Dissertation

**Stoßwellenuntersuchungen und Modellierung der
Pyrolyse von Pentafluorethan und
2-H-Heptafluorpropan**

zur Erlangung des
mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
Doctor rerum naturalium
der
Georg-August-Universität Göttingen
im
Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Elsa Tellbach (geb. Rusch)

aus Greifswald

angefertigt im
Institut für Physikalische Chemie
der Georg-August-Universität zu Göttingen
2013

Betreuungsausschuss

Prof. J. Troe, Abt. Troe, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Prof. J. Schröder, Abt. Troe, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent/in: Prof. J. Troe, Abt. Troe, Institut für Physikalische Chemie
(Namen, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Korreferent/in: Prof. J. Schröder, Abt. Troe, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. A. Wodtke, Abt. Wodtke, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Prof. D. Schwarzer, Abt. Wodtke, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Prof. P. Botschwina, Abt. Botschwina, Institut für Physikalische Chemie
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Prof. B. Abel, Abt. Abel, Leibniz Instiut, Leipzig
(Name, Abteilung/Arbeitsgruppe, Institution)

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2013

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Troe möchte ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die hervorragenden experimentellen Bedingungen, die stete Unterstützung in allen Umständen und die freundliche Arbeitsatmosphäre in unserer kleinen Gruppe danken. Ohne die zahllosen Geschichten und Anekdoten wäre es wohl nur halb so schön gewesen.

Herrn Carlos Cobos danke ich ganz besonders für seine Arbeit bezüglich der hier verwendeten quantenchemischen Rechnungen, die einen Großteil der Erklärungen lieferte.

Prof. Dr. J. Schröder danke ich für die freundliche Betreuung, Hilfsbereitschaft, Unterstützung und netten Gespräche zwischendurch.

Prof. Dr. K. Luther danke ich für die erfrischenden Gespräche über die kleinen und großen Geheimnisse der Stoßwellenapparatur.

Meinem lieben Kollegen Lars gilt ein ganz besonderer Dank für die immerwährende Hilfe und Unterstützung zu jeder Tages- und Nachtzeit, für lange und unterhaltsame Messabende, ausgleichende Lauftrainings, unermüdliche Erklärungen, seine bedingungslose Freundschaft und für all den Mut, den er mir in zweifelnden Momenten zugesprochen hat.

Allen Kollegen danke ich für ihre Herzlichkeit, die eine freundliche Atmosphäre geschaffen hat.

Herrn R. Bürsing möchte ich für die technische Unterstützung und die vielen kleinen Hilfestellungen danken.

Mein Dank geht auch an die gewissenhaft arbeitenden Werkstätten in diesem Haus.

Danken möchte ich besonders Milo für seine tatkräftige Hilfe.

Ich danke meinem Mann für die aufopferungsvolle Unterstützung, in dem er mir immer den Rücken freigehalten hat, und hinter mir stand, wann immer ich es brauchte. Ich danke Dir für all die durchwachten Nächte, während ich schlafen konnte und für warmes Abendbrot, wann immer ich nach Hause kam - egal zu welcher Uhrzeit.

Ich danke meiner Familie, die immer an mich geglaubt hat - und für Acht-Uhr-Heißgetränke.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem thermischen Zerfall von Fluorkohlenstoffverbindungen. Die Pyrolyse wird in einem Stoßrohr bei hohen Temperaturen und verschiedenen Drücken mittels zeitaufgelöster UV-Absorptionsspektroskopie von CF_2 untersucht.

Nach einer Einführung in die verwendeten experimentellen Techniken, beschäftigt sich der erste Abschnitt mit Pentafluorethan, welches nach der Gleichung:

zerfällt. Dabei kann als Geschwindigkeitskonstante für den ersten Reaktionsschritt

ein Wert von

$$k = 2.2 \cdot 10^{18} \cdot \exp(-410 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

ermittelt werden. Bei höheren Reaktandenkonzentrationen folgt eine Kettenreaktion, deren wahrscheinlicher Mechanismus mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen modelliert wurde. Die Untersuchungen erstrecken sich über einen Druck- und Temperaturbereich von $[\text{Ar}] = 2 \cdot 10^{-5} - 10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ (entspricht 3 - 12 bar) bei 1200 - 2000 K.

Der zweite Abschnitt befasst sich mit 2H-Heptafluorpropan, welches in einem ähnlichen Druck- und Temperaturbereich untersucht wird. C_3HF_7 zerfällt ebenfalls zu CF_2 entsprechend der Gleichung

Der erste Reaktionsschritt ist auch hierbei ein C-C-Bindungsbruch

mit einer Geschwindigkeitskonstante von

$$k = 10^{15.7} \cdot \exp(-42800 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1}$$

Der gesamte Mechanismus der Pyrolyse des C_3HF_7 verläuft jedoch komplexer, wobei erneut Anzeichen für einen Kettenmechanismus gefunden wurden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Fluorkohlenwasserstoffe als Kältemittel	1
1.1.1	Nomenklatur	2
1.1.2	Aktuelle Forschung	3
1.2	Fluorkohlenwasserstoffe als Löschmittel	3
1.3	Einfluss auf den Treibhauseffekt	4
1.4	Literatur	4
2	Experimentelle Technik	7
2.1	Die Stoßwellentechnik	7
2.1.1	Berechnung der Zustandsdaten	9
2.1.2	Experimenteller Aufbau	11
2.1.2.1	Signalverarbeitung	14
2.1.2.2	Verwendete Chemikalien	16
3	Auswertung	17
3.1	Allgemeines	17
3.1.1	Experimentelle Bedingungen	17
3.1.1.1	Der Absorptionskoeffizient	17
3.1.2	Signalauswertung	18
3.2	Detaillauswertung	21
3.2.1	Bestimmung der Ausbeute	21
3.2.2	Visuelle Bewertung der Messdaten	24
3.2.3	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	25
4	Diskussion	29
4.1	Resultate zur Pyrolyse des Pentafluorethans	29
4.1.1	Modellierung der primären Reaktionsschritte	32
4.1.2	Modellierung des Sekundärmechanismus	37
4.2	Resultate zur Pyrolyse des Heptafluorethans	40
4.2.1	Modellierung der primären Reaktionsschritte	43
4.2.2	Modellierung des Sekundärmechanismus	46
5	Ausblick	49

A	Molekulare Parameter für die Modellierung	53
A.1	Harmonische Schwingungsfrequenzen	53
A.2	Rotationskonstanten	54
	Abbildungsverzeichnis	61
	Tabellenverzeichnis	63

Kapitel 1

Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei teilfluorierte Kohlenwasserstoffe auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit und den zugrunde liegenden Mechanismus untersucht. Sowohl C_2HF_5 , als auch C_3HF_7 , sind wegen ihrer möglichen breiten Anwendungsbereiche interessant. Sie sind nicht nur als Kältemittel in der Diskussion, sondern auch als Ersatzstoffe für Halone in der Brandbekämpfung. Allerdings besitzen fluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW) einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Atmosphäre und den Treibhauseffekt. Es ist daher wichtig und notwendig, diese Stoffe und ihr Reaktionsverhalten bei unterschiedlichsten Bedingungen zu untersuchen und zu verstehen. Um einen Überblick über die verschiedenen Anwendungsgebiete und eventuelle Umweltproblematiken zu bekommen, wird im Folgenden kurz die Verwendung von FKW als Kälte- und Feuerlöschmittel, sowie auf ihren Einfluss auf die Atmosphäre eingegangen.

1.1 Fluorkohlenwasserstoffe als Kältemittel

Kältemittel sind ubiquitär vorhanden und werden in vielen industriellen Anwendungen eingesetzt, sowohl im heimischen Kühlschrank, der Klimaanlage oder auch in großmaßstäblichen Kühlräumen. Ein genaues Verständnis ihrer Wirkung und der Auswirkungen auf das atmosphärische Gleichgewicht ist daher unabdingbar.

Kältemittel sind nach DIN EN 378-1 Abs. 3.7.1 definiert als: „Fluid, das zur Wärmeübertragung in einer Kälteanlage eingesetzt wird und das bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck Wärme aufnimmt und bei höherer Temperatur und höherem Druck Wärme abgibt, wobei üblicherweise Zustandsänderungen des Fluids erfolgen.“ DIN 8960 Abs. 3.1 bezeichnet Kältemittel auch als: „Arbeitsmedium, das in einem Kältemaschinenprozess bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck Wärme aufnimmt und bei höherer Temperatur und höherem Druck Wärme abgibt.“ Beide DIN-Normen beziehen sich speziell auf Kompressions-Kältemaschinen.

Es gibt verschiedene physikalisch-chemische Reaktionen, die in Kälteanlagen genutzt werden. Bei reinen Kältemitteln wird Wärme durch Verdampfung bei niedrigem Druck und Temperatur aufgenommen. Das Kältemittel regeneriert sich durch Verflüssigung in einer Verdichter-Verflüssiger-Reihe. Beim Einsatz einer Kältemischung erfolgt die Reaktion chemisch durch Mischungs- oder Lösungsreaktion. Die Regeneration erfolgt dann durch Entmischung in einem thermischen Verdichter.

Weit verbreitet sind Kompressionskälteanlagen. Der Kältemitteldampf wird hierbei in einem Kreisprozess durch die Anlage geführt. Zuerst gelangt das Kühlmittel durch einen Verdichter. Das so komprimierte Gas wird anschließend im Verflüssiger kondensiert und danach über eine Drossel expandiert, wobei es abkühlt und verdampft. Im zweiten Wärmeüberträger nimmt das nun kalte Kühlmittel Wärme aus dem Kühlraum auf und der Prozess beginnt von neuem. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muss für diesen Prozess Energie von außen (mechanische Arbeit) zugeführt werden.

1.1.1 Nomenklatur

Kältemittel folgen einer eigenen Nomenklatur, welche in DIN 8960 Abs. 6 festgelegt ist. Um Rückschlüsse auf die verwendeten Chemikalien zu ziehen, ist es nötig, sich die folgenden Regeln zu vergegenwärtigen. Die allgemeine Bezeichnung eines Kältemittels lautet „R-zzzbb“ - wobei „R“ für refrigerant (engl. Kältemittel) und „z“ für drei (in Sonderfällen zwei, vier) Ziffern steht. „bb“ kennzeichnet Isomere gleicher Summenformel.

Als Beispiel zur Nomenklatur dient das in dieser Arbeit verwendete Pentafluorethan mit der Kältemittelbezeichnung R-125. Fluorkohlenwasserstoffe als Kältemittel werden generell nach folgender Formel benannt:

$$R - (C - 1)(H + 1)(F)$$

wobei C, H und F für Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluoratome stehen.

R-125 besteht demnach aus zwei Kohlenstoffatomen, einem Wasserstoffatom und fünf Fluoratomen.

Zur Benennung von cyclischen, ungesättigten oder bromhaltigen Verbindungen sowie anorganischen Kältemitteln existieren eine Reihe von erweiterten Nomenklaturregeln, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

1.1.2 Aktuelle Forschung

In der Richtlinie 2006/40/EG des Europäischen Parlaments vom 17. Mai 2006 wird angeordnet, dass in PKW-Klimaanlagen nur noch Kältemittel mit einem GWP (global warming potential) unterhalb von 150 genutzt werden dürfen. Damit muss mittelfristig das bisher verwendete R-134a (Tetrafluorethan, $\text{GWP}=1300$) ersetzt werden. Als neues Kältemittel in PKW-Klimaanlagen ist R-1234yf (Tetrafluorpropen) bzw. R-744 (CO_2) vorgesehen. Aufgrund der Brennbarkeit von R-1234yf gibt es eine anhaltende Diskussion einzelner Automobilhersteller über die Verwendung dieses Kältemittels. R-744 kann zum heutigen Zeitpunkt noch nicht als ein vollwertiger Ersatz gelten, da keine serienfertigen PKW-Klimaanlagen existieren, die den erhöhten Druckanforderungen von CO_2 entsprechen.

Nachdem in den 1980er Jahren bekannt wurde, dass Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) ein hohes Ozonabbaupotential (ODP - ozone depletion potential) besitzen und darüber hinaus den Treibhauseffekt verstärken, wurde in der FCKW-Halon-Verbots-Verordnung (seit 1. Dezember 2006 die Chemikalien-Ozonschichtverordnung) geregelt, dass in Deutschland keine vollhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe mehr als Kältemittel Verwendung finden dürfen.

Deshalb wird verstärkt an teilfluorierten Kohlenwasserstoffen und ihrer Eignung als Kältemittel geforscht. Sie besitzen kein Ozonabbaupotential, zeigen allerdings einen größeren Einfluss auf den Treibhauseffekt. Es ist daher unumgänglich, weiter an einer Lösung zu arbeiten, mit der Zielsetzung, Kältemittel zu finden, die klimaverträglich sind und möglichst wenig gefährliche Eigenschaften (wie Brennbarkeit oder Explosivität) zeigen.

