



8.2 Ansicht ausgewählter MS-Spektren

Sobald ein GC-Spektrum gemäß der oben in Kap. 8.1 (S. 19) beschriebenen Weise geöffnet ist, kann auch durch Doppelklick auf  am rechten Bildschirmrand das „Origin-Worksheet“ mit den GC-Daten geöffnet werden.

Dieses Worksheet enthält einerseits die Daten aus der GC-Datei (vgl. Kap. 7, S. 17), andererseits aber auch einige Schalter zur weiteren Auswertung der Massenspektren.

SpektrNr[X]	DATSUM[Y]	Zeits[Y]	alsSUM	Temp[Y]	
Spektrum-Nr	Summe	John	Zeit [s]	Temperatur	
1	1	48	-0,7	577	27
2	2	48	10,6	569	26
3	3	36	21,9	580	
4	4	35	33,2	561	
5	5	57	44,5	505	26
6	6	46	55,8	574	30
7	7	30	67,1	449	23
8	8	31	78,4	455	22
9	9	28	89,7	473	25
10	10	44	101	464	29
11	11	30	112,3	421	24
12	12	38	123,6	430	26
13	13	42	134,9	443	29
14	14	31	146,2	453	25
15	15	26	157,5	445	25

Import ausgewählter MS

Start mit Spektrum-Nr.

Stop bei Spektrum-Nr.

Art des Spektrums (Dateierweiterung):

obige Spektren drucken

obige Spektren entfernen

Mittelwertdateien (*.AV) importieren

alle MS mit GC-Peak importieren

alle DATA-Achsen manuell skalieren

"Rescale" aller DATA-Achsen

alle m/z-Achsen manuell skalieren

Um nun einige der zum GC-Spektrum zugehörigen Massenspektren anzeigen zu können, muß zunächst ausgewählt werden, ob diese aus der „*.DAT“-Datei, der „*.PIK“-Datei oder der „*.SUB“-Datei (siehe dazu Kap. 7, S. 17) erzeugt werden sollen. Die gewünschte „Art des Spektrums (Dateierweiterung)“ ist in der Auswahlbox entsprechend zu wählen.

Art des Spektrums (Dateierweiterung):

obige Spektren drucken

obige Spektren entfernen

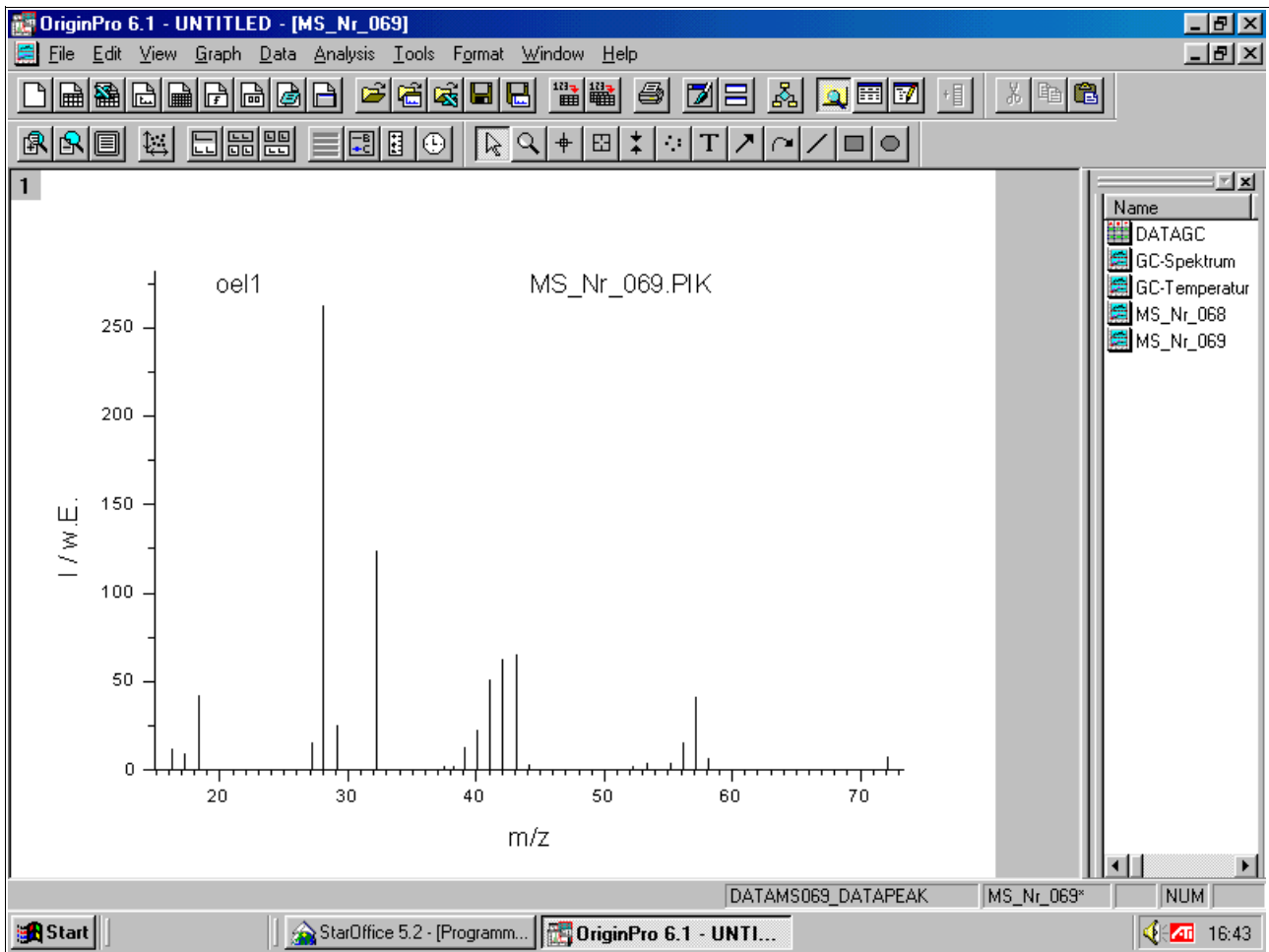
In obigem GC-Spektrum war z.B. der erste Peak bei Massenspektrum Nr. 69 zu erkennen. Wenn man nun z.B. die Spektren Nr. 68 bis 69 ansehen möchte, dann sind diese Nummern in der nebenstehend abgebildeten Eingabebox einzugeben und anschließend der Schalter „Import ausgewählter MS“ anzuklicken.

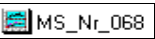
Import ausgewählter MS

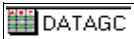
Start mit Spektrum-Nr.

Stop bei Spektrum-Nr.

„Origin“ erzeugt nun diese Massenspektren und zeigt das mit der höchsten Nr. automatisch am Bildschirm an:

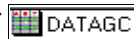


Um nun z.B. das Massenspektrum Nr. 68 anzuzeigen, ist am rechten Bildschirmrand einfach auf  zu doppelklicken. Auf diese Weise kann die Bildschirmansicht zwischen allen derzeit in „Origin“ erzeugten Spektren schnell gewechselt werden.

Auch das Worksheet mit den Schaltern kann man durch Doppelklick auf  wieder anzeigen, um z.B. weitere Massenspektren zu importieren.


8.3 Drucken ausgewählter MS-Spektren

Natürlich kann jedes einzelne Spektrum (oder aber auch *alle* geöffneten Spektren) durch den Druckbefehl „File/Print ...“ des „Origin“Programms gedruckt werden.

Sollen jedoch nur ausgewählte Spektren gedruckt werden, muß durch Doppelklick auf  am rechten Bildschirmrand zunächst das „Origin-Worksheet“ mit den Schaltern angezeigt werden (vgl.oben Kap. 8.2, S. 21).

Sollen z.B. die Massenspektren Nr. 68 bis 70 gedruckt werden, sind in der nebenstehend abgebildeten Eingabebox diese Nummern entsprechend einzugeben.

Start mit Spektrum-Nr.	68
Stop bei Spektrum-Nr.	70

Dann muß auf den Schalter  geklickt werden und es werden selektiv die Massenspektren Nr. 68 bis 70 gedruckt.

Diese Methode setzt jedoch voraus, daß die zu druckenden Spektren zuvor bereits erzeugt, d.h. sie in „Origin“ bereits importiert (vgl.oben Kap. 8.2, S. 21) wurden.

8.4 Entfernen ausgewählter MS-Spektren aus der Ansicht

Völlig analog zu der oben in Kap. 8.3 beschriebenen Methode lassen sich selektiv auch die zuvor in „Origin“ importierten Massenspektren wieder aus der Ansicht entfernen.

Jedoch ist nun auf den Schalter  zu klicken.

Diese Art des Entferns ist dem bloßen Löschen des „Graph-Windows“ vorzuziehen, weil so auch das (der Übersichtlichkeit halber nicht angezeigte) Massenspektren-“Worksheet“ sowie das „Dataset“ gelöscht werden.

8.5 Ansicht aller Mittelwertdateien

Alle gemäß Kap. 6.1.4 (S. 13) erzeugten Mittelwertdateien können durch Klick auf den nebenstehend abgebildeten Schalter als Spektren in „Origin“ importiert und angezeigt werden.



8.6 Ansicht aller MS-Spektren mit Peak im GC-Spektrum

Dieser Programmteil ermöglicht die wohl bequemste Art, sich zu allen GC-Peaks die zugehörigen Massenspektrum importieren und anzeigen zu lassen.

Zunächst läßt man sich gemäß der in Kap. 6.1.3 (S. 12) beschriebenen Art und Weise vom Programm „GCMS-CP“ alle Nummern der gesuchten Massenspektren ermitteln und speichert diese ab („*.MAX“-Datei).

Anschließend können durch *einen* Klick auf den nebenstehend abgebildeten Schalter alle ermittelten Massenspektren in „Origin“ importiert und dann ggf. angezeigt/gedruckt werden.



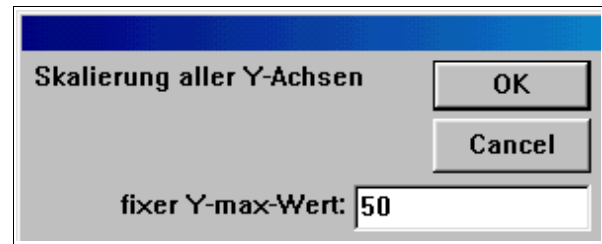
8.7 Skalierung der DATA-Achsen (Y-Achsen) aller MS-Spektren

Durch Klick auf den nebenstehend abgebildeten Schalter können die DATA-Achsen (Y-Achsen) *aller* bereits importierten Massenspektren auf eine einheitliche Höhe skaliert werden.



Es öffnet sich das nebenstehend abgebildete Fenster, in dem das Maximum der Y-Skalierung einzugeben ist; der Minimum-Wert ist automatisch Null.

Nach Klick auf den Schalter „OK“ werden alle Spektren neu skaliert. Der Fortschritt dabei kann am linken unteren Rand des „Origin“-Fensters verfolgt werden (eine Zahl läuft von 1 bis 999 durch).



8.8 Automatische Skalierung der DATA-Achsen

Durch Klick auf den Schalter **"Rescale" aller DATA-Achsen** werden die DATA-Achsen *aller* bereits importierten Massenspektren automatisch auf eine möglichst bildschirmausfüllende Größe skaliert. Diese Funktion bezieht sich leider nicht nur auf die DATA-Werte in dem angezeigten m/z-Bereich, sondern auf das gesamte gespeicherte Spektrum.

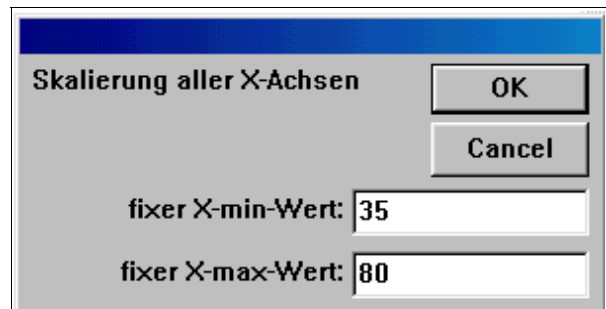
8.9 Skalierung der m/z-Achsen (X-Achsen) aller MS-Spektren

Durch Klick auf den nebenstehend abgebildeten Schalter können die m/z-Achsen (X-Achsen) *aller* bereits importierten Massenspektren auf einen einheitlichen Bereich skaliert werden.



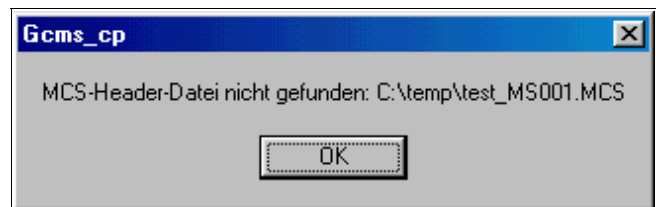
Es öffnet sich das nebenstehend abgebildete Fenster, in dem das Minimum und Maximum der m/z-Skalierung (X-Achse) einzugeben ist.

Nach Klick auf den Schalter „OK“ werden alle Spektren neu skaliert. Der Fortschritt dabei kann am linken unteren Rand des „Origin“-Fensters verfolgt werden (eine Zahl läuft von 1 bis 999 durch).



9 Problem-/Fehlerbehebung

Der einzige bisher aufgetretene Fehler betrifft die Fehlermeldung (die im Anschluß an eine GC-MS-Analyse während der Datenkonvertierung auftaucht), daß eine MCS-Datei nicht gefunden wurde. Hierfür ist eine nicht ausreichend hohe Verzögerungszeit zwischen der Aufnahme der Massenspektren verantwortlich, so daß das „MCS-32“ nicht genug Zeit hat, seine Rohdaten zwischenspeichern. Diese Messung ist komplett zu verwerfen, denn die Zuordnung der m/z-Werte zu den DATA-Werten ist dann falsch (auch wenn es nicht so scheint).



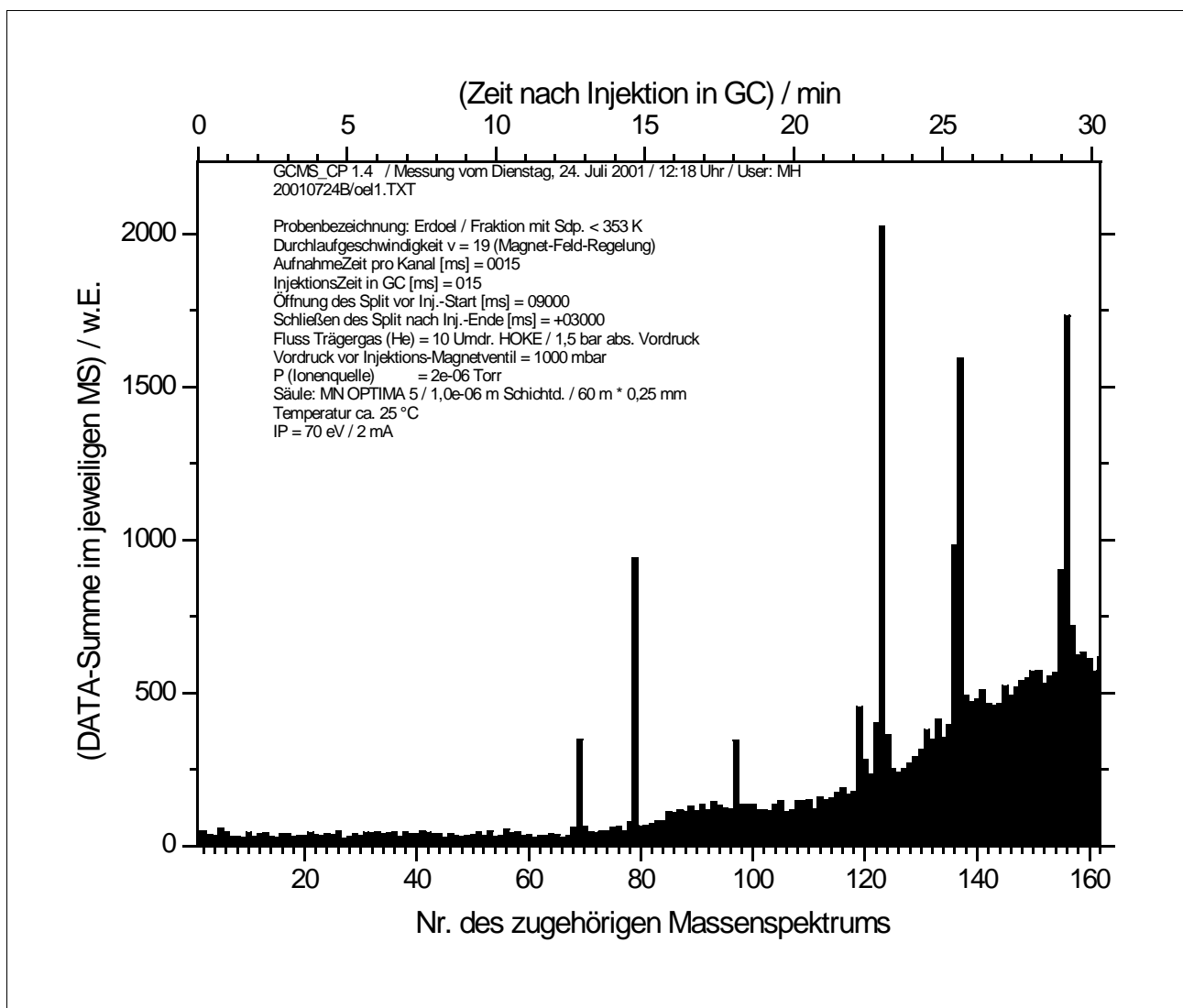
Abhilfe schafft nur eine Erhöhung der Verzögerungszeit (siehe Kap. 6.4.1, S. 16) oder ein schnellerer Computer. Während der GC-MS-Messung wird sowohl vom „GCMS-CP“- als auch vom „MCS-32“-Programm die Nummer des aktuell registrierten Spektrums angezeigt. Bei einer ausreichend hohen Verzögerungszeit stimmen diese beiden Nummern *immer* überein (wobei der Wechsel der Nummer beim „MCS-32“-Programm geringfügig länger dauert, weil dieses seine Rohdaten langsamer zwischenspeichert).

Sollte die Nachweisempfindlichkeit nicht ausreichen, kann ggf. der Emissionsstrom am MS erhöht werden. Auch eine Erhöhung der SEV-Versorgungsspannung kann sinnvoll sein. Jedoch ist darauf zu achten, daß dadurch auch das Rauschen deutlich erhöht werden kann; die SEV-Versorgungsspannung darf daher nur so hoch sein, daß die MCS-Karte bei m/z 0 keine NIM-Pulse registriert. In letzterem Fall ist es sinnvoller, das SEV-Ausgangssignal höher zu verstärken. Derzeit wird es um den Faktor 200 verstärkt, aber ein höherer Faktor wäre sicherlich besser.

10 Ausgewählte Beispiele einer GC-MS-Analyse

10.1 Analyse einer niedrig siedenden Erdölfraction

Das nachstehende GC-Spektrum zeigt den Inhalt einer Erdölfraction mit Siedebereich 50-70 °C.

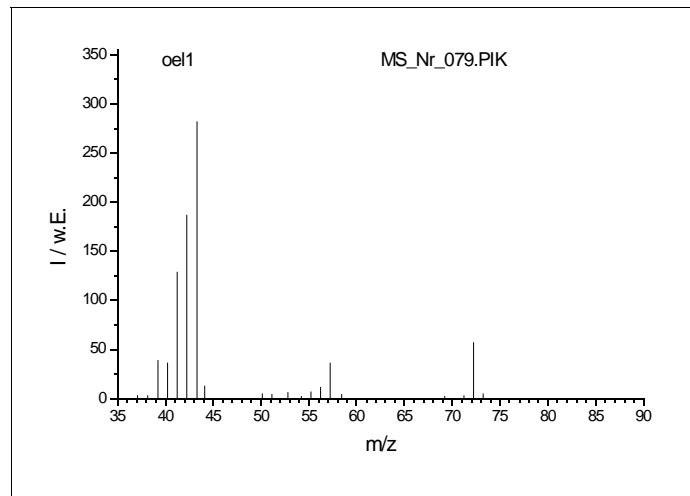


Man erkennt, daß diese Fraktion aus mindestens 7 Komponenten besteht.

Die Hauptkomponenten sind durch die Massenspektren Nr. 79, 123, 137 und 156 charakterisiert.

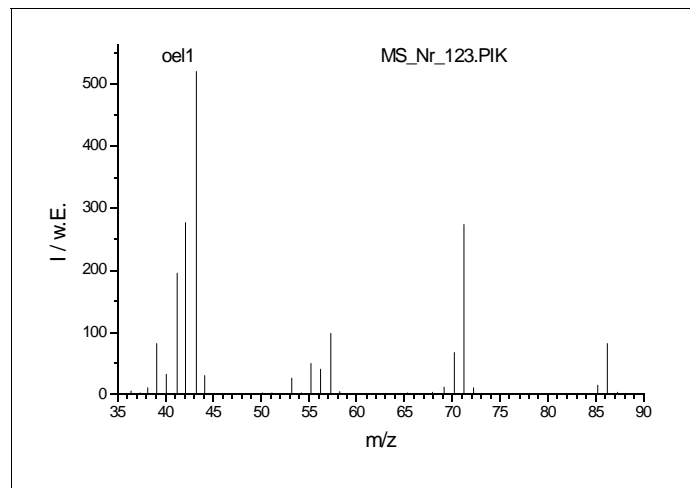
Die erste Hauptkomponente dürfte gemäß
Massenspektrum Nr. 79

Pentan
sein.



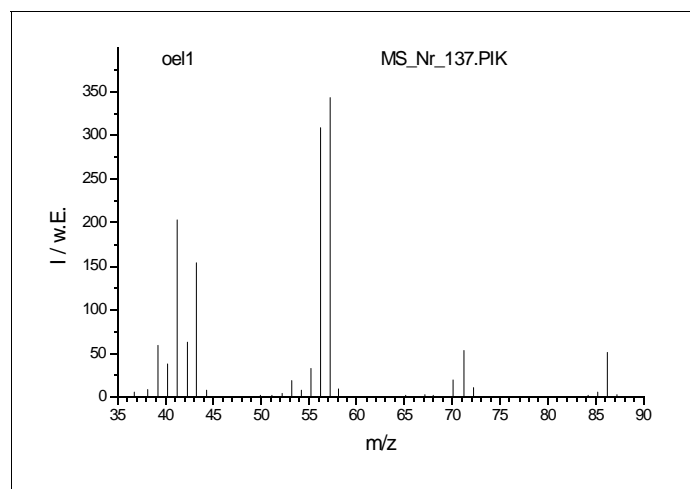
Die zweite Hauptkomponente dürfte gemäß
Massenspektrum Nr. 123

2-Methylpentan
sein.



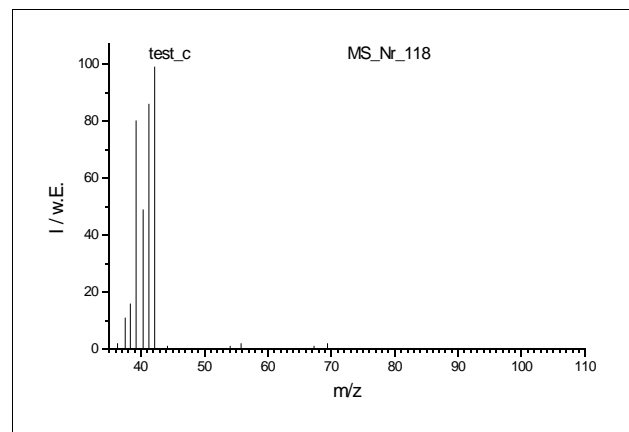
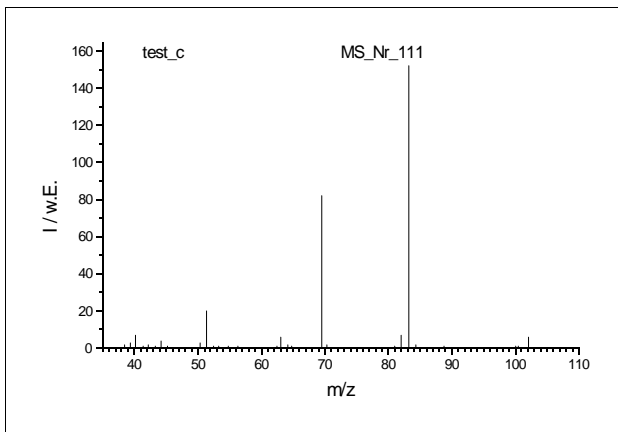
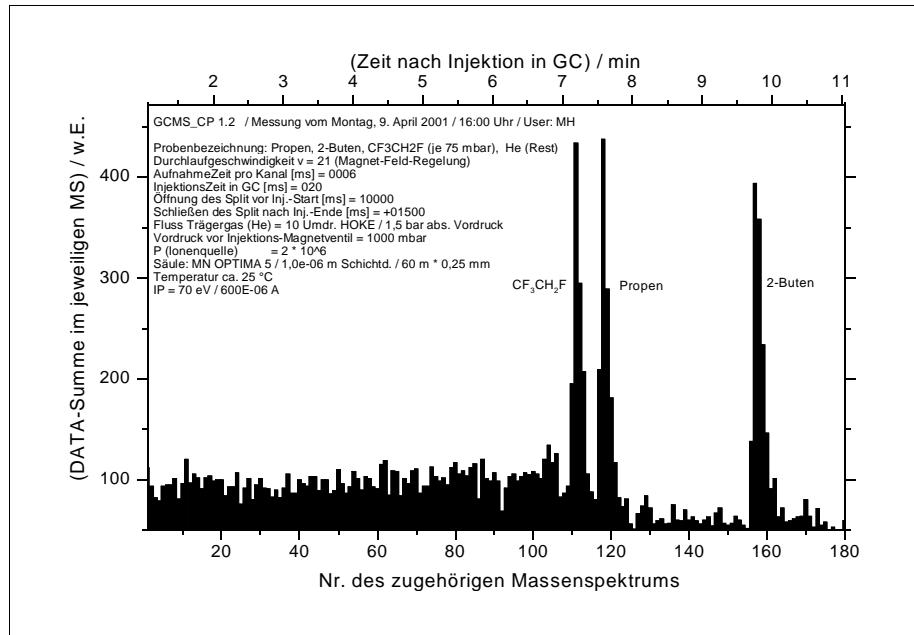
Die dritte Hauptkomponente dürfte gemäß
Massenspektrum Nr. 137

3-Methylpentan
sein.



