

5 Tabellen- und Abbildungsanhang

Tabelle A1. H-Atom-Konzentrationen zur Bestimmung der Wandkonstante.

p mbar	t_w ms	$[H]^E$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$	$[H]^R$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$
2.03	13.28	4.909	3.772
3.11	20.34	6.418	5.070
4.03	26.36	7.645	5.487
5.08	33.22	9.113	6.328
6.08	39.76	10.594	7.089
7.03	45.98	11.596	7.669
8.12	53.10	12.823	8.251

Tabelle A2. Zur Bestimmung der Sättigung von Toluol, Ethylbenzol und Styrol.

Substanz	\dot{V}_s ml min^{-1}	T K	Δm g	Förderzeit min	S
Toluol	30	294	0.7	585	0.34
Toluol	80	293	1.3	460	0.32
Toluol	120	295	1.8	312	0.40
Toluol	270	295	2.7	255	0.32
Toluol	200	300	5.7	565	0.33
Et-benzol	318	298	3.4	580	0.34
Et-benzol	213	300	2.2	562	0.30
Et-benzol	100	292	0.7	602	0.30
Et-benzol	63	296	0.7	576	0.39
Et-benzol	140	297	1.6	606	0.36
Et-benzol	230	296	2.3	587	0.35
Styrol	50	295	0.3	535	0.39
Styrol	284	295	1.1	360	0.37
Styrol	200	299	1.5	564	0.37
Styrol	100	295	0.5	595	0.29

Tabelle A3. Parameter für die Gleichung (17), Siedepunkt bei Normaldruck (K_p) /34/ und berechnete Dampfdrücke (p_D) bei 20 ° C der mittels Sättiger dosierten Komponenten.

Substanz	$\frac{K_p}{\text{°C}}$	A	B	C	D	E	$\frac{p_D}{\text{Pa}}$
n-C ₃ H ₇ Br	71.0	62.683	-5.6486×10 ³	-5.9560	2.7676×10 ⁻¹⁷	6	14732
s-C ₃ H ₇ Br	59.4	76.971	-5.7390×10 ³	-8.7173	8.7173×10 ⁻⁶	2	23365
n-C ₄ H ₉ Br	101.6	176.91	-9.3631×10 ³	-25.6100	3.0316×10 ⁻²	1	4338
s-C ₄ H ₉ Br	91.2	55.457	-5.7850×10 ³	-4.7607	8.3290×10 ⁻¹⁸	6	5910
Toluol	110.8	76.945	-6.7298×10 ³	-8.1970	5.3017×10 ⁻⁶	2	2915
Eth.-benzol	136.0	89.063	-7.7337×10 ³	-9.9170	5.9850×10 ⁻⁶	2	959
Styrol	145.0	105.93	-8.6859×10 ³	-12.4200	7.5583×10 ⁻⁶	2	598
α-Me-Sty	165.5	56.485	-6.9542×10 ³	-4.7889	2.7753×10 ⁻¹⁸	6	255

Die direkt aus den Gasflaschen geförderten Gase: Helium 5.0

Wasserstoff 5.0

Methan 2.5

Ethan 2.5

Ethylen 2.7

Propan 3.5

Tabelle A4 a. Experimentelle und modellierte Konzentrationen der Propylbromide.n-Propylbromid: $p = 4.19$ mbar, $\dot{v} = 12.8$ m s⁻¹, $T = 295$ Ks-Propylbromid: $p = 4.10$ mbar, $\dot{v} = 13.1$ m s⁻¹, $T = 295$ K

$\frac{t_R}{\text{ms}}$	$[\text{n-C}_3\text{H}_7\text{Br}]$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$		$\frac{t_R}{\text{ms}}$	$[\text{s-C}_3\text{H}_7\text{Br}]$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$	
	exp	mod		exp	mod
0	4.315		0	7.151	
7.70	4.088	4.058	7.59	6.424	6.422
15.39	3.849	3.812	11.34	6.099	6.118
19.31	3.694	3.700	15.08	5.852	6.868
22.94	3.576	3.583	18.83	5.616	5.657
26.91	3.410	3.435	22.56	5.498	5.473
30.75	3.272	3.306	26.29	5.396	5.309
34.59	3.207	3.173			

Tabelle A4 b. Experimentelle und modellierte Konzentrationen der Butylbromide.n-Butylbromid: $p = 4.16$ mbar, $\dot{v} = 12.9$ m s⁻¹, $T = 295$ Ks-Butylbromid: $p = 4.04$ mbar, $\dot{v} = 13.3$ m s⁻¹, $T = 294$ K

$\frac{t_R}{\text{ms}}$	$[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Br}]$ $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$		$\frac{t_R}{\text{ms}}$	$[\text{s-C}_4\text{H}_9\text{Br}]$ $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$	
	exp	mod		exp	mod
0	7.714		0	1.830	
7.68	7.010	7.105	3.70	1.651	1.682
11.44	6.689	6.792	4.42	1.636	1.649
15.37	6.391	6.469	7.46	1.473	1.567
19.17	6.220	6.131	11.13	1.414	1.449
22.95	5.867	5.792	14.79	1.332	1.348
26.78	5.478	5.462	18.64	1.248	1.263
30.57	5.172	5.127	22.41	1.184	1.182
34.42	4.727	4.786	26.12	1.121	1.107
			29.88	1.054	1.039
			33.53	0.990	0.976

Tabelle A5. Experimentell ermittelte und modellierte Konzentrationen von α -Methylstyrol.