1.2 Fluorkohlenwasserstoffe als Löschmittel

Nachdem 1989 das Montreal-Protokoll in Kraft trat, wurden die bromhaltigen Halone CBrClF_2 und CBrF_3 aufgrund ihres hohen Ozonabbaupotentials vom Markt genommen. Seither werden neue Halone auf ihren Einsatz als Feuerlöschmittel geprüft und inzwischen auch von der zuständigen EU-Kommission zugelassen. Darunter fällt auch das hier untersuchte C_2HF_5 [1–5].

Halone wirken als chemische Feuerlöschmittel, in dem sie eine Störung des Verbrennungsablaufs verursachen, z.B. in dem eine Kettenabbruchreaktion initiiert wird. Man unterscheidet dabei zwischen homogener und inhomogener Inhibition. Alle Halone unterdrücken Feuer durch homogene Inhibition, bei welcher als Kettenabbruch eine Rekombination der vorhandenen Radikale stattfindet. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt im bedeutend kleineren Löschmittelvolumen, z. B. im Vergleich mit dem

Ersticken durch CO_2 . Nachteilig hingegen ist die teilweise starke Wirkung der Halone auf den Treibhauseffekt (siehe auch 1.3). Auch besteht die Möglichkeit, dass sich das Halon bei langen Vorbrennzeiten des Feuers zersetzt und giftige Folgeprodukte entstehen [6].

1.3 Einfluss auf den Treibhauseffekt

Alle Kältemittel (und die bisher zugelassenen Halone mit Ausnahme von Novec 1230 (Perfluoro(2-methyl-3-pentanon))), außer CO_2 , haben ein GWP größer als 1, d.h. sie haben ein (im Vergleich zu CO_2) erhöhtes Potential die globale Erwärmung zu verstärken. Dabei darf nicht übersehen werden, dass der Einfluss auf das Klima u.a. von der Verweilzeit der Chemikalie in der Atmosphäre abhängt. Das IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) gibt daher GWP-Werte für Zeithorizonte von 20-100 Jahren an. Je nach Verweildauer in der Atmosphäre haben die Treibhausgase daher eher einen Einfluss auf das kurzfristige Klima oder die langfristige klimatische Entwicklung und Erwärmung der Erde. Ein Faktor zur Bestimmung von GWP-Werten ist das Absorptionsverhalten der Moleküle. Interessant ist hier besonders das atmosphärische Fenster von etwa 8-13 μm Wellenlänge. Gase, die die von der Erdoberfläche reflektierte Wärmestrahlung in diesem Bereich absorbieren, tragen zur Erwärmung der Atmosphäre bei. Das in dieser Arbeit untersuchte R-125 (C_2HF_5) hat ein GWP von 3500 bei einem Zeithorizont von 100 Jahren und einer Lebensdauer in der Atmosphäre von 36 Jahren [7].

In der vorliegenden Arbeit werden teilfluorierte Kohlenwasserstoffe untersucht. Nach der üblichen Definition gelten sie nicht als natürliche Kältemittel (im Gegensatz zu NH_3 , CO_2 und H_2O), obwohl sie in der Natur von Mikroorganismen, Pflanzen und durch vulkanische Tätigkeit produziert und in die Atmosphäre entlassen werden [8].

Ein umfassendes Verständnis der Reaktionsmechanismen, -zeiten und Lebensdauern von etwaigen Reaktionsprodukten ist unumgänglich für die korrekte Bewertung des Eintrags von teilfluorierten Kohlenwasserstoffen in die Atmosphäre.

1.4 Literatur

In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt des Interesses auf den primären Dissoziations-schritten von C_2HF_5 und C_3HF_7 bei Verbrennungsreaktionen, d.h. bei hohen Temperaturen von etwa 1200 - 2000 K. Frühere experimentelle Arbeiten zur Pyrolyse von C_2HF_5 sind rar. Tschuikow-Roux [9, 10] untersuchte die Dissoziation mittels Single-Puls-Stoßwellen im Bereich von 1180 - 1470 K und Inomata et. al [11]

beobachteten die Reaktion im Bereich von 1273 - 1373 K bei Atmosphärendruck in einer turbulenten Strömung. Ein Experiment, welches mit einer Gasströmung innerhalb eines UV-Photoelektronen-Spektrometers [5,12] bei sehr kleinen Drücken von etwa 10^{-4} bis 10^{-3} Torr arbeitete, erlaubte eine Analyse der Reaktionsprodukte unter Niederdruckbedingungen. Dabei fand die Druckabhängigkeit der Reaktion allerdings keine Berücksichtigung. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten aus [11] und [9] unterscheiden sich bis zu einem Faktor von fünf, so dass eine erneute Betrachtung der Reaktion sinnvoll erscheint. Als primärer Reaktionsschritt wurde bisher angenommen, dass HF eliminiert wird (1.1) und als zweiter Reaktionsweg bei hohen Temperaturen ein C-C-Bindungsbruch möglich ist (1.2),

In der vorliegenden Arbeit wird mittels UV-Spektroskopie die Entstehung von CF_2 beobachtet [13], so dass die Möglichkeit besteht, den primären Reaktionsschritt anhand der schnellen Folgereaktion

direkt zu beobachten.

Die Datenlage für C_3HF_7 ist ähnlich der von C_2HF_5 . Um die vollständige Reaktion zu beschreiben wurde ein Mechanismus mit 68 Reaktionsschritten postuliert [3], mit den ersten Schritten:

In der hier vorgestellten Arbeit kann der schnelle Zerfall von C_3F_6 , gefolgt von der Reaktion (1.3), einen Einblick in Reaktion (1.4) geben

Die folgenden Kapitel erläutern den experimentellen Aufbau und beschreiben die Auswertung der gemessenen Rohdaten. Darauf folgt die Analyse und Diskussion der erhaltenen Resultate.

Kapitel 2

Experimentelle Technik

2.1 Die Stoßwellentechnik

Die gut entwickelte Stoßwellentechnik [14–17] bietet die Gelegenheit die Kinetik von Elementarreaktionen über einen großen Temperatur- und auch Druckbereich zu untersuchen. Im Folgenden wird auf die wesentlichen Eigenschaften von Stoßwellen und der in dieser Arbeit verwendeten Technik eingegangen.

Stoßwellen können in allen Phasen erzeugt werden und breiten sich normalerweise kugelförmig aus. Durch die Nutzung eines Rohres wird eine eindimensionale Ausbreitungsrichtung erzwungen. Im hier genutzten gasförmigen Medium kommt es in der Stoßfront zu einem Druckanstieg und einem Temperatursprung unterhalb einer Mikrosekunde. Dabei wird in der vorliegenden Arbeit ein Druckbereich von $[\text{Ar}] = 2 \cdot 10^{-5}$ bis $10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ (entspricht 3 - 12 bar) und ein Temperaturbereich von 1200 - 2000 K abgedeckt.

Für die durchgeführten Experimente werden Stoßwellen in einem Rohr mit konstantem Durchmesser erzeugt. Das Rohr wird durch eine Aluminiummembran in einen Hoch- und einen Niederdruckteil aufgeteilt. Der Niederdruckteil enthält das Testgasgemisch, während in den Hochdruckteil Wasserstoff als Treibgas gefüllt wird bis die Membran birst, woraufhin sich die Stoßwelle bildet.

Um die Entwicklung einer Stoßwelle zu verstehen, dient ein beschleunigter, mechanischer Kolben als gutes Beispiel. Der Kolben bewegt sich vom Hoch- in den Niederdruckteil, wobei die davorlaufende Verdichtungsstelle das Testgas adiabatisch aufheizt und sich dabei die Schallgeschwindigkeit erhöht. Diese ist durch die Beziehung

$$v = \sqrt{\frac{(c_p/c_v) \cdot R \cdot T}{M}} \quad (2.1)$$

v = Schallgeschwindigkeit im Testgas

c_p = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

c_v = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

R = universelle Gaskonstante

T = Temperatur

M = Molmasse

gegeben. Durch die Erhöhung der Schallgeschwindigkeit können nachfolgende Verdichtungswellen die vorangegangenen einholen und somit das Testgas weiter erwärmen. Nach etwa zehn Rohrdurchmessern kommt es zur Bildung einer ebenen Stoßfront. Diese breitet sich im Verhältnis zum ruhenden, kalten Gas mit Überschallgeschwindigkeit aus. Die Dicke der Stoßfront beträgt einige freie Weglängen innerhalb derer Druck, Dichte und Temperatur stark ansteigen. Die geringe Dicke bedingt, dass die Endwerte nach weniger als 100 ns erreicht werden. Damit ist es möglich, auch kurzlebige Spezies, zum Beispiel radikalische Zwischenprodukte, zu untersuchen.

Am Ort der Stoßfront existiert ein Brechungsindexgradient, der eine Ablenkung des Analysenlichts bewirkt. Dies äußert sich in einer Schliere, d.h. einem scharfen Peak im Absorptionssignal. Dieser wird stets detektiert, startet die Beobachtungszeit am Anfang der Reaktion und dient weiterhin als Markierung für den Zeitpunkt des Temperatursprungs.

Bei allen vorliegenden Experimenten wird ein Stoßrohr mit planarer Endplatte verwendet, an der die einfallende Welle reflektiert wird. Nach der Reflektion der Welle erfolgt ein zweiter Temperatur-, Dichte- und Drucksprung. Es besteht nun die Möglichkeit, die Reaktion in der einfallenden oder in der reflektierten Welle zu detektieren. Dabei ist darauf zu achten, dass die korrekten Dichteverhältnisse (ρ_2/ρ_1 bzw. ρ_2^5/ρ_1) für die jeweilige Welle in den Berechnungen berücksichtigt werden.

Die Untersuchung der einfallenden Welle wird zeitlich durch das Eintreffen der reflektierten Welle begrenzt. Der Zeitrahmen von ca. 1.5 ms für die reflektierte Welle ergibt sich aus dem Eintreffen von Verdünnungswellen, welche sich rückwärts in das Treibgas ausbreiten und an der Endplatte ebenfalls reflektiert werden.

Ein großer Vorteil der verwendeten Stoßwellentechnik ist neben der geringen benötigten Substanzmenge, die einfache Variation der Reaktionsbedingungen. Durch Nutzung verschieden starker Aluminiummembranen wird der Druck und durch

Anpassen des Vordrucks im Niederdruckteil die Temperatur über einen weiten Bereich geregelt. Die Methode ist daher für die vorliegenden Untersuchungen von Gasphasenreaktionen gut geeignet.

2.1.1 Berechnung der Zustandsdaten

Zur richtigen Interpretation der erhaltenen Daten aus einem Experiment ist es unabdingbar, die in der Stoßwelle herrschenden Bedingungen, also Druck, Dichte und Temperatur, zu kennen. Zu unterscheiden sind hierbei immer die Bedingungen in der einfallenden und in der reflektierten Welle.

Man bedient sich dabei der Rankine-Hugoniot-Gleichungen, welche sich aus der Anwendung der Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie auf eine eindimensionale Strömung mit konstanter Ausbreitungsgeschwindigkeit ergeben. Die Gleichungen beschreiben die Zustandsdaten auf beiden Seiten der Stoßwelle.

Energieerhaltung:

$$H_1 + \frac{u_1^2}{2} = H_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (2.2)$$

Massenerhaltung:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (2.3)$$

Impulserhaltung:

$$p_1 + \rho_1 u_1^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2 \quad (2.4)$$

Hierbei ist u die Strömungsgeschwindigkeit relativ zur Stoßfront, H die massenspezifische Enthalpie, p der hydrostatische Druck und ρ die Dichte.

Im Folgenden wird die übliche Konvention der Bezifferung genutzt. Der Index 1 bezeichnet Zustandsdaten vor der Stoßfront, Zustandsdaten nach der einfallenden Welle erhalten den Index 2 und diejenigen nach der reflektierten Welle den Index 5.

Da in allen Experimenten hochverdünnte Mischungen aus einem Edelgas (Argon) und dem Testgas genutzt werden, kann das Gasgemisch als ideales Gas mit konstanter spezifischer Wärme behandelt werden. Es gilt:

$$p_2 = \rho_2 \cdot R \cdot T_2 \quad (2.5)$$

$$H_2 - H_1 = c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.6)$$

Aus den Gleichungen (2.2) bis (2.6) ergibt sich:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\kappa \cdot M_1^2 - (\kappa - 1)}{(\kappa + 1)} \quad (2.7)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{M_1^2 \cdot (\kappa + 1)}{(\kappa - 1) \cdot M_1^2 + 2} \quad (2.8)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (2.9)$$

mit $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ und der Machzahl $M_1 = \frac{u_1}{V_1}$

Aus den Anfangsbedingungen (p_1, ρ_1, T_1) und den gemessenen Laufzeiten der Stoßwelle, d.h. der Stoßwellengeschwindigkeit, lassen sich mit den Gleichungen (2.7) bis (2.9) die Zustandsdaten nach der einfallenden Welle berechnen.