10.2 Analyse der Mischung 1,1,1,2-Tetrafluorethan/Propen/2-Buten

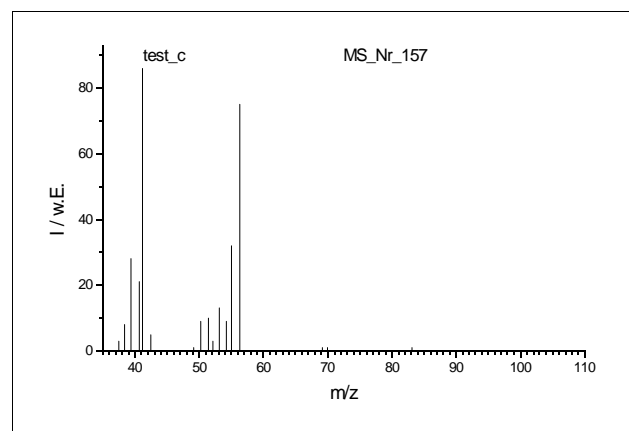
Das nebenstehende GC-Spektrum zeigt die vollständige Trennung von $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$.



Aus den Massenspektren läßt sich leicht folgern, daß der erste GC-Peak (Massenspektrum Nr. 111) der Komponente 1,1,1,2-Tetrafluorethan zuzurechnen ist.

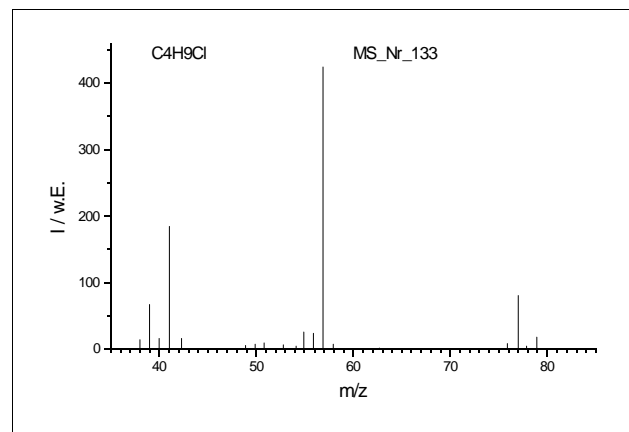
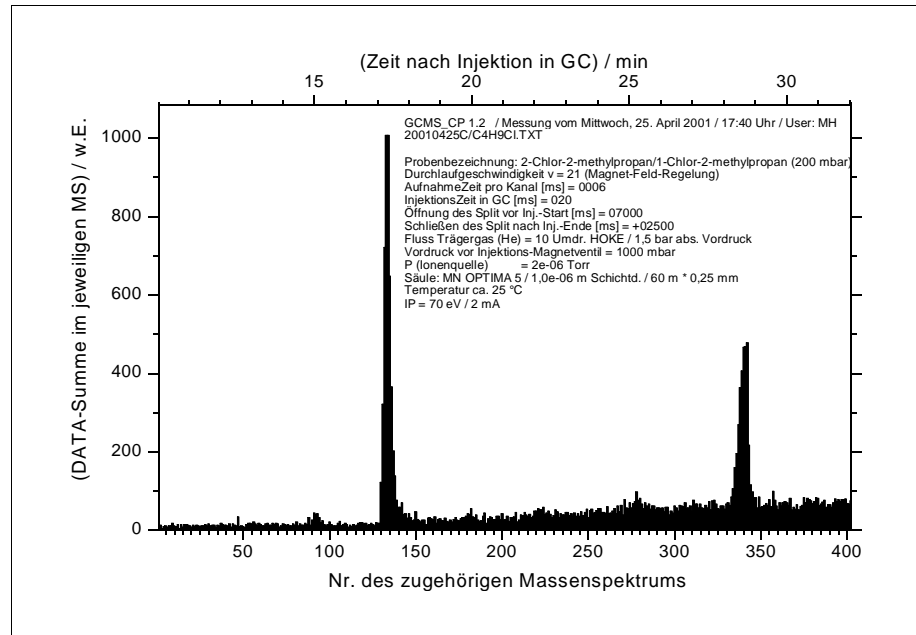
Der zweite GC-Peak (Massenspektrum Nr. 118) ist der Komponente Propen zuzurechnen.

Der dritte GC-Peak (Massenspektrum Nr. 157) stammt von der Komponente 2-Buten.



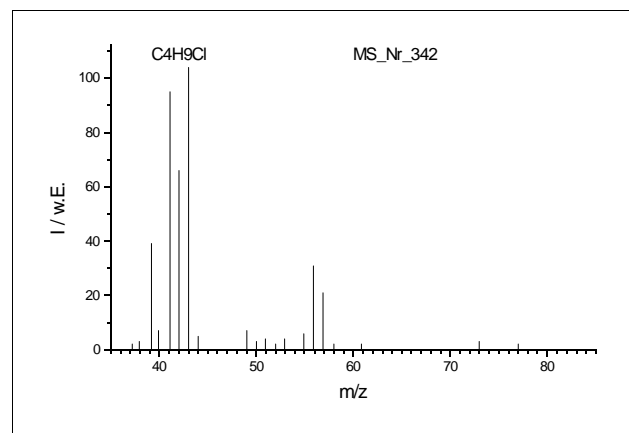
10.3 Analyse der Mischung 2-Chlor-2-methylpropan/1-Chlor-2-methylpropan

Das nebenstehende GC-Spektrum zeigt, daß die chlorierten Kohlenwasserstoffe deutlich längere Retentionszeiten haben als die reinen Kohlenwasserstoffe, aber auch als die fluorierten.



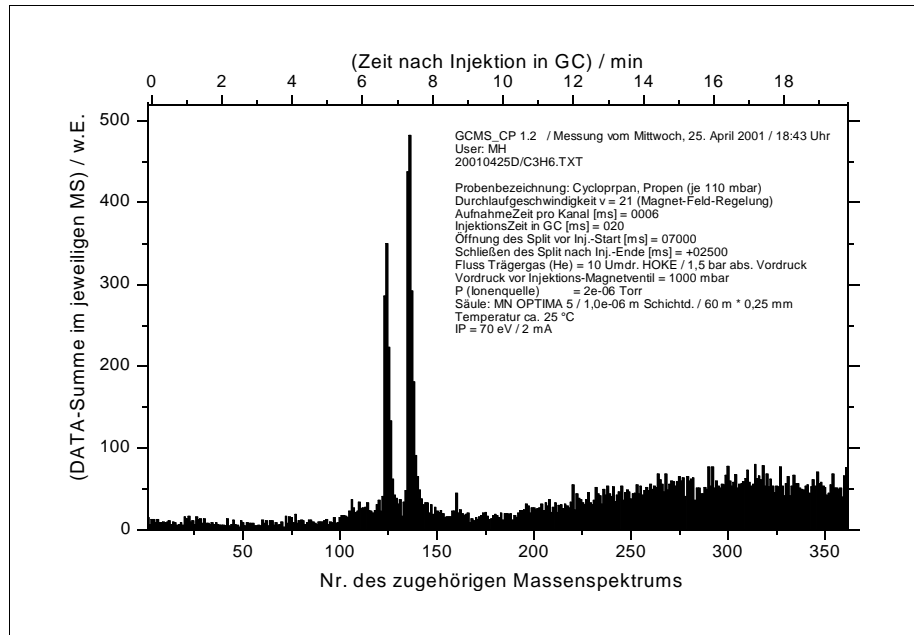
Aus den Massenspektren läßt sich leicht folgern, daß der erste GC-Peak (Massenspektrum Nr. 133) der Komponente 2-Chlor-2-methylpropan zuzurechnen ist.

Der zweite GC-Peak (Massenspektrum Nr. 342) stammt hingegen von der Komponente 1-Chlor-2-methylpropan.

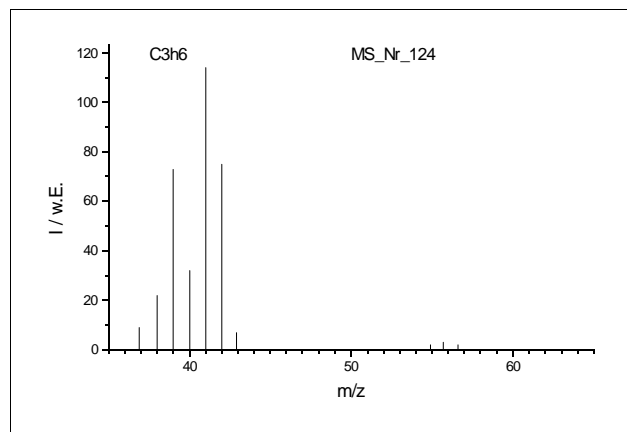


10.4 Analyse der Mischung Cyclopropan/Propen

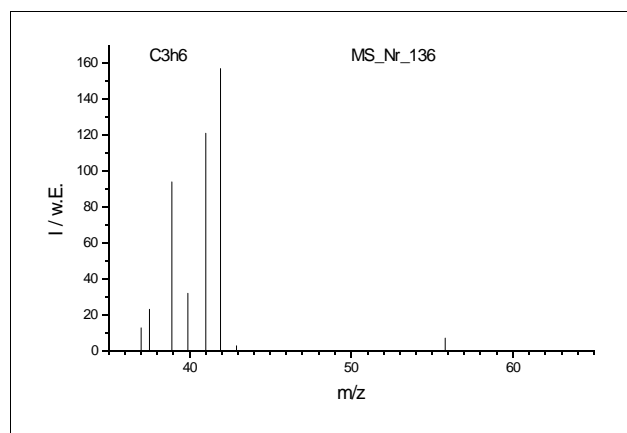
Das nebenstehende GC-Spektrum zeigt, daß auch die entstehende Substanzmischung einer thermischen Isomerisierung von Cyclopropan gut mit der GC-MS-Kopplung analysiert werden kann.



Aus den Massenspektren läßt sich folgern, daß der erste GC-Peak (Massenspektrum Nr. 124) der Komponente Propen zuzurechnen ist.



Der zweite GC-Peak (Massenspektrum Nr. 136) stammt hingegen von der Komponente Cyclopropan.



Stichwortverzeichnis

*.AV.....	14, 18
*.DAT.....	18
*.GC.....	17, 19
*.MAX.....	13, 19, 23
*.PIK.....	11, 18
*.SUB.....	19
*.TXT.....	17
AD-Karte.....	2f, 5, 16
Aufnahmezeit pro Kanal.....	2, 8f
Badgas-Magnetventil.....	15
Benutzerkürzels.....	16
Betriebssystem, Voraussetzungen.....	1
BKG.....	III
BKG von Peakdateien subtrahieren.....	19
Board-Nr.....	5
Ch A Out.....	5
Custom Routine.....	19
DATAGC.....	20
DATA-Wert.....	3
Dateiname für die Ergebnisdatei.....	10
Datenkonvertierung.....	24
DOut-Nr.....	5
Drucken von Spektren.....	22
Durchlaufgeschwindigkeit.....	2
EI.....	III
Eichkurve für m/z.....	15
Eingangskanal.....	16
Einschalten der Apparatur.....	4
Einzelpektrum.....	8, 15
Emissionsstrom.....	24
Entfernen von Spektren.....	23
Feinjustierung, Ionenquelle.....	6
Feld-Regelung.....	3, 8f
Fit-Polynom.....	17
GC-Datei.....	17, 19, 21
GC-MS.....	III
gcms_imp.ini.....	6
GC-MS-Analyse.....	3, 9, 13f, 17, 24
GCMS-CP.....	2f, 6, 8, 10, 16
GC-MS-Spektrum.....	10, 15
GC-Peaks anzeigen.....	23
GC-Spektrum.....	4, 15, 20
Gesamtaufnahmezeit.....	9
Hall-Sonde.....	2, 7, 15
Hall-Spannung.....	3, 7, 17
Hintergrund.....	18
Hintergrund-Subtraktion.....	14
Import ausgewählter MS.....	21

Inbetriebnahme der Apparatur.....	4
Injektion.....	3, 10
Ionenquelle, Feinjustierung.....	6
IR Inp.....	5
Job Control.....	8, 10
Justierprogramm.....	7
Justierung, Ionenquelle.....	6
Kalibrierung der Hall-Sonde.....	7
Konvertierung der Rohdaten.....	3
Korrekturwert.....	15
LabTalk-Skripte.....	19
m/z.....	III, 14, 17f
Magnetventile manuell steuern.....	15
Massenspektren.....	21
MCS-32.....	2, 5f, 8, 10
MCS-Karte.....	2f, 5, 16
Meßbereitschaft der Apparatur herstellen.....	4
MessTextdatei.....	17
Messung abbrechen.....	10
Mittelwertdatei.....	18
Mittelwertdateien.....	23
Mittelwert-Spektrum.....	13
MS.....	III
MS-Spektren.....	20
Nachweisempfindlichkeit.....	24
Origin 6.1.....	5, 19
Peakdatei.....	11, 18
Peaks suchen.....	12
Pfade.....	16
Polynom-Fit.....	7, 15
Registrierung einzelnes Massenspektrum.....	8
Rohdaten, Konvertierung.....	3f, 18
SEV.....	2f
SEV-Versorgungsspannung.....	24
Skalierung der DATA-Achsen.....	23
Skalierung der m/z-Achsen.....	24
Skripte für Origin.....	19
Spannung der Hall-Sonde.....	15
Spektrendateien.....	18
Split-Ventil.....	3, 10, 15
Start In.....	5
Subtraktionsdateien.....	19
Subtraktion von Hintergrund.....	14
Temperatur im GC-Ofen.....	15
TTL.....	III, 5
Ventilsteuerung.....	15
Verkabelung.....	16
Verzeichnis für Meßdatenspeicherung.....	16
Verzögerungszeit zwischen einzelnen Spektren.....	4, 16, 24
Worksheet.....	20

zyklischer Massendurchlauf.....3, 10





Programmbeschreibung für

WINSICCON

Version 1.7

(**Windows Single Ion Counting Control Program**)

Kontroll- und Auswertungsprogramm für Einzelionenzählung
am VARIAN MAT CH5 - Massenspektrometer

Konzeption:

Frank Nacke, 1994

Jens Wehmeyer, 2001

Markus Hold, 1997-2001

Programmierung:

Frank Nacke, 1994

Markus Hold, 1997-2001

Dokumentation:

Markus Hold, 1997-2001

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung.....	5
1.1 Zur Entstehung des Programms.....	5
1.2 Hard- und Softwarevoraussetzungen.....	5
1.3 Neuerungen gegenüber Siccon für DOS.....	5
1.4 Aufbau dieser Programmdokumentation.....	6
1.5 Starten von WinSiccon.....	6
1.6 Typische Vorgehensweise bei der Analyse unbekannter Substanzen.....	6
1.6.1 Allgemeines.....	6
1.6.2 Produktuntersuchung.....	6
1.6.3 Bestimmung der Kinetik der radikalerzeugenden Reaktion.....	7
1.6.4 Bestimmung der Kinetik der Reaktion „Radikal + 2. Reaktant“.....	7
2 Skizzierung der Apparatur und Datenaufnahme.....	8
3 Erklärung der einzelnen Programmteile.....	10
3.1 Das Menü DATEI.....	10
3.1.1 DRUCKEN.....	10
3.1.2 ÖFFNEN.....	10
3.1.3 Peakdatei erstellen.....	11
3.1.4 Spektren subtrahieren.....	12
3.1.5 BEENDEN.....	12
3.2 Das Menü MESSEN.....	13
3.2.1 Masse/Ladung und MWG.....	13
3.2.2 Einzel-/Doppelmessung.....	14
3.2.2.1 Allgemeines.....	14
3.2.2.2 Einzelmessung.....	16
3.2.2.3 Doppelmessung mit 1 Reaktant.....	16
3.2.2.4 Doppelmessung mit 2. Reaktant.....	18
3.2.3 Übersichtsspektrum.....	18
3.3 Das Menü KORREKTUR.....	21
3.3.1 BKG-Erfassung.....	21
3.3.2 Umsatz.....	21
3.4 Das Menü TOOLS.....	22
3.4.1 AP-Skalenteile.....	22
3.4.2 Konzentration.....	23
3.4.3 Reaktionszeit.....	23
3.4.4 Lineare Strömungsgeschwindigkeit.....	24
3.4.5 Diffusionskoeffizient.....	24
3.4.6 Flußberechnung.....	24
4 Inhalt der erzeugten Dateien.....	27
4.1 Meßprotokoll.....	27
4.2 Tabellendatei.....	27
4.3 Ln-Ergebnisdatei.....	28
4.3.1 Doppelmessung mit 1 Reaktant.....	28
4.3.2 Doppelmessung mit 2. Reaktant.....	28
4.4 Dateien aus dem Übersichtsspektrum.....	29
5 Verwendete Formeln.....	30
5.1 Berechnung der Logarithmen-Verhältnisse.....	30
5.2 Berechnung der linearen Regression.....	30
5.3 Berechnung der Umsatzkorrektur.....	30
5.4 Fehlerrechnung.....	31

5.4.1 Mittelwert.....	31
5.4.2 Standardabweichung.....	31
5.4.3 Fehler des Mittelwertes.....	31
5.4.4 Fehlerfortpflanzung.....	32
5.5 Formeln aus dem Menü TOOLS.....	32
5.5.1 Berechnung der Konzentration.....	32
5.5.2 Berechnung der Reaktionszeit im Strömungssystem.....	33
5.5.3 Berechnung der linearen Strömungsgeschwindigkeit.....	33
5.5.4 Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach Chapman-Enskog.....	33
5.5.5 Berechnung der Lennard-Jones-Parameter.....	34
5.5.6 Formeln zur Flußberechnung.....	34
6 Test der Hardware.....	36
7 Fehlerbehebung.....	36
8 Hinweise zur Änderung/Erweiterung des Programms.....	36
9 Inhalt der Konfigurationsdateien (*.INI, *.TXT).....	37
10 Schritt-für-Schritt-Anleitung zur Bedienung.....	38
10.1 Durchführung Doppelmessung mit 1 Reaktant.....	38
10.2 Durchführung (umsatzkorrigierter) Doppelmessung mit 2. Reaktant.....	39
10.3 Messung mit Fragment der Haupt-Substanz auf Peak des Radikals der Referenz-Substanz.	40

1 Einführung

1.1 Zur Entstehung des Programms

Die vorliegende Version des Programms *WinSiccon* ist eine Weiterentwicklung des Programms *Siccon* 1.1 für DOS, das 1994 von Frank Nacke erstellt wurde. Damals stand nur ein 80286-Computer zur Verfügung, so daß eine Version für Windows nicht lauffähig gewesen wäre. Inzwischen wurden die Meßwerterfassungskarten jedoch in einen leistungsfähigeren Computer eingebaut, so daß nun auch ein schneller Programmablauf unter Windows möglich ist. Daher erfolgte ab 1997 die Portierung des Programms auf die grafische Benutzeroberfläche Windows 3.1, welche die Bedienung etwas erleichtert, da verschiedene Fenster nebeneinander gleichzeitig betrachtet werden können. Ferner wurden sehr viele neue Funktionen (siehe unten) hinzugefügt.

Beide Programme sind in der Computersprache *Objekt Pascal* geschrieben; das Programm WinSiccon wurde mit *Borland Delphi 1.02* entwickelt und kompiliert. Die Copyright-Vermerke im Programm sind Bestandteil der Lizenzvereinbarung mit der Firma Borland zur Weitergabe von kompilierten Programmen; sie dienen also nicht (nur) der Selbstdarstellung der Autoren.

1.2 Hard- und Softwarevoraussetzungen

Das Programm setzt mindestens einen 80386-Computer mit numerischem Coprozessor (80x87) voraus und ist für den Einsatz unter *Microsoft-Windows 3.1* bzw. *3.11 for Workgroups* konzipiert.

Sofern der Adressraum der Meßwerterfassungskarten frei ist, sollte auch der Einsatz unter Win95 möglich sein; keinesfalls aber ist es unter dem Betriebssystemen Windows NT einsetzbar.

1.3 Neuerungen gegenüber Siccon für DOS

Die wichtigsten Erweiterungen sollen kurz stichpunktartig erwähnt werden:

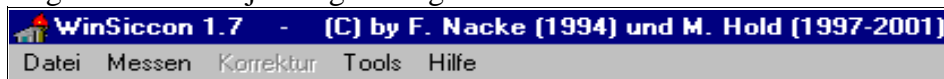
- m/z-Anzeige kann als eigenes Fenster ständig angezeigt werden.
- Meßprotokoll kann vollständig am Bildschirm eingesehen werden.
- Meßtexte beliebiger Länge können vor jedem Meßzyklus eingegeben werden und erscheinen dann automatisch im Meßprotokoll.
- Wenn ein Meßprotokoll angelegt wird, stehen alle Meßwerte inkl. Fehler auch noch als Tabelle in einer ASCII-Datei zur weiteren Bearbeitung (z.B. in einer Tabellenkalkulation) zur Verfügung.
- Bei Messung gegen eine Referenzsubstanz werden die aufgenommenen Meßwertpaare unmittelbar nach jedem Meßzyklus grafisch dargestellt und auch eine lineare Regression angezeigt. Dies erfolgt sowohl bei den radikalerzeugenden Reaktionen als auch bei den Reaktionen der Radikale mit einem 2. Reaktant.
- Die Fehlerrechnung erfolgt nun für ein Konfidenzintervall, das den Mittelwert wahlweise mit 50, 68, 75, 95 oder 99 % Wahrscheinlichkeit überstreicht.
- Evtl. vorhandene Hintergrundwerte einer best. m/z-Zahl können getrennt für die eigentliche Messung und die Referenz-Messung inkl. Fehler eingegeben werden und werden bei der Auswertung (DIFF-Werte) berücksichtigt; die erfaßten Fehler gehen über Fehlerfortpflanzung in die weiteren Berechnungen ein.
- Bei der Messung der Reaktion eines Radikals mit einem Reaktant kann bei Überlagerung mit Fragmenten aus den Muttermolekülen durch *WinSiccon* unterstützt umsatzkorrigiert gemessen werden. Die grafisch angezeigte lineare Regression erfolgt dann bereits unter Berücksichtigung dieser Umsatzkorrekturen und stellt daher unmittelbar das Ergebnis dar.
- Die Zugabe eines Reaktanten (in *WinSiccon* mit „2. Reaktant“ bezeichnet) zu erzeugten Radikalen kann auch computergesteuert mittels Magnetventil erfolgen. Wahlweise kann aber auch

computergesteuert eine zweite Mikrowellenentladung gestartet werden.

- Die gesamten Ergebnisse werden sinnvoll aufbereitet in verschiedene Dateien geschrieben, die einen unmittelbaren Import und somit eine rasche (Nach-)Auswertung mittels Tabellenkalkulation ermöglichen.
- Es können Übersichtsspektren aufgenommen werden, wobei das Programm im Anschluß an die Registrierung die in den Rohmeßdaten erkennbar zusammengehörenden Peaks zu jeweils einem Meßpunkt (mittlerer m/z-Wert; aufsummierter DATA-Wert) zusammenfaßt und gesondert in einer Datei abspeichert. Diese „Peak-Dateien“ können nun problemlos voneinander subtrahiert werden, um automatisch ein Differenzspektrum zu erzeugen.

1.4 Aufbau dieser Programmdokumentation

Die Dokumentation erfolgt nach dem Aufbau des Programms, d.h. es werden die einzelnen Menüpunkte vorgestellt und die jeweiligen Programmteile erklärt.

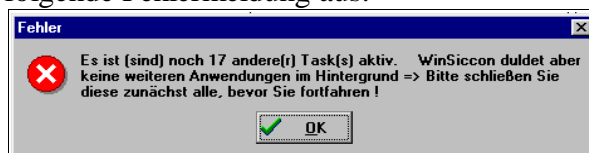


In einem weiteren Kapitel werden die in WinSiccon verwendeten Formeln angegeben.

1.5 Starten von WinSiccon

Nach dem Doppelklick auf das Programmsymbol im Programm-Manager startet *WinSiccon* und fragt zunächst zwingend ein Benutzer-Kürzel ab. Dieses maximal zwei Buchstaben lange Kürzel erscheint auf jedem Meßprotokoll und wird auch als Name für das Verzeichnis zum Speichern der Meßdaten sowie als Anfang für den Name eines Tagesunterverzeichnisses verwendet.

Um sicherzustellen, daß während einer Messung auch genug Rechenzeit zur Verfügung steht, wird dringend empfohlen *WinSiccon* als einziges Programm (neben dem Programm-Manager) zu starten und keinesfalls Anwendungen im Hintergrund laufen zu lassen! Beim Start überprüft *WinSiccon* diese Bedingungen und gibt ggf. folgende Fehlermeldung aus:



Im Falle dieser Fehlermeldung fragt das System nach einem Klick auf OK gleich, ob sie *WinSiccon* beenden wollen (was Sie in dem Falle auch tun sollten).

Nach dem Start des Massenspektrometers sollte ca. 30 min zum Warmlaufen der Elektronik abgewartet und dann zuerst die Kalibrierung der Hall-Sonde überprüft werden (vgl. Kap. 3.2.1, S.13).

1.6 Typische Vorgehensweise bei der Analyse unbekannter Substanzen

1.6.1 Allgemeines

Die Untersuchung einer unbekanntes Substanz sollte damit beginnen, die Reaktionsprodukte der zu untersuchenden Reaktion zu ermitteln, zumindest aber die dadurch belegten Massen. Daraufhin kann die Geschwindigkeit der radikal erzeugenden Reaktion (z.B. Kohlenwasserstoff + F) und dann diejenige der Reaktion des Radikals mit einem weiteren Reaktanten (z.B. Radikal + O) bestimmt werden.

1.6.2 Produktuntersuchung

Zur **Produktuntersuchung** empfiehlt es sich, zunächst nachfolgend aufgeführte Übersichtsspektren

aufzunehmen (vgl. Kap. 3.2.3, S. 18), wobei der He-Fluß jeweils so angepaßt werden muß, daß bei allen Spektren der gleiche Druck im Strömungssystem herrscht (zum Auffinden der Masse und zum Einschalten des MWG bzw. Magnetventils siehe Kap. 3.2.1, S. 13) :

- (1.) nur Hintergrund, d.h. nur He-Fluß ohne irgendwelche Substanzen
- (2.) nur zu untersuchende Substanz und evtl. F_2 (aber ohne MWG !)
- (3.) zu untersuchende Substanz mit F-Atomen (möglichst nur 10-20 % Umsatz der Substanz)
- (4.) zu untersuchende Substanz mit F-Atomen und zweitem Reaktant (z.B. O-Atomen)
- (5.) zu untersuchende Substanz mit F_2 und zweitem Reaktant, aber ohne Mikrowellenentladung(en).

Im Anschluß daran sollte Spektrum (1) von (2), dann (2) von (3), dann (3) von (4) und zur Kontrolle auf Reaktion des zweiten Reaktanten mit der Substanz auch (2) von (5) subtrahiert werden (vgl. dazu Kap. 3.1.4, S. 12). Auf diese Art erhält man einen ersten Überblick, auf welchen m/z-Werten durch die jeweiligen Reaktionen Zu- oder Abnahmen entstehen.

Weil die Spektrenregistrierung relativ schnell erfolgt (Registrierungszeit pro Meßpunkt nur einige hundert ms), sind diese Meßwert jedoch gewissen Schwankungen unterlegen, so daß insbesondere bei nur geringen Änderungen im Differenzspektrum eine Nachmessung mit längerer Registrierungszeit (10-30 s) erfolgen muß. Dazu verwendet man z.B. den Programmteil Einzelmessung (vgl. Kap. , S.), wo zudem jeder Meßpunkt noch wiederholt gemessen und als Mittelwert verwendet werden kann. Um das manuelle Zuschalten der MWG und/oder des zweiten Reaktanten zu sparen, kann diese Nachmessung aber auch mit den Programmteilen zur Doppelmessung durchgeführt werden (vgl. Kap. 3.2.2.3, S. 16 oder Kap. 3.2.2.4, S. 18).

