

4 Zusammenfassung

Die Experimente zu dieser Arbeit, „Reaktionen von Wasserstoffatomen mit halogenierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen“, wurden in einem Strömungsreaktor, der in einen Ultrahochvakuum-Rezipienten eingepaßt ist, bei Zimmertemperatur durchgeführt. Durch zwei Skimmerkegel in diesem zweikammrigen UHV-Rezipienten wurde ein Molekularstrahl des Reaktionsgemisches ausgeblendet, dessen Bestandteile durch ein Quadrupol-Massenspektrometer analysiert wurden.

Die Bestimmung der H-Atom-Konzentration erfolgte durch die Reaktion von H-Atomen mit Ethylen über die Detektion der Hauptprodukte Methan, Ethan und Propan. Die Konzentrationen flüssiger Ausgangsstoffe wurden durch die Bestimmung ihres Sättigungsgrades im Heliumstrom ermittelt. Dazu wurde der Masseverlust des Sättigers, in dem die Edukte von Helium durchströmt wurden, bestimmt. Unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ergaben sich für Toluol, Ethylbenzol und Styrol ähnliche Sättigungsgrade.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von H-Atomen mit Kohlenwasserstoffen bestimmt. Dies erfolgte zumeist durch Umsatzmessungen der entsprechenden Substanz auf ihrem Molpeak im Massenspektrum. Die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten wurden durch anschließende Modellierung der experimentellen $c-t$ -Kurven bestimmt. Im Fall von Styrol + H wurde die Geschwindigkeitskonstante durch Auswertung mit einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz pseudoerster Ordnung ermittelt. Diese Methode ergab eine etwas kleinere Geschwindigkeitskonstante als eine früher von uns beschriebene Modellierung /57/. Sie liegt aber im Bereich des in /57/ angegebenen Gesamtfehlers von 50 %. Die Geschwindigkeitskonstanten für *n*- und *s*-Butylbromid + H und für α -Methylstyrol + H wurden im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal bestimmt und sind in /38/ und /57/ veröffentlicht.

Das Hauptinteresse dieser Arbeit galt dem chemisch aktivierten Ethylbenzol. Dazu wurde das Verhältnis aus möglichem Zerfall des aktivierten Ethylbenzols zu seiner Stabilisierung

(D/S) druckabhängig untersucht. Chemisch aktiviertes Ethylbenzol wurde durch die Reaktion von Styrol + H erzeugt. Nach Vermessen der Konzentrationen der stabilen primären Produkte des Zerfalls (Toluol) und der Stabilisierung (Ethylbenzol) wurde dieses Konzentrationsverhältnis mit dem Programm LARKIN /37/ bei jedem Druck separat modelliert. Dabei wurde die Stabilisierungskonstante jeweils vorgegeben und die Zerfallskonstante bis zu einer optimalen Übereinstimmung mit den experimentellen Toluol- und Ethylbenzolkonzentrationen variiert. Es zeigte sich, daß die absolute Größe der vorgegebenen Konstanten auf das modellierte Verhältnis aus Zerfalls- und Stabilisierungsprodukten, entsprechend D/S, sehr wenig Einfluß hat. Als Ergebnis der Modellierung wurden aus dem Anstieg der Regressionsgeraden bei Auftragung von $D/S \rightarrow 1/p$ Wertepaare für die mittlere Anregungsenergie ($\langle E \rangle$) und für die im Mittel pro Stoß übertragene Energie ($-\langle \Delta E \rangle$) ermittelt. Damit konnte für zusammengehörende Werte, mit einer von TROE /76/ angegebenen Beziehung, nachfolgend die Stoßeffizienz (γ_c) für Stöße von Ethylbenzol mit Helium abgeschätzt werden.

Mit dem zur Lösung des Differentialgleichungssystems benutzten Programm konnte eine Stabilisierung der aus Styrol + H gebildeten aktivierten 1-Phenylethylradikale in verschiedene Schwingungsenergieniveaus bis hin zum Schwingungsgrundzustand nicht berücksichtigt werden. Hier ist eine detaillierte Modellierung mittels Mastergleichungen erforderlich. Deswegen repräsentiert das aus diesen Radikalen durch H-Kombination gebildete schwingungsangeregte Ethylbenzol im Modellmechanismus eine breite Verteilung von Anregungszuständen und die ermittelten Werte für $\langle E \rangle$ und $-\langle \Delta E \rangle$ sind Mittelwerte der entsprechenden Größen für all diese Spezies. Es zeigt sich jedoch, daß unter den gewählten experimentellen Bedingungen der größte Teil der schwingungsangeregten 1-Phenylethylradikale mit H-Atomen reagiert, bevor sie in tieferliegende Schwingungsenergieniveaus relaxieren.