Wird die Annahme getroffen, dass sich das Testgas nach Passieren der reflektierten Welle wieder in Ruhe befindet, können mit folgenden Formeln die Zustandsdaten nach der reflektierten Welle erhalten werden:

$$\frac{p_5}{p_1} = \left[\frac{\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} \right) M_1^2 - 2}{M_1^2 + \left(\frac{2}{\kappa-1} \right)} \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{2\kappa}{\kappa-1} \right) M_1^2 - 1}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)} \right] \quad (2.10)$$

$$\frac{\rho_5}{\rho_1} = \left[\frac{M_1^2 \cdot \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)}{M_1^2 + \left(\frac{2}{\kappa-1} \right)} \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{2\kappa}{\kappa-1} \right) \cdot M_1^2 - 1}{M_1^2 + \left(\frac{3-\kappa}{\kappa-1} \right)} \right] \quad (2.11)$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left[\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} \right) \cdot M_1^2 - 2 \right] \cdot \left[2M_1^2 + \left(\frac{3-\kappa}{\kappa-1} \right) \right]}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)^2 \cdot M_1^2} \quad (2.12)$$

Mit den beschriebenen Gleichungen können alle relevanten Zustandsdaten für das, als ideal angenommene, Testgasgemisch temperaturunabhängig berechnet werden. Führt man nun verfügbare thermodynamische Daten [18] für das jeweilige zu untersuchende Gas ein, so können die erreichten Zustandsdaten temperaturabhängig und somit explizit abgeleitet werden.

2.1.2 Experimenteller Aufbau

In der vorliegenden Arbeit wird ein Aluminiumstoßrohr mit einem Innendurchmesser von 100 mm und einer Wandstärke von 10 mm verwendet. Die Gesamtlänge beträgt 6,95 m, wovon 2,80 m auf den Niederdruckteil und 4,15 m auf den Hochdruckteil entfallen. Die Trennung von Hoch- und Niederdruckteil erfolgt durch Aluminiummembranen verschiedener Stärke (0,4 mm - 0,01 mm), die in einen mit O-Ringen (FKM) abgedichteten Edelstahlflansch mit Schnellverschluss eingespannt werden. Während der Niederdruckteil fest auf zwei Betonsockeln montiert ist, lagert der Hochdruckteil auf Rollen, so dass er zum Reinigen und Einspannen der Membran vom Rest separiert werden kann. Das Analysenlicht gelangt nach Durchgang durch eine Linse der Brennweite 50 mm und eine Schlitzblende (Breite 1 mm) durch zwei planare Tetrasil-Fenster (14,2 mm nutzbarer Durchmesser) durch das Stoßrohr. Die Fenstereinlassungen befinden sich 45 mm vor der Endplatte. Danach erfolgt die Führung des Lichtstrahls durch eine weitere Linsen- (Brennweite 100 mm) und Schlitzblendenkombination (1 mm) um von dort aus in den Monochromator (Zeiss MQ3) zu gelangen. Nach Auswahl der geeigneten Wellenlänge wird das Licht auf einen Photomultiplier (PMT, Hamamatsu IP28) übertragen.

Die Endplatte selbst wird durch einen O-Ring (FKM) gedichtet und mit vier Bolzen am Aluminiumrohr befestigt. Nach jedem Einzelschuss wird die Platte abgenommen, die Reste der Aluminiummembran ausgeblasen und die Fenster werden mit Aceton p.a. gereinigt.

Das Stoßrohr wird mittels Drehschieberpumpe (Pfeiffer Duo016B) auf Drücke kleiner $3 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert. Vor jeder Messung wird der Niederdruckteil zusätzlich mit einer Turbomolekularpumpe (Balzers Typ TPU 240, Vorpumpe Trivac D16) bis zu Drücken im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-7} mbar evakuiert.

Nach Evakuierung des Rohrs wird das Testgasgemisch aus den vorher befüllten Vorratsbehältern über ein Faltenbalgventil am Ende des Niederdruckteils bis zum gewünschten Vordruck eingefüllt. Hierfür werden Absolutdruck-Messgeräte vom Typ MKS 627D (Messbereich 0 - 20 mbar, bzw. 0 - 1000 mbar) genutzt. Wasserstoff (3.0), als Treibgas, wird über ein Magnetventil bis zum Bersten der Membran eingelassen.

Abb. 2.1: Aufbau des Stoßwellenexperiments

Abb. 2.2: Aufbau der Vormischapparat

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Stoßwelle wurden für diese Arbeit die bisher genutzten Platinstreifen durch vier piezoelektrische Drucksensoren (Kistler Typ 603B) ersetzt. Der durch die Stoßwelle verursachte Druckanstieg wird über die Membran auf einen Quarzkristall, welcher als Messelement fungiert, übertragen und in eine elektrische Ladung (in pC) umgewandelt. Die Drucksensoren zeichnen sich durch ihre besondere Dichtigkeit aus. Membran und Sensorgehäuse sind aus rostfreiem Stahl gefertigt und hermetisch und bündig verschweißt. Der dazugehörige keramische Isolator ist dabei so dicht in den Stecker integriert, dass eine hohe Dichtigkeit gewährleistet werden kann. Weiterhin sind die piezoelektrischen Quarze mit einer seismischen Masse verbaut, was die Beschleunigungsempfindlichkeit zum großen Teil kompensiert. Dadurch sind die Sensoren besonders für den Einsatz bei hohen Druckschwankungen mit kurzer Anstiegszeit in vibrierenden Objekten geeignet und daher ein hervorragendes Bauteil für die Laufzeitmessung innerhalb eines Stoßrohres. Die vier Drucksensoren werden mit passenden Halterungen in die vorhandenen Öffnungen im Stoßrohr eingelassen.

2.1.2.1 Signalverarbeitung

Zur Signalaufbereitung kommen vier passende Ladungsverstärker (Kistler Typ 5018A) zum Einsatz, welche das ankommende Signal der Drucksensoren auf einen Bereich von -8 bis 10 V verstärken. Die Ausgänge der Ladungsverstärker sind mit einer Komparatorschaltung gekoppelt. Diese generiert aus dem verstärkten Signal der Drucksensoren eine Serie von vier zu unterscheidenden TTL-Pulsen, welche an einem digitalen Eingang der Messkarte (Spektrum M3i.4111-Exp 2 Kanal 14bit A/D, Transientenrekorder) zeitsynchron mit dem analogen Signal des Photomultipliers aufgezeichnet werden. Das Signal des ersten Drucksensors dient hierbei zusätzlich als Haupttrigger für eine Messkarte und startet die Messung.

Unabhängig von der Zeitbasis der Messwertaufnahme werden drei Messkartenausgänge für unterschiedliche Steuerungen einzelner Komponenten des experimentellen Aufbaus genutzt. Ein Ausgang öffnet und schliesst den Shutter vor der Lampe (Osram XBO 150 W/4 Suprasil). Dadurch wird eine Verlängerung der Lebensdauer des PMT erreicht, da nur während einer Messung Licht einfällt. Weiterhin wird die Steuerung für das Magnetventil freigeschaltet. Dies dient der Sicherheit, da so sichergestellt werden kann, dass nur unter hergestellter Messbereitschaft der Hochdruckteil mit H_2 befüllt werden kann. Der verbliebene Ausgang aktiviert die Ladungsverstärker vor einer Messung, so dass diese ausschließlich während einer Messung Impulse der Drucksensoren aufnehmen.

Die Signale der vier Ladungsverstärker werden parallel an ein Oszilloskop (Tektronix TDS 3014B) gesendet, mit dem die Triggerschwelle in Abhängigkeit von Membrandicke und Vordruck erstmalig festgelegt werden kann. Weiterhin können die Druckverläufe direkt nachvollzogen werden, um etwaige Fehler zu beobachten und beheben zu können.

Mit dem PMT wird die UV-Transmission von CF_2 nach Durchgang durch den Monochromator aufgenommen und verstärkt. Daraufhin erfolgt die Einspeisung des analogen Signals in die Messkarte. Dabei wird eine theoretisch maximale Auflösung von 13 bit genutzt.

Die von Lars Sölter programmierte Messsoftware stützt sich auf Agilent VEE und wird in dieser Arbeit unverändert benutzt. Die Software verarbeitet, zusammen mit den eingegebenen Zustandsdaten des ruhenden Systems, die ankommenden Daten der Messkarte und berechnet daraus direkt die Zustandsdaten in der einfallenden und reflektierten Welle.

Abb. 2.3: Druckaufnehmersignal und dazugehöriges Komparator-Ausgangssignal

Tab. 2.1: Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Kurzform	CAS Nr.	Kurzzeichen	Reinheit [%]
Pentafluorethan	abcr	C_2HF_5	354-33-6	R-125	98
Heptafluorpropan	abcr	C_3HF_7	431-89-0	R-227ea	99,5
Trifluormethan	Linde	CHF_3	75-46-7	-	99,9999
Tetrafluorethen	Dyneon	C_2F_4	116-14-3	-	> 97
Wasserstoff	Linde	H_2	1333-74-0		99,9
Argon	Linde	Ar	7440-37-1		99,9999

2.1.2.2 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Substanzen werden von der Firma Dyneon GmbH zur Verfügung gestellt. Argon und Wasserstoff sind kommerziell erhältliche Standardgase. Argon zur Herstellung der Testgasmischungen wird mit einer Oxysorbkartusche von Sauerstoff und Wasser befreit. Wasserstoff kann hingegen ohne weitere Aufreinigung benutzt werden.

Kapitel 3

Auswertung

3.1 Allgemeines

In der Vergangenheit wurden in dieser Arbeitsgruppe bereits die thermischen Zerfälle von CHF_3 [19], C_2F_6 [20] sowie C_2F_4 [13] untersucht. Diese Moleküle zerfallen ebenso wie das Pentafluorethan und 2H-Heptafluorpropan zu CF_2 . Es ist daher naheliegend auch höhere Homologe zu bearbeiten und die Resultate mit früheren Ergebnissen zu vergleichen.

3.1.1 Experimentelle Bedingungen

Der Zerfall von Pentafluorethan und 2H-Heptafluorpropan zu CF_2 wird in einfallenden und reflektierten Stoßwellen in einem Temperaturbereich von 1200 - 2000 K bei drei verschiedenen Mischungsverhältnissen (etwa 1000 ppm, 500-600 ppm, 70 ppm) untersucht. Unterschiedliche Drücke erreicht man durch das Benutzen verschieden dicker Folien und durch Messungen entweder in der einfallenden oder reflektierten Welle. Die Badgaskonzentration liegt zwischen $1.8 \cdot 10^{-5}$ und $9.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ in der reflektierten Welle. Dies entspricht Drücken von etwa 3-12 bar.

3.1.1.1 Der Absorptionskoeffizient

Ein erster Schritt zur Auswertung der gemessenen Daten ist die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ϵ von CF_2 . Darauf aufbauend können im Folgenden andere Parameter, wie etwa Geschwindigkeitskonstanten oder Produktausbeuten berechnet werden. In dieser Arbeit wird deshalb der Absorptionskoeffizient von CF_2 bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der Temperatur mittels des Lambert-Beer'schen Gesetzes verifiziert.

Um einen möglichst genauen Wert zu erhalten, werden dabei ausschließlich experimentelle Messungen ausgewählt, bei denen gesichert ist, dass das Ausgangsmolekül

vollständig zu CF_2 zerfällt. Als Ausgangsmoleküle dienen C_2F_4 und CHF_3 . Die Messungen von C_2HF_5 und C_3HF_7 werden nicht berücksichtigt, da der Zerfall nicht in einem Schritt direkt erfolgt und somit das Maximum der erreichten Absorption nicht zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten herangezogen werden kann. Zur Bestimmung des Absorptionsmaximums wird ein Polynomfit zur Glättung über einen Ausschnitt der Messung gelegt und das Maximum abgelesen. (Abb. 3.1) Die für den Absorptionskoeffizienten erhaltenen Werte werden mit verfügbaren Daten aus der Literatur [21–26] verglichen. Literaturdaten, die in einem anderen Druck- oder Wellenlängenbereich liegen, werden entsprechend umgerechnet. Dabei wird zunächst das bekannte Sulzer-Wieland Modell [27] eingesetzt, d.h. ϵ dargestellt durch

$$\epsilon(\lambda, T) \approx \epsilon_0^m \prod_{i=1}^s \sqrt{\tanh\left(\frac{\theta_0}{2T}\right)} \cdot \exp\left(-\sum_{i=1}^s \tanh\left(\frac{\theta_0}{2T}\right) \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_{0i}}\right)^2\right) \quad (3.1)$$

$$\epsilon(\lambda, T) = 1.07 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda_0 = 40300 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\lambda_{0i} = 1100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\theta_{0i} = 960 \text{ K}$$

$$s = 2$$

Die Sulzer-Wieland Anpassung gibt die Werte von Carlson [26] und Battin-Leclerc [21] gut wieder. Allerdings passen die Daten von Schug und Wagner [25], sowie die in dieser Arbeit gemessenen Werte weniger gut zu diesem theoretischen Ansatz. Daher wird als Alternative eine Gauss-Anpassung an die Messdaten vorgenommen, die die experimentellen Ergebnisse am besten abbildet (Abb. 3.2). Es gilt dabei folgende Abhängigkeit:

$$\epsilon(\lambda = 248 \text{ nm}, T) \approx 3.3510^6 + 4.610^7 \cdot e^{-\left(\frac{T+1457 \text{ K}}{1272 \text{ K}}\right)^2} - 245 \cdot (T/\text{K}) \quad (3.2)$$

Mit dem dargestellten Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda = 248 \text{ nm}, T)$ (Abb. 3.2) werden alle weiteren Rechnungen ausgeführt.