Aus den Änderungen der m/z-Werte in den Differenzspektren können nun unter Berücksichtigung der Thermodynamik (Reaktionsethalpien) sinnvolle Reaktionsmechanismen abgeleitet werden. Durch Änderung des Ionisierungspotentials am Massenspektrometer kann die Fragmentierung beeinflußt werden, was evtl. zur Aufklärung der Reaktionsprodukte beitragen kann. Ergänzend können die (stabilen) Endprodukte aber auch in einer $N_2(l)$ -gekühlten Kühlfalle ausgefroren und dann einer IR- und/oder GC-MS-Analyse unterzogen werden.

1.6.3 Bestimmung der Kinetik der radikal erzeugenden Reaktion

Die Radikalerzeugung läuft typischerweise über die Reaktion *Kohlenwasserstoff* + *F-Atome*, deren Kinetik am besten nach der Relativmethode bestimmt werden kann.

Aus der Produktuntersuchung ist ja hervorgegangen, welche m/z-Werte von der Reaktion betroffen sind. Die Relativsubstanz muß eine Molekülmasse haben, die nicht auf einem durch die Reaktion belegten m/z-Wert liegt und sollte in etwa den gleichen Geschwindigkeitskoeffizient aufweisen, wie die zu untersuchende Reaktion; man muß also ggf. verschiedene Relativsubstanzen ausprobieren, bis letztere Bedingung erfüllt ist. Ferner sollten die zu untersuchende Substanz und die Relativsubstanz etwa in gleicher Konzentration in den Strömungsreaktor gegeben werden

Einige allgemeine Hinweise zum Programmteil „Messen“ sind in Kap. 3.2.2.1 (S. 14) angegeben und die Besonderheiten bei einer „Doppelmessung mit 1 Reaktant“ sind in Kap. 3.2.2.3 (S. 16) beschrieben.

Zur Hilfe bei der konkreten Durchführung der Messung ist ferner eine Schritt-für-Schritt-Anleitung hinten im Kap. 10.1 (S. 38) abgedruckt.

1.6.4 Bestimmung der Kinetik der Reaktion „Radikal + 2. Reaktant“

Sofern der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion „Radikal + 2. Reaktant“ relativ klein ist (etwa 10^9 bis $10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) kann die Reaktionskinetik nach der **Absolutmethode** bestimmt werden. Dazu muß der Programmteil „Einzelmessung“ (vgl. Kap. , S.) verwendet werden, wobei dann die

Reaktionsstrecke jeweils im Programm eingegeben werden kann und anschließend automatisch zusammen mit den gemessenen DATA-Werten und dem Druck im Strömungsreaktor in der Tabellendatei (*.TAB) gespeichert wird. Diese Tabellendatei kann dann leicht in eine Tabellenkalkulation importiert und dort weiterverarbeitet werden. Je nach Auswertungsmethode muß evtl. lediglich noch der Logarithmus der DATA-Werte gebildet und die Reaktionsstrecke in die Reaktionszeit (siehe dazu Kap. 3.4.3, S.23) umgerechnet werden. Zur Auswertung der Reaktion „pseudo 1. Ordnung“ kann die erforderliche Konzentration des 2. Reaktanten vom Programm berechnet werden (siehe Kap. 3.4.2. S. 23).

Falls der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion „Radikal + 2. Reaktant“ jedoch groß ist (etwa 10^{13} bis 10^{14} $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) sollte die Reaktionskinetik nach der **Relativmethode** bestimmt werden.

Aus der Produktuntersuchung ist ja hervorgegangen, welche m/z-Werte von der Reaktion betroffen sind. Die Radikalmasse (und bei umsatzkorrigierter Messung auch die Molekülmasse) der Relativsubstanz muß auf einer laut Produktuntersuchung nicht belegten Masse liegen und sollte in etwa den gleichen Geschwindigkeitskoeffizient aufweisen, wie die zu untersuchende Reaktion; man muß also ggf. verschiedene Relativsubstanzen ausprobieren, bis letztere Bedingung erfüllt ist. Ferner sollten das Radikal der zu untersuchenden Substanz und dasjenige der Relativsubstanz etwa in gleicher Konzentration in dem Strömungsreaktor erzeugt werden.

Einige allgemeine Hinweise zum Programmteil „Messen“ sind in Kap. 3.2.2.1 (S. 14) angegeben und die Besonderheiten bei einer „Doppelmessung mit 2. Reaktant“ sind in Kap. 3.2.2.4 (S. 18) beschrieben.

Zur Hilfe bei der konkreten Durchführung der Messung ist ferner eine Schritt-für-Schritt-Anleitung hinten im Kap. 10.2 (S. 39) abgedruckt.

2 Skizzierung der Apparatur und Datenaufnahme

Das vom SEV verstärkte Signal wird über eine dreiteilige Baugruppe (SSR Instruments; Model 1120 Amplifier/Diskriminator/Pulsformer) in einen Zweikanalzähler (SSR Instruments; Model 1110 Digital Synchronous Computer) gegeben. Die durch ein einzelnes Ion am SEV erzeugte Ladung fließt über einen 50Ω Widerstand schnell ab und der dabei erzeugte Spannungspuls wird im ersten Teil der Baugruppe (Amplifier) um den Faktor 2300 verstärkt; im zweiten Teil (Diskriminator) werden zur Störsignalunterdrückung alle Signale unter $50 \mu\text{V}$ „ausgeschieden“ und im dritten Teil schließlich aus den verbleibenden Signalen ein normierter Puls geformt.

Diese normierten Pulse werden nun auf den Zweikanalzähler gegeben, der sie über eine voreingestellte Zeit aufsummiert; anschließend wird diese Summe dann an einen angeschlossenen Personal Computer weitergeleitet. Parallel dazu wird das Signal auch auf einen Vielkanalanalysator (Tracor Northern NS-575 A Digital Signal Analyser; 15 MHz) gegeben, auf dem es optisch verfolgt werden kann.

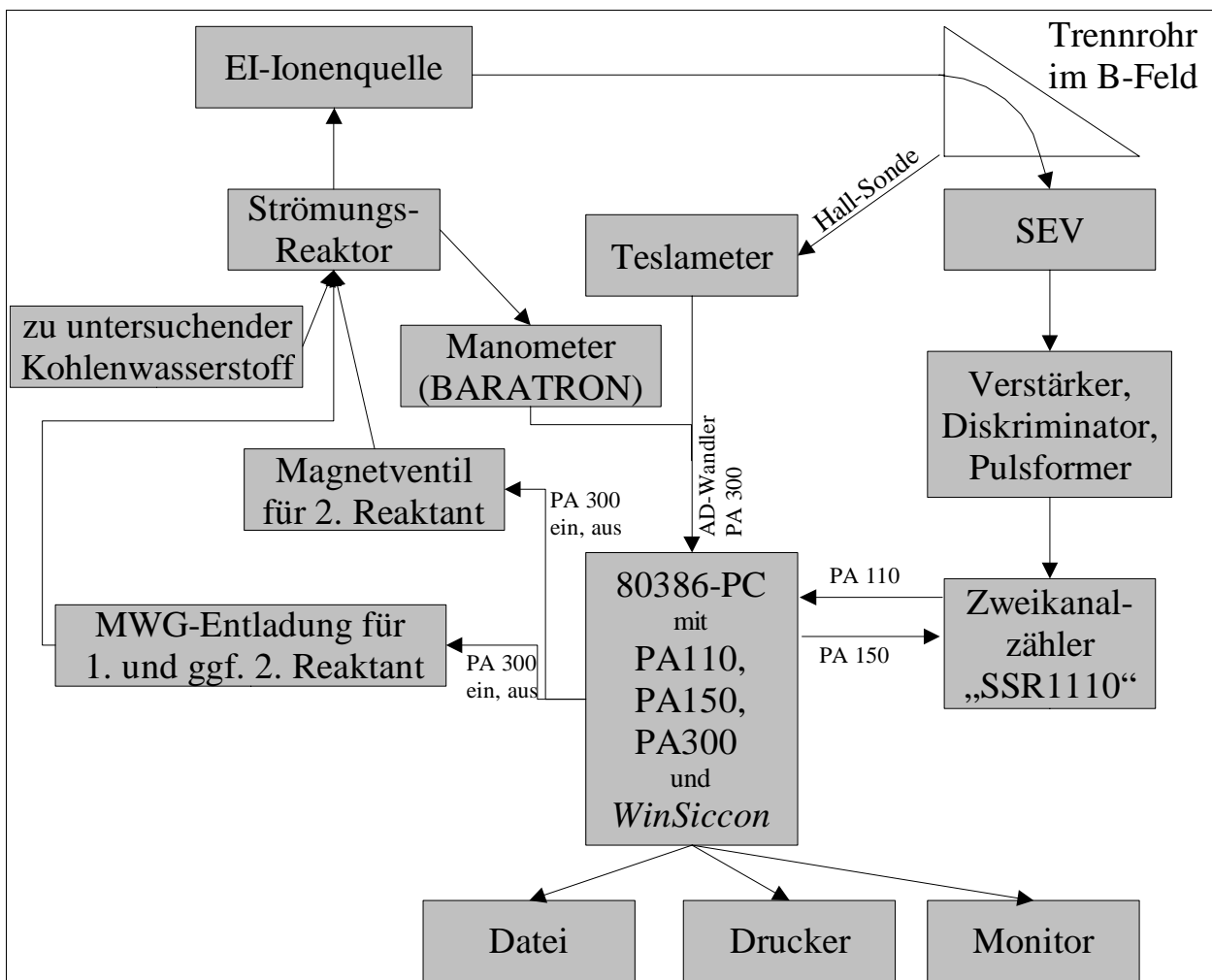
Da die Anzahl der pro Zeiteinheit auf den SEV auftreffenden Ionen etwa proportional der Konzentration der jeweiligen Substanz am Ort der Probennahme ist, führt eine Konzentrationsänderung durch Variation der Reaktionsparameter zu einer Intensitätsänderung des jeweiligen Signals, welche mittels Zweikanalzähler recht empfindlich nachgewiesen werden kann. Unter Umständen vereinzelt auftretende Störpulse, die oberhalb der Diskriminatorschwelle liegen, werden als einzelner Puls registriert und dürften gegenüber der Gesamtzahl der Pulse zu vernachlässigen sein.

Das für eine bestimmte Konzentration registrierte Signal ist stoffspezifisch und auch von experimentellen Parametern (Art der Probennahme, Einstellung der Ionenoptik) abhängig. Daher

können (unter sonst gleichen Bedingungen) aus unterschiedlichen Signalen für ein und denselben Stoff zwar die relativen, jedoch nicht die absoluten Konzentrationen angegeben werden; letztere müßten durch eine Kalibrierung bestimmt werden. Für unterschiedliche Stoffe ist nicht einmal die Ermittlung der relativen Konzentrationen möglich, was insbesondere bei der Bestimmung von Produktverzweigungsverhältnissen zu beachten ist.

Der an die Apparatur angeschlossene Personal Computer (Typ: 80386) ist mit drei Schnittstellen (ISA-Karten der Firma „Appli Data“) ausgerüstet:

- PA110: Interface mit 64 digitalen optoentkoppelten Eingängen
- PA150: Interface mit 16 digitalen Ausgängen
- PA300: 12 Bit A/D-Wandler mit 16 Kanälen und 2 Logik-Treibern



Über die PA150 wird ein Startimpuls gegeben, der den Zweikanalzähler veranlaßt, eine an letzterem voreingestellte Zeit alle Pulse zu zählen. Im Programm kann man die Anzahl der Messungen zwischen 1 und 10 beliebig vorgeben.

Über die PA110 werden die Kanäle DATA, BKG, SUM und DIFF des Zweikanalzählers im BCD-Format eingelesen, wobei der DATA-Wert unmittelbar das registrierte aufsummierte Signal angibt und BKG ein ggf. vorher eingelesenes Hintergrundsignal; SUM und DIFF sind die Summe bzw. Differenz aus DATA und BKG. Diese Werte werden sofort auf dem Bildschirm ausgegeben und auf die Festplatte geschrieben. Sofern man die Option, mehrfach hintereinander zu messen, nutzt, werden auch der arithmetische Mittelwert und der mittlere Fehler des Mittelwertes für ein vorgegebenes

Konfidenzintervall berechnet und ausgegeben, so daß man starke Schwankungen sofort erkennen und eine Wiederholung der Messung durchführen kann; bei Relativmessungen werden zudem noch jeweils die gemessenen Logarithmenverhältnisse grafisch dargestellt und eine lineare Regression mit allen bisher gemessenen Werten durchgeführt.

Über die PA300 wird eine vom Teslameter ausgegebene Spannung digitalisiert (12 Bit) und in den Rechner eingelesen; das m/z-Verhältnis wird vom Programm über eine Eichkurve berechnet und angezeigt sowie für jeden Meßpunkt im Meßprotokoll gespeichert.

Die Manometer, die den Druck im Strömungsreaktor, im Zwischenvakuum und in der Ionenquelle messen, geben eine dem Druck proportionale Spannung aus. Diese Spannung wird ebenfalls von der PA300 digitalisiert (12 Bit) und in den Rechner eingelesen; der Druck wird vom Programm über eine Eichkurve berechnet und angezeigt sowie für jeden Meßpunkt im Meßprotokoll gespeichert.

Weiterhin kann mit dem 5 V-Signal des 1. Logik-Treibers der PA300 über einen Optokoppler der Mikrowellengenerator vom Programm automatisch ein- bzw. ausgeschaltet werden. Diese Funktion ermöglicht es, schnell hintereinander, mit einer dem Programm vorgegebenen Pause nach dem Ein- bzw. Ausschalten (um Anstiegs- bzw. Abfallflanken abzuschneiden), zu zählen und damit weitgehend konstante Versuchsbedingungen zu erlangen. Im Meßprotokoll wird automatisch der jeweilige Zustand („ein“/„aus“) des MWG sowie die Pause-Zeit eingetragen.

Mittels des 2. Logik-Treibers der PA300 kann entweder ein 2. Mikrowellengenerator oder aber ein TTL-Schalter und mit letzterem ein Magnetventil zur Zugabe eines weiteren Reaktanten vom Programm angesteuert werden. Auch hierbei können analog zum 1. Logik-Treiber Pausenzeiten vor und nach dem Ein- bzw. Abschalten vorgegeben werden.

3 Erklärung der einzelnen Programmteile

3.1 Das Menü DATEI

3.1.1 DRUCKEN

Dieser Menüpunkt ist nur dann aktivierbar, wenn auch ein Meßprotokoll angezeigt wird. Nach dem üblichen Druck-Dialog kann letzteres ausgedruckt werden. Bei Verwendung eines Nadeldruckers ist es jedoch besser, das Programm EDITOR aus der Windows-Gruppe ZUBEHÖR zu verwenden, da dieses eine Drucker-Schriftart verwendet, welche wesentlich schönere Ausdrücke liefert. Die Schriftart des Meßprotokolls kann zwar mittels der rechten Maustaste geändert werden, jedoch ist der EDITOR leichter zu Handhaben und numeriert zudem noch die Seiten durch.

3.1.2 ÖFFNEN

Mit Hilfe dieses Menüs kann ein beliebiges Meßprotokoll zur Ansicht und zum Ausdrucken geöffnet werden. Hierzu wird automatisch der WINDOWS-EDITOR gestartet und die gewählte Datei dort geladen. Zwangsläufig wird zuvor das ggf. geöffnete Fenster „m/z-Anzeige“ geschlossen, weil das Programm (wie oben beschrieben) nicht multitaskingfähig ist. Dies bedeutet aber auch, daß der WINDOWS-EDITOR auf jeden Fall erst wieder beendet werden muß, bevor erneut das Fenster „m/z-Anzeige“ aufgerufen wird (sehr wichtig, um Programmabsturz zu vermeiden !!!).

3.1.3 Peakdatei erstellen

Bei der Registrierung von Übersichtsspektren werden in der Spektrendatei (*.DAT) jeweils nach der am *SSR 1110* eingestellten Einzelmeßzeit (üblicherweise 200 ms bei der Durchlaufgeschwindigkeit 6) die Meßpunkte gespeichert. Diese bestehen aus der Zeit seit Start des Durchlaufs, dem jeweiligen DATA-Wert (= Summe der in der Einzelmeßzeit registrierten Ionen) und dem jeweiligen m/z-Wert. Weil die Durchlaufgeschwindigkeit üblicherweise langsam ist, werden häufig Peaks einer Masse auf mehrere Meßpunkte aufgeteilt. Dieser Programmteil soll nun Peaks erkennen und die aufgeteilten Meßpunkte zu einem einzigen zusammenführen; das Ergebnis wird separat in der Peakdatei (*.PIK) gespeichert.

Man kann dem Programm angeben, welcher DATA-Wert mindestens insgesamt für einen Peak überschritten sein muß, damit dieser als Peak gespeichert wird. Da Störungen aus der Umgebung hin und wieder einen DATA-Wert in Höhe von 1 „einstreuen“, sollte man solch kleine Peaks möglichst gar nicht erst speichern; bei hohem Ionisierungspotential (70 eV) kann ein noch höherer Wert empfehlenswert sein.



Sobald man auf den Schalter „PeakDatei aus DAT-Datei erstellen“ klickt, wird der Dateiname der Spektrendatei (*.DAT) abgefragt, aus der die Peakdatei gewonnen werden soll; die dann erstellte PeakDatei hat den gleichen Dateiname, jedoch die Dateierweiterung *.PIK.

Der Algorithmus zur Peak-Erkennung läßt sich knapp folgendermaßen beschreiben: Das Programm läßt von Beginn an die Spektrendatei. Sobald ein DATA-Wert größer Null auftaucht wird der Beginn eines Peaks angenommen. Nun läßt das Programm den nächsten Wert ein. Ist dieser Wert gleich Null, wird der zuvor begonnene Peak als beendet betrachtet und gespeichert. Ist der Wert aber ungleich Null, so prüft das Programm, ob der aktuelle Wert kleiner als der vorhergehende ist (negative Steigung) und zugleich kleiner als der nachfolgende Wert ist (positive Steigung); sind beide Kriterien erfüllt, wird der zuvor begonnene Peak beendet und gespeichert, der aktuelle Wert verworfen und mit dem nächsten Wert ein neuer Peak begonnen. Trafen keine der bisher genannten Kriterien zu, so prüft das Programm als nächstes, ob der aktuelle Wert kleiner als der vorhergehende ist (negative Steigung) und der nächste Wert Null ist; in diesem Fall wird der aktuelle Wert zum Peak hinzuaddiert und der Peak dann beendet und gespeichert. In allen anderen Fällen wird der aktuelle Wert einfach zum Peak hinzuaddiert und beim nächsten Wert wieder alle soeben beschriebenen Peak-Ende-Kriterien überprüft. Sofern jetzt der letzte Peak beendet und kein neuer begonnen wurde, startet der Algorithmus wieder ganz von vorne.

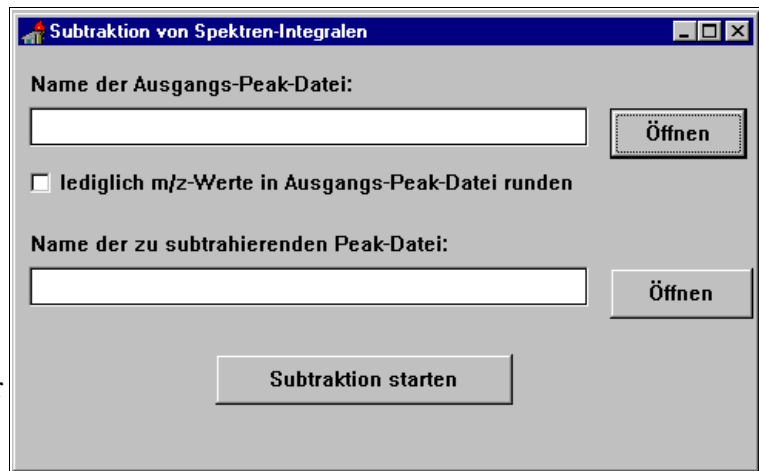
Unter dem soeben erwähnten Verfahren „zum Peak hinzuaddieren“ ist konkret folgendes zu verstehen: Der DATA-Wert aus der Spektrendatei (*.DAT) wird zum Peak-DATA-Wert hinzuaddiert und der Peak-m/z-Wert wird als gewichteter Mittelwert (gewichtet mit den DATA-Werten) aus den einzelnen m/z-Werten der Spektrendatei berechnet; ein Peak-Wert in der Peakdatei (*.PIK) besteht damit aus der Summe aller zugehörigen DATA-Werte und dem gewichteten Mittelwert der m/z-Werte. Die Peak-m/z-Werte werden dabei vom Programm auf eine Nachkommastelle gerundet.

3.1.4 Spektren subtrahieren

Sofern die Übersichtsspektren mit einer gut geeichten und nicht schwankenden Hall-Sonde aufgenommen wurden, können die Peakdateien (*.PIK) voneinander subtrahiert werden, z.B. um einen Hintergrund zu berücksichtigen.

Sie müssen jeweils durch Klick auf den Schalter „Öffnen“ die beiden voneinander zu subtrahierenden Peakdateien öffnen. Anschließend klicken Sie auf den Schalter „Subtraktion starten“ und müssen einen Dateiname für die Ergebnisdatei

(Extension: *.SUB) angeben. Die Ergebnisdatei (*.SUB) hat das gleiche Format, wie die Peakdatei.



Sofern der Bereich der registrierten Massenzahlen in beiden Dateien unterschiedlich ist, berücksichtigt das Programm jeweils nur die Massenzahlen, die in beiden Dateien gleichermaßen vorhanden sind.

Um überhaupt eine Subtraktion durchführen zu können, rundet das Programm in einem ersten Durchlauf alle m/z-Werte der Peakdatei (*.PIK) auf eine ganze Zahl; sofern dadurch mehrere Peaks zusammenfallen, werden deren DATA-Werte aufsummiert.

Es ist auch möglich, statt einer Subtraktion nur die m/z-Werte einer Peakdatei auf ganze Zahlen zu runden. Dazu müssen Sie den Name der zu rundenden AusgangsPeakDatei angeben, dann die Option „lediglich m/z-Werte der AusgangsPeakDatei runden“ auswählen (durch Klick in die Check-Box) und dann auf „Subtraktion starten“ klicken.

3.1.5 BEENDEN

Dieser Menüpunkt beendet das Programm nach einer entsprechenden Sicherheitsrückfrage. Wird ein noch nicht gespeichertes Meßprotokoll-Fenster angezeigt, so muß dieses vorher geschlossen werden. Ein unbeabsichtigter Datenverlust wird dadurch vermieden.

3.2 Das Menü MESSEN

3.2.1 Masse/Ladung und MWG

Die Spannung der *Hall*-Sonde wird nach einer Eichkurve in das zugehörige Masse-Ladungsverhältnis m/z umgerechnet und in nebenstehendem „Anzeige“-Fenster dargestellt. Wird die m/z -Zahl mit der ersten Nachkommastelle gewünscht, dann ist die entsprechende Option zu aktivieren (die Checkbox „*Nachk.*“ anklicken); da das Massenspektrometer jedoch z.Zt. nicht hochauflösend ist und außerdem der AD-Wandler nur auf 12 Bit genau digitalisiert, wird dadurch prinzipiell eine zu hohe Genauigkeit vorgetäuscht.



Die Eichkurve für die *Hall*-Sonde wurde mit Perfluorkerosin (PFK) als Eichsubstanz im Bereich bis zur Massenzahl $m/z = 430$ aufgenommen und damit ein Polynom 3. Grades als Fit-Kurve erstellt. Die Koeffizienten a , b_1 , b_2 , b_3 dieses Polynoms sind in der Datei `WIN_SIC.INI` im Abschnitt „`[mz_Eich]`“ gespeichert, so daß die Massenzahl gemäß $m/z = a + b_1 \cdot U + b_2 \cdot U^2 + b_3 \cdot U^3$ vom Programm berechnet werden kann.

Muß bei höheren Massenzahlen als 430 gearbeitet werden oder ist die Steigung der Kalibrierung-Eichkurve nicht mehr korrekt, so ist diese Eichkurve natürlich entsprechend zu erweitern bzw. neu zu erstellen. Dazu muß im Fenster „*m/z-Anzeige*“ die Seite „*Kalibrier.*“ durch Klick in den Vordergrund gebracht werden und dort die Anzeige der Hall-Spannung „*U(Hall)*“ aktiviert werden. Dann wird die Eichsubstanz (z.B. PFK) in das Massenspektrometer gegeben und durch Ändern des Magnetstroms nacheinander die bekannten charakteristischen Peaks der Eichsubstanz am *Tracor* auf ihr Peakmaximum eingeregelt. Von jedem dieser Peaks kennt man aus der Literatur den entsprechenden m/z -Wert und man notiert jeweils den im „*m/z-Anzeige*“-Fenster dazu angezeigten Wert der Hall-Spannung. Nun kann ein neues Fit-Polynom erstellt werden, indem die m/z -Literaturwerte gegen die gemessene Hall-Spannung aufgetragen werden und daraus ein Polynom maximal 3. Grades als Fit-Kurve erzeugt wird. Die Koeffizienten a , b_1 , b_2 , b_3 des so erzeugten Fit-Polynoms sind in der Datei „`WIN_SIC.INI`“ unter dem Abschnitt „`[mz_Eich]`“ einzugeben; diese Datei befindet sich in dem Verzeichnis, in dem auch das Programm *WinSiccon* (`WinSi170.EXE`) selbst gespeichert ist.

Falls die Anzeige des m/z -Wertes im gesamten interessierenden m/z -Bereich stets um einen gleichen Betrag verschoben ist (z.B. tritt häufig bei Zuschalten des MWG eine Verschiebung um ca. 0,1 bis 0,3 ein), so kann dies durch Eingabe eines Korrekturwertes in das entsprechende Feld im „*m/z-Anzeige*“-Fenster auf der Seite „*Kalibrier.*“ temporär korrigiert werden.

Das Programm erwartet die *Hall*-Spannung am Eingangskanal Nr. 0 der PA300-AD-Karte.

Ferner werden im „*m/z-Anzeige*“-Fenster auf der Seite „*Anzeige*“ die beiden TTL-Logik-Treiber der PA300-Karte angesteuert (z.B. um den Mikrowellengenerator [MWG] manuell zu- bzw. abzuschalten); dazu ist nur der entsprechende Button anzuklicken, wobei MWG1 den Logik-Treiber Nr. 0 und MWG2 den Logik-Treiber Nr. 1 ansteuert.

Über diese Logik-Treiber kann auch ein Magnetventil zum Ab- und Einschalten eines Gas-Zuflusses angesteuert werden. Dazu ist ein TTL-Schalter erforderlich, der über den TTL-Puls (+5 V) des Logik-Treibers eine 220 V-Spannung für das Öffnen des Magnetventils weitergibt.