$\frac{t_R}{\text{ms}}$	$[\alpha\text{-Methylstyrol}]$ $10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$	
	exp	mod
0	17.020	
0.74	9.504	9.325
0.86	8.195	8.462
1.04	6.234	7.257
1.28	5.607	6.059
1.54	3.974	4.924
1.84	3.650	3.750
2.10	2.850	3.051
2.36	2.496	2.491
2.58	1.652	2.143
2.80	1.784	1.844
3.06	1.150	1.490
3.32	1.295	1.221
3.60	1.087	0.964
3.84	0.979	0.803
4.11	0.652	0.643

Tabelle A6. Massenspektrometrische Intensitäten für die Bestimmung der Konstante Styrol + H nach Gleichung (22). $I_R = 5.353 \times 10^{-10} \text{ A}$. Die angegeben I_o und I_m sind Mittelwerte aus zwei Messungen pro Meßpunkt.

$\frac{t_R}{\text{ms}}$	$\frac{I_o}{10^{-9} \text{ A}}$	$\frac{I_m}{10^{-9} \text{ A}}$
2.57	9.671	3.784
2.68	9.486	3.622
2.83	9.515	3.298
3.09	9.339	3.158
3.40	9.514	2.738
3.74	9.513	2.606
3.86	9.643	2.519
4.08	9.497	2.178
5.22	9.681	1.412

Tabelle A7. Ausgangsbedingungen und Ergebnisse der Experimente zum chemisch aktivierten Ethylbenzol. $l_R = 12.3 \text{ cm}$ $l_{\text{Rohr}} = 48.5 \text{ cm}$ $\langle T \rangle = 296 \text{ K}$ $[\text{H}]^R$ aus der Titration an der Substrateinlaßstelle (Gleichung (10)).

$\frac{p}{\text{mbar}}$	$\frac{V_s}{\text{ml min}^{-1}}$	$\frac{\dot{v}}{\text{ms}^{-1}}$	$\frac{t_R}{\text{ms}}$	$\frac{[\text{H}]^R}{10^{-8} \text{ mol l}^{-1}}$	$[\text{Sty}]_0$	$\frac{[\text{H}]^R}{[\text{Sty}]_0}$	$\frac{U_{\text{Sty}}}{\%}$	$\frac{[\text{Sty}]_0 \cdot U_{\text{Sty}}}{10^{-8} \text{ mol l}^{-1}}$	$[\text{EtBz}]$	$[\text{Tol}]$	$\frac{[\text{EtBz}] + [\text{Tol}]}{[\text{Sty}]_0 \cdot U_{\text{Sty}}}$
1.51	286.8	44.5	2.76	36.79	3.444	10.7	37.5	1.292	1.010	0.537	119.7%
1.63	287.8	41.1	2.99	37.65	3.420	11.0	42.5	1.454	1.194	0.207	96.4 %
1.82	252.3	35.8	3.44	39.02	3.338	11.7	64.5	2.153	1.646	0.547	101.9 %
2.03	230.0	31.6	3.90	40.53	3.450	11.7	82.4	2.843	2.084	1.049	110.2 %
2.23	201.9	28.1	4.37	41.97	3.400	12.3	86.4	2.934	2.061	1.076	106.9 %
2.52	175.8	24.4	5.04	44.05	3.413	12.9	92.8	3.167	1.919	1.057	94.0 %
3.00	134.3	19.9	6.19	47.50	3.400	14.0	97.9	3.329	2.142	0.778	87.7 %
3.52	109.3	16.6	7.40	51.24	3.410	15.0	98.3	3.352	2.157	0.575	81.5 %
4.03	86.3	14.3	8.62	54.91	3.234	17.0	97.8	3.163	2.041	0.632	84.5 %
4.53	79.9	12.6	9.74	58.51	3.384	17.5	98.2	3.324	1.900	0.422	69.9 %
5.05	73.7	11.3	10.93	62.24	3.400	18.3	98.7	3.356	1.673	0.392	61.5 %
5.51	67.3	10.3	11.99	65.55	3.405	19.3	98.6	3.357	1.488	0.335	54.3 %
6.25	64.4	9.0	13.71	70.87	3.400	20.8	99.1	3.369	1.066	0.337	41.6 %
7.02	57.2	7.9	15.49	76.41	3.410	22.4	99.3	3.386	0.833	0.197	30.4 %
8.05	48.2	6.9	17.87	83.82	3.419	24.5	99.4	3.398	0.572	0.207	22.9 %

Tabelle A8. Ergebnisse der Modellierung für die Reaktion Styrol + H zur Untersuchung chemisch aktivierten Ethylbenzols.
 $k_s = 7.3 \times 10^5 \cdot p \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ unverändert gelassen (Nur für dieses k_s gelten die k_a !); [EtBz]* - Ethylbenzol aus Benzyl + CH₃.