3.1.2 Signalauswertung

Zur Beobachtung der Reaktionskinetik von C_2HF_5 und C_3HF_7 wird der im Experimententeil beschriebene optische Aufbau genutzt. Die Abbildungen 3.3, 3.4 und 3.5

Abb. 3.1: Bestimmung des Absorptionsmaximums

Tab. 3.1: Absorptionskoeffizienten

[21]		[22–24]		[25]	
ϵ ($10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	T / K	ϵ ($10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	T / K	ϵ ($10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	T / K
9.97	295	1.709	2878	3.00	1400
9.75	323	2.252	2085	3.00	2000
8.44	373	2.717	1804	3.00	2700
7.00	473				
6.29	573				
5.34	673				
4.42	873

Abb. 3.2: Absorptionskoeffizient von CF_2 . •: C_2F_4 , diese Arbeit; ○: CHF_3 , diese Arbeit; •: Schug und Wagner [25]; •: Modica [22–24]; •: Battin-Leclerc [21]; graue Linie: Sulzer-Wieland-Anpassung; schwarze Linie: Gauss-Anpassung

zeigen typische Einzelschussergebnisse von Pentafluorethan bei verschiedenen Temperaturen in der reflektierten Welle. Aufgetragen ist hierbei die optische Dichte (OD) gegen die Zeit. Vor jedem Schuss werden drei Dunkelmessungen vorgenommen und gemittelt, daraus resultiert die Intensität I_{dunkel} . Das gemittelte Signal wird von der folgenden Messung abgezogen. Zur Ermittlung der Intensität des Analysenlichts I_0 wird das Signal im Zeitraum zwischen dem Anfang der Messperiode und dem ersten Triggersignal (einfallende Welle) gemittelt. Nach dem Gesetz von Lambert-Beer erhält man die optische Dichte wie folgt:

$$OD = \log\left(\frac{I - I_{\text{dunkel}}}{I_0 - I_{\text{dunkel}}}\right) \quad (3.3)$$

Im Folgenden werden Absorptions-Zeit-Profile von Zerfallsexperimenten betrachtet. Die Abbildungen (3.3, 3.4 und 3.5) zeigen deutlich die Schlieren der einfallenden und reflektierten Welle. Der Nullpunkt der Zeit wird auf das Maximum der Schlierensignale der einfallenden oder reflektierten Welle gelegt, je nachdem hinter welcher

Front die Reaktion untersucht wird. In Abhängigkeit von der Temperatur kommt es hinter der einfallenden oder reflektierten Welle zu einem Anstieg der Absorption durch sich bildendes CF_2 . Bei Temperaturen von $T_5 = 1200 - 2000 \text{ K}$ finden die Reaktionen von C_2HF_5 und C_3HF_7 ausschließlich hinter der reflektierten Welle statt. Um Absorptionssignale von CF_2 in der einfallenden Welle zu erhalten, muss T_5 deutlich über 2000 K , bzw. T_2 über 1200 K liegen.

Abb. 3.3 zeigt ein Absorptions-Zeit Profil von C_2HF_5 bei einer Temperatur von 1269 K und einer Reaktandenkonzentration von 1000 ppm . Die Absorption des CF_2 beginnt hinter der reflektierten Welle und steigt, bedingt durch die niedrige Temperatur, nur langsam an, ohne im Beobachtungszeitraum ein Maximum zu erreichen.

Hingegen beschreibt Abb. 3.4 ein Absorptions-Zeit-Profil von C_2HF_5 bei einer Temperatur von 1596 K und einer Reaktandenkonzentration von 1000 ppm . Die Absorption von CF_2 beginnt hier ebenfalls hinter der reflektierten Welle, steigt jedoch bedeutend schneller an und erreicht ein beinahe konstantes Maximum.

Bei hohen Temperaturen wie in Abb. 3.5 bei 2049 K und 1000 ppm erfolgt die Absorption sehr schnell hinter der reflektierten Welle, weshalb der Anstieg des Signals fast senkrecht erscheint. Die Bildung des CF_2 durchläuft schon nach kurzer Zeit ein Absorptionsmaximum um in eine kurze Sättigung überzugehen. Danach kommt es nach etwa 0.75 ms zu einem weiteren kleinen Anstieg des Absorptionssignals, d.h. es wird auf einer längeren Zeitskala neues CF_2 verzögert gebildet.

Abb. 3.6 zeigt die CF_2 -Bildung nach der einfallenden Welle bei einer Temperatur von 2017 K und 1000 ppm . Die Radikalbildung erfolgt schnell und geht in eine Sättigung über, bis zum Eintreffen der reflektierten Welle. Danach ist ein rapider Abfall zu beobachten, da es durch den Temperatursprung zu sehr schnellen Folgereaktionen kommt und die Bildung von CF_2 abgeschlossen ist.

3.2 Detailauswertung

3.2.1 Bestimmung der Ausbeute

Der erste Schritt zur Auswertung der gemessenen Signale ist die Bestimmung der maximalen CF_2 -Ausbeute. Der erhaltene Maximalwert der beobachteten optischen Dichte $OD_{\max}$ wird mit dem Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda = 248 \text{ nm}, T)$ verglichen, wodurch sich die Ausbeute an CF_2 pro C_2HF_5 -Molekül (bzw. pro C_3HF_7 -Molekül) bestimmen lässt.

Dabei zeigt sich, dass unabhängig von der Reaktandenkonzentration ein C_2HF_5 -Molekül zu zwei CF_2 (bzw. ein C_3HF_7 -Molekül zu drei CF_2) zerfällt. Die Ausbeute

Abb. 3.3: Zerfall von C_2HF_5 : $\lambda = 248 \text{ nm}$ $T = 1269 \text{ K}$, $[\text{Ar}] = 8.98 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$

Abb. 3.4: Zerfall von C_2HF_5 : $\lambda = 248 \text{ nm}$ $T = 1596 \text{ K}$, $[\text{Ar}] = 7.06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$

Abb. 3.5: Zerfall von C_2HF_5 : $\lambda = 248$ nm $T=2049$ K, $[Ar]=1.98 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³

Abb. 3.6: Zerfall von C_2HF_5 : $\lambda = 248$ nm $T=2017$ K, $[Ar]=7.02 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³

Abb. 3.7: Absorptionskoeffizienten von C_2HF_5 und C_3HF_7 im Vergleich zur Gaussanpassung von Gl. (3.2), $\bullet$: C_2HF_5 , $\circ$: C_3HF_7

ist allerdings temperaturabhängig, d.h. bei kleinen Temperaturen ist während der zugänglichen Messzeit kein voller Umsatz zu erhalten. Die Grafik 3.7 illustriert die aus dem OD_{max} erhaltenen Absorptionskoeffizienten für C_2HF_5 und C_3HF_7 . Hierbei wurden die Faktoren (2 für C_2HF_5 und 3 für C_3HF_7) bereits mit einbezogen. Es zeigt sich dann eine gute Übereinstimmung mit der in 3.1.1.1 beschriebenen Gauss-Anpassung an den Absorptionskoeffizienten ϵ .

3.2.2 Visuelle Bewertung der Messdaten

Als nächster Schritt bietet sich an, die gemessenen Absorptions-Zeit-Profile rein visuell zu beurteilen. Unter der Annahme der vollständigen Konversion von C_2HF_5 bzw. C_3HF_7 zu CF_2 , ist ein Verlauf nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zu erwarten (Abb. 3.5). Es zeigt sich jedoch, dass die Auftragungen häufig einen anderen Verlauf zeigen. Während der vordere Teil nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zu reagieren scheint, ergeben sich danach größere Abweichungen von diesem Verhalten. Bei kleinen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen wird nach einer Induktionszeit eine Beschleunigung der Reaktion sichtbar. Bei hohen

Abb. 3.8: Zerfall von C_2HF_5 : $T=2065\text{ K}$, 67 ppm.

Temperaturen ist ein CF_2 -Verbrauch zu beobachten, nachdem die primäre Bildung von CF_2 durch Dissoziation beendet war (siehe Abb. 3.8).

3.2.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Als folgender Teil der Auswertung wird eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k bestimmt.

Jede Messung folgt, zumindest im Bereich der Anfangssteigung, einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung, da die Argonkonzentration bei jedem Mischverhältnis um ein vielfaches größer ist, als die Reaktandenkonzentration. Während die Zerfallsreaktion im Niederdruckbereich sowohl von der Reaktanden, als auch von der Badgaskonzentration abhängig ist, kommt es im Hochdruckbereich nur noch zu einer Abhängigkeit von der Reaktandenkonzentration. Die Argonkonzentration hat dann keinen Einfluss mehr auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Im Falloffbereich liegt die Reaktionsordnung zwischen einer Reaktion erster und nullter Ordnung bezüglich der Argonkonzentration.

Die Bildung von CF_2 verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

Abb. 3.9: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus der Anfangssteigung

$$[CF_2] = [CF_2]_{t=\infty} \cdot [1 - \exp(k_a t)] \quad (3.4)$$

wobei

$$[CF_2]_{t=\infty} = 2 [C_2HF_5]_{t=0} \quad (3.5)$$

entspricht.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante wurde mit einer einfach-exponentiellen Funktion die Anfangssteigung der Absorbanz angepasst. Wichtig ist dabei, erst nach dem Schlierensignal mit der Anpassung zu beginnen und weiterhin ausschließlich den Anfangsbereich der Steigung zu erfassen, um sicherzugehen, dass die CF_2 -Bildung dort nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verläuft. Die sich daraus ergebene Steigung wird dann genutzt, um die Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen.

Abb. 3.10: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstante von C_2HF_5 : •: 1000 ppm, •: 500 ppm, •: 70 ppm

Die aus den jeweiligen Einzelmessungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten werden logarithmisch gegen das Inverse der Temperatur aufgetragen (siehe Abb. 3.10 für C_2HF_5 und Abb. 3.11 für C_3HF_7), es wird also eine Arrhenius-Auftragung gewählt. Bei Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten wird deutlich, dass die berechneten k eine Abhängigkeit von der Konzentration zeigen. Deshalb ist es nicht sinnvoll eine Gesamtgeschwindigkeitskonstante anzugeben. Im Folgenden sind daher die Geschwindigkeitskonstanten von C_2HF_5 $k_{C_2HF_5,l}$ (für niedrige Konzentrationen um 70 ppm) und $k_{C_2HF_5,h}$ (für hohe Konzentrationen um 1000 ppm), sowie die Geschwindigkeitskonstanten von C_3HF_7 $k_{C_3HF_7,l}$ (für niedrige Konzentrationen um 70 ppm) und $k_{C_3HF_7,h}$ (für hohe Konzentrationen um 1000 ppm) angegeben:

$$k_{C_2HF_5,l} = 8.2 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-41400 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad (3.6)$$

$$k_{C_3HF_7,l} = 4.2 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-36750 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad (3.7)$$

Abb. 3.11: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstante von C_3HF_7 : •: 1000 ppm, •: 600 ppm, •: 70 ppm

$$k_{C_2HF_5,h} = 1.2 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-36580 \text{ K}/T) s^{-1} \quad (3.8)$$

$$k_{C_3HF_7,h} = 5.7 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-25440 \text{ K}/T) s^{-1} \quad (3.9)$$

Diese Geschwindigkeitskonstanten sind zusammengesetzt und können Effekte von sekundären Reaktionen beinhalten, sowie auch durch den Druck beeinflusst sein.

Kapitel 4

Diskussion

4.1 Resultate zur Pyrolyse des Pentafluorethans

Nachdem alle Schritte der Auswertung vorgenommen wurden, können die Resultate beurteilt werden. Auf den ersten Blick könnte man aus den Messungen schließen, dass die Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verläuft. Dies würde durch die Ausbeutenbestimmung unterstützt.

Es könnte angenommen werden, dass die Reaktion über zwei Stufen verläuft und dabei pro Molekül C_2HF_5 zwei CF_2 gebildet werden. Im Anschluss an Reaktion (1.1) würde hierbei die folgende Reaktion:

auftreten.