Weiterhin ermöglicht dieses Fenster die Anzeige der aktuellen Drücke im Strömungssystem $p(\text{sys})$, im Zwischenvakuum $p(\text{ZV})$ sowie in der Ionenquelle $p(\text{IQ})$; dazu sind die entsprechenden Optionen

zu aktivieren (Klick in die zugehörige Check-Box).

Die jeweiligen Druck-Meßgeräte liefern eine dem Druck proportionale Ausgangsspannung, die dann vom Programm zur Berechnung des Drucks verwendet wird. Das Programm erwartet die Spannung des BARATRON-Manometers zur Messung von p(sys) am Eingangskanal Nr. 1 der PA300-AD-Karte; die Spannung des PenningVac-PM41-Anzeigeegerätes zur Messung von p(ZV) bzw. p(IQ) erwartet das Programm an dem Eingangskanal Nr. 2 bzw. Nr. 3 der PA300-AD-Karte.

Weil es verschiedene BARATRON-Geräte gibt, die zwar alle eine Ausgangsspannung von 0-10 V liefern, sich aber im Meßbereich (0-10 mbar, 0-100 mbar oder 0-1000 mbar) unterscheiden, muß dem Programm in der Datei „WIN_SIC.INI“ im Abschnitt „[Baratron_Eich]“ der Umrechnungsfaktor des aktuell verwendeten Geräts mitgeteilt werden ($p = \text{Faktor} \cdot U$). Der benötigte Faktor kann der nachstehenden Tabelle entnommen werden:

<i>BARATORN-Meßbereich</i>	0-10 mbar	0-100 mbar	0-1000 mbar
<i>Faktor =</i>	1	10	100

Die Berechnung von p(ZV) bzw. p(IQ) erfolgt über ein Polynom 3. Grades, das die Ausgangsspannung des PM41-Anzeigeegerätes in einen Druck (in Torr !) umrechnen muß und deren Koeffizienten a, b1, b2 und b3 in der Datei „WIN_SIC.INI“ im Abschnitt „[Penning_Eich]“ angegeben werden.

3.2.2 Einzel-/Doppelmessung

3.2.2.1 Allgemeines

Nach einem Hinweis auf die Luftkühlung für das Entladungsröhrchen erfolgt die Frage, ob ein Tagesunterverzeichnis angelegt werden soll. Verneint man, so werden die Daten standardmäßig in dem in der Datei „WIN_SIC.INI“ im Abschnitt „[PFADE]“ angegebenen „HAUPTPFAD“ gespeichert; in dem Datei-Speichern-Dialog kann jedoch jedes beliebige Verzeichnis und jeder beliebige Dateiname angegeben werden. Bejaht man die Frage, so wird in dem im HAUPTPFAD befindlichen Unterverzeichnis BK¹ ein neues Unterverzeichnis mit einem Namen BKjjmmtt angelegt (BK = Benutzerkürzel, jj = Jahr, mm = Monat, tt = Tag), wobei jjmmtt das Tagesdatum ist. Dadurch wird die Zuordnung der Daten zu einem Benutzer und auch eine Tagesdatensicherung auf Diskette erleichtert. Standardmäßig wird ein Dateiname aus dem Tagesdatum und der laufenden Numerierung „A“ bis „Z“ vorgeschlagen. Vor einem Überschreiben alter Dateien warnt das System den Benutzer.

Nach Auswahl des Dateinamens öffnet sich das „Messtext - Systemeinstellungen“-Fenster und es ist zunächst die gewünschte Wahrscheinlichkeit zur Berechnung des Konfidenzintervalls für die Fehlerrechnung anzugeben. Standardmäßig werden 95% vorgeschlagen.

Ferner können in diesem Fenster die Systemeinstellungen, wie z.B. Temperatur, Druck, Gasflüsse etc. eingegeben werden, die für alle folgenden Meßzyklen gelten und automatisch am Anfang des Meßprotokolls (vgl. Kap. 4) eingefügt werden. Um etwas Schreibarbeit zu sparen, lädt das Programm automatisch den zuletzt eingegebenen Meßtext. Durch Klick auf den Knopf „Messtext laden“ kann jedoch der Text aus der Datei „StdMess.TXT“ geladen werden. Diese Datei kann mit dem WINDOWS-EDITOR bearbeitet werden. Sobald das Fenster mit Klick auf „OK“ geschlossen wird, erhält der Anwender zudem Gelegenheit, den gerade eingegebenen Messtext auch für analoge

1 Das Verzeichnis BK muß zuvor bereits angelegt worden sein !

spätere Messungen abzuspeichern. Alle diese Dateien befinden sich separat für jeden Benutzer in einem Unterverzeichnis mit dem Name des beim Start angegebenen Benutzerkürzels; dieses Unterverzeichnis muß sich jedoch in dem Verzeichnis befinden, in dem auch *WinSiccon* (WINSI170.EXE) selbst gespeichert ist.

Durch Betätigung des Schalters „AP-Skt.ber.“ erscheint das Fenster, das im Menü „TOOLS“ unter „AP-Skalenteile“ erläutert wird (siehe dort). Damit kann das gewünschte Ionisierungspotential des Massenspektrometers in die entsprechenden Skalenteile seines Potentiometers umgerechnet werden.



Mit dem Schalter „Konz.-Berechnung.“ erscheint das Fenster, das im Menü „TOOLS“ unter „Konz/Zeit/Geschw.“ erläutert wird (siehe Kapitel 3.4.2, S. 23); es können dort die Konzentration einer Spezies im Strömungsreaktor, die Reaktionszeit und die lineare Strömungsgeschwindigkeit errechnet werden. Die Ergebnisse können mit STRG-c in die Zwischenablage kopiert und dann in die Messtext-Systemeinstellungen über STRG-v eingefügt werden.

Über den Schalter „Flußberechnung“ wird das Fenster aufgerufen, in dem Gas-Flüsse durch TYLAN-flow-controller oder geeichte HOKE-Ventile berechnet werden können (Kap. 3.4.6, S. 24).

Über den Schalter „Rechner“ wird der zu Windows gehörende Taschenrechner am Bildschirm angezeigt. Nach dem erstmaligen Laden sollte er nur noch über ALT-TAB aufgerufen und nach Beendigung aller Rechnungen wieder geschlossen werden !

Das während der Messung ständig automatisch aktualisierte Meßprotokoll ist normalerweise schreibgeschützt; falls jedoch z.B. ein falscher Meßtext übernommen wurde, so kann in das Fenster „Messprotokoll“ hineingeklickt und über die rechte Maustaste ein kleines Kontextmenü geöffnet werden. Damit ist es möglich, den Änderungs-Modus zu aktivieren, in dem das Meßprotokoll geändert werden kann; nach der Änderung sollte sofort durch Drücken der ESC-Taste wieder der Änderungs-Modus beendet werden.

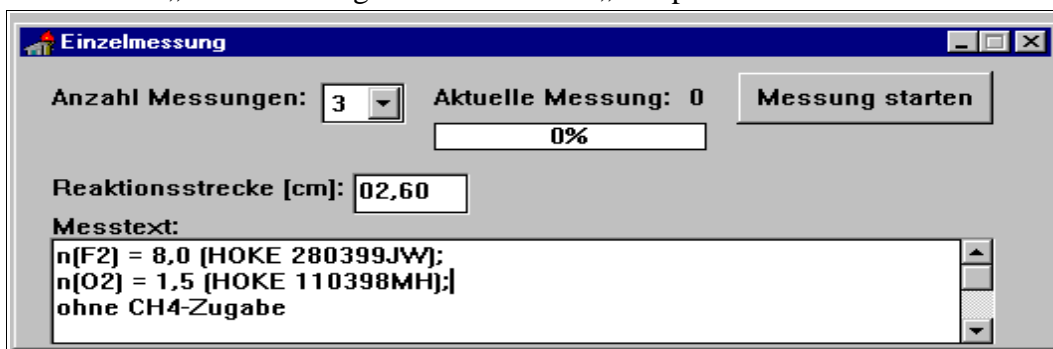
Die in der m/z-Anzeige angezeigten Druck-Werte und die Massenzahl werden vom Programm bei der Einzel- bzw. Relativmessung zu jedem Meßpunkt automatisch ins Meßprotokoll eingetragen. Nach Abschluß der Messung wird zudem der minimale, maximale und durchschnittliche Druck im Strömungsreaktor für die gesamte Messung in das zuletzt geöffnete Meßprotokoll geschrieben.

ACHTUNG: Während ein Meßzyklus läuft, sollten keinerlei Tasten gedrückt oder mit der Maus irgendwo hingeklickt werden; das Programm sollte zwar eigentlich dadurch nicht gestört werden, aber es muß ja nicht unbedingt ein Fehler provoziert werden. Ein Abbruch ist nicht möglich.

Ferner ist zu beachten, daß der „SSR-1110“ nur eine Bandbreite von 85 MHz hat, d.h. bei 10 s Zählzeit können maximal $850 \cdot 10^6$ Counts pro Meßpunkt erfaßt werden; um jedoch ganz sicher zu sein, daß keine Sättigung vorliegt, sollte darauf geachtet werden, daß die Signalintensitäten nur 1 % dieses Wertes erreichen, zumal die Sättigung langsam ansteigt und nicht abrupt einsetzt.

3.2.2.2 Einzelmessung

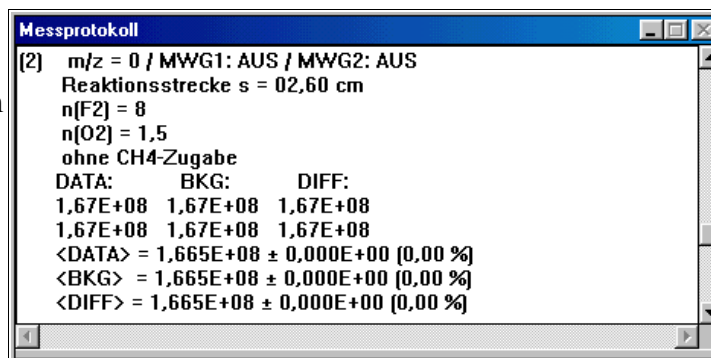
Es erscheint das Fenster „Einzelmessung“ und das Fenster „Meßprotokoll“.



Im Fenster Einzelmessung muß nun die Anzahl der Messungen (= Anzahl Wiederholungen) gewählt werden und es kann beliebig langer Meßtext individuell für den nun folgenden Meßzyklus eingegeben werden (z.B. die aktuelle Dosierung = Öffnung des Hoke-Ventils von Fluor), der dann automatisch ins Meßprotokoll übernommen wird. Die eingegebene Reaktionsstrecke wird sowohl ins Meßprotokoll als auch in die Tabellendatei (*.TAB) übernommen, was zur Auswertung von Absolutmessungen sehr nützlich ist.

Durch Drücken des Schalters „Messung starten“ wird ein Meßzyklus gestartet und die Meßwerte laufend ins Meßprotokoll eingetragen; die DATA, BKG und DIFF-Werte werden dabei vom „SSR 1110“-Computer (Einzelionenzähler) abgefragt. Wenn die eingestellte Anzahl Messungen durchgeführt wurde, erfolgt die Berechnung und Ausgabe der Mittelwerte (in < > gesetzt) mit den zugehörigen mittleren Fehlern des Mittelwertes zum gewählten Konfidenzintervall; die %-Angabe in Klammern ist der relative Fehler (mittlerer Fehler des Mittelwertes dividiert durch den Mittelwert).

Ist ein Hintergrund zu berücksichtigen, so muß dieser am „SSR-1110“ über den BKG-SUB-Mode erfaßt (vgl. Handbuch zu diesem Gerät) oder separat gemessen und später bei der Auswertung in der Tabellenkalkulation berücksichtigt werden.



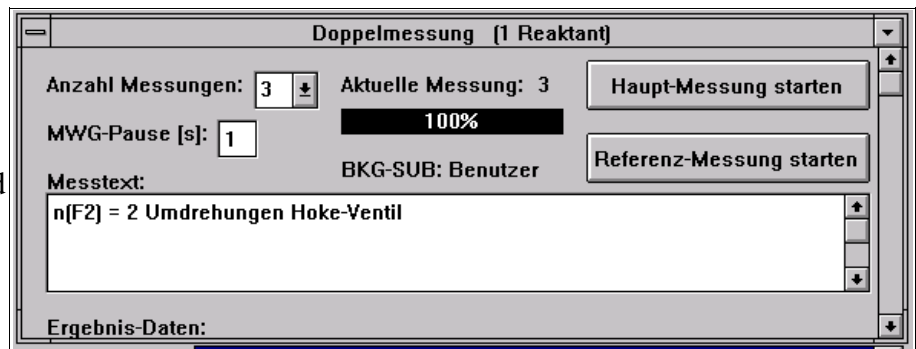
Das während der Messung ständig automatisch aktualisierte Meßprotokoll ist normalerweise schreibgeschützt; falls jedoch z.B. ein falscher Meßtext übernommen

wurde, so kann in das Fenster „Messprotokoll“ hineingeklickt und über die rechte Maustaste ein kleines Kontextmenü geöffnet werden. Damit ist es möglich, den Änderungs-Modus zu aktivieren, in dem das Meßprotokoll geändert werden kann; nach der Änderung sollte sofort durch Drücken der ESC-Taste wieder der Änderungs-Modus beendet werden.

3.2.2.3 Doppelmessung mit 1 Reaktant

Es gelten hier die gleichen Ausführungen wie zum Punkt „Einzelmessung“, mit der Erweiterung, daß eine Hintergrund-Korrektur auch durch WinSiccon erfolgen kann und hier auch muß (vgl. dazu die Erläuterungen zum Menü KORREKTUR im Kapitel 3.3.1, S. 21). Dies ist notwendig, falls bereits durch Verunreinigungen im Massenspektrometer (ohne Substanzzugabe) ein Peak auf derjenigen m/z-Zahl erscheint, auf der hier die Kinetik gemessen werden soll.

Bei einer Doppelmessung wird ein Meßzyklus ohne Mikrowellenentladung durchgeführt, dann die im Feld „MWG-Pause“ angegebene Zeit gewartet und sofort anschließend ein Meßzyklus mit eingeschalteter Mikrowellenentladung durchgeführt. Das Einschalten des MWG1 erfolgt automatisch durch das Programm und wird im „m/z-Fenster“ angezeigt.

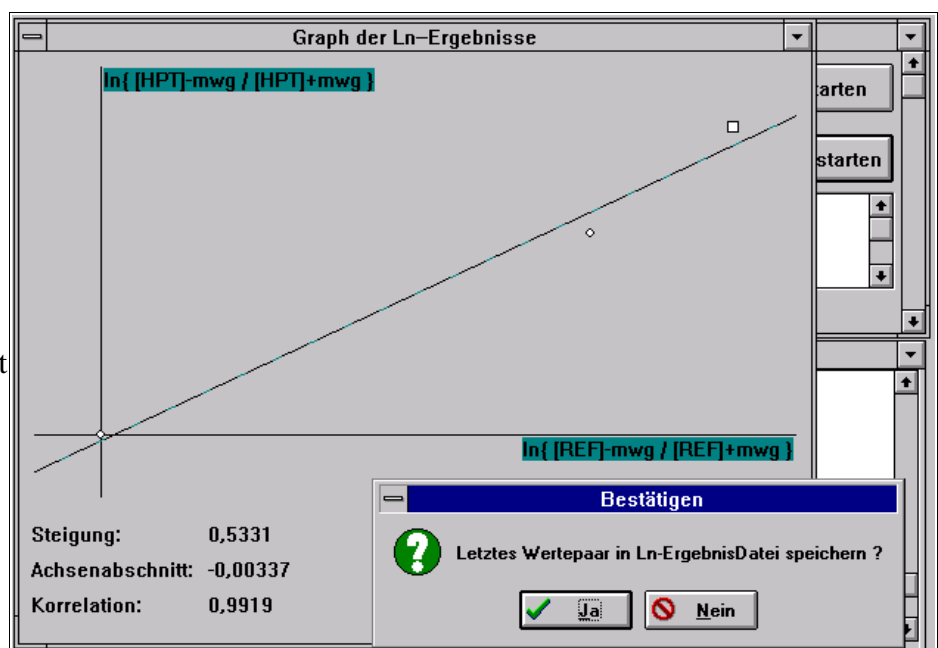


Häufig werden Kinetik-Messungen am CH5 gegen eine Referenz-Substanz durchgeführt; WinSiccon unterstützt dieses Verfahren, indem die eigentliche Messung (= Hauptmessung) und die Referenzmessung durch zwei verschiedene Schalter gestartet und dadurch zusammenhängende Meßwert-Paare gebildet werden können. Haupt- oder Referenzmessung können in beliebiger Reihenfolge und beliebig oft durchgeführt werden. Erst wenn jeweils jede Meßart mindestens einmal durchgeführt wurde, wird ein Meßwertpaar gebildet.

Man stellt z.B. m/z für die Hauptmessung ein, führt einen Doppel-Meßzyklus („Hauptmessung starten“) durch, stellt dann m/z für die Referenz ein und führt erneut einen Doppel-Meßzyklus (diesmal aber mit „Referenzmessung starten“) durch.

Die beiden so erhaltenen Meßwertpaare werden nun grafisch angezeigt und auch eine Regressionsgerade erzeugt. Der größte Punkt in der Grafik zeigt das zuletzt hinzugekommene Wertepaar an.

Der Anwender kann nun entscheiden, ob dieser Punkt gespeichert werden soll oder kann beliebig oft die Haupt- oder Referenzmessung wiederholen (z.B. wenn ein Einzelwert aufgrund von Flußschwankungen zu sehr fehlerbehaftet ist).



Die Entscheidung einen Punkt zu speichern oder nicht hat keinen Einfluß auf das Meßprotokoll, welches immer alle Werte aufzeichnet, sondern nur auf die Ln-Ergebnisdatei (*.DAT), in der alle Daten eines grafisch angezeigten Meßwertpaares (Einzelwerte, Fehler und Ln-Werte) eingetragen werden. Es handelt sich dabei um eine ASCII-Datei mit TAB-Zeichen (ASCII #9) als Datentrenner, die direkt in Tabellenkalkulationsprogramme eingelesen werden kann (vgl. Kap. 4, S. 27).

Die Aufnahme eines Meßwertpaares kann jeweils beliebig mit der Haupt- oder Referenzmessung begonnen werden; dadurch wird die Anzahl der Wechsel der Massenzahlen minimiert.

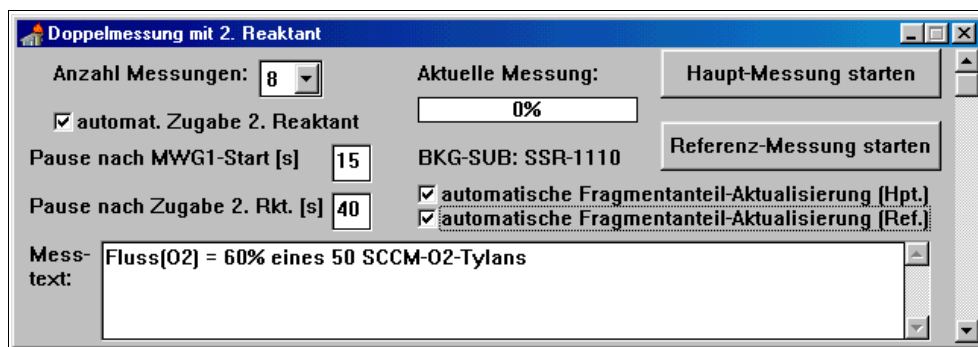
Soll keine Referenzmessung durchgeführt werden, so ist ausschließlich der „Hauptmessung starten“-

Schalter zu betätigen und es erfolgt nie eine grafische Darstellung und Eintragung der ln-Werte.

3.2.2.4 Doppelmessung mit 2. Reaktant

Mit diesem Programmteil kann der Umsatz eines erzeugten Radikals mit einem 2. Reaktant gemessen werden; ggf. sogar BKG- und/oder umsatzkorrigiert.

Der MWG1 wird automatisch eingeschaltet, sobald auf „Haupt-Messung starten“ oder „Referenz-Messung starten“ gedrückt wird, um die Radikalerzeugung zu starten.



Sofern der **2. Reaktant automatisch** zugegeben werden kann (mit 2. MWG oder Magnetventil = MWG2), sind noch die Zeiten für die Pausen einzugeben, die zwischen dem automatischen Start von MWG1 bzw. MWG2 und dem Beginn der Einzelionenzählung liegen sollen; standardmäßig sind 15 s bzw. 40 s eingestellt. Falls **keine automatische** Zugabe des 2. Reaktant erfolgen kann, erscheint nach Drücken des Start-Schalters eine Meldung, daß der 2. Reaktant (noch) nicht zugegeben werden darf und erst nach Bestätigung dieser Meldung (OK-Schalter) wird ein Meßzyklus gestartet; dann erscheint erneut eine Meldung, daß nun auch der 2. Reaktant zugeben werden muß und nach Bestätigung dieser Meldung wird ein weiterer Meßzyklus durchgeführt. Sobald sowohl Haupt- als auch Referenzmessung für eine bestimmte Konzentration des 2. Reaktanten erfolgt sind, wird das Ergebnis grafisch angezeigt und man kann entscheiden, ob es in der Ln-Ergebnisdatei (*.DAT) (vgl. Kapitel 4, S. 27) gespeichert werden soll; verneint man die Frage, so können sowohl die Haupt- als auch die Referenzmessung beliebig oft wiederholt werden, wobei dann die Frage jeweils erneut erscheint.

Bezüglich der BKG-Korrektur gelten die gleichen Ausführungen wie für die Doppelmessung mit 1 Reaktant; eine Beschreibung findet sich unten im Kapitel 3.3.1 (S. 21).

Häufig sind die Peaks der Radikale noch durch Fragmente des Muttermoleküls überlagert und aus diesem Grund ermöglicht WinSiccon eine automatische Korrektur dieser überlagerten Signale. Um dies zu nutzen, muß vor(!) den eigentlichen Messungen im Menü „Korrektur“ der Punkt „Umsatz“ gewählt werden und die dort geforderten Messungen durchgeführt werden. Eine genaue Beschreibung findet man unten im Kapitel 3.3.2 (S. 21). Weil man nach einem Wechsel der Massenzahlen oft nicht mehr dieselbe Intensität einregeln kann, wie zum Zeitpunkt der Umsatzkorrektur-Messungen, bietet das Programm für die Haupt- und Referenzmessung jeweils die Option (*Check-Box*), automatisch eine Aktualisierung des Fragmentanteils durchzuführen. Bei dieser Option wird vor der eigentlichen Messung auf dem Radikal-Peak automatisch MWG1 ausgeschaltet und erneut das reine Fragment I^{Fragment} gemessen, das dann mit dem gespeicherten Umsatz auf dem Mutter-Peak zur Berechnung von I^{kor} verwendet wird. Es wird empfohlen diese Option immer zu nutzen.

3.2.3 Übersichtsspektrum

Bei Aufruf dieses Programms erfolgt zunächst der Hinweis, am CH5 eine lineare Durchlaufge-

schwindigkeit von max. „6“ zu wählen und „ $N \geq 20E+04$ “ einzustellen. Letztere Einstellung bezieht sich auf die Zählzeit am „SSR-1110“-Computer, wobei diese 200 ms nur als Vorschlag betrachtet werden sollten. Im Einzelfall kann eine andere Zählzeit durchaus sinnvoll sein. Dabei kann man als Faustregel beachten, daß eine Verdopplung der Zählzeit mit einer Verringerung der Durchlaufgeschwindigkeit um eine Einheit einhergehen sollte (z.B. lin. Durchlauf von „5“ für „ $N=40E+04$ “)

Da zwischen den einzelnen Zählungen eine durch die Elektronik bedingte mittlere „Totzeit“ von 17,2 ms (min. 11 und max. 64 ms) liegt, sollte die Durchlaufgeschwindigkeit auf keinen Fall viel schneller als „6“ eingestellt werden. Bei exponentiellem Durchlauf kann man mit der Geschwindigkeit „9“ noch reproduzierbare Werte erlangen. Während einer Messung werden noch die DATA-Werte der vorhergehenden Messung berechnet, der m/z-Wert gelesen, die Zeit gemessen und alle diese Werte in der Datei gespeichert; dieser Vorgang dauert mindestens 80 ms. Aus diesem Grund darf die **Zählzeit niemals kleiner als 200 ms** ($N=20E+04$) gewählt werden !

Auch wenn bei der Erstellung dieses Programms viele Tests durchgeführt wurden und auch sehr gute Übereinstimmungen mit den Literatur-Massenspektren vorhanden waren, sei dennoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die erwähnte Totzeit von 17,2 ms eine Verfälschung der Peakhöhe bewirken kann und die **Spektren nur als Übersichtsspektren verwendet** werden sollten! Dieses Problem läßt sich durch Verwendung der Peak-Datei (*.PIK) zumindest vermindern; daher wird im Anschluß an die Messung stets automatisch eine Peakdatei erstellt (vgl. dazu Kap. 3.1.3, S.11). Zur Sicherheit sollten die relevanten Peaks aber anschließend einzeln mit längerer Zählzeit (einige s) nochmals genau gemessen werden.

Um nun ein Spektrum aufzunehmen, ist am CH5 eine m/z-Zahl einzustellen, die etwas unter der gewünschten Startmasse liegt, dann sind die Startmasse und Endmasse in die entsprechenden Felder einzutragen. In dem großen Texteingabefeld können beliebige Angaben zum aufzunehmenden Massenspektrum gemacht werden, die dann in einer separaten Datei mit gleichem Dateinamen (siehe unten), jedoch der Dateiextension „*.TXT“ abgespeichert werden; falls bereits eine Textdatei mit diesem Name existiert, wird eine Warnung ausgegeben. Es ist deshalb besser, die Spektren immer in einem separaten Verzeichnis zu speichern (siehe weiter unten).



Das Programm lädt automatisch den Meßtext der letzten Messung; dieser kann jedoch durch Klick auf den Schalter „Std.-Messtext laden“ mit einem Text aus der Datei „StdSpekt.TXT“ überschrieben werden, die im Programmverzeichnis (d.h. in dem Verzeichnis, in dem auch das Programm WinSiccon selbst gespeichert ist) gespeichert sein muß.

Zum Start der Messung ist auf „Messung starten“ zu klicken.

Es muß dann zuerst ein Dateiname eingegeben werden, unter dem das Spektrum gespeichert werden soll; die Dateiextension ist immer „*.DAT“, der Datenpfad wird dem Eintrag „SPEKTRUMPFAD“ im Abschnitt „[PFADE]“ der Datei „WIN_SIC.INI“ entnommen, kann aber beliebig geändert

werden.

Sobald das nun folgende Fenster geschlossen wird, ist am CH5 der Massendurchlauf zu starten und ab der gewählten Start-Massenzahl beginnt *WinSiccon* automatisch die Meßwerte zu registrieren, bis die eingegebene Stop-Massenzahl erreicht ist. Ein Abbruch ist durch Rückdrehen der Magnetfeldstärke auf NULL möglich. Zum Schluß ertönt kurz ein Signal und es erscheint die Meldung, den Massendurchlauf am CH5 jetzt zu beenden.