$\frac{p}{\text{mbar}}$	$\frac{k_a}{10^5 \text{ s}^{-1}}$	D/S	$\frac{[\text{EtBz}]}{10^{-8} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{[\text{Tol}]}{10^{-8} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{[\text{ProdA}]}{10^{-9} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{[\text{ProdB}]}{10^{-9} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{[\text{EtBz}]^*}{10^{-12} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{[\text{Ethan}]}{10^{-10} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{[\text{Methan}]}{10^{-9} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{U_H}{\%}$
1.51	5.95	0.540	1.368	0.770	1.313	0.337	1.198	6.189	5.016	17.6
1.63	4.89	0.411	1.553	0.664	1.451	0.328	0.851	4.655	4.641	17.6
1.82	4.89	0.368	1.665	0.643	1.913	0.390	0.726	4.206	4.894	18.1
2.03	3.65	0.246	1.973	0.515	2.756	0.515	0.440	2.678	4.287	18.8
2.23	3.87	0.238	2.011	0.513	3.377	0.450	0.398	2.528	4.521	19.0
2.52	6.20	0.337	1.896	0.698	4.019	0.767	0.667	4.205	6.393	20.5
3.00	4.16	0.190	2.076	0.446	6.455	0.707	0.257	1.722	4.656	19.9
3.52	3.29	0.128	2.048	0.310	9.154	0.689	0.122	0.844	3.567	19.6
4.03	2.56	0.087	1.813	0.197	11.412	0.598	0.051	0.360	2.480	18.5
4.53	2.25	0.068	1.723	0.156	14.360	0.606	0.034	0.240	2.109	19.0
5.05	2.47	0.067	1.510	0.143	16.729	0.713	0.031	0.220	2.097	19.1
5.51	2.57	0.064	1.326	0.126	18.743	0.772	0.027	0.188	1.995	19.1
6.25	5.20	0.114	1.001	0.190	20.519	1.572	0.071	0.494	3.369	19.6
7.02	4.77	0.093	0.778	0.136	23.426	1.527	0.045	0.320	2.826	19.6
8.05	5.17	0.088	0.523	0.105	26.185	1.720	0.038	0.265	2.717	19.8

Abb. A1. Druckabhängigkeit der Kalibrierfaktoren für die Methan (●)- Ethan (○)- und Propankalibrierung(■) für die Kalibriergerade Gleichung (8).

p mbar	Kal.- faktor	Korr.- koeff.	p mbar	Kal.- faktor	Korr.- koeff.	p mbar	Kal.- faktor	Korr.- koeff.
Methankalibrierung			Ethankalibrierung			Propankalibrierung		
1.04	0.0207	0.9999	2.20	0.0102	0.9999	1.52	0.0068	0.9999
2.82	0.0338	0.9999	2.98	0.0121	0.9999	2.80	0.0102	0.9999
4.49	0.0428	0.9999	3.98	0.0142	0.9999	4.48	0.0127	0.9999
6.42	0.0462	0.9999	5.97	0.0164	0.9999	6.19	0.0139	0.9999
8.05	0.0473	0.9999	7.89	0.0177	0.9998	8.04	0.0141	0.9999
$a^{16}=0.037 \cdot 0.532^{1/p} \cdot p^{0.162}$			$a^{30} = 0.017 \cdot 0.260^{1/p} \cdot p^{0.09}$			$a^{44}=0.019 \cdot 0.215^{1/p} \cdot p^{-0.039}$		