Bei näherer Betrachtung der aufgetragenen Messungen wird jedoch deutlich, dass größere Abweichungen zu diesem Mechanismus vorliegen. Induktionszeiten bzw. eine verzögerte Bildung von CF_2 deuten darauf hin, dass die Reaktion nicht nach o.g. Schema verläuft. Dies legt vor allem die Beobachtung einer Konzentrationsabhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten in Abb. 3.10 nahe.

Ein direkter Vergleich von Messungen bei 70 ppm und 500-1000 ppm bei gleicher Temperatur liefert ein aufschlussreiches Bild. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen, dass bei unveränderter Ausbeute die CF_2 -Bildung unterschiedlich verläuft und von Gleichung 3.4 abweicht.

Dies bestätigt sich in der Auftragung Abb. 3.10. Dabei wird sichtbar, dass es einen Übergang zwischen den effektiven Geschwindigkeitskonstanten für hohe und niedrige Konzentrationen gibt, wie durch die Gleichungen (3.6) und (3.8) beschrieben wird.

Abb. 4.1: Vergleich der CF_2 -Bildung aus C_2HF_5 bei niedrigen (grau, 70 ppm) und hohen Konzentrationen (schwarz, 1000 ppm) bei etwa 1800 K

Abb. 4.2: Vergleich der CF_2 -Bildung aus C_2HF_5 bei niedrigen (grau, 70 ppm) und hohen Konzentrationen (schwarz, 600 ppm) bei etwa 2000 K

Abb. 4.3: Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstante von C_2HF_5 : $\bullet$: 70 ppm; $\bullet$: 1000 ppm; $\bullet$: 600 ppm; blaue Linie: $k_{C_2H_5,l}$ (Gl. 3.6), schwarze Linie: $k_{C_2HF_5,h}$ (Gl. 3.8), violette Linie: $k_{C_2F_6}$ [28]; magenta Linie: k_{CF_3H} [19])

Die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung von niedriger zu hoher Konzentration ist signifikant. Abbildung 4.3 zeigt die bereits bekannte Arrhenius-Auftragung, in die nun jedoch Geschwindigkeitskonstanten der Bindungsbruchreaktion

aus [28] sowie Geschwindigkeitskonstanten für die CF_2 -Bildung durch die Reaktion:

bei gleicher Argonkonzentration ($[Ar] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$), aus [19] einbezogen wurden.

Hierbei zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (4.2) nahe denen für den C_2HF_5 -Zerfalls bei geringer Konzentration liegen, während die Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (4.3) eher denen hoher Konzentration zuzuordnen sind.

4.1.1 Modellierung der primären Reaktionsschritte

Da das während des C_2HF_5 -Zerfalls gebildete CF_2 nicht aus dem ersten Reaktionsschritt stammt, erscheint es notwendig, die primären Reaktionswege quantenchemisch zu untersuchen. In der Literatur [11, 12, 29] finden sich einige, jedoch unvollständige, quantenchemische Rechnungen hierzu, so dass weitere Berechnungen durchzuführen sind.

Zur Beurteilung der thermochemischen Eigenschaften von Übergangszuständen werden von Carlos Cobos für eine Auswahl möglicher Zerfallskanäle Dichtefunktionaltheorie (DFT) und zusammengesetzte Berechnungen mit der ab initio Methode vorgenommen. Zuerst werden zwei DFT-Methoden (BMK [30] und M06-2X [31]) mit dem 6-311++G(3df,2pd) Basissatz kombiniert. Danach folgt eine ab initio Rechnung mittels der CBS-QBS (Complete Basis Set) Methode [32], sowie G3MP2B3 [33] und G4 [34] Gaussian-Modell-Rechnungen mit dem Gaussian 09 Algorithmus [35]. Folgende primäre Reaktionsschritte werden berücksichtigt:

Abb. 4.4: Energieprofil der Reaktionen von C_2HF_5

Tab. 4.1: Reaktionsenthalpien für die Zerfallskanäle von C_2HF_5 bei 0 K in kJ mol^{-1}

Reaktionsprodukt	BMK [30]	MO6-2X [31]	CBS-QB3 [32]	G3MP2B3 [33]	G4 [34]	Table [36]
$CF_3CF + HF$ (4.4)	333	337	326	324	318	-
$CF_2CF_2 + HF$ (4.5)	170	172	164	164	162	166
$CF_4 + CFH$ (4.6)	331	332	330	329	323	332
$CF_3H + CF_2$ (4.7)	220	230	226	226	220	232
$CF_3 + CF_2H$ (4.8)	389	397	406	405	392	410

Tab. 4.2: Barrierenhöhen für die Zerfallskanäle von C_2HF_5 bei 0 K in kJ mol^{-1}

Reaktionsprodukt	BMK [30]	MO6-2X [31]	CBS-QB3 [32]	G3MP2B3 [33]	G4 [34]
$CF_3CF + HF$ (4.4)	352	355	348	341	341
$CF_2CF_2 + HF$ (4.5)	364	369	373	367	368
$CF_4 + CFH$ (4.6)	544	536	538	532	534
$CF_3H + CF_2$ (4.7)	396	400	381	379	379
$CF_3 + CF_2H$ (4.8)	389	397	406	405	392

Bei genauerer Betrachtung zeigen Tabelle 4.2 und Abbildung 4.4, dass drei Eliminationsprozesse existieren, welche direkt oder mit einem zweiten, sehr schnellen Prozess, als Folge zu CF_2 führen. Die elektronische Barriere für die Isomerisierung

wird mit dem G3MP2B3 Verfahren zu 148 kJ mol^{-1} berechnet, d.h. diese Reaktion verläuft sehr schnell. Andererseits ist die Sekundärdissoziation von C_2F_4 mit einer Bindungsenergie von $\Delta H_0^0 = 282 \text{ kJ mol}^{-1}$ schnell genug [13], so dass die CF_2 -Bildung der Reaktionen (4.4) und (4.5) durch die Geschwindigkeit der Folgeprozesse dominiert wird. Die drei Eliminationreaktionen (4.4), (4.5) und (4.6) werden durch starre aktivierte Komplexe beschrieben. Sie konkurrieren mit dem lockeren aktivierten Komplex der C-C-Bindungsbruchreaktion (4.8). In [37] wurde mittels Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation bereits eine Dominanz von Reaktion (4.8) über (4.4) gefunden. In den Arbeiten von [12] und [9] wurde ein solches Verhalten allerdings nur für Temperaturen über 1350 K vorgeschlagen, während das Gegenteil für niedrige Temperaturen beobachtet wurde.

Um den offenbar vorhandenen Übergang zwischen der Reaktion (4.4) mit starrem aktiviertem Komplex bei niedrigen Temperaturen und Reaktion (4.8) mit locker aktiviertem Komplex bei hohen Temperaturen besser verstehen zu können, werden auch die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen modelliert. Die dafür benötigten Frequenzen der aktivierten Komplexe, sowie die Frequenzen der Muttermoleküle, werden mittels DFT-Berechnungen bestimmt (siehe Anhang). Als Resultat für Reaktion (4.4) ergibt sich eine Hochdruckgeschwindigkeitskonstante:

$$k_{4.4,\infty} = 5.5 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-365 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1} \quad (4.10)$$

Da die vorliegenden Experimente und frühere Arbeiten [9, 11, 12] eine extrem große Druckdifferenz aufweisen ($10^{-1} - 10^4$ Torr) wird außerdem die Niederdruckgeschwindigkeitskonstante $k_{4.4,0}$ [38–40] sowie der Verbreiterungsfaktor der Falloff-Kurve $F_{cent,4.4}$ bestimmt. Obwohl die Falloff-Kurve sehr breit ist ($F_{cent,4.4} < 0.1$, bei $T > 1000$ K) liegt Reaktion (4.4) in dieser Arbeit im Gegensatz zu Reaktion (4.3) nahe des Hochdrucklimits. Hierbei ist zu beachten, dass die modellierte Geschwindigkeitskonstante $k_{4.4}$ näher an den Ergebnissen von [11] ($k_{4.4,\infty}(1300 \text{ K}) = 2.7 \text{ s}^{-1}$ und $k_{4.4}(1300 \text{ K}) = 7.6 \text{ s}^{-1}$) liegt, als an der Geschwindigkeitskonstante von [9] ($k_{4.4}(1300 \text{ K}) = 37 \text{ s}^{-1}$). Diese Diskrepanz ist vermutlich auf die unterschiedlichen Reaktandenkonzentrationen zurückzuführen. Auf ähnliche Weise werden die Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (4.5) und (4.7) modelliert. Auf Reaktion (4.6) wird nicht näher eingegangen, da die Energiebarriere zu hoch ist, um zur Reaktion beizutragen (siehe Tabelle 4.2). Man erhält folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (4.5) und (4.7):

$$k_{4.5,\infty} = 2.1 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-389 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1} \quad (4.11)$$

$$k_{4.7,\infty} = 1.6 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-399 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1} \quad (4.12)$$

Daraus ergibt sich direkt, dass diese beiden Reaktionskanäle gegenüber Reaktion (4.4) zu vernachlässigen sind.

Vergleicht man nun das modellierte $k_{4.4,\infty}$ mit dem gemessenen $k_{\text{C}_2\text{HF}_5,l}$ aus Gleichung (3.6) und betrachtet man die Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, liegt der Schluss nahe, dass nicht die HF-Elimination (4.4), sondern der C-C-Bindungsbruch (4.8) die C_2HF_5 -Zersetzung dominiert (bei den

hier genutzten Bedingungen und Temperaturen über 1400 K). Die Experimente zur Multiphotonen-Dissoziation aus den Arbeiten von [41] und [42] unterstützen dieses Ergebnis.

Energieabhängige spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ für diesen Prozess werden in [29] mit denen für Reaktion (4.4) verglichen. Diese Rechnungen sind allerdings nur vorläufig. Da das detaillierte Wissen über die Potentialhyperfläche für den Bindungsbruch von $\text{CF}_3\text{--CF}_2\text{H}$ fehlt, um solche Berechnungen selbst durchzuführen, wird sich im Folgenden auf den Vergleich mit dem Bindungsbruch von $\text{CF}_3\text{--CF}_3$ aus der Arbeit von [20] bezogen. Auf Basis von druck- und temperaturabhängigen Experimenten für die Reaktion [20]

wird die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante für den C_2F_6 -Zerfall erhalten. Da die Bindungsenergie von $\text{CF}_3\text{--CF}_3$ mit 410 kJ mol^{-1} (bei 0 K) praktisch identisch mit dem Wert von C_2HF_5 ([36] und Tabelle 4.1) ist, kann angenommen werden, dass die limitierenden Hochdruck-Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten ebenfalls beinahe gleich sind. Das heißt, es wird angenommen, dass $k_{4.8,\infty}$ durch den Wert

$$k_{4.9,\infty} = 2.2 \cdot 10^{18} \cdot \exp(-410 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1} \quad (4.14)$$

aus [20] für C_2F_6 gegeben ist.

Beruhend auf Falloff-Effekten ist dabei zu beachten, dass für Reaktion (4.8), bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen, eine Verringerung von $k_{4.8}$ zu Werten, die niedriger sind als $k_{4.8,\infty}$, zu erwarten ist. Die Modellierung [38] der limitierenden Niederdruckgeschwindigkeitskonstante $k_{4.8,0}$ führt zu beinahe identischen Ergebnissen, wie für die Reaktion (4.13) [28]:

$$k_{4.8,0} = 4.3 \cdot 10^{34} (T/300 \text{ K})^{-13.8} \cdot \exp - 410 \text{ kJ mol}^{-1}/RT \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4.15)$$

Darüber hinaus werden Verbreiterungsfaktoren [38–40] für die Falloff-Kurven bei 1300 - 2000 K abgeschätzt mit $F_{cent,4.8} \approx 0.04$. Dies bedeutet (siehe auch Abb. 3 in [28]), dass $k_{4.8}$ um etwa den Faktor 3 niedriger liegt, als $k_{4.8,\infty}$ (bei $[\text{Ar}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ und $T = 1300 \text{ K}$), während bei Temperaturen unter $T = 1500 \text{ K}$ der Faktor auf 5 steigt und sogar auf einen Faktor von 10 unter $T = 1800 \text{ K}$. Diese

Ergebnisse werden in Abb. 4.3 zusammengefasst und stimmen gut mit den vorliegenden Ergebnissen für niedrige Konzentrationen (und damit $k_{C_2HF_5,l}$) überein. Beachtet werden sollte bei der Abbildung, dass die durchgezogene Linie aufgrund von verschiedenen Falloff-Effekten bei unterschiedlichen Temperaturen nicht-linear ist (siehe auch [19]).