Nach Abschluß der Spektrenregistrierung sollte am „SSR-1110“ wieder eine gebräuchliche Zählzeit eingestellt werden (z.B. N=10E+06), sofern nicht anschließend ein weiteres Spektrum registriert werden soll.

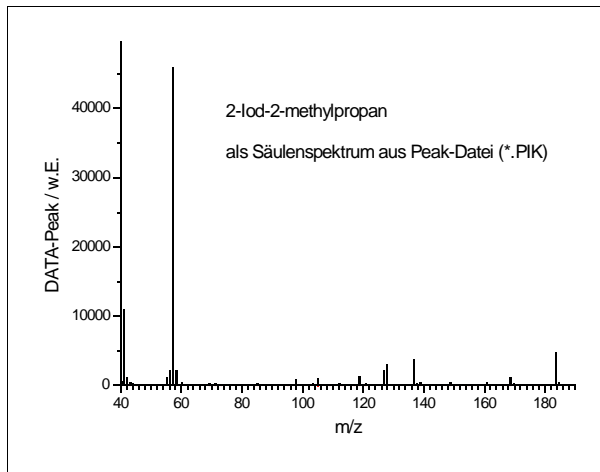
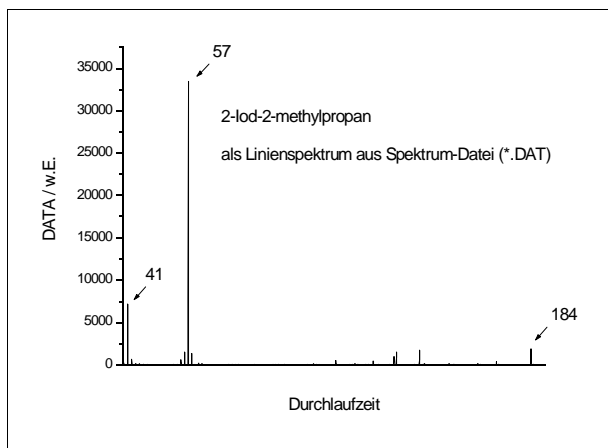
Als Ergebnis speichert *WinSiccon* die seit dem Start verstrichene Zeit, den DATA-Wert vom „SSR-1110“ und den m/z-Wert.

Da die gemessenen m/z-Werte gewissen Schwankungen unterliegen, empfiehlt sich eine **Auftragung der DATA-Werte gegen die Zeit** als Liniengraph und die anschließende manuelle Zuweisung (chemischer Sachverstand !) von m/z-Zahlenwerten zu den Peaks.

Falls die Hall-Sonde jedoch sehr gut geeicht ist und auch keinen Schwankungen während der Spektrenregistrierung unterlag, kann auch die Auftragung aus der Peakdatei (*.PIK) erfolgen, in der jeweils zu einem Massenzahl-Mittelwert die gesamte DATA-Summe gespeichert ist; diese Auftragung der DATA-Summe vs. m/z-Mittelwert sollte sinnvollerweise als Säulendiagramm erfolgen. Die Beschreibung der Erstellung einer PeakDatei findet sich im Kap. 3.1.3 (S.11).

Es ist zu beachten, daß der „SSR-1110“ nur eine Bandbreite von 85 MHz hat, d.h. bei 200 ms Zählzeit können maximal $1,7 \cdot 10^7$ Counts pro Meßpunkt erfaßt werden; um jedoch ganz sicher zu sein, daß keine Sättigung vorliegt, sollte darauf geachtet werden, daß die Signalintensitäten nur 1 % dieses Wertes erreichen.

Als Beispiel sei das Spektrum von *tert*-Butyliodid ($M_r = 184$) abgebildet:



3.3 Das Menü KORREKTUR

3.3.1 BKG-Erfassung

Dieser Menüpunkt ist ausschließlich im Doppelmessung-Modus zugänglich und ermöglicht ggf. vorhandene Hintergrund-Signale (BKG), die auch meßbar sind, wenn ausschließlich Trägergas (He) fließt, von den eigentlichen Meßwerten zu subtrahieren.

Man stellt dazu den m/z-Wert der zu korrigierenden Masse ein und kann dann durch Drücken des Schalters „Hpt-Messung“ bzw. „Ref.-Messung“ den Hintergrund für die Haupt- bzw. Referenzmessung messen. Dabei werden die Einstellungen aus dem „DoppelMessung“-Fenster (Anzahl Messungen, MWG-Pause, Konfidenzintervall) berücksichtigt. Man kann jedoch die BKG-Werte auch manuell eintragen, wenn sie aus einer anderen Messung (des gleichen Tages !!) bereits bekannt sind.

		MWG aus	MWG ein	
Hauptmessung:	DATA:	0,000E+0	0,000E+0	Hpt.-Messung
	Fehler:	0,000E+0	0,000E+0	
Referenzmessung:	DATA:	0,000E+0	0,000E+0	Ref.-Messung
	Fehler:	0,000E+0	0,000E+0	
BKG - Werte übernehmen				

Man kann jedoch die BKG-Werte auch manuell eintragen, wenn sie aus einer anderen Messung (des gleichen Tages !!) bereits bekannt sind.

Beim Schließen des Fensters erfolgt nochmals eine Rückfrage, ob die eingegebenen Werte zukünftig verwendet werden sollen. Bejaht man diese Frage, so werden bei den künftig gemessenen DATA-Werten die eingegebenen BKG-Werte subtrahiert und daraus die DIFF-Werte berechnet. Der Fehler der DIFF-Werte ergibt sich dann aus der Fehlerfortpflanzung von den BKG-Werte-Fehlern und den DATA-Werte-Fehlern. Verneint man hingegen die Frage, so werden nur die ggf. im „SSR-1110“-Computer vorhandenen BKG-Werte benutzt; eine Fehlerfortpflanzungsrechnung kann damit jedoch nicht erfolgen.

Im „DoppelMessung“-Fenster wird der jeweilige Modus angezeigt („BKG-SUB: ...“)

Solange dieses Fenster angezeigt wird erfolgt keine Aktualisierung der m/z-Anzeige und es sind keine anderen Programmteile aufrufbar !

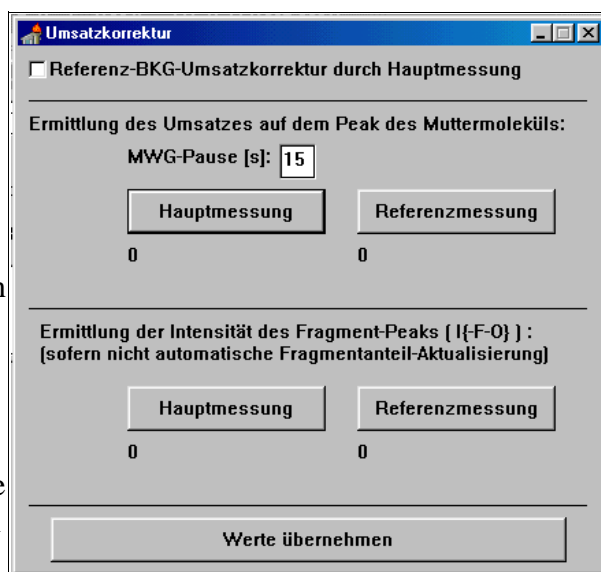
3.3.2 Umsatz

Dieser Menüpunkt ist lediglich für die „Doppelmessung mit 2. Reaktant“ wählbar. Es soll die automatische Korrektur von Radikal-Peaks, die mit Fragment-Peaks des Muttermoleküls überlagert sind, ermöglicht werden.

Falls erforderlich, muß zunächst eine BKG-Korrektur (vgl. Kap. 3.3.1) für die Muttermolekül-Signale durchgeführt werden. Erst dann darf im Fenster „Umsatzkorrektur“ die „Ermittlung des Umsatzes auf dem Peak des Muttermoleküls“ für die Haupt- und/oder Referenzmessung durch Klick auf den entsprechenden Schalter durchgeführt werden.

Falls erforderlich, muß nun eine BKG-Korrektur für die jeweiligen Radikal-Peaks erfolgen. **Nur** sofern bei der „Doppelmessung mit 2. Reaktant“ nicht die Option zur „automatischen Fragmentanteil-Aktualisierung“ gewählt wurde, muß jetzt im Fenster „Umsatzkorrektur“ die „Ermittlung der Intensität des Fragment-Peaks“ für die Haupt- und/oder Referenzmessung durch Klick auf den entsprechenden Schalter erfolgen; ansonsten genügt die bereits erfolgte Messung des „Umsatzes auf dem Peak des Muttermoleküls“ und dieser Programmteil kann beendet werden.

Nach Verlassen des Fensters mit dem Schalter „Werte übernehmen“ können nun die eigentlichen Messungen im Fenster „Doppelmessung mit 2. Reaktant“ erfolgen.



Die Berechnung der Umsatzkorrektur ist in Kapitel 5.3 (S. 30) genauer erläutert.

Es ist zu beachten, daß (nur) in der Ln-Ergebnisdatei (*.DAT) nun die umsatzkorrigierten DIFF-Werte (I^{kor}) gespeichert werden; aus diesen sind auch die dort gespeicherten Logarithmen-Verhältnisse berechnet, so daß die Steigung der Auftragung von „lnHpt“ gegen „lnRef“ unmittelbar die gesuchte Größe k / k_{Ref} liefert.

Im Messprotokoll sind zwar die gemessenen DIFF-Werte unverändert, jedoch die Abnahmen bereits umsatzkorrigiert angegeben; ferner sind dort alle für die Berechnung der Umsatzkorrektur verwendeten Werte (Faktoren) gespeichert.

Für den (seltenen) Fall, daß der Referenz-Radikal-Peak von einem Fragment der Haupt-Substanz überlagert ist, kann, sofern sonst kein BKG vorliegt(!), dieser Fragment-Anteil als BKG für Referenz (MWG1: Aus) eingegeben werden. Wird nun im Fenster „Umsatzkorrektur“ die Option „Referenz-BKG-Umsatzkorrektur durch Hauptmessung“ aktiviert, dann wird bei der Messung des Umsatzes auf der Muttermasse der Hauptsubstanz auch der BKG-Wert für die Referenz-Substanz (MWG1: Ein) ausgerechnet:

$$I^{BKG}(\text{Ref})_{+MWG} = I^{BKG}(\text{Ref})_{-MWG} \cdot I^{\text{Mutterpeak}}(\text{Hpt})_{+MWG} / I^{\text{Mutterpeak}}(\text{Hpt})_{-MWG}$$

Wird im späteren Verlauf der Messungen nochmals die Intensität des Fragmentes auf dem Radikal-Peak der Haupt(!)-Substanz aktualisiert, dann werden auch automatisch beide BKG-Werte der Referenz-Substanz prozentual geändert (= aktualisiert).

3.4 Das Menü TOOLS

3.4.1 AP-Skalenteile

Dieses Hilfsprogramm ermöglicht es, die im AP-Modus benötigten Skalenteile am Potentiometer auszurechnen, die für eine bestimmte Ionisierungsenergie notwendig sind.

Es können Werte zwischen $IP = 4,5 \text{ eV}$ (0 Skalenteile) und $29,5 \text{ eV}$ (1000 Skalenteile) eingestellt werden.

Die Berechnung erfolgt unmittelbar bei Eingabe des Wertes automatisch.

Dieses Unterfenster muß erst geschlossen werden, bevor man in WinSiccon andere Funktionen nutzen kann.

3.4.2 Konzentration

Für die Berechnung der Konzentration, der Reaktionszeit und der linearen Strömungsgeschwindigkeit wird nur ein Fenster verwendet, auf dem zunächst oben angeklickt werden muß, welcher Wert zu berechnen ist; abhängig davon werden dann alle notwendigen Angaben abgefragt, indem man sich mit der TAB-Taste weiterbewegt. Nachdem alle Werte eingegeben worden sind, kann mit dem entsprechenden Schalter „Berechnen“ der gewünschte Wert berechnet werden.

Bitte wählen Sie unbedingt die korrekten Einheiten zu den von Ihnen eingegebenen Zahlenwerten (eine Umrechnung der Zahlenwerte bei Änderung der Einheit erfolgt nicht !) und beachten Sie in welchen Einheiten die Ergebnisse angegeben sind. Insbesondere ist zu beachten, daß sämtliche Gasflüsse bezogen auf den Standarddruck von 1 atm und die Standardtemperatur von 273,15 K einzugeben sind; so wie sie von den TYLAN FC 260 auch geregelt werden.

Es werden für die Berechnungen ideale Bedingungen vorausgesetzt, die ggf. von der Wirklichkeit abweichen können (vgl. dazu auch die Formeln für die Berechnungen in den Kapiteln 5.5.1 ff., S. 32 ff.).

Zur Berechnung der Konzentration benötigt man folgende Angaben:

- Druck [in: Torr, mbar oder Pa]
- Temperatur [in: °C oder K]
- Gesamtfluß aller Gase im Strömungssystem [in: cm³/s=SCCS oder cm³/min=SCCM]
- Teilfluß desjenigen Gases, dessen Konzentration berechnet werden soll [SCCS oder SCCM].

Bei Flüssigkeiten, die über einen Sättiger zugegeben werden, kann näherungsweise das Verhältnis aus dem Dampfdruck der Flüssigkeit (für die Temperatur im Sättiger) und aus dem absoluten Gesamtdruck im Sättiger mit dem Volumenfluß des Dosierventils multipliziert werden. Letzteren ermittelt man am besten über eine Eichkurve des Dosierventils mit der jeweiligen Gasmischung oder näherungsweise mit dem reinen Trägergas. Es ist dabei zu beachten, daß das Programm den Volumenfluß bezogen auf 273 K und 1 atm als Eingabe erwartet. Letzteres kann vorteilhaft mit dem Programmteil „Flußberechnung“ im Menü „TOOLS“ (Kap. 3.4.6, S. 24) berechnet werden.

3.4.3 Reaktionszeit

Eine allgemeine Beschreibung dieses Fensters befindet sich im Kapitel 3.4.2 .

Zur Berechnung der Reaktionszeit unter Annahme idealer Bedingungen benötigt man folgende Angaben:

- Druck [in: Torr, mbar oder Pa]

- Temperatur [in: °C oder K]
- Gesamtfluß [in: SCCS oder SCCM]
- Durchmesser (nicht Radius!) des Strömungssystems [cm]
- Reaktionstrecke (Sondenstellung) [cm]

3.4.4 Lineare Strömungsgeschwindigkeit

Eine allgemeine Beschreibung dieses Fensters befindet sich im Kapitel 3.4.2 .

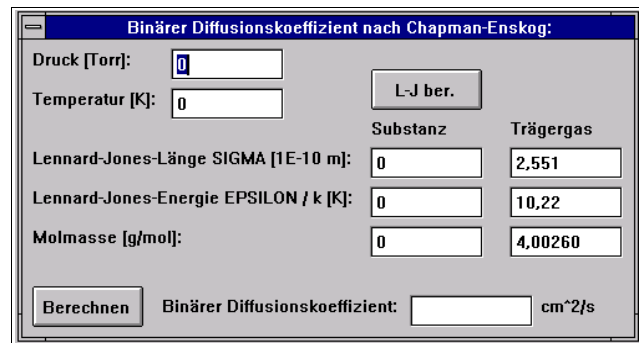
Zur Berechnung der linearen Strömungsgeschwindigkeit unter Annahme idealer Bedingungen benötigt man folgende Angaben:

- Druck [in: Torr, mbar oder Pa]
- Temperatur [in: °C oder K]
- Gesamtfluß [in: SCCS oder SCCM]
- Durchmesser (nicht Radius !) des Strömungssystems [cm]

3.4.5 Diffusionskoeffizient

In diesem Programmteil kann der Diffusionskoeffizient nach CHAPMAN-ENSKOG berechnet werden (vgl. Formeln in Kapitel 5.5.4). Dazu werden folgende Angaben benötigt:

- Druck p [Torr]
- Temperatur T [K]
- Molmasse M [g/mol]
- Lennard-J.-Länge σ [10^{-10} m]
- Lennard-Jones-Energie ϵ dividiert durch die Boltzmann-Konstante: (ϵ / k_B [K])



Diese Angaben sind auf der linken Seite für die eigentliche Substanz einzugeben und auf der rechten Seite für das jeweilige Trägergas; da oft Helium Verwendung findet, sind die vorgegebenen Werte in der Spalte Trägergas diejenigen von Helium.

Sofern die Lennard-Jones-Parameter nicht Tabellenwerken zu entnehmen sind, können sie grob (!) über folgende kritische Werte (Physikalische Werte am Kritischen Punkt) abgeschätzt werden:

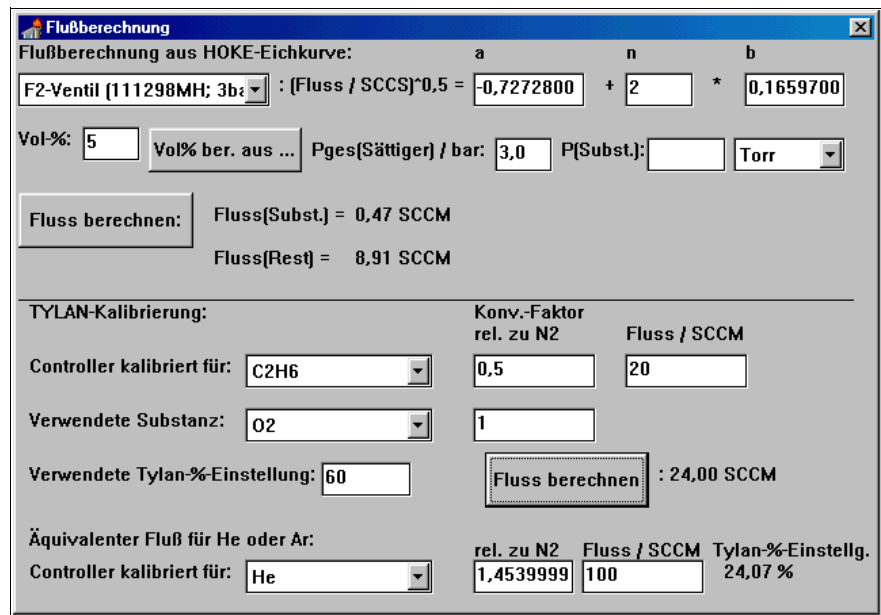
- Kritisches Volumen V_c [cm^3/mol] ($= M/\rho_c$)
- Kritische Temperatur T_c [K]
- Kritische Kompressibilität Z_c [dimensionslos]

Um die Lennard-Jones-Parameter vom Programm abschätzen zu lassen, ist der Schalter „L-J ber.“ zu drücken; es öffnet sich dann ein Fenster, welches die kritischen Werte abfragt und nach Drücken des „OK“-Schalters werden die Lennard-Jones-Parameter automatisch berechnet und eingefügt.

3.4.6 Flußberechnung

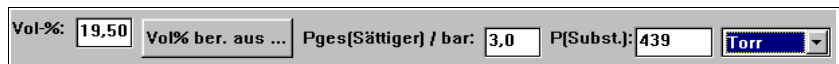
In diesem Programmteil können die Gasflüsse von geeichten HOKE-Ventilen berechnet werden; auch wenn die Zugabe über einen Sättiger erfolgt. Ferner lassen sich die Gasflüsse berechnen, die bei Verwendung von TYLAN-flow-controllern fließen.

Üblicherweise ergibt die Auftragung der Quadratwurzel des Flusses durch ein HOKE-Ventil vs. n (die Anzahl Umdrehungen am Ventil) eine Gerade. In diesem Fall können die Parameter a (Achsenabschnitt) und b (Steigung) der Regressionsgeraden in die entsprechenden Felder eingetragen werden und nach Eingabe der Anzahl Umdrehungen n erhält man durch Klick auf den Schalter „Fluss berechnen“ den Fluss durch das HOKE-Ventil in der Einheit SCCM.



Durch Eingabe einer Vol-%-Zahl in das entsprechende Feld wird nur der Fluss mit diesem Faktor multipliziert (z.B. wenn man eine nur 5%-ige F₂-/He-Mischung hat, würde man 5 Vol-% eingeben, um den reinen F₂-Fluß zu berechnen; die restlichen 95 Vol-% entfallen dann auf den He Fluß). Die berechneten Werte werden automatisch in die Zwischenablage kopiert und können somit mittels der Tasten STRG + v nun z.B. in die „Messtext-Systemeinstellungen“ kopiert werden.

Die Eingabe der Vol-%-Zahl ist auch erforderlich, falls Substanzen durch einen Sättiger zugegeben werden, weil sich diese Substanz nur zu einem bestimmten Vol-%-Anteil in dem Trägergas befindet.



Dieser Anteil kann berechnet werden, indem der Gesamtdruck im Sättiger (meist 3,0 bar abs.) und der Dampfdruck der Flüssigkeit (bei der Temperatur im Sättiger !) in die jeweiligen Felder eingetragen wird und dann auf den Schalter „Vol-% ber. aus ...“ geklickt wird. Dadurch wird der Vol-%-Anteil der Substanz in das Feld Vol-% eingetragen und man kann den Fluß berechnen.

In der Datei „HOKE.TXT“ im Programmverzeichnis können die Koeffizienten a und b der Regressionsgerade gespeichert werden und dann später im Programm ausgewählt werden. Dazu muß diese Datei mit dem Windows-Editor geöffnet werden und eine neue Zeile in folgendem Format eingefügt werden: „a b Name_HOKE_Ventil“, z.B.: „0.0012 0.20561 F2-Ventil(020399MH)“ Als Dezimaltrennzeichen des Achsenabschnitts a und der Steigung b ist (ausnahmsweise) der Punkt zu verwenden und die Werte sind jeweils durch ein Leerzeichen zu trennen.

Sofern ein TYLAN-flow-controller verwendet wird, ist dieser nur auf eine bestimmte Gasart geeicht, z.B. 20 SCCM C₂H₆. Die eingestellte %-Zahl an dem TYLAN-Steuergerät bezieht sich auf diesen Wert. Will man jedoch ein anderes Gas (z.B. O₂) verwenden, so ist eine Umrechnung erforderlich, die den Konversionsfaktor relativ zu N₂ benötigt (vgl. die Tabellen im TYLAN-Handbuch). Sind diese Wert bekannt, so können sie in die entsprechenden Felder eingetragen werden und durch Klick auf den Schalter „Fluss berechnen“ wird der Fluß unter Berücksichtigung der %-Einstellung am Steuergerät berechnet (in der Einheit SCCM). Der berechnete Wert wird automatisch in die Zwischenablage kopiert und kann somit mittels der Tasten STRG + v nun z.B. in die „Messtext-Systemeinstellungen“ kopiert werden.

Wird eine Doppelmessung mit 2. Reaktant durchgeführt, bei der relativ große Mengen des 2. Reaktanten zugegeben werden müssen (z.B. bei O₂ oder NO), empfiehlt es sich, einen Druckausgleich mit Badgas (He oder Ar) vorzunehmen. Sobald der Fluß des 2. Reaktanten abgestellt

wird, sollte die dadurch fehlende Gasmenge durch Badgas ersetzt werden. Daher berechnet das Programm die für diese äquivalente Badgasmenge erforderliche Tylan-%-Einstellung automatisch, so daß man bei Variation der Menge des 2. Reaktanten sofort auch die äquivalente Badgasmenge mittels TYLAN nachregulieren kann.

In der Datei „TYLAN.TXT“ im Programmverzeichnis kann der Konversionsfaktor relativ zu N₂ gespeichert und dann später im Programm ausgewählt werden. Dazu muß diese Datei mit dem Windows-Editor geöffnet werden und eine neue Zeile in folgendem Format eingefügt werden: „Konv_Faktor Gas_Name“, z.B.: „1.45 Ar“

Als Dezimaltrennzeichen ist (ausnahmsweise) der Punkt zu verwenden und die Werte sind durch *ein* Leerzeichen zu trennen.

4 Inhalt der erzeugten Dateien

4.1 Meßprotokoll

Wie in Kapitel 3.2.2.1 (S. 14) bereits erläutert wurde, wird das Meßprotokoll üblicherweise in einem Tagesunterverzeichnis, dessen Name aus dem Benutzerkürzel und dem Tagesdatum besteht, abgespeichert. Das Tagesunterverzeichnis wird seinerseits in dem in der Datei „WIN_SIC.INI“ angegebenen *HAUPTPFAD* und dort im Unterverzeichnis *BK* (=Benutzerkürzel) angelegt.

Das Meßprotokoll ist eine ASCII-Datei mit der Dateierweiterung *.TX*; da sie im ANSI-Zeichensatz gespeichert wird, kommt es beim Einlesen in DOS-Programme zu nicht korrekter Darstellung von Umlauten und Sonderzeichen. In Windows-Programmen ist eine Bearbeitung jedoch problemlos möglich.

Da auch unter *Windows 3.11* nur begrenzter Speicherplatz zur Verfügung steht, können im Meßprotokoll theoretisch maximal 64 KB Text gespeichert werden; in der Praxis sind je nach Arbeitsumgebung sogar nur 40-50 KB möglich. Wenn der Speicherplatz erschöpft ist, speichert *WinSiccon* automatisch den aktuellen Inhalt in eine Datei mit der Extension „*.TXi“, wobei i eine beginnend mit 1 fortlaufend nummerierte Zahl ist; das zweite zwischengespeicherte Meßprotokoll erhält also z.B. die Extension „*.TX2“. Das aktuell am Bildschirm angezeigte und somit zuletzt gespeicherte Meßprotokoll hat immer die normale Extension „*.TXT“.

Am Anfang des Protokolls wird der Dateiname, das Benutzerkürzel und die verwendete Versionsnummer von *WinSiccon* gespeichert, dann folgen die Eintragungen aus dem Fenster „Messtext - Systemeinstellungen“.

Anschließend wird jeder Meßzyklus fortlaufend nummeriert und die jeweiligen DATA, BKG und DIFF-Werte eingetragen. Am Ende eines Meßzyklusses werden die Mittelwerte (<DATA>, etc.) und der mittlere Fehler des Mittelwertes ($\pm \dots$), sowie in Klammern der relative Fehler abgespeichert; ferner werden die angezeigten Drücke $p(\text{sys})$, $p(\text{ZV})$, $p(\text{IQ})$ jeweils gespeichert.

Im Doppelmessung-Modus wird ferner nach jedem Doppel-Meßzyklus noch der Umsatz der Reaktion ausgegeben. Dieser ist ggf. umsatzkorrigiert berechnet (vgl. Kap. 3.3.2, S.21).

Das Meßprotokoll kann am besten mittels des Windows-Editors ausgedruckt werden (vgl. dazu auch Kap.3.1.1, S. 10).

