

# Inhaltsverzeichnis

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

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

---

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