Die beschriebenen Falloff-Effekte erklären auch gut die gegensätzlichen Schlussfolgerungen über die Dominanz der HF-Elimination (4.4) [5] und die des C-C-Bindungsbruchs in dieser Arbeit bzw. [9]. Bei 10^{-4} Torr und 1300 K liegen beide Reaktionen (4.4 und 4.8) nahe ihren Niederdruck-Grenzen. Dort wird $k_{4.4,0}$ aufgrund der kleineren Energiebarriere und der Verarmung der höheren Reaktionskanäle bei Zwei-Kanal-unimolekularen Reaktionen bei niedrigen Drücken [19] signifikant größer als $k_{4.8,0}$. Eine Möglichkeit wäre es, diesen Verarmungseffekt durch Kombination von [29] und [43] zu modellieren, um abschätzen zu können, bei welcher Temperatur im Niederdruckbereich die primären Zerfallsprozesse des Radikalmechanismus über die HF-Elimination dominieren.

Dies wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt, da unter praktischen Gesichtspunkten wie z.B. der Brandbekämpfung nur Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten von Interesse sind. Dort ist $k_{4.4,\infty}$ jedoch wesentlich kleiner als $k_{4.8,\infty}$, zumindest für Temperaturen von $T > 850$ K (siehe Gleichung 4.10 und 4.14). Dies führt dazu, dass auch die Produktausbeuten von C_2HF_5 aus [5] nicht für praktische Anwendungen berücksichtigt werden sollten.

4.1.2 Modellierung des Sekundärmechanismus

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen bei niedrigen Reaktandkonzentrationen die Dissoziation durch den primären Schritt 4.8, d.h. den C-C-Bindungsbruch, eingeleitet wird. Die daraus abgeleitete Geschwindigkeitskonstante stimmt mit der von Reaktion $C_2F_6 \longrightarrow 2CF_3$ überein. Beide Reaktionen liegen energetisch nahe beieinander. Es ist daher anzunehmen, dass $k_{4.8}$ mit der Geschwindigkeitskonstante des C_2F_6 -Zerfalls übereinstimmt. Dieser wurde druck- und temperaturabhängig bereits in [20] untersucht und druckabhängige Arrhenius-Ausdrücke formuliert (siehe Abb. (4.2), bzw. [20]). Die CF_2 -Bildung erfolgt dann im nächsten Schritt über die Reaktion $CF_2H + (M) \longrightarrow CF_2 + H + (M)$ und den langsameren Zerfall von CF_3 :

Daraus ergibt sich folgende Gesamtreaktion für den C_2HF_5 -Zerfall:

Reaktion (4.16) wurde in [28] untersucht. Die Reaktion liegt nahe dem Niederdruckgrenzbereich für die unimolekulare Dissoziation mit einer Geschwindigkeitskonstante von:

$$k_{4.16} = [\text{Ar}] 3.5 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-249.6 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4.18)$$

Bei einer Temperatur von 1500 K und Drücken von $[\text{Ar}] = 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ ergibt sich $k_{4.16} = 7 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, während $k_{4.8} = 3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ ist. Andererseits beträgt die $\text{F}_2\text{C}-\text{H}$ -Bindungsenergie bei 0 K 260 kJ mol^{-1} (aus [36], bzw. $262.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf Basis des G4MP2 Niveaus) und ist damit beträchtlich kleiner als die von $\text{F}_2\text{C}-\text{F}$, welche 350 kJ mol^{-1} beträgt ([36] bzw. $350.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf Basis des G4MP2 Niveaus). Daher sollte die Reaktion $\text{CF}_2\text{H} + (\text{M}) \longrightarrow \text{CF}_2 + \text{H} + (\text{M})$ viel schneller sein, als Reaktion (4.8) und sofort zu einem CF_2 führen, während das zweite CF_2 auf einer langsameren Zeitskala gebildet wird. Einige Hinweise für die verspätete Bildung des zweiten CF_2 sind wahrscheinlich am unteren Ende des in dieser Arbeit betrachteten Temperaturbereichs sichtbar.

Der beschriebene Radikalmechanismus für C_2HF_5 bei höheren Reaktandenkonzentrationen (1000 ppm) zeigt eine unerwartete langsamere Bildung von CF_2 , während die Gesamtausbeute gleich bleibt, bei zwei CF_2 pro C_2HF_5 -Molekül. Quantenchemische Rechnungen können helfen, den Ursprung dieses Konzentrationseffektes zu identifizieren. Endotherme Reaktionen wie, z.B.

mit $\Delta H_0^0 \approx 167.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (auf dem G3MP2B3 Niveau) und

mit $\Delta H_0^0 = 109.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (auf dem G4MP2 Level) können bei den vorliegenden niedrigen Reaktandenkonzentrationen wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Andererseits könnte eine kurze Kettenreaktion in Betracht gezogen werden, welche mit der folgenden Reaktion beginnt:

mit $\Delta H_0^0 = -48.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (auf dem G3MP2B3 Niveau). Darauf folgend schließt sich die Reaktion $\text{CF}_2\text{H} + (\text{M}) \longrightarrow \text{CF}_2 + \text{H} + (\text{M})$ an, welche erneut H-Atome bildet und C_2HF_5 in CF_2 und CF_3H überführt. Darüber hinaus setzt diese Reaktion das zweite CF_2 mittels CF_3H -Zerfalls (Reaktion (4.3)) frei.

Die vorliegenden Rechnungen zeigen jedoch, dass Reaktion (4.21) eine große Barriere besitzt ($\Delta H_0^0 = 224.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf dem G3MP2B3 Niveau, bzw. $\Delta H_0^0 = 252.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf dem CBS-QB3 Niveau) und damit ausgeschlossen werden kann.

Als Alternative bietet sich die folgende nahezu thermoneutrale ($\Delta H_{298}^0 = -2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) Reaktion an:

welche mit den Reaktionen:

und

eine $\text{CF}_3/\text{C}_2\text{F}_5$ -Kette bildet, die zu CF_3H führt.

Es existieren nur sehr unvollständige Daten für Reaktion (4.24) [44]. Deshalb wird die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (4.24) mittels CBS-QB3-Berechnungen und Transition State Theory zu $k_{4.24} \approx 1.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1500 K) und $k_{4.24} \approx 1.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2000 K) ermittelt. Desgleichen wird $k_{4.22} \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1500 K) und $k_{4.22} \approx 2.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2000 K) bestimmt. Unabhängig davon, ob CF_3 durch die Primärreaktion (4.8) oder die Folge von (4.22) und (4.23) gebildet wird, würde der vorgeschlagene Mechanismus bei hohen Konzentrationen die CF_3H -Bildung plausibel erklären. Beispielsweise würde sich bei 1500 K und 1000 ppm Reaktandenkonzentration eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster-Ordnung von $1.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ergeben.

Eine weitere Möglichkeit wäre es, einen Kettenmechanismus zu formulieren, der über F-Atome verläuft. Fluoratome könnten durch Reaktion (4.16) gebildet werden und über

ein H-Atom vom C_2HF_5 abstrahieren. Als Folge könnten die Reaktionen (4.23) und (4.24) auftreten und wiederum eine CF_3H -bildende Kette beginnen. Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (4.25) können aus [45] und [46] abgeleitet werden. Dieser Reaktionsweg könnte für hohe Konzentrationen (1000 ppm) möglich sein.

Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass der vorgeschlagene Mechanismus vorläufig ist, auch wenn dieser alle Aspekte der beobachteten CF_2 -Experimente beschreibt. Sowohl die Produktausbeuten von zwei CF_2 pro C_2HF_5 -Molekül, als auch die herabgesetzte Geschwindigkeit der CF_2 -Bildung bei höheren Konzentrationen von C_2HF_5 durch bimolekulare Reaktionen von Intermediaten (wahrscheinlich H-Atome) lassen sich so verstehen. Auch der Übergang von einer höheren Geschwindigkeitskonstanten für den C_2HF_5 -Zerfall bei niedrigen Konzentrationen, welcher nahe an der C_2F_6 -Zerfallsrate liegt, zu einer Geschwindigkeitskonstanten bei höheren Konzentrationen in der Größe der CF_3H -Zerfallsrate, wird damit erklärt. Die Endprodukte sind unter den vorliegenden Bedingungen dann CF_2 , HF und H_2 , sowie H- und F-Atome, welche auf längeren Zeitskalen rekombinieren.

4.2 Resultate zur Pyrolyse des Heptafluorethans

Die Experimente mit C_3HF_7 sehen sowohl in ihrer Arrhenius-Auftragung, als auch bei den Einzelschussmessungen denen mit C_2HF_5 ähnlich. Auch in diesem Fall zeigt sich eine Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, was einen Mechanismus analog zum C_2HF_5 -System nahelegt.

Die Stoßwellenuntersuchungen aus [3] nehmen den schon erwähnten 68-Schritt Reaktionsmechanismus an, deren initiale Schritte wie folgt aussehen:

Abb. 4.5: Arrheniusauftragung der effektiven Geschwindigkeitskonstante der Pyrolyse von C_3HF_7 : $\bullet$ 70 ppm; $\bullet$ 1000 ppm; $\bullet$ 500 ppm; blaue Linie: $k_{C_3HF_7,l}$ (Gl. 3.7), schwarze Linie: $k_{C_3HF_7,h}$ (Gl. 3.9), rote Linie: $k(C_3HF_7 \longrightarrow CF_3CHF + CF_3)$ [3]

sowie

Mittels der in dieser Arbeit genutzten UV-Absorptionsspektroskopie von CF_2 könnten die Reaktionen (4.26) und (4.27) gut nachweisbar sein, da CF_2 direkt aus C_3F_6 oder CF_3CHF gebildet werden kann. Ähnlich dem C_2HF_5 -Zerfall liegt es nahe, einen Mechanismus anzunehmen, bei dem aus C_3HF_7 in einem ersten Reaktionsschritt C_3F_6 gebildet wird, welches schnell zu CF_2 zerfällt. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch, dass auch der Pyrolyse von Heptafluorethan ein komplexerer Radikalmechanismus zu Grunde liegen muss.

Der direkte Vergleich (Abb. 4.5) der Geschwindigkeitskonstanten von niedriger und hoher Konzentration von C_3HF_7 zeigt ein ähnliches Verhalten wie beim C_2HF_5 . Es scheint ebenfalls ein Übergang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten hoher und

Abb. 4.6: Vergleich zweier Einzelschussmessungen von C_3HF_7 . Graue Linie: 70 ppm, schwarze Linie: 900 ppm bei etwa 2000 K

Abb. 4.7: Vergleich zweier Einzelschussmessungen von C_3HF_7 . Graue Linie: 70 ppm, schwarze Linie: 500 ppm bei etwa 1750 K

niedriger Reaktandenkonzentrationen zu existieren. Die Geschwindigkeitskonstante für niedrige Konzentrationen liegt näher bei der für Reaktion (4.2) ($\text{C}_2\text{F}_6 \longrightarrow 2\text{CF}_3$), während k für hohe Konzentrationen näher bei der für Reaktion (4.3) ($\text{CF}_3\text{H} \longrightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}$) liegt. Weiterhin fällt auf, dass $k_{\text{C}_3\text{HF}_7,l}$ um etwa einen Faktor 10 größer ist, als $k_{\text{C}_2\text{HF}_5,l}$.

Dabei muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass $k_{\text{C}_3\text{HF}_7,l}$ und $k_{\text{C}_3\text{HF}_7,h}$ ebenso wie $k_{\text{C}_2\text{HF}_5,l}$ und $k_{\text{C}_2\text{HF}_5,h}$ lediglich zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstanten sind, in denen auch Effekte von sekundären Reaktionen eine Rolle spielen.

Quantenchemische Rechnungen der primären Reaktionsschritte von C_3HF_7 sind bereits in [47] durchgeführt worden. Von Carlos Cobos werden diese Rechnungen auf weitere mögliche primäre, wie auch sekundäre, Reaktionsschritte ausgedehnt.