4.2 Tabellendatei

Sofern vor Beginn einer Messung bereits ein Meßprotokoll-Dateiname vergeben wurde, wird in dem Verzeichnis, in dem auch das Meßprotokoll gespeichert wird, eine Datei mit der Extension „*.TAB“ angelegt. Es handelt sich auch hier um eine ASCII-Datei, in der tabellarisch durch TABULATOR-Zeichen (ASCII #9) getrennt folgende Werte gespeichert sind:

- Meßzyklus-Nummer laut Meßprotokoll
- m/z-Verhältnis
- Zustand MWG1 („AUS“ oder „EIN“)
- Zustand MWG2 („AUS“ oder „EIN“)
- Mittelwert <DATA>
- mittlerer Fehler des Mittelwertes <DATA> gemäß gewünschtem Konfidenzniveau (Student-Fkt.)
- Mittelwert <BKG>
- mittlerer Fehler des Mittelwertes <BKG> gemäß gewünschtem Konfidenzniveau (Student-Faktor)

Um die Auswertung einer Absolutmessung zu erleichtern, werden (nur) bei einer Einzelmessung zusätzlich noch folgende Werte gespeichert:

- Druck im Strömungssystem $p(\text{StrSys})$ [Pa]
- Reaktionsstrecke s [cm]

4.3 Ln-Ergebnisdatei

4.3.1 Doppelmessung mit 1 Reaktant

Sofern der Doppelmessungs-Modus Verwendung findet, wird in dem Verzeichnis, in dem auch das Meßprotokoll gespeichert wird, eine Datei mit der Extension „*.DAT“ angelegt. Es handelt sich auch hier um eine ASCII-Datei, in der tabellarisch, durch TABULATOR-Zeichen (ASCII #9) getrennt, folgende Werte gespeichert werden:

- $\ln\{[\text{Ref}]_{-MWG} / [\text{Ref}]_{+MWG}\}$; vgl. Kapitel 5.1 (S. 30)
- $\ln\{[\text{Hpt}]_{-MWG} / [\text{Hpt}]_{+MWG}\}$; vgl. Kapitel 5.1
- Fehler von $\ln\{[\text{Ref}]_{-MWG} / [\text{Ref}]_{+MWG}\}$; vgl. Kapitel 5.4.4 (S. 32)
- Fehler von $\ln\{[\text{Hpt}]_{-MWG} / [\text{Hpt}]_{+MWG}\}$; vgl. Kapitel 5.4.4
- Meßzyklus-Nummer der Hauptmessung laut Meßprotokoll
- m/z-Wert der Hauptmessung
- Mittelwert $\langle \text{DIFF} \rangle_{-MWG}$ von der Hauptmessung ohne MWG-Entladung
- mittlerer Fehler des Mittelwertes $d\langle \text{DIFF} \rangle_{-MWG}$ von der Hauptmessung
- Mittelwert $\langle \text{DIFF} \rangle_{+MWG}$ von der Hauptmessung mit MWG-Entladung
- mittlerer Fehler des Mittelwertes $d\langle \text{DIFF} \rangle_{+MWG}$ von der Hauptmessung
- Mittelwert $\langle \text{DIFF} \rangle_{-MWG}$ von der Referenzmessung ohne MWG-Entladung
- mittlerer Fehler des Mittelwertes $d\langle \text{DIFF} \rangle_{-MWG}$ von der Referenzmessung
- Mittelwert $\langle \text{DIFF} \rangle_{+MWG}$ von der Referenzmessung mit MWG-Entladung
- mittlerer Fehler des Mittelwertes $d\langle \text{DIFF} \rangle_{+MWG}$ von der Referenzmessung
- m/z-Wert der Referenzmessung
- Meßzyklus-Nummer der Referenzmessung laut Meßprotokoll

Dieser Datei-Aufbau eignet sich bestens sowohl für eine grafische Auftragung mit Fehlerbalken (es sind die Werte 1-4 zu verwenden) als auch für die Übernahme in die Meßwerttabellen (dafür sind die Werte 6-15 zu verwenden).

4.3.2 Doppelmessung mit 2. Reaktant

In dem Verzeichnis, in dem auch das Meßprotokoll gespeichert wird, wird eine Datei mit der Extension „*.DAT“ angelegt. Es handelt sich um eine ASCII-Datei, in der tabellarisch, durch TABULATOR-Zeichen (ASCII #9) getrennt, folgende Werte gespeichert werden:

- $\ln\{I^{\text{kor}}(\text{Ref})_{-2. \text{Reaktant}} / I^{\text{kor}}(\text{Ref})_{+2. \text{Reaktant}}\}$; vgl. Kapitel 5.3 (S. 30)
- $\ln\{I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{-2. \text{Reaktant}} / I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{+2. \text{Reaktant}}\}$; vgl. Kapitel 5.3
- Fehler von $\ln\{I^{\text{kor}}(\text{Ref})_{-2. \text{Reaktant}} / I^{\text{kor}}(\text{Ref})_{+2. \text{Reaktant}}\}$; vgl. Kapitel 5.4.4 (S. 32)
- Fehler von $\ln\{I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{-2. \text{Reaktant}} / I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{+2. \text{Reaktant}}\}$; vgl. Kapitel 5.4.4
- Meßzyklus-Nummer der Hauptmessung laut Meßprotokoll
- m/z-Wert der Hauptmessung
- Berechnete Intensität $I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{-2. \text{Reaktant}}$ von der Hauptmessung ohne 2. Reaktant; vgl. Kap. 5.3
- Fehler von $I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{-2. \text{Reaktant}}$

- Berechnete Intensität $I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{+2. \text{Reaktant}}$ von der Hauptmessung mit 2. Reaktant; vgl. Kap. 5.3
- Fehler von $I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{+2. \text{Reaktant}}$
- Berechnete Intensität $I^{\text{kor}}(\text{Ref})_{-2. \text{Reaktant}}$ von der Referenzmessung ohne 2. Reaktant; vgl. Kap. 5.3
- Fehler von $I^{\text{kor}}(\text{Ref})_{-2. \text{Reaktant}}$
- Berechnete Intensität $I^{\text{kor}}(\text{Ref})_{+2. \text{Reaktant}}$ von der Referenzmessung mit 2. Reaktant; vgl. Kap. 5.3
- Fehler von $I^{\text{kor}}(\text{Hpt})_{-2. \text{Reaktant}}$
- m/z-Wert der Referenzmessung
- Meßzyklus-Nummer der Referenzmessung laut Meßprotokoll

4.4 Dateien aus dem Übersichtsspektrum

Üblicherweise sind die Spektrendaten in dem Verzeichnis gespeichert, das im Eintrag „SPEKTRUMPFAD“ in der Datei „WIN_SIC.INI“ angegeben ist. Neben der Textdatei (*.TXT), die den Meßtext enthält, legt das Programm noch zwei ASCII-Dateien, nämlich die Spektrendatei (*.DAT) und die Peakdatei (*.PIK), an.

In der „*.DAT“-Datei sind folgende Werte, getrennt durch TABULATOR-Zeichen (ASCII #9), gespeichert (vgl. dazu auch Kap. 3.2.3, S. 18):

- Zeit seit dem Start der Messung [s]
- DATA-Wert [w.E.]
- m/z-Wert

In der „*.PIK“-Datei sind folgende Werte, getrennt durch TABULATOR-Zeichen (ASCII #9), gespeichert (vgl. dazu auch Kap. 3.1.3, S. 11):

- m/z-Wert (als mit den DATA-Werten gewichteter Mittelwert eines Peaks)
- Peak-Wert (= Summe der DATA-Werte in einem Peak)

Optional können Peak-Dateien voneinander subtrahiert werden, um Differenzspektren zu erzeugen (vgl. dazu Kap. 3.1.4, S. 12). Diese Subtraktionsdateien werden mit der Extension „*.SUB“ gespeichert und enthalten folgende durch Tabulator-Zeichen (ASCII 9) getrennte Werte:

- m/z-Wert (gerundet auf ganze Zahl)
- Differenz der Peak-Werte

5 Verwendete Formeln

5.1 Berechnung der Logarithmen-Verhältnisse

Im Doppelmessung-Modus werden, sofern man die Option gegen eine Referenz zu messen ausnutzt, automatisch die folgenden Logarithmen berechnet:

$$\ln Hpt = \ln \left\{ \frac{[Hpt]_{-MWG}}{[Hpt]_{+MWG}} \right\} \quad \ln Ref = \ln \left\{ \frac{[Ref]_{-MWG}}{[Ref]_{+MWG}} \right\}$$

Dabei bedeutet [Hpt] die Konzentration (vgl. unten) der Hauptsubstanz; „-MWG“ deutet an, daß die Messung ohne Reaktion stattgefunden hat, „+MWG“ entsprechend mit Reaktion. Analog wird auch lnRef berechnet und diese beiden Werte sowohl grafisch dargestellt, als auch in der ln-Ergebnisdatei (*.DAT) gespeichert.

Da es sich ja um Relativmessungen handelt, ist es nicht notwendig, die Konzentrationen direkt auszurechnen; daher werden für [Hpt] einfach die gemessenen Mittelwerte <DIFF> eingesetzt und die Fehler gemäß unten stehender Formel aus den Fehlern dieser DIFF-Mittelwerte nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung berechnet. Analog wird mit [Ref] verfahren.

5.2 Berechnung der linearen Regression

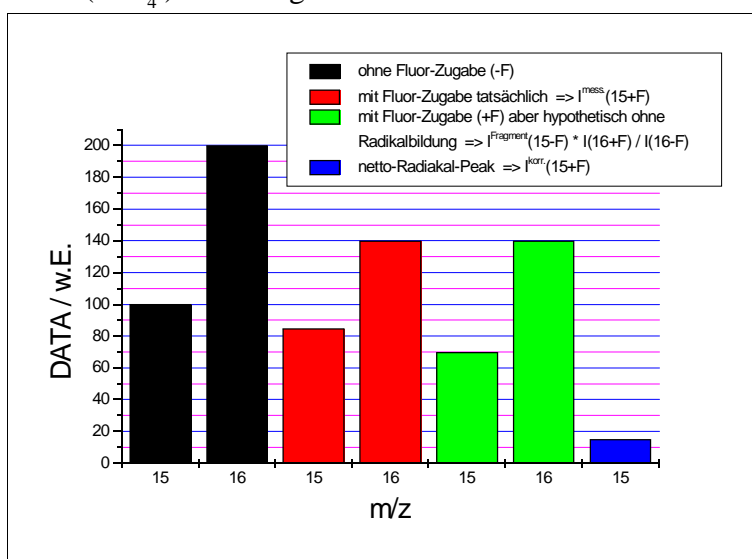
Die in der grafischen Darstellung im Doppelmessung-Modus ausgegebene Regressionsgerade wird nach der *Methode der kleinsten Quadratsumme* berechnet.

Die Formeln dazu sind in jedem Lehrbuch der Statistik abgedruckt.

5.3 Berechnung der Umsatzkorrektur

Bsp.: Bei der Messung von $\cdot CH_3 + O \rightarrow \text{Produkte}$ ist bei höherer Ionisierungsenergie oft auf $m/z = 15$ ($\cdot CH_3$) ein Fragment des Muttermoleküls (CH_4) zu beklagen.

Im Menüpunkt KORREKTUR / UMSATZ (vgl. Kap. 3.3.2, S. 21) wird mit dem Schalter „Ermittlung des Umsatzes auf dem Peak des Muttermoleküls“ das Verhältnis von $I(16+F-O)$ zu $I(16-F-O)$ auf m/z 16 bestimmt, d.h. die relative Abnahme des Mutterionen-Peaks. Der reine Fragmentanteil auf m/z 15 wird natürlich in gleicher Höhe vermindert; wenn man also (hypothetisch) annimmt, das Radikal selbst würde auf m/z 15 kein Signal zeigen, würde man die in nebenstehender Grafik grün gezeichneten Peaks erwarten, die beide bezogen auf die schwarzen



Peaks um den selben Prozentsatz (im diesem Beispiel: 30 %) vermindert sind. Tatsächlich wird auf m/z 15 aber der rote Peak gemessen. Die Differenz aus dem grünen hypothetischen und dem roten tatsächlichen Wert auf m/z 15 ergibt die reine Signalintensität des Radikals.

Der tatsächliche Wert $I^{\text{Fragment}}(15-F-O)$ wird entweder im Menüpunkt KORREKTUR / UMSATZ (vgl. Kap. 3.3.2, S. 21) mit dem Schalter „Ermittlung der Intensität des Fragment-Peaks“ gemessen oder automatisch bei Option zur „automatischen Fragmentanteil-Korrektur“ (vgl. Kap. 3.2.2.4S. 18), so daß dann vom Programm eine automatische Umsatzkorrektur-Berechnung wie folgt vorgenommen werden kann:

$$I^{\text{kor}}(\text{CH}_3)_{-O} = I^{\text{kor}}(15+F-O) = I^{\text{mess}}(15+F-O) - I^{\text{Fragment}}(15-F-O) \frac{I^{\text{Mutter}}(16+F-O)}{I^{\text{Mutter}}(16-F-O)}$$

$$I^{\text{kor}}(\text{CH}_3)_{+O} = I^{\text{kor}}(15+F+O) = I^{\text{mess}}(15+F+O) - I^{\text{Fragment}}(15-F-O) \frac{I^{\text{Mutter}}(16+F-O)}{I^{\text{Mutter}}(16-F-O)}$$

Die Zahlen (z.B. 15) deuten den m/z-Wert an, +F bedeutet, daß unter Zugabe von Fluor-Atomen gemessen wurde; die übrigen Symbole lauten analog. I^{mess} ist der tatsächlich gemessene, d.h. mit dem Fragment-Peak überlagerte Radikal-Peak. Hiervon ist der hypothetisch ohne Radikalbildung entstehende Fragment-Anteil zu subtrahieren, um den „netto-Radikal-Peak“ I^{kor} zu erhalten.

I^{kor} ist die für die weitere Auswertung (Berechnung des umsatzkorrigierten Umsatzes; Bildung der Logarithmen-Verhältnisse; Anzeige des Graphs mit Regression) verwendete umsatzkorrigierte Intensität des Radikal-Peaks.

5.4 Fehlerrechnung

5.4.1 Mittelwert

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$\langle x \rangle$: Mittelwert der Meßgröße x
 x_i : i-ter Einzel-Meßwert
n : Anzahl Messungen

5.4.2 Standardabweichung

$$s = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}$$

5.4.3 Fehler des Mittelwertes

Die im Meßprotokoll angegebenen Fehler der Mittelwerte wurden nach nebenstehender Formel berechnet:

$$\Delta \langle x \rangle = \frac{s \cdot t(n-1, \alpha)}{\sqrt{n}}$$

Dabei ist $t(n-1, \alpha)$ der Student'sche Faktor mit dem das berechnete Konfidenzintervall $[\langle x \rangle - \Delta \langle x \rangle, \langle x \rangle + \Delta \langle x \rangle]$ bei einer sehr großen Zahl von Meßreihen den zu messenden Mittelwert x mit der Wahrscheinlichkeit $1-\alpha$ überstreicht.

Standardmäßig rechnet das Programm mit einem Wert von $1-\alpha = 95 \%$.

Es können jedoch auch die Werte $1-\alpha = 50 \%, 68 \%, 75 \%, 90 \%$ oder 99% oder <keine> berechnet

werden. Der verwendete Wert ist im Meßprotokoll angegeben.

Wird im „Messtext - Systemeinstellungen“-Fenster der Wert <keine> ausgewählt, so rechnet das Programm mit einem Studentfaktor $t = 1$, unabhängig von der Zahl n ; der angegebene Fehler ist dann die Standardabweichung dividiert durch die Quadratwurzel von n .

5.4.4 Fehlerfortpflanzung

Für eine allgemeine Funktion $z = f(x, y)$ wird die Fehlerfortpflanzung gemäß nachstehender Formel berechnet.

$$dz = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 dx^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2 dy^2}$$

Anwendung findet dieses Prinzip bei der Fehlerfortpflanzung der im Doppelmessung-Modus eingegebenen BKG-Werte auf den daraus berechneten Fehler des DIFF-Mittelwertes:

$$d\langle DIFF \rangle = \sqrt{d\langle DATA \rangle^2 + d\langle BKG \rangle^2}$$

Analog wird auch die Fehlerfortpflanzung bei der Umsatzkorrektur gemäß Kapitel 5.3 (S. 30) berechnet.

Ferner wird es bei der Fehlerfortpflanzung der aus den einzelnen DIFF-Mittelwerten berechneten Logarithmen-Verhältnisse (vgl. Kap.5.1, S. 30) benutzt:

$$d \ln Hpt = \sqrt{\left(\frac{d[Hpt]_{-MWG}}{[Hpt]_{-MWG}}\right)^2 + \left(\frac{d[Hpt]_{+MWG}}{[Hpt]_{+MWG}}\right)^2}$$

5.5 Formeln aus dem Menü TOOLS

5.5.1 Berechnung der Konzentration

Hierbei sind ...

$[c_i]$: Konzentration der Substanz i im Strömungs-Reakt.; Einheit: *Stoffmenge pro Volumen*

Φ_i : Gasfluß der Substanz i bei einem Druck von 1 atm und einer Temperatur von 0 °C ; Einheit ist *Volumen pro Zeit*

Φ_{ges} : $\sum \Phi_i$; gesamter Gasfluß bei einem Druck von 1 atm und einer Temperatur von 0 °C

p : Druck im Strömungssystem

T : absolute Temperatur im Strömungssystem; die Einheit ist K

R : allg. Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

$T_0 = 273,15 \text{ K}$; $p_0 = 760 \text{ Torr}$; $V_0 = 22413,6 \text{ cm}^3 / \text{mol}$

$$[c_i] = \frac{\Phi_i}{\Phi_{ges}} \frac{p}{T R} = \frac{\Phi_i}{\Phi_{ges}} \frac{p T_0}{T p_0 V_0}$$

5.5.2 Berechnung der Reaktionszeit im Strömungssystem

$$t = \pi r^2 s \frac{\Phi_{\text{ges}}}{p_0} \frac{T}{T_0 p}$$

Zusätzlich zu den Erläuterungen in Kapitel 5.5.1 gilt:

t : Reaktionszeit im Strömungssystem

r : Radius des Strömungssystems

s : Reaktionsstrecke (Sondenstellung)

5.5.3 Berechnung der linearen Strömungsgeschwindigkeit

$$v = \frac{\Phi_{\text{ges}}}{\pi r^2} \frac{T p_0}{T_0 p}$$

Bezüglich der Symbole vgl. Kapitel 5.5.1 f. .

5.5.4 Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach Chapman-Enskog

Der binäre Diffusionskoeffizient berechnet sich nach Chapman-Enskog² gemäß der folgenden Formel:

$$D_{AB} = 2,66 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3}}{p \sqrt{M_{AB}} \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

mit:
$$M_{AB} = \frac{2}{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$
 und
$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

D_{AB} : binärer Diffusionskoeffizient [cm²/s]

T : Temperatur [K]

p : Druck [bar]

M_A, M_B : Molmasse von Trägergas A bzw. Gas B [g/mol]

σ_A, σ_B : Lennard-Jones-Länge von Substanz A bzw. B [10⁻¹⁰ m]

Ω_D : Diffusions-Stoßintegral [dimensionslos]

Für Ω_D wird folgende Näherung³ verwendet:

² REID, PRAUSNITZ, POLING; Properties of Gases and Liquids; McGraw-Hill New York, 4th Ed. (1987)

³ NEUFIELD P.D.; JANZEN A.R.; AZIZ R.A.; *J. Chem. Phys.*, **57**, 1100 (1972)

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T'^{0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635 T')} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T')} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 T')}$$

mit: $T' = \frac{k_B T}{\epsilon_{AB}}$ und $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$

k_B : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur [K]

ϵ_A, ϵ_B : Lennard-Jones-Energie von Substanz A bzw. B [J]

5.5.5 Berechnung der Lennard-Jones-Parameter

ACHTUNG: Die auf diese Weise abgeschätzten Lennard-Jones-Parameter weichen oft ganz erheblich von der Wirklichkeit ab, so daß diese Berechnung nur als sehr grobe Näherung zu verstehen ist und es auf jeden Fall vorzuziehen ist, die korrekten Parameter aus Tabellen zu entnehmen !

Im übrigen sollte auch in der Original-Literatur⁴ nachgelesen werden, ob die angegebene Formel für den interessierenden Stoff überhaupt geeignet ist.

$$\sigma = 0,687 \sqrt[3]{V_c} \quad \frac{\epsilon}{k_B} = 0,404 k_B T_c Z_c^{-0,53}$$

mit:

V_c : Kritisches Volumen [cm³/mol]

T_c : Kritische Temperatur [K]

Z_c : Kritische Kompressibilität [dimensionslos]

k_B : Boltzmann-Konstante

5.5.6 Formeln zur Flußberechnung

Der Fluß einer Substanz i durch ein HOKE-Ventil wird folgendermaßen berechnet:

$$\frac{\phi_i}{SCCM} = 60 \cdot \left(\frac{\text{Vol-\%}}{100} \right) \cdot (a + n \cdot b)^2$$

mit: a = Achsenabschnitt, b = Steigung der Regr.
 n = Anzahl Umdrehungen am HOKE-Ventil
 Vol-% = Volumen-% der Substanz i im Gasstrom

Dabei wird davon ausgegangen, daß die Parameter a und b einer linearen Regression aus der Auftragung der Quadratwurzel des Flusses [in SCCS] gegen die Zahl der Umdrehungen n des HOKE-Ventils entnommen wurden und diese Auftragung tatsächlich eine Gerade ergeben hat.

Die Volumen-% der Substanz i im Gasstrom, die durch einen Sättiger zugeführt wird, berechnet das Programm folgendermaßen:

⁴ HALKIADAKIS E.A.; BOWREY R.G.; *Chem. Eng. Sci.* **30**, 53 (1975)

$$(\text{Vol-\%}) = \frac{p_{\text{Substanz } i}}{p_{\text{ges., Sättiger}}} \cdot 100$$

mit: p_{Substanz} = Dampfdruck der flüssigen Substanz i
 im Sättiger bei der dortigen Temperatur;
 $p_{\text{ges., Sättiger}}$ = Gesamtdruck (absolut) im Sättiger

Der Fluß durch die TYLAN-flow-controller wird folgendermaßen berechnet:

$$\frac{\phi_{\text{Substanz}}}{\text{SCCM}} = (\% \text{-Einstellung}) \cdot \frac{\phi_{\text{Kalibriert}}}{\text{SCCM}} \cdot \frac{N_2\text{-Konv.-Faktor(Substanz)}}{N_2\text{-Konv.-Faktor(Kalibriert)}}$$

mit: (%-Einstellung): Einstellung am Regelgerät, wieviel % des kalibrierten Wertes zugegeben werden
 $\phi_{\text{kalibriert}}$: Standard-Fluß, für den der TYLAN bei 100% kalibriert wurde
 N_2 -Konv.-Faktor: Konversionsfaktor relativ zu N_2 (vgl. TYLAN-Handbuch)

6 Test der Hardware

Um sicherzustellen, daß keine Hardware-Fehler vorliegen, sollten gelegentlich die im Einzelionenzähler „SSR 1110“ implementierten Testprogramme (vgl. dafür die Dokumentation zu diesem Gerät) eingestellt und dann mit *WinSiccon* im Einzelmessung-Modus diese Werte überprüft werden.

Falls in *WinSiccon* andere Werte als die im Testprogramm eingestellten angezeigt werden, so ist wahrscheinlich ein defekter Stecker oder ein defektes Kabel dafür verantwortlich. Mit dem im Programmverzeichnis von *WinSiccon* gespeicherten Programm „BIT.EXE“ kann dann jedes einzelne übertragene Bit angezeigt und mit dem Sollwert aus dem Testprogramm verglichen werden. Mit „BIT.EXE“ können auch (Soll-)Dezimalzahlen in Dualzahlen ungerechnet werden, so daß die bitweise Überprüfung erleichtert wird.

7 Fehlerbehebung

Der einzige bisher bekannte Fehler taucht (ganz selten) bei der Berechnung der Standardabweichung auf, wenn mehrmals hintereinander ausschließlich der gleiche DATA-Wert gemessen wurde. Dies ist leider kein vermeidbarer Fehler von *WinSiccon*, sondern es handelt sich um ein Problem mit der Gleitkomma-Arithmetik und liegt daran, daß bei dieser Berechnung erst die Änderung einer signifikanten Nachkommastelle eintritt, die die Kapazität des aufzunehmenden Registers überschreitet und somit nicht mehr berechnet werden kann; es erfolgt dann normalerweise ein „Runtime-Error“, der eine Fortsetzung des Programms verhindert. Da die Fehlerberechnung bei dieser Art Messung jedoch keine so große Genauigkeit erfordert, fängt *WinSiccon* den Runtime-Error ab und setzt die Standardabweichung einfach auf Null (was in diesem Fall ja korrekt ist). Damit ermöglicht es eine unbeeinträchtigte Fortsetzung der Messungen. Die unmittelbar letzte Messung kann aber auch einfach wiederholt werden, wobei der Fehler dann meistens nicht mehr auftritt.

Da ein Programm niemals fehlerfrei sein wird, sollte bei Auftreten eines Fehlers möglichst eine genaue Beschreibung der Umstände erfolgen, die ihn verursacht haben (In welchem Programmteil trat er auf; was wurde unmittelbar vorher gemacht, etc.), damit eine Korrektur des Programms vorgenommen werden kann.

8 Hinweise zur Änderung/Erweiterung des Programms

Wegen der zeitkritischen Messungen bei der Aufnahme von Übersichtsspektren wurde in diesem Programmteil auf eine strukturierte Programmierung (Aufteilung in Unterprogramme) verzichtet und der gesamte Quellcode sequenziell eingegeben, wodurch schnellstes Laufzeitverhalten resultiert. Jedoch sind dadurch viele Anweisungen mehrfach enthalten und auch die Anweisungen aus den Einzel- und Relativmessungs-Routinen sind dort nochmals vorhanden. Sofern das Programm also geändert werden soll, muß dies in allen Programmteilen erfolgen und anschließend nochmals auf Konsistenz überprüft werden !