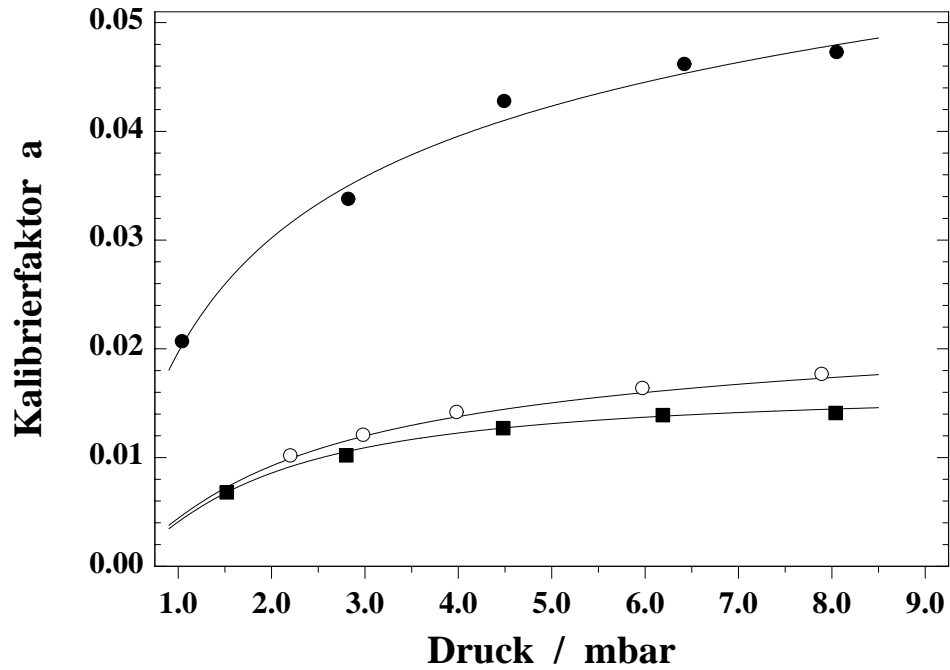


Abb. A2. Druckabhängigkeit der Kalibrierfaktoren für die Methan(○) - Ethan(●) - und Propankalibrierung(■) für die Konzentrationen in Tabelle A1.

p mbar	Kal.- faktor	Korr.- koeff.	p mbar	Kal.- faktor	Korr.- koeff.	p mbar	Kal.- faktor	Korr.- koeff.
Methankalibrierung			Ethankalibrierung			Propankalibrierung		
1.19	0.2402	0.9994	1.22	0.2249	0.9999	1.21	0.4198	0.9999
1.85	0.3660	0.9996	2.21	0.3300	0.9993	1.83	0.5749	0.9996
2.41	0.3809	0.9999	2.71	0.3401	0.9998	2.49	0.6045	0.9994
3.39	0.3938	0.9998	3.15	0.3344	0.9998	3.31	0.6176	0.9993
4.87	0.3783	0.9999	4.54	0.3309	0.9997	4.65	0.5685	0.9999
6.58	0.3469	0.9999	6.60	0.2912	0.9999	6.38	0.4939	0.9999
8.53	0.3252	0.9999	8.42	0.2578	0.9998	8.33	0.4241	0.9998
$a^{16}=0.483-0.0186\cdot p-0.309/p^2$			$a^{30}=0.429-0.0198\cdot p-0.268/p^2$			$a^{44}=3.457\cdot 0.0948^{1/p} \cdot p^{-0.851}$		

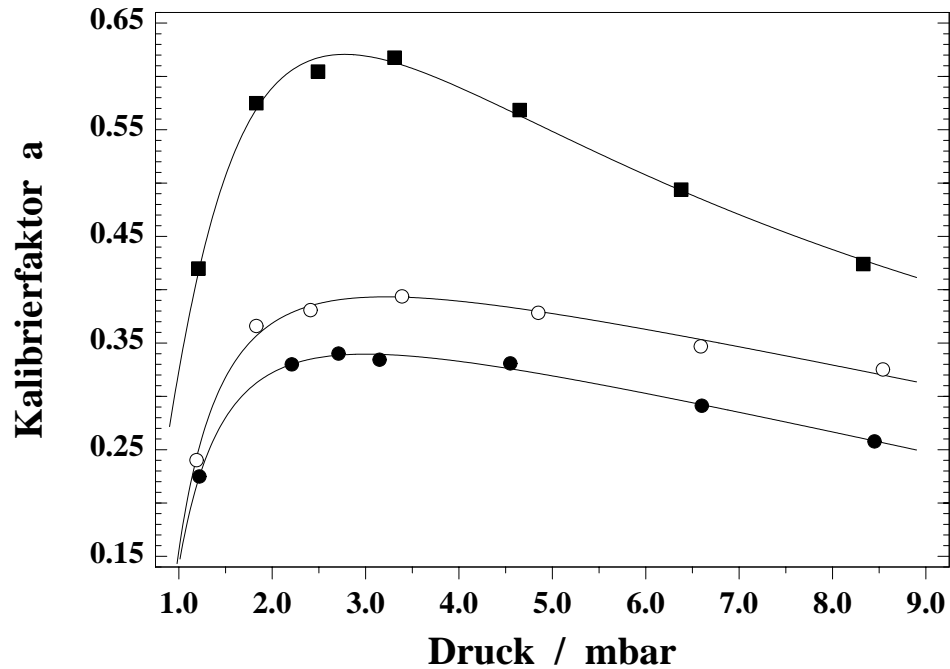


Abb. A3. H-Kalibriergeraden.

titriert an der Einlaßstelle für He, H₂ und H

● $l = 46.0$ cm

$$[H]^E = 1.615 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} + 2.313 \times 10^{-7}$$