4.2.1 Modellierung der primären Reaktionsschritte

Für die verschiedenen möglichen Zerfallsschritte des C_3HF_7 werden die schon in Abschnitt 4.1.1 genannten quantenchemischen Rechnungen durchgeführt, um die Thermochemie und die Energiebarrieren zu bestimmen. Die Tabellen 4.3 und 4.4 fassen die Resultate zusammen. Folgende Reaktionswege werden berücksichtigt:

Die Reaktionen (4.29), (4.30) und (4.31) sind Eliminationsreaktionen mit starren aktivierten Komplexen, während der zu bevorzugende, einfache Bindungsbruch durch Reaktion (4.32) dargestellt wird. Ebenso wie für das C_2HF_5 muss die temperatur- und druckabhängige Konkurrenz zwischen Reaktionen mit starren und lockeren

Tab. 4.3: Reaktionsenthalpien für die Zerfallskanäle von C_3HF_7 bei 0 K in kJ mol^{-1}

Reaktionsprodukt	BMK [30]	MO6-2X [31]	CBS-QB3 [32]	G3MP2B3 [33]	G4 [34]	Table [47]
$CF_3CFCF_2 + HF(4 \cdot 29)$	138	141	134	130	128	146
$CF_3CCF_3 + HF(4 \cdot 30)$	409	410	407	393	387	401
$CHF_3 + CF_3CF(4 \cdot 31)$	341	355	353	348	339	343
$CF_3CFH + CF_3(4 \cdot 32)$	377	388	399	393	370	386

Tab. 4.4: Barrierenhöhen für die Zerfallskanäle von C_3HF_7 bei 0 K (bzw. bei 298 K in kJ mol^{-1} [47])

Reaktionsprodukt	BMK [30]	MO6-2X [31]	CBS-QB3 [32]	G3MP2B3 [33]	G4 [34]	Table [47]
$CF_3CFCF_2 + HF(4 \cdot 29)$	322	325	329	326	326	333
$CF_3CCF_3 + HF(4 \cdot 30)$	-	-	-	-	-	371
$CHF_3 + CF_3CF(4 \cdot 31)$	-	-	-	-	-	408
$CF_3CFH + CF_3(4 \cdot 32)$	377	388	399	393	370	386

aktivierten Komplexen diskutiert werden. Die Ähnlichkeit der Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{C_2HF_5}$ und $k_{C_3HF_7}$ lässt darauf schließen, dass eine Dominanz des radikal-bildenden C-C-Bindungsbruchs vorliegt (4.32). Dies gilt zumindest für den beobachteten Temperatur- (1300 - 1900 K) und Druckbereich. Im Vergleich zu Reaktion (4.32) ist die Bindungsenergie von Reaktion (4.8) um 18 kJ mol^{-1} (bei 0 K) höher, was den Faktor 10 erklärt, der zwischen $k_{C_3HF_7,l}$ und $k_{C_2HF_5,l}$ liegt. Reaktion (4.32) liegt daher auch näher an der Hochdruckgrenze der unimolekularen Bindungsbruchreaktion, als (4.8). Es liegt also, wie auch beim C_2HF_5 , eine Dominanz von Reaktion (4.32) über die Reaktionen (4.29) - (4.31) vor. Dies passt zu den Ergebnissen von [3], bei denen sich die Geschwindigkeitskonstanten wie folgt ergaben:

$$k_{4,29} = 10^{12,9} \cdot \exp(-35000 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad (4.33)$$

$$k_{4,32} = 10^{15,7} \cdot \exp(-42800 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad (4.34)$$

Daraus lässt sich schließen, dass Reaktion (4.32) bei Temperaturen unter 1120 K langsamer als Reaktion (4.29) sein sollte. Allerdings fanden sich in [5] keine Beweise für die Existenz von Reaktion (4.32) bei Temperaturen zwischen 900 und 1500 K. Statt dessen wurde vorgeschlagen, dass Reaktion (4.29) bis etwa 1200 K dominiert, um dann von Reaktion (4.30) abgelöst zu werden.

Diese unterschiedlichen Schlussfolgerungen werden vereinbar, wenn man die großen Druckdifferenzen zwischen den zwei Arbeiten berücksichtigt. Während bei [3] mit Drücken von 16 – 18 atm gearbeitet wurde, waren es bei [5] 10^{-4} – 10^{-5} Torr. Wie schon beim C_2HF_5 beschrieben, reduzieren Falloff-Effekte bei einer unimolekularen Reaktion mit zwei Kanälen bei fallenden Drücken die Geschwindigkeitskonstante des energetisch höheren Kanals. Die Produktausbeuten aus [5] sind daher nicht für praktische Anwendungen im Hochdruckfall zu verwenden.

In dieser Arbeit werden auch die Hochdruck-Grenzgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (4.29) - (4.31) mit Hilfe der Charakteristika der Übergangszustände und [47] modelliert. Für einen Temperaturbereich von 1500 - 2500 K erhält man aus G4MP2 Berechnungen:

$$k_{4.30} = 3.6 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-44300 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad (4.35)$$

während man aus den ab initio Ergebnissen von [47]

$$k_{4.31} = 5.8 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-48600 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad (4.36)$$

und

$$k_{4.32} = 3.5 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-53000 \text{ K}/T) \text{ s}^{-1} \quad (4.37)$$

bestimmen kann. Alle Geschwindigkeitskonstanten liegen damit weit unterhalb des berechneten Werte für $k_{C_3HF_7}$ und bestätigen so die Annahme, dass die Bindungsbruchreaktion (4.32) bei den vorliegenden Bedingungen über die Reaktionen (4.29) - (4.31) dominiert.

4.2.2 Modellierung des Sekundärmechanismus

Das vorhergehende Kapitel beschreibt den primären Zerfall von C_3HF_7 , unter den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Bedingungen, beginnend mit:

Analog zum C_2HF_5 könnte CF_3CFH wie folgt weiterreagieren:

($\Delta H_0^0 = 403 \text{ kJ mol}^{-1}$) und über eine schnelle Sequenz der Reaktionen (4.29) und (1.3) zwei CF_2 bilden. Es sind jedoch weitere Zerfallsreaktionen des CF_3CFH denkbar, z.B. die Bildung von $CF_3H + CF$ ($\Delta H_0^0 = 248 \text{ kJ mol}^{-1}$, Energie des starren aktivierten Komplexes: 394 kJ mol^{-1}), $CF_3 + CFH$ ($\Delta H_0^0 = 372 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder auch $CF_2CHF + F$ ($\Delta H_0^0 = 285 \text{ kJ mol}^{-1}$, alle Werte in Klammern auf G4MP2 Niveau). Der energetisch günstigste Zerfall von CF_3CFH , welcher keinen starren aktivierten Komplex beinhaltet, führt zu $CF_2CHF + F$. Dabei würde CF_2 sehr schnell gebildet werden und weiterhin sollten Reaktionen von F und CFH in Betracht gezogen werden. Ähnlich wie für den sekundären C_2HF_5 -Zerfall müssen Reaktionen, welche H-Atome und CF_3 involvieren, betrachtet werden.

Bisher ist es nicht möglich, auf Basis der gemessenen CF_2 -Profile den Mechanismus für den C_3HF_7 -Zerfall bei niedrigen Konzentrationen eindeutig zu entschlüsseln. Ebenfalls kann nicht zweifelsfrei erklärt werden, wie eine Erhöhung der Reaktandenkonzentration zu einer effektiven Absenkung der Geschwindigkeit der CF_2 -Bildung führt. Diese ist beim C_3HF_7 zwar weniger signifikant als beim C_2HF_5 , aber trotzdem deutlich sichtbar vorhanden, wobei die Gesamtausbeute bei drei CF_2 pro eingesetztem C_3HF_7 -Molekül bleibt.

Ein Vergleich mit den Single-Puls-Stoßwellen Experimenten von [2] könnte hilfreich sein. Diese Experimente wurden mit sehr viel höheren Reaktandenkonzentrationen (5000 - 30000 ppm) durchgeführt und eine große Anzahl verschiedener Reaktionsprodukte konnte identifiziert werden. Ausführliche kinetische Modellierungen ergeben eine Geschwindigkeitskonstante

$$k_{4.32} = 10^{15.9} \cdot \exp(-355.6 \text{ kJ mol}^{-1}/T) s^{-1} \quad (4.39)$$

im Gegensatz zu

$$k_{4,29} = 10^{12.9} \cdot \exp(-291.2 \text{ kJ mol}^{-1}/T) \text{ s}^{-1} \quad (4.40)$$

Die vorliegenden Hinweise darauf, dass ein Radikalmechanismus, anstelle eines Mechanismus mit Reaktion (4.29), abläuft, werden durch die Resultate aus [2] unterstützt. $k_{4,32}$ dominiert in einem Temperaturbereich zwischen 1500 K und 1800 K über $k_{4,29}$. Es stimmt außerdem mit den Schlussfolgerungen von [37] überein. Die Arbeit von [5], in welcher kein Radikalmechanismus beobachtet werden konnte, ist durch die in diesem Experiment angewandten sehr niedrigen Drücke ($<10^{-3}$ Torr) zu erklären.

Damit bleibt die Frage offen, welchen Reaktionen den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{C}_3\text{HF}_7}$ für hohe und niedrige Konzentrationen aus Gleichungen (3.7) und (3.9) entsprechen. Obwohl die Werte für $k_{\text{C}_3\text{HF}_7,l}$ (niedrige Konzentration) nahe an der Geschwindigkeitskonstante für $k_{4,29}$ aus [2] liegen, ist es nicht sicher, dass $k_{\text{C}_3\text{HF}_7,l} \approx k_{4,29}$ entspricht, da die Bildung von CF_2 über mehrere mögliche Sekundärreaktionen erfolgen kann, welche wahrscheinlich viel langsamer sind, als Reaktion 4.29. Weiterhin müssen die Werte von $k_{\text{C}_3\text{HF}_7,h}$ nicht notwendigerweise zu einer verzögerten CF_2 Freisetzung aus CF_3H gehören. Es wären auch andere Zwischenprodukte als „ CF_2 -Reservoir“ möglich, z.B. C_2HF_5 . Die vorhandenen experimentellen Daten allein sind nicht ausreichend, um sichere Schlussfolgerungen über die Identität der Zwischenprodukte zu liefern.

Kapitel 5

Ausblick

In dieser Arbeit werden die Zerfallsprozesse der fluorierten Kohlenwasserstoffe Pentafluorethan und 2H-Heptafluorethan mittels der bewährten Stoßwellentechnik untersucht.

Die Pyrolyse beider Moleküle wird mit Hilfe von UV-Absorptionsspektroskopie von CF_2 bei 248 nm beobachtet. Dabei wird ein Temperaturbereich von 1200 - 2000 K und Drücke zwischen $[\text{Ar}] = 2 \cdot 10^{-5}$ und $10 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, sowie Reaktandkonzentrationen von etwa 70 ppm, 500 ppm und 1000 ppm abgedeckt.

Dies ermöglicht es einen detaillierteren Einblick in die primären Reaktionsschritte zu erhalten, als bisherige Arbeiten es vermochten.

Für C_2HF_5 kann die Geschwindigkeitskonstante des primären C-C-Bindungsbruchs bestimmt werden, welche nahe an der Geschwindigkeitskonstante für den C-C-Bindungsbruch des C_2F_6 -Zerfalls liegt. Für das Heptafluorpropan kann ein solcher Schluss derzeit nicht eindeutig gezogen werden.

In beiden Fällen war es möglich, den Einfluss der Druckabhängigkeit auf die Geschwindigkeitskonstanten nachzuweisen und auf Basis dessen die unterschiedlichen Ergebnisse vorheriger Arbeiten [3, 5, 9, 11, 48] zusammenzuführen und zu erklären.

Ein wichtiges Resultat ist, dass die C-C-Bindungsbruchreaktion, welche zu einem Radikalmechanismus führt, bei den vorherrschenden experimentellen Bedingungen immer über die HF-Eliminationsreaktion dominiert. Es kann vermutet werden, dass dies teilweise auch für niedrigere Temperaturen gilt, wie sie in früheren Arbeiten angewandt wurden.

Weiterhin kann die ungewöhnliche Verzögerung der CF_2 -Bildung bei steigender Reaktandenkonzentration mit Hilfe eines bimolekularen Kettenmechanismus erklärt werden, welcher zu einem intermediärem „ CF_2 -Reservoir“ wie CF_3H führt. Aus diesem kommt es zur langsameren Freisetzung von CF_2 , als im Reaktionsmechanismus bei kleinen Reaktandenkonzentrationen, wo solche Lagermoleküle nicht gebildet werden.

Es wäre wünschenswert, wenn die Ergebnisse dieser Arbeit in die Modellierung der Mechanismen Halon-ersetzenden Löschmittel [3] Eingang fänden, da die vorliegenden Messungen bei hohen Drücken ausgeführt wurden, wie sie für praktische Anwendungen von Bedeutung sind.

Obwohl es nicht möglich war, präzise Informationen über die Geschwindigkeitskonstanten einzelner Elementarreaktionen zu erhalten, ergibt sich aus der Kombination der gemessenen und modellierten theoretischen Geschwindigkeitskonstanten ein in sich geschlossenes Bild, welches alle experimentellen Ergebnisse umfasst.

Für die Zukunft ist geplant weitere fluorierte Kohlenwasserstoffe, die einen Einsatz als Kältemittel finden könnten, auf ihren Reaktionsmechanismus hin zu untersuchen.

Anhang

Anhang A

Molekulare Parameter für die Modellierung

A.1 Harmonische Schwingungsfrequenzen

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$: $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 3024, 1424, 1375, 1298, 1220, 1193, 1150, 1141, 861, 715, 575, 570, 514, 407, 355, 235, 201$, und freier Rotor mit $\sigma = 3$, und $I_{red} = 36 \text{ amu } \text{\AA}^2$ aus B3LYP/6-31G(2df,p) Rechnungen skaliert mit 0.9854 (aus G4 Modell). $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 3071, 1422, 1369, 1290, 1191, 1173, 1122, 1121, 852, 710, 570, 567, 511, 407, 354, 239, 206$, und freier Rotor mit $\sigma = 3$, und $I_{red} = 36 \text{ amu } \text{\AA}^2$ aus B3LYP/CBSB7 Rechnungen skaliert mit 0.99 (aus CBS-QB3 Modell).