9 Inhalt der Konfigurationsdateien (*.INI, *.TXT)

Die Datei WIN_SIC.INI hat z.Zt. folgenden Aufbau und Inhalt:

```
[PFADE]
HAUPTPFAD=C:\win_sic\daten\messung
SPEKTRUMPFAD=C:\win_sic\daten\spektrum
[mz_Eich]
a=0,14064
b1=5,41968
b2=135,71864
b3=-5,56295
[Penning_Eich]
a=-9,15713
b1=1,07294
b2=-0,10072
b3=0,00628
[Baratron_Eich]
Faktor=1
```

Die Datei HOKE.TXT hat z.Zt. folgenden Aufbau und Inhalt:

```
-0.72728 0.16597 F2-Ventil (111298MH; 3bar)
0.20561 0.26265 KW-Ventil (250398MH; 3bar)
0.38529 0.24264 KW-Ventil (290897B; 3bar)
```

Die Datei TYLAN.TXT hat z.Zt. folgenden Aufbau und Inhalt:

```
0.50 C2H6
0.72 CH4
1.00 O2
1.454 He
1.45 Ar
```

10 Schritt-für-Schritt-Anleitung zur Bedienung

10.1 Durchführung Doppelmessung mit 1 Reaktant

1. Im Menü „MESSEN“ das Programm „Masse/Ladung und MWG“ starten
2. Im Menü „MESSEN“ das Programm „Doppelmessung (1 Reaktant)“ starten
3. Die Frage nach dem Anlegen eines Meßprotokolls mit „JA“ beantworten
4. Ggf. die Frage nach dem Anlegen eines Tagesunterverzeichnisses mit „JA“ beantworten
5. Den vorgeschlagenen Dateinamen bestätigen oder nach eigenem Wunsch ändern
6. In dem Fenster „Messtext-Systemeinstellungen“ das Konfidenzintervall für die Fehlerrechnung wählen und falls im Messprotokoll gewünscht auch die Systemeinstellungen angeben
7. In dem Fenster „Doppelmessung (1 Reaktant)“ nun die Anzahl der Messungen wählen
8. Die MWG-Pause angeben
9. Falls ein Hintergrund zu berücksichtigen ist, diesen im Menü „Korrektur“ unter „BKG-Erfassung“ eingeben oder automatisch messen lassen (dazu vorher entsprechend m/z am CH5 einstellen); jeweils für die Haupt- und Referenzmessung
10. m/z für die Referenzsubstanz einstellen
11. Falls gewünscht einen individuellen Messtext für die unmittelbar nächste Messung eingeben
12. Den „Referenz-Messung starten“-Schalter drücken
13. Ggf. Schritte 10-12 wiederholen, falls Fehler zu groß o.ä.
14. m/z für die (Haupt-)Substanz einstellen
15. Falls gewünscht einen individuellen Messtext für die unmittelbar nächste Messung eingeben
16. Den „Haupt-Messung starten“-Schalter drücken
17. Bei Ansicht der Grafik nun entscheiden, ob das Wertepaar gespeichert werden soll oder nicht; falls es nicht gespeichert werden soll, können die Schritte 10-12 oder 14-16 beliebig wiederholt werden.
18. Abwechselnd die Schritte 14-17 und 10-13 bzw. die Schritte 10-13 und 14-17 bei anderen Umsätzen (d.h. anderen F-Konzentrationen) wiederholen, bis die Meßreihe vollendet ist
19. Das Fenster „Doppelmessung (1 Reaktant)“ über das Systemmenü schließen und die Frage nach dem Speichern des Protokolls mit „JA“ beantworten
20. Das Messprotokoll in den Windows-Editor laden und mit diesem drucken
21. Die Ln-Ergebnisdatei in z.B. *ORIGIN* als ASCII-Datei importieren und den Plot mit oder ohne Fehlerbalken erstellen

10.2 Durchführung (umsatzkorrigierter) Doppelmessung mit 2. Reaktant

1. Im Menü „MESSEN“ das Programm „Masse/Ladung und MWG“ starten
2. Im Menü „MESSEN“ das Programm „Doppelmessung mit 2. Reaktant“ starten
3. Die Frage nach dem Anlegen eines Meßprotokolls mit „JA“ beantworten
4. Ggf. die Frage nach dem Anlegen eines Tagesunterverzeichnisses mit „JA“ beantworten
5. Den vorgeschlagenen Dateinamen bestätigen oder nach eigenem Wunsch ändern
6. In dem Fenster „Messtext-Systemeinstellungen“ das Konfidenzintervall für die Fehlerrechnung wählen und falls im Messprotokoll gewünscht auch die Systemeinstellungen angeben
7. In dem Fenster „Doppelmessung mit 2. Reaktant“ nun die Anzahl der Messungen wählen
8. Falls eine automatische Zugabe des 2. Reaktant möglich ist, nun die Pause [s] eingeben, die *WinSiccon* nach der Zugabe des 2. Reaktant verstreichen läßt, bevor es die Einzelionenzählung beginnt
9. Falls ein Hintergrund für den Molekülionen-Peak (Mutter-Peak) zu berücksichtigen ist, diesen im Menü „Korrektur“ unter „BKG-Erfassung“ eingeben oder automatisch messen lassen (dazu vorher entsprechend m/z am CH5 einstellen); jeweils für die Haupt- und Referenzmessung
10. Falls erforderlich, nun im Menü „Korrektur“ unter „Umsatz“ die Umsätze auf den Muttermolekül-Peaks jeweils für die Haupt- und Referenzmessung ermitteln (dazu vorher entsprechend m/z am CH5 einstellen)
11. Falls ein Hintergrund für den Radikal-Peak zu berücksichtigen ist, diesen im Menü „Korrektur“ unter „BKG-Erfassung“ eingeben oder automatisch messen lassen (dazu vorher entsprechend m/z am CH5 einstellen); jeweils für die Haupt- und Referenzmessung
12. Falls erforderlich, nun im Menü „Korrektur“ unter „Umsatz“ die Intensitäten der Fragment-Peaks (auf den Massen der Radikale) jeweils für die Haupt- und Referenzmessung ermitteln (dazu vorher entsprechend m/z am CH5 einstellen); dies kann unterbleiben, sofern die Option zur „automatischen Fragmentanteil-Aktualisierung“ gewählt wird, da diese Messungen dann später automatisch durchgeführt werden.
13. m/z für die Referenzsubstanz einstellen
14. Falls gewünscht einen individuellen Messtext für die unmittelbar nächste Messung eingeben
15. Den „Referenz-Messung starten“-Schalter drücken (MWG1 startet nun) und bei manueller Zugabe des 2. Reaktanten eine angemessene Zeit warten, bis das nächste Meldungsfenster („Bitte den 2. Reaktanten noch nicht zugeben“) bestätigt und dadurch die Einzelionenzählung gestartet wird
16. Bei manueller Zugabe des 2. Reaktanten erscheint dann die Meldung „Jetzt bitte auch den 2. Reaktanten zugeben“; sobald dies geschehen und das Signal konstant ist, kann diese Meldung mit „OK“ bestätigt werden, wodurch die Einzelionenzählung gestartet wird
17. Ggf. Schritte 15-16 wiederholen, falls Fehler zu groß o.ä.
18. m/z für die (Haupt-)Substanz einstellen
19. Falls gewünscht einen individuellen Messtext für die unmittelbar nächste Messung eingeben
20. Den „Haupt-Messung starten“-Schalter drücken (MWG1 startet nun) und bei manueller Zugabe des 2. Reaktanten eine angemessene Zeit warten, bis das nächste Meldungsfenster („Bitte den 2. Reaktanten noch nicht zugeben“) bestätigt und dadurch die Einzelionenzählung gestartet wird

21. Bei manueller Zugabe des 2. Reaktanten erscheint dann die Meldung „Jetzt bitte auch den 2. Reaktanten zugeben“; sobald dies geschehen und das Signal konstant ist, kann diese Meldung mit „OK“ bestätigt werden, wodurch die Einzelionenzählung gestartet wird
22. Bei Ansicht der Grafik nun entscheiden, ob das Wertepaar gespeichert werden soll oder nicht; falls es nicht gespeichert werden soll, können die Schritte 13-16 oder 18-21 beliebig wiederholt werden.
23. Bei stärkeren Änderungen der Signalintensitäten kann eine Wiederholung von Schritt 12 erforderlich sein (?)
24. Die Schritte 13-23 wiederholen, bis die Meßreihe vollendet ist
25. Das Fenster „Doppelmessung (1 Reaktant)“ über das Systemmenü schließen und die Frage nach dem Speichern des Protokolls mit „JA“ beantworten
26. Das Messprotokoll in den Windows-Editor laden und mit diesem drucken
27. Die Ln-Ergebnisdatei in z.B. *ORIGIN* als ASCII-Datei importieren, dann den Plot mit oder ohne Fehlerbalken erstellen und drucken

10.3 Messung mit Fragment der Haupt-Substanz auf Peak des Radikals der Referenz-Substanz

1. Ggf. BKG für Radikal-Peak der Hauptmessung mit reinem Trägergas aufnehmen
2. BKG für Referenz (Fragment der Haupts substanz) auf der Masse des Radikal-Peaks der Referenz für MWG1=aus mit Fluß von Trägergas + Haupts substanz aufnehmen
3. Diesen BKG (noch) nicht verwenden
4. Nun auch Gasfluß der Referenz-Substanz einschalten
5. Umsatz der Haupts substanz auf dem Mutter-Peak messen (dadurch wird auch der BKG-Wert des Radikal-Peaks der Referenz für MWG1=ein berechnet)
6. Umsatz der Referenzsubstanz auf dem Mutter-Peak messen
7. Nun die gespeicherten BKG-Werte verwenden
8. Messung des Radikal-Peaks der Haupt-Substanz für MWG1=aus
9. Messung des Radikal-Peaks der Referenz für MWG1=aus

Stichwortverzeichnis

ACHTUNG.....	15
Änderungs-Modus Messprotokoll.....	15f
Anwendungen im Hintergrund.....	6
AP-Skalenteile.....	22
AP-Skt.ber.....	15
automatische Fragmentanteil-Aktualisierung.....	18, 39
automatische Zugabe 2. Reaktant.....	18
Bandbreite.....	15, 20
BEENDEN.....	12
Benutzer-Kürzel.....	6
Berechnung der Konzentration.....	32
Berechnung der Logarithmen-Verhältnisse.....	30
Berechnung der Umsatzkorrektur.....	30
Berechnung Diffusionskoeffizienten.....	33
Berechnung Lennard-Jones-Parameter.....	34
BIT.EXE, Testprogramm.....	36
BKG-Erfassung.....	21
BKG für Referenz.....	22
DAT, Dateierweiterung.....	28f
DATEI.....	10
Dateien, Inhalt.....	27
Dateien aus dem Übersichtsspektrum.....	29
Dateiname.....	14
Datentrenner.....	17
DIFF-Mittelwerte.....	30
Diffusionskoeffizient.....	24
Doppelmessung mit 1 Reaktant.....	16, 38
Doppelmessung mit 2. Reaktant.....	18, 39
Doppelmessung-Modus.....	28
DRUCKEN.....	10
Durchlaufgeschwindigkeit.....	18
Eichkurve für die Hall-Sonde.....	13
Einzelionenzähler.....	16
Einzelmessung.....	16
Ergebnisdatei.....	17f, 22, 28
Ermittlung der Intensität des Fragment-Peaks.....	31
Ermittlung des Umsatzes auf dem Peak des Muttermoleküls.....	30
Fehler.....	16
Fehler in der Hardware.....	36
Fehlerrechnung.....	31
Fluß.....	23
Flußberechnung.....	24
Flüssigkeiten.....	23
Formeln.....	30
Formeln aus dem Menü TOOLS.....	32
Fragment auf Referenz-Radikalmasse.....	22
Gasflüsse.....	23
Hard- und Softwarevoraussetzungen.....	5

Hardware, Test auf Fehler.....	36
Hauptmessung.....	17
HAUPTPFAD".....	14
Hintergrund-Korrektur.....	16
HOKE.TXT.....	25, 37
HOKE-Ventile.....	24
Konz.-Berechnung.....	15
Konzentration.....	23, 32
KORREKTUR.....	21
kritische Werte.....	24
Lennard-Jones-Parameter.....	24
L-J ber.....	24
Ln-Ergebnisdatei.....	28
Ln-Ergebnisdatei (*.DAT).....	17f, 22
m/z.....	13
Masse/Ladung und MWG.....	13
Massenzahl.....	13
MESSEN.....	13
Meßprotokoll.....	14, 27
Meßprotokoll ändern.....	15f
Meßtext.....	16
Messtext - Systemeinstellungen.....	14
Mikrowellengenerator.....	13
Mittelwerte.....	16
MWG.....	13
MWG-Pause.....	17
Neuerungen.....	5
ÖFFNEN.....	10
Peakhöhe, Verfälschung	19
PIK, Dateierweiterung.....	29
Reaktionszeit.....	23, 33
Rechner.....	15
Referenz-BKG-Umsatzkorrektur durch Hauptmessung.....	22
Referenzmessung.....	17
Referenz-Substanz.....	17
Regressionsgerade.....	30
Sättiger.....	23
Schriftart.....	10
SSR 1110.....	16
Starten von WinSiccon.....	6
StdMess.TXT“.....	14
Strömungsgeschwindigkeit.....	24, 33
SUB, Dateierweiterung.....	29
TAB, Dateierweiterung.....	27
Tabellendatei.....	27
Tagesunterverzeichnis.....	14
Teilfluß.....	23
Testprogramme.....	36
TOOLS.....	22
TX*, Dateierweiterung.....	27

TYLAN.TXT.....	26, 37
TYLAN-flow-controller.....	24
Übersichtsspektren subtrahieren.....	12
Übersichtsspektrum.....	18
Umsatz.....	21
Umsatzkorrigierte DIFF-Werte.....	22
Volumenfluß.....	23
WIN_SIC.INI.....	13f, 37
Zählzeit, minimale.....	19
Zeichensatz.....	27
Zwischenablage.....	15





Programmbeschreibung für

FFCP

Version 1.2

(FT-IR Fill Control Program)

Steuerungsprogramm für
die automatische Befüllung
der Kugelzelle am FT-IR-Spektrometer
sowie für die Triggerung
des LASERs und der „Step-Scan“-Aufnahme

Konzeption:

Thomas Zeuch, 2000

Markus Hold, 2000-2001

Programmierung und Dokumentation:

Markus Hold, 2000-2001

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	II
1 Einleitung.....	1
1.1 Sinn und Zweck des Programms.....	1
1.2 Zur Programmierung / Betriebssystemvoraussetzungen.....	1
1.3 Installation und Hardwarevoraussetzungen.....	1
2 Skizzierung der Apparatur.....	1
2.1 Aufbauschema.....	1
2.2 Prinzipieller Programmablauf.....	2
3 Erläuterung der einzelnen Programmteile.....	4
3.1 Das Menü „Datei“.....	4
3.1.1 „Protokoll anlegen“.....	4
3.1.2 „Protokoll ansehen“.....	4
3.1.3 „Beenden“.....	4
3.2 Das Menü „Pumpe“.....	5
3.2.1 „Manuelle Steuerung der Pumpe“.....	5
3.2.2 „Erstmals am Tag evakuieren“.....	5
3.3 Das Menü „Magnetventile“.....	5
3.3.1 „Manuelle Schaltung der Magnetventile“.....	5
3.4 Das Menü „Triggerung“.....	6
3.4.1 „Excimer-LASER“.....	6
3.5 Das Menü „Füllung“.....	6
3.5.1 „Einzelfüllung“.....	6
3.5.2 „AutoFüllung (StepScan)“.....	7
3.5.3 „Letzte Füllung (Badgas) am Tag“.....	8
3.6 Das Menü „Programmeinstellungen“.....	9
3.6.1 „Verkabelung anzeigen“.....	9
3.7 Die Druckanzeige.....	10
4 Empfohlene Wartungsarbeiten.....	10
Stichwortverzeichnis.....	11

Abkürzungsverzeichnis

AD-Karte	Analog-Digital-Wandler-Karte (ISA-Einsteckkarte für Computer)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa (= ungefähr, etwa)
ggf.	gegebenenfalls
Kap.	Kapitel
lt.	laut
ltz.	letzte
TTL	Transistor-Transistor-Logik

1 Einleitung

1.1 Sinn und Zweck des Programms

Das Programm „FFCP 1.2“ wurde vorrangig entwickelt, um zeitaufgelöste Messungen im sogenannten „Step-Scan“-Modus mit dem FT-IR-Spektrometer durchführen zu können.

Dazu ist es notwendig, entsprechend der gewünschten Auflösung eine bestimmte Anzahl Interferogrammpunkte zu registrieren und somit auch die gleiche Anzahl absolut identischer Experimente in der Kugel-Reaktionszelle am FT-IR-Spektrometer durchzuführen. Daher muß diese Reaktionszelle für jedes einzelne Experiment mit genau der gleichen Konzentration der Reaktanten gefüllt, dann die Reaktion durch einen in Bezug auf die Zeitverzögerung und Energie jedesmal gleichen LASER-Puls initiiert und schließlich durch einen Trigger-TTL-Puls jedesmal in gleicher Weise (in Bezug auf die Zeitverzögerung) die „Step-Scan“-Messung gestartet werden; anschließend ist die Reaktionsmischung abzupumpen und der Vorgang für das nächste Experiment erneut zu starten.

Quasi als Nebenprodukt dieser Zielvorgaben ermöglicht das Programm auch das automatische Einfüllen eines bestimmten Reaktanten in die Kugelzelle bis zu einem vorgegebenen Druck, die Triggerung des LASERs (und ggf. der FT-IR-Software) sowie die Steuerung der Pumpe.

1.2 Zur Programmierung / Betriebssystemvoraussetzungen

Das Programm „GCMS-CP“ ist in der Programmiersprache „Object-Pascal“ geschrieben und wurde als 32-Bit-Programm mit „Delphi 2.01“ der Firma Borland compiliert.

Es ist ausschließlich unter den 32-Bit-Betriebssystemen „Windows“ (Windows 95 und 98 sowie Windows NT 4.0) der Firma Microsoft lauffähig; getestet wurde es unter Windows 95.

1.3 Installation und Hardwarevoraussetzungen

Das Programm „FFCP“ benötigt eine AD-Karte der Firma „ComputerBoards“ vom Typ: „CIO-DAS802/16“ und eine parallele Schnittstelle „LPT1“. Erstere muß durch das mit der Karte mitgelieferte Programm „InstaCal“ als Board-Nr. 0 installiert sein.

Das Programm kann in jedes beliebige Verzeichnis kopiert und dort gestartet werden. Es muß lediglich auch die Datei „FFCP.INI“ dorthin kopiert werden und in ihr im Abschnitt „Pfade“ der „ProtokollPfad“ eingetragen werden, d.h. der Pfad, in dem die Meßprotokolle gespeichert werden sollen; z.B. für den Pfad „C:\FFCP_Protokolle“ muß in der Datei „FFCP.INI“ stehen:

[PFADE] ProtokollPfad=C:\FFCP_Protokolle

2 Skizzierung der Apparatur

2.1 Aufbauschema

Für die Aufnahme der IR-Spektren steht ein FT-IR-Spektrometer (BRUKER; Typ: IFS 66) zur Verfügung. Die Fourier-Transformation wird dabei unmittelbar nach der Registrierung des Interferogramms auf einem Personalcomputer (Pentium III mit OS/2) durch die mitgelieferte Software (BRUKER, OPUS 3.0.4) durchgeführt. Mit diesem Gerät ist eine sehr hohe Auflösung (bis zu $0,12 \text{ cm}^{-1}$) möglich.

Um eine hohe Nachweisempfindlichkeit in einem kleinen Volumen zu ermöglichen, ist in der

Meßzelle eine Spiegelanordnung nach *White* (drei goldbeschichtete Spiegel, die im Abstand ihrer Brennweite [$f = 200$] voneinander entfernt sind) eingebaut. Es werden bis zu 40 Reflexionen und somit ein Lichtweg des IR-Strahls von ca. 8 m Länge erreicht.

Das Gerät kann bis zu 60 Interferogrammpunkte pro Sekunde aufnehmen.

Mit dem MCT-Detektor sind zeitaufgelöste Messungen bis $5 \mu\text{s}$ möglich.

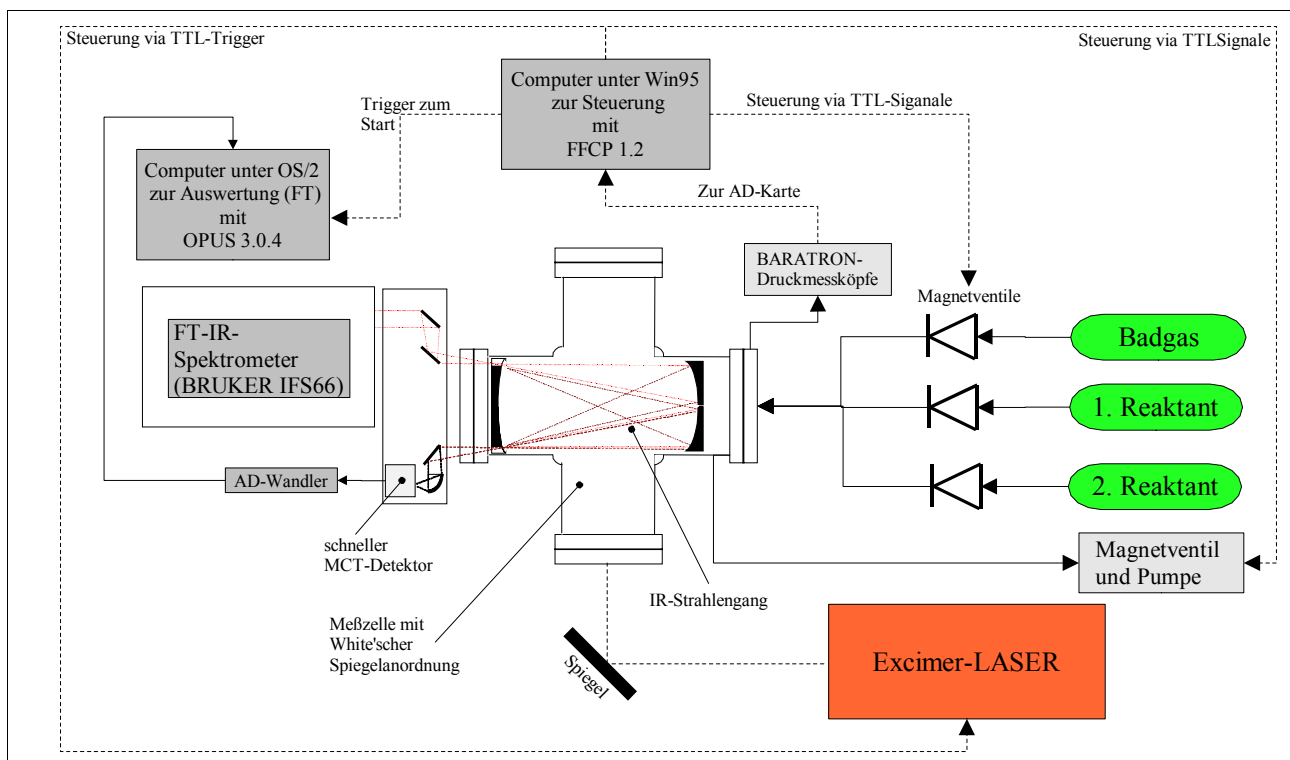
Die Reaktanten werden als Gase mit Hilfe von Magnetventilen, die vom Programm „FFCP“ gesteuert werden, in die Reaktionszelle eingefüllt, wobei der Zufluß ggf. durch ein Dosierventil (HOKE, Mikro-Mite) vor dem Magnetventil vermindert wird.

Das Evakuieren bzw. Abpumpen der Reaktionszelle erfolgt durch eine Ölpumpe (Brandt RD 15), die vom Programm „FFCP“ gesteuert werden kann; zwischen Zelle und Pumpe ist ein Magnetventil eingebaut, das ebenfalls vom Programm steuerbar ist.

Der Druck in der Zelle wird durch mehrere Druckmeßgeräte (BARATRON; 0-10 mbar, 0-100 mbar sowie 0-1000 mbar) vom Programm „FFCP“ eingelesen.

Mit einem Excimer-LASER (Compex 102, Lambda Physik; bis zu 120 mJ pro Puls) wird die Reaktion initiiert.

Die nachstehende Abbildung skizziert den Aufbau der Apparatur.



2.2 Prinzipieller Programmablauf

Zur Vorbereitung einer Messung müssen die beiden Reaktanten und das Badgas mit einem geeigneten Vordruck bzw. einer geeigneten Einstellung des Dosierventils an die Zelle angeschlossen werden. Ferner muß das Programm „Opus“ im „Step-Scan“-Modus mit den gewünschten Parametern (insbesondere externer Triggerung) gestartet und in Aufnahmebereitschaft versetzt werden.

Nun übernimmt das Programm „FFCP“ die weitere Steuerung/Kontrolle.

Bei der automatischen „Step-Scan“-Messung wird zunächst die Pumpe gestartet, dann erst nach einer kurzen Verzögerungszeit (um eine Verunreinigung der Zelle zu vermeiden) das Magnetventil zwischen Pumpe und Reaktionszelle geöffnet und die Zelle so lange evakuiert, bis der Druck unter einen vom Benutzer vorgegebenen Wert gesunken ist. Dann schließt dieses Magnetventil und die Pumpe wird abgeschaltet (um Vibrationen während der Messung zu vermeiden).

Jetzt wird das entsprechende Magnetventil geöffnet, um den 1. Reaktant in die Zelle einzufüllen. Dabei wird ständig der Druck gemessen und das Magnetventil bei Erreichen des gewünschten Fülldruckes geschlossen. Die Druckmessung erfolgt dabei automatisch mit dem Druckmeßgerät, das die höchst mögliche Genauigkeit bietet. Auf diese Weise werden nacheinander die drei Gase in der gewünschten Menge eingefüllt.

Nach Füllung der Zelle wartet das Programm eine vorgegebene Zeit bis zur vollständigen Durchmischung und gibt dann einen Trigger-TTL-Puls zum Start zeitgleich sowohl an den LASER als auch an „Opus“. Sofern mehrere Photolysen derselben Füllung gewünscht sind, wartet das Programm eine vorgegebene Zeit und gibt dann erneut die Trigger-Pulse an den LASER und „Opus“.

Danach wird die Reaktionsmischung abgepumpt und die Füllprozedur startet wie oben beschrieben von neuem.

3 Erläuterung der einzelnen Programmteile

3.1 Das Menü „Datei“

3.1.1 „Protokoll anlegen“

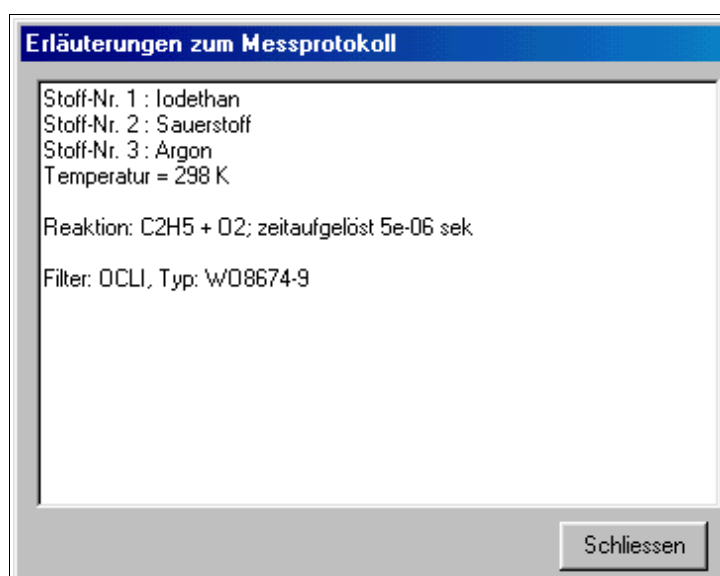
Mit diesem Programmteil kann ein Protokoll angelegt werden, in dem *alle* vom Programm ausgeführten Aktionen automatisch eingetragen werden.