■ $l = 48.5$ cm

$$[H]^E = 1.315 \times 10^{-7} \cdot p/\text{mbar} + 2.346 \times 10^{-7}$$

○ titriert an der Dosierstelle der Reaktanten

$l_R = 12.3$ cm

$$[H]^R = 7.191 \times 10^{-8} \cdot p/\text{mbar} + 2.593 \times 10^{-7}$$

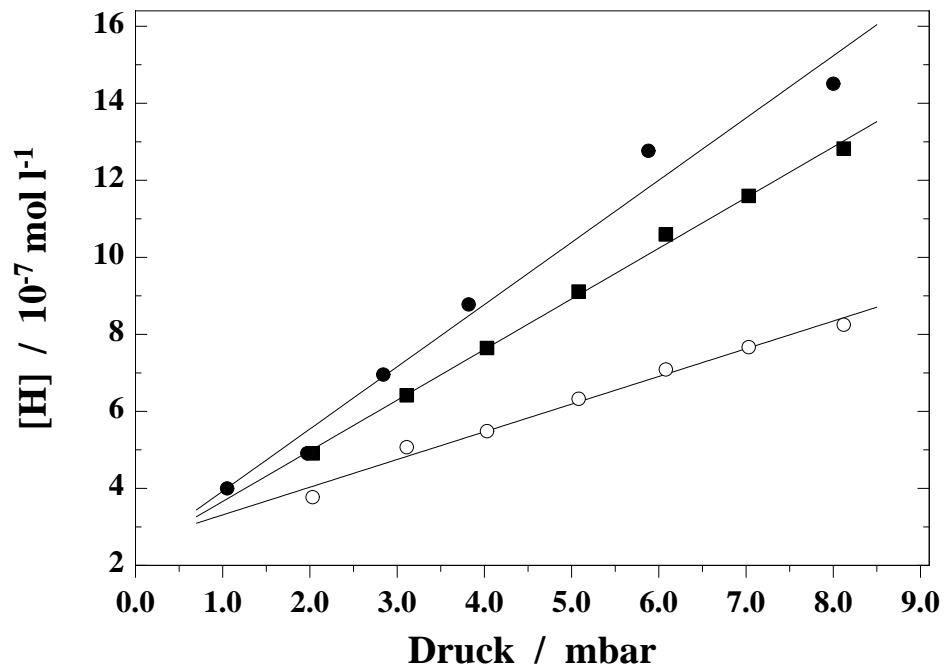


Abb. A4. Sättigung des Helium-Trägergasstromes mit Styrol (●), Ethylbenzol (○) und Toluol (□).

$$\Delta S = \frac{R}{P_D \cdot M \cdot V} \cdot \sqrt{(T \cdot \Delta m)^2 + (m \cdot \Delta T)^2 + \left(-\frac{m \cdot T}{P_D}\right)^2 \cdot (\Delta p_D)^2 + \left(-\frac{m \cdot T}{V}\right)^2 \cdot (\Delta V)^2} \quad (\text{A1})$$

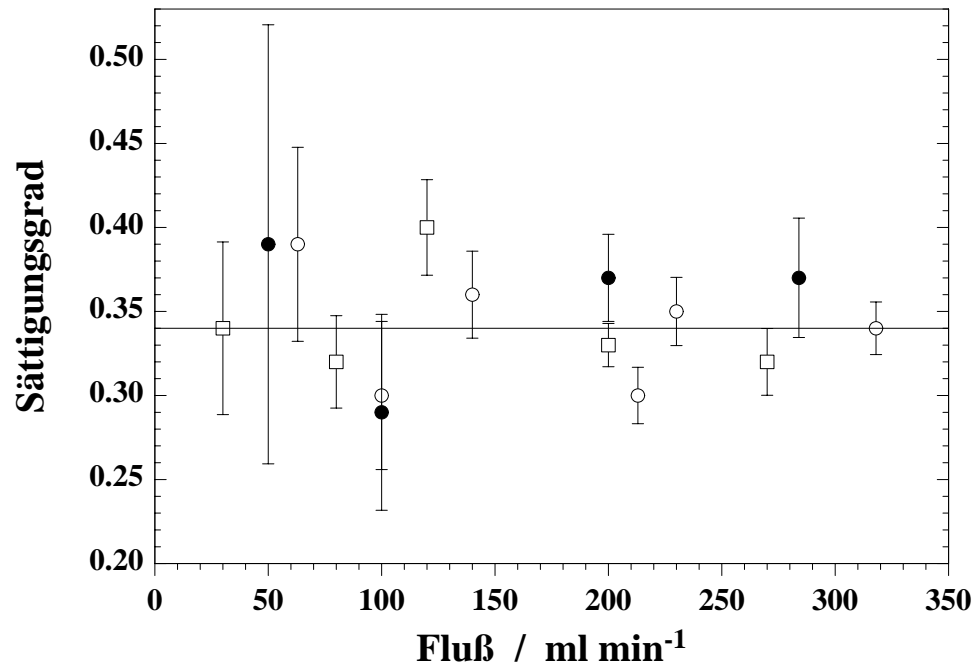


Abb. A5. 70-eV-Massenspektrum von n-Propylbromid.