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$: $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 3037, 1376, 1368, 1298, 1264, 1238, 1218, 1181, 1135, 1121, 901, 677, 599, 544, 527, 509, 447, 337, 318, 285, 232, 220, 162, 91, 22$; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Rechnungen skaliert mit 0.9854 (aus G4MP2 Modell).

CF_3 : $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 1229 (2), 1066, 686, 499 (2)$; aus B3LYP/CBSB7 Rechnungen skaliert mit 0.99 (aus CBS-QB3 Modell).

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{CF}_3\text{CF} + \text{HF}$: Übergangszustand $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 2052, 1331, 1263, 1247, 1158, 1039, 908, 818, 673, 540, 527, 415, 294, 236, 219, 144$, freier Rotor und 942i; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Rechnungen skaliert mit 0.9854 (aus G4 Modell).

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{CF}_2\text{CF}_2 + \text{HF}$: Übergangszustand $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 1725, 1536, 1436, 1263, 1176, 1130, 788, 725, 630, 537, 498, 414, 309, 256, 255, 191, 103$ und 1785i; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Rechnungen skaliert mit 0.9854 (aus G4 Modell).

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{CF}_2$: Übergangszustand $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 2735, 1366, 1218, 1209, 1196, 1172, 1039, 735, 630, 581, 507, 502, 263, 209, 144, 142, 26$ und 1175i; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Rechnungen skaliert mit 0.9854 (aus G4 Modell).

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3 \longrightarrow \text{CF}_3\text{CFCF}_2 + \text{HF}$: Übergangszustand $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 1720, 1523, 1428, 1327, 1218, 1200, 1179, 1129, 1013, 787, 763, 700, 608, 589, 536, 495, 412, 367, 340, 277, 261, 236, 197, 161, 76, 51$ und 1770i; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Rechnungen skaliert mit 0.9854 (aus G4MP2 Modell).

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3 \longrightarrow \text{CF}_3\text{CCF}_3 + \text{HF}$: Übergangszustand $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 3139, 1404, 1328, 1295, 1262, 1223, 1212, 962, 860, 736, 678, 596, 546, 527, 518, 507, 344, 319, 302, 286, 205, 171, 155, 95, 29$ und $771i$; Berechnungen auf dem MP2/6-31G(d) Level aus [47].

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3 \longrightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{CF}_3\text{CF}$: Übergangszustand $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 2121, 1446, 1349, 1311, 1284, 1262, 1223, 1211, 1036, 870, 807, 699, 665, 564, 521, 519, 515, 430, 282, 254, 245, 195, 185, 128, 81, 52$ und $1383i$; Berechnungen auf dem MP2/6-31G(d) Level aus [47].

$\text{H} + \text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{F}_5$: Übergangszustand $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 1546, 1355, 1257, 1227, 1203, 1168, 1158, 1095, 808, 692, 591, 572, 510, 413, 357, 296, 294, 219, 205, 58$ und $1359i$; aus B3LYP/CBSB7 Rechnungen skaliert mit 0.99 (aus CBS-QB3 Modell).

$\text{CF}_3 + \text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{C}_2\text{F}_5$: Übergangszustand $\nu_i/\text{cm}^{-1} = 1458, 1449, 1309, 1206, 1202, 1185, 1179, 1171, 1145, 1075, 874, 740, 690, 594, 573, 521, 504, 503, 414, 356, 253, 205, 197, 185, 136, 73, 40, 32, 5$ und $1730i$; aus B3LYP/CBSB7 Rechnungen skaliert mit 0.99 (aus CBS-QB3 Modell).

A.2 Rotationskonstanten

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$: A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.123, 0.081$ und 0.067 ; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Berechnungen (aus G4MP2 Modell). A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.122, 0.080$ und 0.066 ; aus B3LYP/CBSB7 Berechnungen (aus CBS-QB3 Modell).

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$: A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.070, 0.035$ und 0.031 ; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Berechnungen (aus G4MP2 Modell).

CF_3 : A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.359, 0.359$ und 0.186 ; aus B3LYP/CBSB7 Berechnungen (aus CBS-QB3 Modell).

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{CF}_3\text{CF} + \text{HF}$: Übergangszustand A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.109, 0.077$ und 0.060 ; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Berechnungen (aus G4 Modell).

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{CF}_2\text{CF}_2 + \text{HF}$: Übergangszustand A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.106, 0.071$ und 0.065 ; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Berechnungen (aus G4 Modell).

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{CF}_2$: Übergangszustand A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.130, 0.060$ und 0.051 ; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Berechnungen (aus G4 Modell).

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3 \longrightarrow \text{CF}_3\text{CFCF}_2 + \text{HF}$: Übergangszustand A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.064, 0.033$ und 0.030 ; aus B3LYP/6-31G(2df,p) Berechnungen (aus G4MP2 Modell).

$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3 \longrightarrow \text{CF}_3\text{CCF}_3 + \text{HF}$: Übergangszustand A, B und $C/\text{cm}^{-1} = 0.06, 0.04$ und 0.03 ; geschätzt aus der Geometrie, die auf dem MP2/6-31G(d) Level erhalten wird, aus [47].

$\text{CF}_3\text{CFHCF} \longrightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{CF}_3\text{CF}$: Übergangszustand A, B und C/ $\text{cm}^{-1} = 0.07, 0.03$ und 0.02 ; geschätzt aus der Geometrie, die auf dem MP2/6-31G(d) Level erhalten wird, aus [47].

$\text{H} + \text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{F}_5$: Übergangszustand A, B und C/ $\text{cm}^{-1} = 0.115, 0.076$ und 0.065 ; aus B3LYP/CBSB7 Berechnungen (aus CBS-QB3 Modell).

$\text{CF}_3 + \text{CF}_3\text{CF}_2\text{H} \longrightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{C}_2\text{F}_5$: Übergangszustand A, B und C/ $\text{cm}^{-1} = 0.051, 0.021$ und 0.020 ; aus B3LYP/CBSB7 Berechnungen (aus CBS-QB3 Modell).

Literaturverzeichnis

- [1] P. J. DiNenno, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, (Hrsg.: P. J. DiNenno), Nat. Fire Protection Assn., **2002**.
- [2] H. R. G, J. C. Mackie, A. R. Masri, *Combust. Flame* **1998**, 233, 554.
- [3] H. R. G, J. C. Mackie, A. R. Masri, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 54.
- [4] B. A. Williams, D. M. L'Esperance, J. Fleming, *Combust. Flame* **2000**, 120, 160.
- [5] G. Copeland, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, W. K. Chow, D. K. W. Mok, F. T. Chau, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 144, 3540.
- [6] V. I. Babushok, G. T. Linteris, O. C. Meier, *Combust. Flame* **2012**, 159, 3569.
- [7] H. Hulpke, H. A. Koch, M. Adinolfi, *ROEMPP-Lexikon Umwelt*, 2. auflage Aufl., Georg Thieme Verlag, **2000**.
- [8] G. W. Gribble, *Chemosphere* **2003**, 52, 289.
- [9] E. Tschuikow-Roux, G. E. Millward, W. J. Quiring, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 3493.
- [10] G. E. Millward, R. Hartig, E. Tschuikow-Roux, *Chem. Commun.* **1971**, 456.
- [11] K. Takahashi, A. Harada, S. Horigome, T. Inomata, *Combust. Sci. Technol.* **2007**, 179, 1417.
- [12] G. Copeland, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, W. K. Chow, D. K. W. Mok, F. T. Chau, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 1816.
- [13] C. J. Cobos, A. E. Croce, K. Luther, L. Soelter, E. Tellbach, J. Troe, Experimental and Modeling Study of the Reaction $\text{C}_2\text{F}_4 (+\text{M}) \rightarrow \text{CF}_2 + \text{CF}_2 (+\text{M})$, submitted 2013.
- [14] (Hrsg.: A. Lifshitz), *Shock Waves in Chemistry*, (Hrsg.: A. Lifshitz), Marcel Dekker, Inc., New York, **1981**.
- [15] E. F. Greene, J. Toennies, *Chemical Reactions in Shock Waves*, E. Arnold, London, **1964**.
- [16] A. G. Gaydon, I. R. Hurle, *The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics*, Chapman and Hall, London, **1963**.

- [17] R. Courant, K. O. Friedrich, *Supersonic Flow and Shock Waves*, Interscience, New York, **1948**.
- [18] M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 9 Aufl., Bd. J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph, (Hrsg.: M. W. C. ed.), Am. Inst. of Physics, Woodbury, New York, **1998**.
- [19] C. J. Cobos, A. E. Croce, K. Luther, J. Troe, *Z. Phys. Chem.* **2011**, 225, 1019.
- [20] C. J. Cobos, A. E. Croce, K. Luther, J. Troe, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 4748–4754.
- [21] F. Battin-Leclerc, A. P. Smith, G. D. Hayman, T. P. Murrells, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92(18), 3305, DOI 10.1039/ft9969203305.
- [22] A. P. Modica, J. E. LaGraff, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, 45, 4729–4733.
- [23] A. P. Modica, J. E. LaGraff, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43(9), 3383–3392.
- [24] A. P. Modica, *The Journal of Physical Chemistry* **1968**, 72, 4594–4598.
- [25] K. P. Schug, H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 719.
- [26] G. A. Carlson, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 1625.
- [27] D. C. Astholz, L. Brouwer, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, 85, 559.
- [28] C. J. Cobos, A. E. Croce, K. Luther, J. Troe, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 4755–4791.
- [29] V. Aviyente, Y. Inel, *Can. J. Chem.* **1990**, 68, 1332.
- [30] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 2405.
- [31] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account* **2008**, 120, 215.
- [32] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2822.
- [33] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7650.
- [34] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 084108.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N.

- Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.02-SMP, gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [36] E. Goos, A. Burcat, B. Ruscic, *Extended Third Millenium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Tables Data Base for combustion with Updates from Active Thermochemical Tables*, **2013**.
- [37] S. Kato, Y. Makide, T. Tominage, K. Takeuchi, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4278.
- [38] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 114.
- [39] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 161.
- [40] R. G. Gilbert, K. Luther, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 169.
- [41] P. A. Hackett, C. Willis, M. Drowin, E. Weinberg, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 1873.
- [42] S. Kato, Y. Makide, K. Takenchi, T. Tominaga, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3977.
- [43] T. Just, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 3068.
- [44] R. D. Giles, L. M. Quick, E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 662.
- [45] T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. Shi, M. M. Maricq, J. Sehested, O. J. Nielsen, T. Ellermann, *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, 25, 651.
- [46] X. L. Zhao, Y. M. Ji, Z. S. Li, J. Y. Liu, *J. Mol. Struc.* **2007**, 808, 17.
- [47] S. D. Peterson, J. S. Francisso, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3106.
- [48] G. Copeland, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, W. K. Chow, D. K. W. Mok, F. T. Chau, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 2010.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau des Stoßwellenexperiments	12
2.2	Aufbau der Vormischapparatur	13
2.3	Druckaufnehmersignal und Komparator-Ausgangssignal	15
3.1	Bestimmung des Absorptionsmaximums	19
3.2	Absorptionskoeffizient von CF_2	20
3.3	Zerfall von Pentafluorethan bei 1269 K	22
3.4	Zerfall von Pentafluorethan bei 1596 K	22
3.5	Zerfall von Pentafluorethan bei 2049 K	23
3.6	Zerfall von Pentafluorethan bei 2017 K	23
3.7	Absorptionskoeffizienten von Pentafluorethan und Heptafluorpropan	24
3.8	Zerfall von Pentafluorethan bei 2065 K, kein Zerfall 1. Ordnung .	25
3.9	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus der Anfangsstei- gung	26
3.10	Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstante von C_2HF_5	27
3.11	Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstante von C_3HF_7	28
4.1	Vergleich der Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen	30
4.2	Vergleich der Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen	30
4.3	Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten von Pentafluor- ethan	31
4.4	Energieprofil von Pentafluorethan	33
4.5	Arrheniusauftragung der effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Pyrolyse von 2H-Heptafluorpropan	41
4.6	Vergleich von zwei Heptafluorpropan Einzelmessungen bei unter- schiedlichen Konzentrationen	42
4.7	Vergleich von zwei Heptafluorpropan Einzelmessungen bei unter- schiedlichen Konzentrationen	42

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Chemikalien	15
3.1	Absorptionskoeffizienten	19
4.1	Reaktionsenthalpien des Pentafluorethan	34
4.2	Barrierenhöhen des Pentafluorethan	34
4.3	Reaktionsenthalpien des 2H-Heptafluorpropan	44
4.4	Barrierenhöhen des 2H-Heptafluorpropan	44