Voraussetzung ist allerdings, daß in dem in der Datei „FFCP.INI“ angegebenen Verzeichnis „ProtokollPfad“ (vgl. dazu Kap. 1.3, S. 1) ein weiteres Verzeichnis mit dem Name des Benutzerkürzels angelegt worden ist.

Das Programm fragt zunächst den Dateiname ab, unter dem das Protokoll als Textdatei gespeichert werden soll.

Dann können zusätzliche Erläuterungen zum Meßprotokoll abgegeben werden. Sinnvoll ist die Angabe der Zuordnung, welche Substanz unter welcher Stoff-Nr. eingefüllt wird.

Auch die Temperatur und die durchzuführende Reaktion sollte hier angegeben werden.



Sofern bereits zuvor ein Protokoll angelegt worden war, fragt das Programm, ob dieses geschlossen und ein neues angelegt werden soll.

Bei einer automatischen „Step-Scan“-Messung wird zwangsweise ein Protokoll angelegt, bei allen anderen Programmteilen kann dies optional erfolgen.

3.1.2 „Protokoll ansehen“

Bei Wahl dieses Programmteils wird der zu „Windows“ gehörende „Editor“ gestartet und in diesem das aktuelle Meßprotokoll angezeigt.

Das Protokoll wird dadurch nicht geschlossen, d.h. die weiteren Aktionen des Programms werden weiter angefügt, sind aber erst dann im „Editor“ sichtbar, wenn erneut dieser Programmteil „Protokoll ansehen“ gewählt wird.

3.1.3 „Beenden“

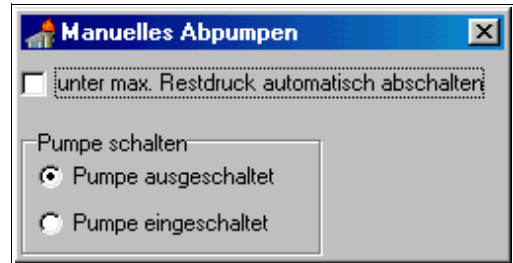
Mit diesem Programmteil wird das Programm nach Sicherheitsrückfrage beendet.

3.2 Das Menü „Pumpe“

3.2.1 „Manuelle Steuerung der Pumpe“

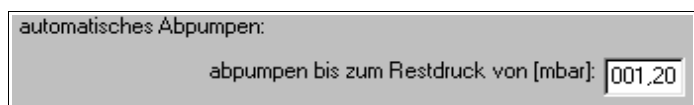
Mit diesem Programmteil kann die Pumpe zum Evakuieren der Zelle manuell ein- und ausgeschaltet werden.

Bei Klick auf den Auswahlschalter „Pumpe einschalten“ wird zuerst die Pumpe eingeschaltet und erst nach 2 sek Wartezeit das Magnetventil zwischen Pumpe und Zelle geöffnet, damit kein Gas in die Zelle zurücksteigen kann.



Im Meßprotokoll wird eingetragen, daß die Pumpe geschaltet wurde und zudem der Druck in der Zelle vor dem Einschalten protokolliert.

Sofern die Option „unter max. Restdruck automatisch abschalten“ gewählt ist, erfolgt automatisch der Abschaltvorgang, sobald der im Hauptfenster eingegebene Restdruck unterschritten ist (dieser Wert muß größer als 0,02 mbar sein, sonst muß der Benutzer die Pumpe manuell abschalten). Dabei wird zunächst das Magnetventil zwischen Pumpe und Zelle geschlossen und erst nach 0,5 sek Wartezeit die Pumpe abgeschaltet.

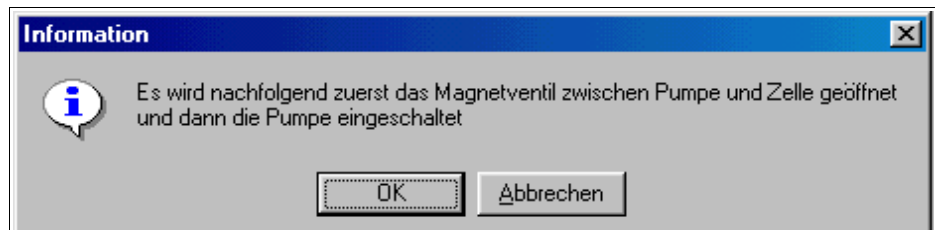


3.2.2 „Erstmals am Tag evakuieren“

Sofern in der Zelle Atmosphärendruck oder höherer Druck herrscht (so wie es bei einer Befüllung mit Badgas zum Abschalten der Apparatur über Nacht üblich ist), gibt es Probleme beim Öffnen des Magnetventils, wenn die Pumpe bereits läuft.



Deshalb wird mit diesem Programmteil zuerst das Magnetventil geöffnet und dann erst die Pumpe eingeschaltet.



Man benötigt diesen Programmteil meist nur

zur ersten Evakuierung am Tag, da die Zelle sonst überwiegend mit geringerem Druck gefüllt ist.

3.3 Das Menü „Magnetventile“

3.3.1 „Manuelle Schaltung der Magnetventile“



Mit diesem Programmteil können die einzelnen Magnetventile, die zum Einlaß der drei Gase in die Zelle dienen, geöffnet und geschlossen werden.

Dazu ist einfach auf den entsprechenden Auswahlschalter zu klicken.



3.4 Das Menü „Triggerung“

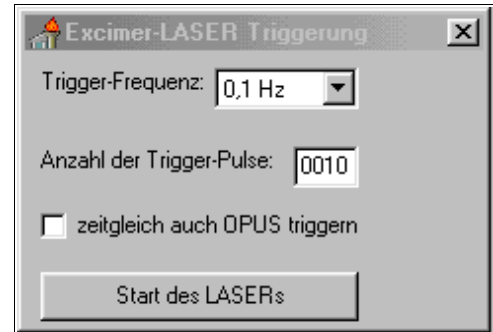
3.4.1 „Excimer-LASER“



Mit diesem Programmteil können der Excimer-LASER und ggf. das FT-IR-Programm „Opus“ getriggert werden.

Es muß die Frequenz (zwischen 0,1 und 20 Hz) gewählt werden und es ist die Anzahl der Trigger-Pulse anzugeben.

Nach Klick auf den Schalter „Start des LASERs“ beginnt das Programm, die gewünschten Trigger-Pulse auszugeben. Bei Wahl der entsprechenden Option wird absolut zeitgleich mit dem LASER auch die Software „Opus“ getriggert.

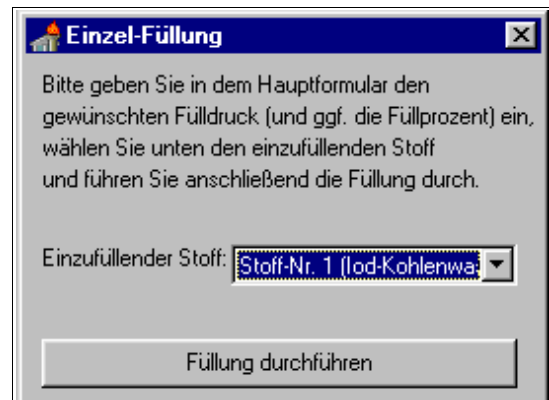
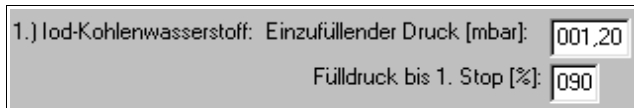


3.5 Das Menü „Füllung“

3.5.1 „Einzelfüllung“



Mit diesem Programmteil läßt sich gezielt ein bestimmter Reaktant bis zu einem gewünschten Druck in die Zelle einfüllen.



Dazu muß im Hauptformular (das ist das Fenster, das unmittelbar nach dem Start des Programms angezeigt wird) lediglich der gewünschte einzufüllende Druck angegeben werden, dann im Fenster „Einzelfüllung“ dieser Stoff ausgewählt und schließlich auf den Schalter „Füllung durchführen“ geklickt werden.

Sofern der Vordruck sehr hoch ist, wird wahrscheinlich ein höherer Druck als gewünscht erreicht; dann kann es ratsam sein, die %-Angabe für den „Fülldruck bis 1. Stop“ auf unter 100% abzusenken.

Nach Starten des Einzelfüllung-Programms ermittelt das Programm zuerst den aktuellen Druck in der Zelle, wählt einen für den Enddruck geeigneten BARATRON-Druckmesser und öffnet dann das Einlaß-Magnetventil für den benötigten Reaktanten. Nun mißt das Programm ständig den aktuellen Druck in der Zelle und schließt das Magnetventil, sobald die geforderte %-Zahl des Druckes des einzufüllenden Reaktanten erreicht ist. Für das oben abgebildete Beispiel möge der Druck vor dem Einfüllen 2,00 mbar betragen haben; dann würde nach Programmstart für den ersten Reaktanten das Magnetventil so lange geöffnet, bis ein Druck von $(2,00 + 90\% \cdot 1,20)$ mbar = 3,08 mbar gemessen wird. Nun wartet das Programm 1,5 sek und mißt abermals den Druck (der nun höher sein kann, weil entweder der Reaktant nur langsam von der Wand desorbiert oder die Druckmessung zuvor zu träge war). Falls der gewünschte Enddruck noch nicht erreicht wurde, wird folgende Prozedur so lange wiederholt, bis er erreicht ist: das Einlaß-Magnetventil wird erneut für 20 ms geöffnet, danach wird 2,5 sek gewartet und dann erst der Druck gemessen.

Es empfiehlt sich, die Reaktanten so langsam einströmen zu lassen, daß man auch bei 100%

„Fülldruck bis 1. Stop“ den gewünschten Enddruck nicht überschreitet (ggf. muß ein HOKE-Dosierventil eingesetzt werden).

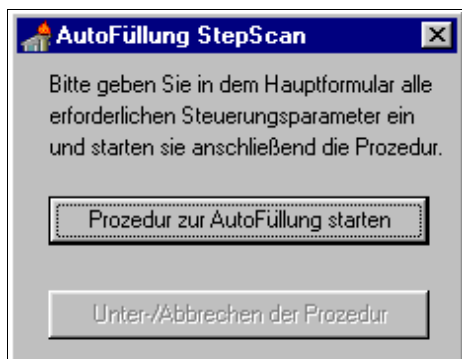
In das Meßprotokoll wird die durch das Einfüllen tatsächlich hervorgerufene Druckdifferenz eingetragen.

3.5.2 „AutoFüllung (StepScan)“



Dieser Programmteil dient der wiederholten äquivalenten Befüllung der

Zelle zur Durchführung von zeitaufgelösten Step-Scan-Messungen in Absorption.



Es ist erforderlich, daß im Hauptformular alle nebenstehenden Parameter eingegeben werden.

Zunächst ist der Restdruck einzugeben, bis zu dem automatisch abgepumpt werden soll; dies entspricht dem oben in Kap. 3.2.1 (S. 5) beschriebenen Vorgehen.

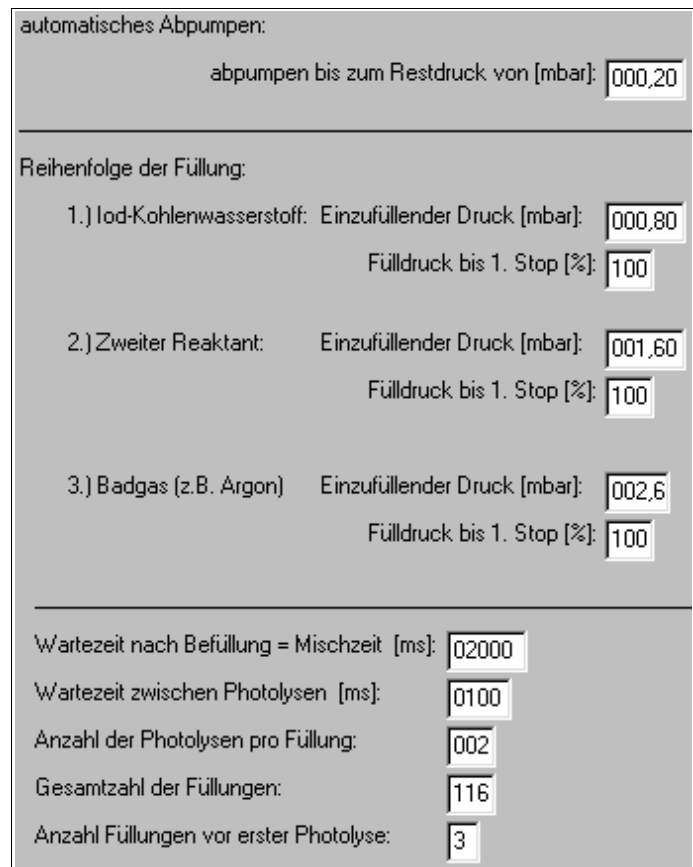
Dann sind die Mengen (d.h. Drücke) der einzufüllenden Reaktanten anzugeben; der Vorgang der Befüllung mit den einzelnen Reaktanten entspricht dem oben in Kap. 3.5.1 (S. 6) Beschriebenen. Wenn ein „einzufüllender Druck“ von Null eingegeben wird, wird dieser Reaktant nicht eingefüllt.

Es sollte eine „Wartezeit nach der Befüllung“ eingegeben werden, damit sich die Reaktionsmischung zunächst vollständig durchmischen kann.

Ebenso ist es sinnvoll, eine „Wartezeit zwischen den einzelner Photolysen“ derselben Mischung einzugeben, damit die gebildeten Produkte vor der nächsten Photolyse zunächst aus der Nachweiszone heraus diffundieren können.

Auch ist die Anzahl der Photolysen anzugeben, die bei derselben Füllung gemacht werden sollen. Man muß jedoch darauf achten, daß die gebildeten Produkte nicht die Messung verfälschen, indem sie selbst im relevanten Bereich absorbieren oder aber diese Produkte ihrerseits bei der nächsten Photolyse in Folgeprodukte zerfallen, die im relevanten Bereich absorbieren.

Im Programm „Opus“ wird nach Eingabe der gewünschten Auflösung und des aufzunehmenden



Wellenlängenbereichs die Anzahl der Interferogrammpunkte berechnet. Man sollte diese Zahl so gering wie nur irgend möglich halten (durch Wahl der für das Experiment geringstmöglichen Auflösung sowie Einsatz eines Filters, der nur im für das Experiment erforderlichen Bereich durchlässig ist), denn für jeden Interferogrammpunkt muß ein äquivalentes Experiment durchgeführt und somit die Zelle entsprechend oft befüllt werden.

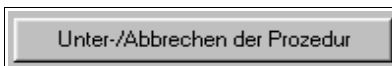
Es empfiehlt sich, die „Gesamtzahl der Füllungen“ gleich der Anzahl der Interferogrammpunkte und die „Anzahl der Photolysen pro Füllung“ gleich der Wiederholung der Messung in „Opus“ zu wählen.

Damit ein ggf. angestauter Vordruck nicht zu einer fehlerhaften Befüllung der ersten Füllungen führt, sollten etwa 2-3 Füllungen vor der ersten Photolyse und damit vor Beginn der Messungen durchgeführt werden. Die Gesamtzahl der Füllungen ist dann aber um diese Anzahl zu erhöhen.

Der prinzipielle Programmablauf wurde bereits oben in Kap. 2.2 (S. 2) beschrieben.

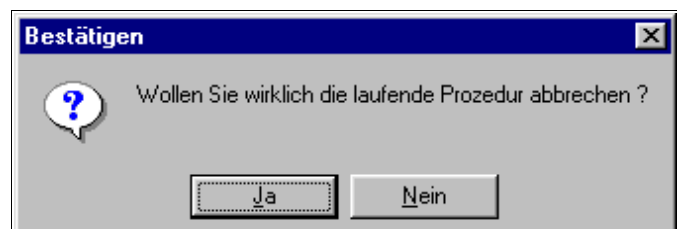


Der Programmteil wird durch Klick auf den Schalter „Prozedur zur AutoFüllung starten“ gestartet.



Er kann durch Klick auf den Schalter „Unter-/Abbrechen der Prozedur“ unterbrochen oder vorzeitig beendet werden.

Die Unterbrechung kann z.B. erforderlich sein, um N₂(l) in den Detektor nachzufüllen. Zur Fortsetzung muß dann lediglich die nebenstehende Frage mit „Nein“ beantwortet werden. Das Programm beendet vor deren Anzeige immer erst den aktuellen Füll-Zyklus.

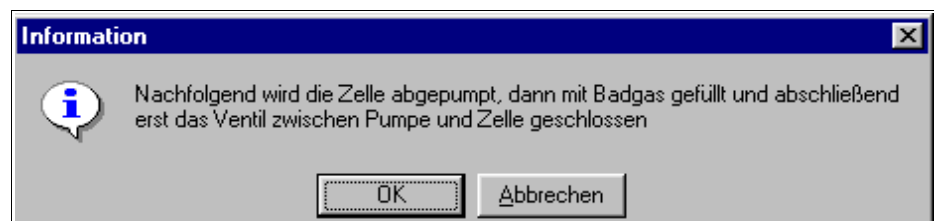


3.5.3 „Letzte Füllung (Badgas) am Tag“



Mit diesem Programmteil kann die Zelle mit ca. 1 bar Badgas befüllt werden, um ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit und anderen Verunreinigungen bei längerer Standzeit (auch über Nacht) zu vermindern.

Es erfolgt der Hinweis, daß mit diesem Programmteil die Zelle zunächst evakuiert wird, dann das Badgas eingefüllt und erst danach das Ventil zwischen



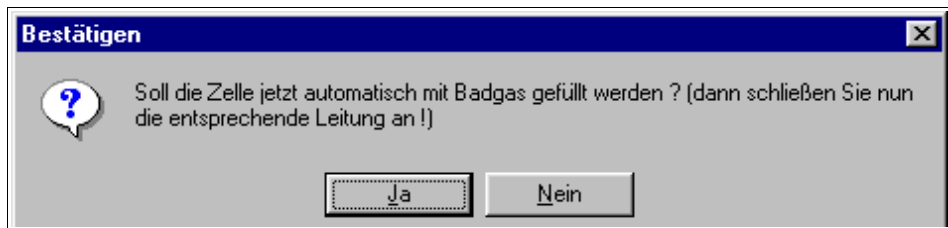
Pumpe und Zelle geschlossen wird. Diese Reihenfolge ist wichtig, weil es sonst Probleme gibt, die Pumpe am nächsten Tag zu starten und das Ventil zu öffnen.

Zuerst wird vom Programm die Pumpe gestartet und es folgt die nebenstehende Meldung, die mit Klick auf „OK“ bestätigt werden muß, um die Pumpe auszuschalten.



Das Programm bietet nun die Möglichkeit, die Zelle automatisch mit Badgas zu befüllen. Bejaht

man diese Möglichkeit, öffnet das Programm das Magnetventil für das Badgas, füllt 990 mbar davon ein und schließt das Einlaß-Magnetventil wieder; dann erst schließt es das Magnetventil zwischen Pumpe und Zelle.



Wird die Möglichkeit zur automatischen Befüllung hingegen verneint, muß der Benutzer die Zelle selbst füllen; durch Bestätigung der nebenstehenden Meldung mit Klick auf „OK“ wird dann das Magnetventil zwischen Pumpe und Zelle geschlossen.



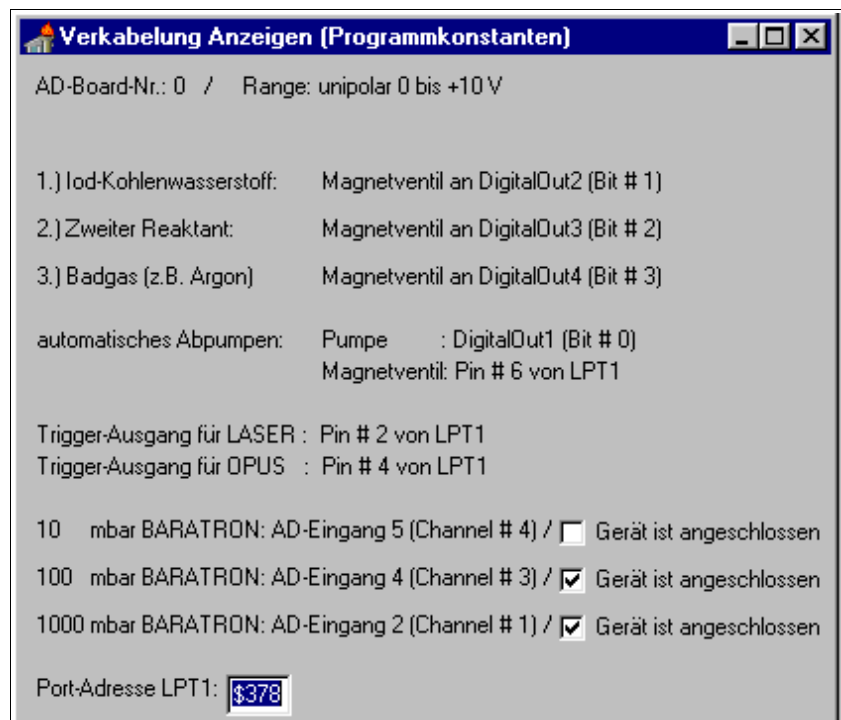
3.6 Das Menü „Programmeinstellungen“

3.6.1 „Verkabelung anzeigen“



Das Programm setzt voraus, daß die AD-Karte „CIO-DAS802/16“ der Firma ComputerBoards eingebaut ist und als Board-Nr. 0 installiert wurde.

In diesem Programmteil wird angezeigt, an welchen TTL-Ausgängen der AD-Karte die jeweiligen Magnetventile bzw. der Schalter für die Pumpe anzuschließen sind sowie an welchen TTL-Ausgängen der LPT1-Schnittstelle das Magnetventil zwischen Pumpe und Zelle bzw. die Trigger-Ausgänge für den Photolyse-LASER und das „Opus“-Programm anzuschließen ist.



Ferner ist angegeben, an welchem AD-Eingangskanal der AD-Karte das Signal der BARATRON-Druckmeßgeräte angeschlossen werden muß.

Vom Benutzer einzugeben ist, welche BARATRON-Meßgeräte tatsächlich an der Apparatur vorhanden sind (Häkchen in Auswahl-Box setzen) und welche Port-Adresse die parallele Schnittstelle im Computer hat.

3.7 Die Druckanzeige

Der Benutzer kann den vom BARATRON gemessenen Druck in der Zelle auch am Bildschirm anzeigen lassen.

Dazu muß lediglich auf „Anzeige ein“ geklickt werden. Das Programm sucht automatisch das BARATRON mit der höchsten Genauigkeit; das gewählte Gerät wird angezeigt. Der Benutzer kann das BARATRON jedoch *nicht* selbst wählen.



Falls es bei der AutoFüllung für Step-Scan trotz angemessener Vordrücke der Reaktanten zu Fehlfüllungen kommt, sollte die Druckanzeige während der Messung abgeschaltet werden; dadurch wird das Problem meist behoben.

4 Empfohlene Wartungsarbeiten

In regelmäßigen Abständen sollten die angeschlossenen BARATRON-Druckaufnehmer kalibriert werden (vgl. Handbuch zu diesen Geräten).

Weil im „FFCP“-Programm der Druckaufnehmer nicht selbst ausgewählt werden kann, muß dazu ein anderes Spannungsmeßgerät (Meßbereich 0-10 V) verwendet werden. Alternativ kann jedoch auch der Programmteil „Test Analog“ des mit der AD-Karte gelieferten Programms „InstaCal“ dazu herangezogen werden. Alle angeschlossenen Druckaufnehmer sollten nach Kalibrierung den gleichen Druck anzeigen, wobei die ausgegebene Spannung beim 0-1000 mbar-Gerät noch mit dem Faktor 100 und diejenige des 0-100 mbar-Gerät noch mit dem Faktor 10 multipliziert werden muß.

Stichwortverzeichnis

AD-Eingangskanal.....	9
AD-Karte.....	1f, 9
BARATRON.....	9
BARATRON-Druckmesser.....	6
Betriebssystem, Voraussetzungen.....	1
Dosierventil.....	2
Druckanzeige.....	10
EinzelFüllung.....	6
Evakuieren.....	5
Excimer-LASER.....	6, 9
FFCP.INI.....	1, 4
Füllung.....	6
Interferogrammpunkte.....	1, 8
LPT1.....	9
Magnetventil.....	5f
Magnetventile.....	5
Meßprotokoll.....	4, 7
Opus.....	6f, 9
Pfade.....	1
Photolysen.....	7
Protokoll.....	4
ProtokollPfad.....	1
Pumpe.....	5, 8
Restdruck.....	7
Step-Scan.....	1f, 7
Trigger.....	1, 6, 9
TTL.....	1f, 9
Wartezeit.....	5, 7





Lebenslauf

Am 19.12.1969 wurde ich als Kind des Werbekaufmanns Friedrich Hold und dessen Ehefrau, der Großhandelskauffrau Irmgard Hold, in Kassel geboren und besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Von 1976 bis 1980 besuchte ich die Grundschule in Obervellmar, danach von 1980 bis 1986 die Gesamtschule Ahnatal in Vellmar. Anschließend besuchte ich von 1986 bis 1989 die Goetheschule in Kassel und erwarb dort im Mai 1989 die allgemeine Hochschulreife.

Meinen Wehrdienst leistete ich von Juni 1989 bis August 1990 als Fernmeldeaufklärer „HF-Sprechfunk Russisch“ im FmBtl 320 in Frankenberg/Eder.

Zum Wintersemester 1990/1991 immatrikulierte ich mich an der Universität Göttingen, um dort das Studium der Chemie aufzunehmen. Zum Wintersemester 1991/1992 immatrikulierte ich mich ferner an der FernUniversität/Gesamthochschule in Hagen im Studienfach Wirtschaftswissenschaften/Betriebswirtschaftslehre.

Im September 1993 bestand ich die Diplom-Vorprüfung im integrierten Studiengang Wirtschaftswissenschaften und im Februar 1995 diejenige im Studiengang Chemie.

Meine Diplomarbeit im Studienfach Chemie mit dem Titel „Erzeugung und Reaktionen von Chlormethyl- und Dichlormethylradikalen sowie von Radikalen teilfluorierter Ether in der Gasphase“ fertigte ich unter Leitung von Prof. Dr. K. Hoyer mann im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen an. Nach dem Bestehen der Diplom-Hauptprüfung Chemie war ich dort seit November 1997 in zwei Teilprojekten des Sonderforschungsbereichs 357 („Molekulare Mechanismen unimolekularer Prozesse“) beschäftigt und konnte in diesem Rahmen auch die vorliegende Dissertation erstellen.

Von November bis Dezember 2000 hatte ich einen Forschungsaufenthalt an der Akademie der Wissenschaften (Semenov-Institut) in Moskau.

Im Studienfach Wirtschaftswissenschaften/Betriebswirtschaftslehre fertigte ich meine Diplomarbeit mit dem Titel „Die Haftung des GmbH-Geschäftsführers“ unter Leitung von Prof. Dr. E. von Olshausen am Lehrgebiet Unternehmensrecht der FernUniversität Hagen an und bestand anschließend im November 1999 die Diplomprüfung I sowie im September 2001 die Diplomprüfung II (Dipl.-Kaufmann).