$[n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}] = 4.6 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 4.3 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 2300 V

Auflösung: 25

5 s pro Masse

Massezahl	26	27	28	29	32	36	37	38	39	40
Anteil in %	12.6	78.6	46.5	12.7	2.2	1.9	3.3	7.1	27.7	6.2
Massezahl	41	42	43	57	79	81	82	122	124	
Anteil in %	66.3	13.9	100	4.3	2.0	1.6	2.4	6.3	5.6	

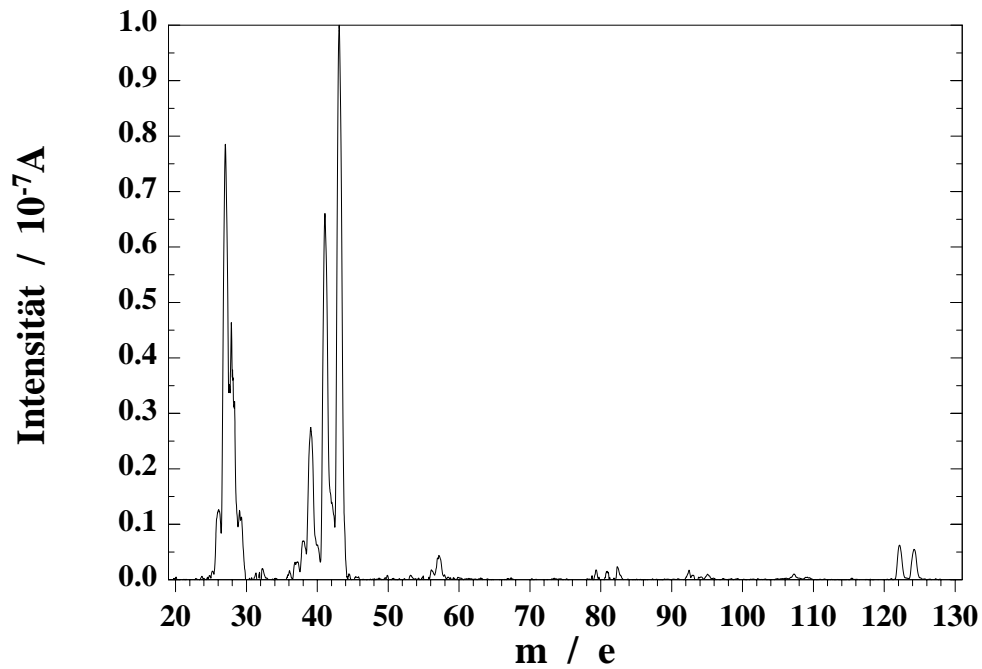


Abb. A6. 70-eV-Massenspektren von s-Butylbromid.

$[s\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}] = 2.1 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 4.3 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 2450 V

Auflösung: 25

5s pro Masse

Die Tabelle gilt für Spektrum a).

a) ohne Reaktion

b) Ausschnitt aus dem Reaktionsspektrum. $t_R = 24 \text{ ms}$, Umsatz $\approx 31 \%$.

($m/e \ 41 = 100 \%$, $m/e \ 43 = 24.3 \%$, $m/e \ 57 = 82.6 \%$)

(Die absoluten Intensitäten aus Spektrum a) und b) sind nicht vergleichbar, da sie jeweils auf den 100%-Peak normiert wurden.)

Massezahl	26	27	28	29	38	39	41	50	51	53
Anteil in %	14.0	61.7	68.5	90.7	6.6	34.5	100	3.4	2.6	4.2
Massezahl	54	55	56	57	136	138				
Anteil in %	2.0	6.9	13.7	94.6	1.6	1.5				

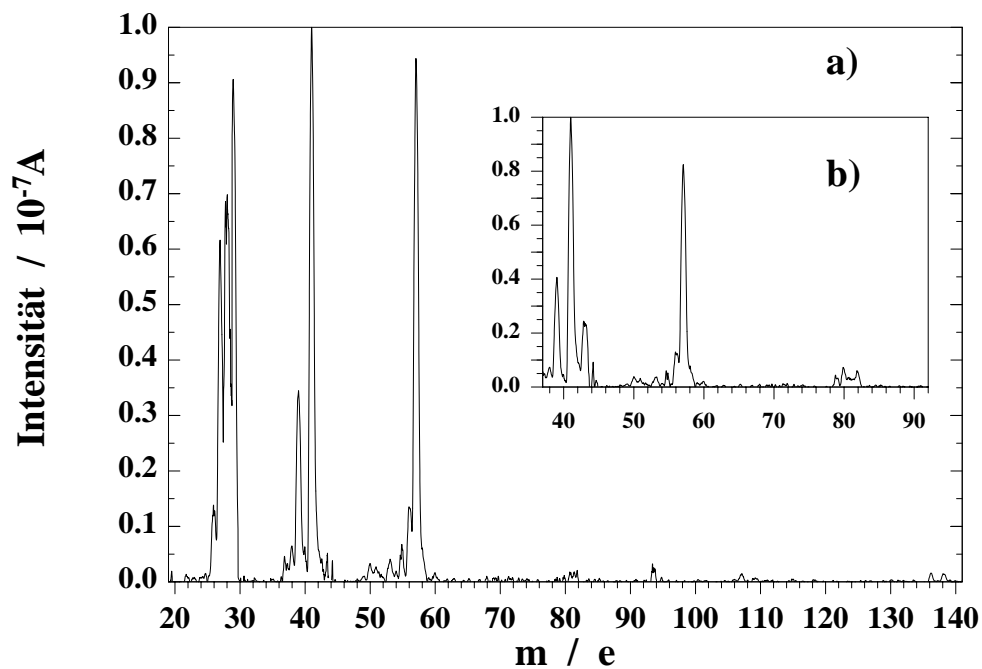


Abb. A7. 30-eV-Massenspektrum von Styrol.

$[\text{Ph-CH=CH}_2] = 6.8 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 4 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 3500 V

Auflösung: 20

5 s pro Masse

Massezahl	39	51	52	63	77	78	79	89	101	102
Anteil in %	7.8	8.5	8.0	5.2	23.4	37.8	4.0	2.4	2.0	10.0
Massezahl	103	104	105	106						
Anteil in %	51.7	100	13.0	1.0						

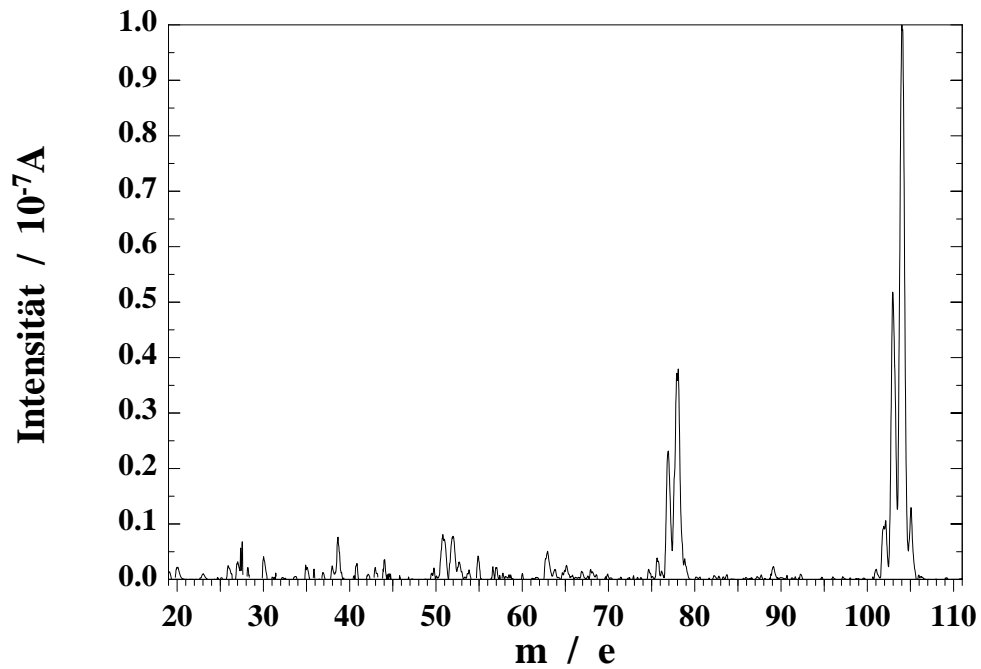


Abb. A8. 30-eV-Massenspektrum von Ethylbenzol.

$[\text{Ph-CH}_2\text{-CH}_3] = 1.9 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 1.4 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 3200 V

Auflösung: 20

5 s pro Masse

Massezahl	30	32	39	51	65	77	78	79	91	92
Anteil in %	5.5	4.6	3.9	2.7	8.5	6.0	9.0	4.5	100	11.3
Massezahl	93	103	104	105	106	107				
Anteil in %	1.2	2.6	1.5	4.0	25.2	3.0				

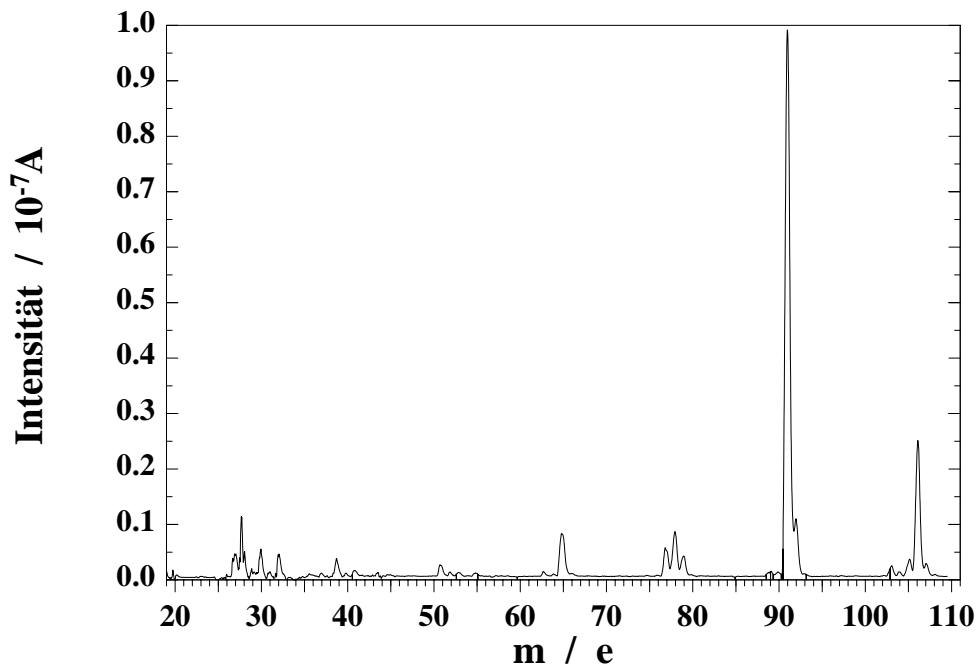


Abb. A9. 30-eV-Reaktionspektrum (Ausschnitt von A12) von Styrol + H.

$[\text{Ph-CH=CH}_2]_0 = 6.8 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 4 \text{ mbar}$

$t_R = 7.5 \text{ ms}$

Umsatz $\approx 93 \%$

SEV-Spannung = 3500 V

Auflösung: 20

5 s pro Masse

Massezahl	27	32	44	65	67	77	78	79	81	83
Anteil in %	4.0	14.2	12.5	9.0	8.4	12.9	9.8	12.2	9.9	5.6
Massezahl	91	92	93	103	104	105	106	107		
Anteil in %	100	5.2	5.2	7.1	6.5	8.6	27.3	5.4		

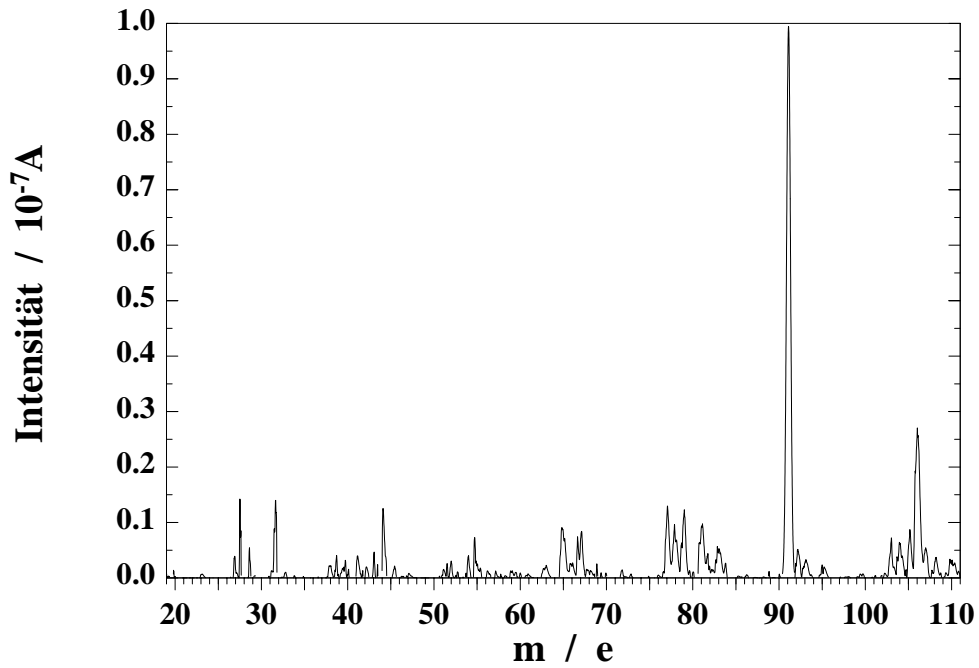


Abb. A10. 30-eV-Massenspektrum von Toluol.

$[\text{Ph-CH}_3] = 5.5 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$

$p = 1.4 \text{ mbar}$

SEV-Spannung = 3200 V

Auflösung: 20

5 s pro Masse

Massezahl	39	51	63	65	66	77	89	90	91	92
Anteil in %	6.0	4.9	2.7	15.4	2.7	2.4	2.9	2.0	100	78.8
Massezahl	93									
Anteil in %	6.9									

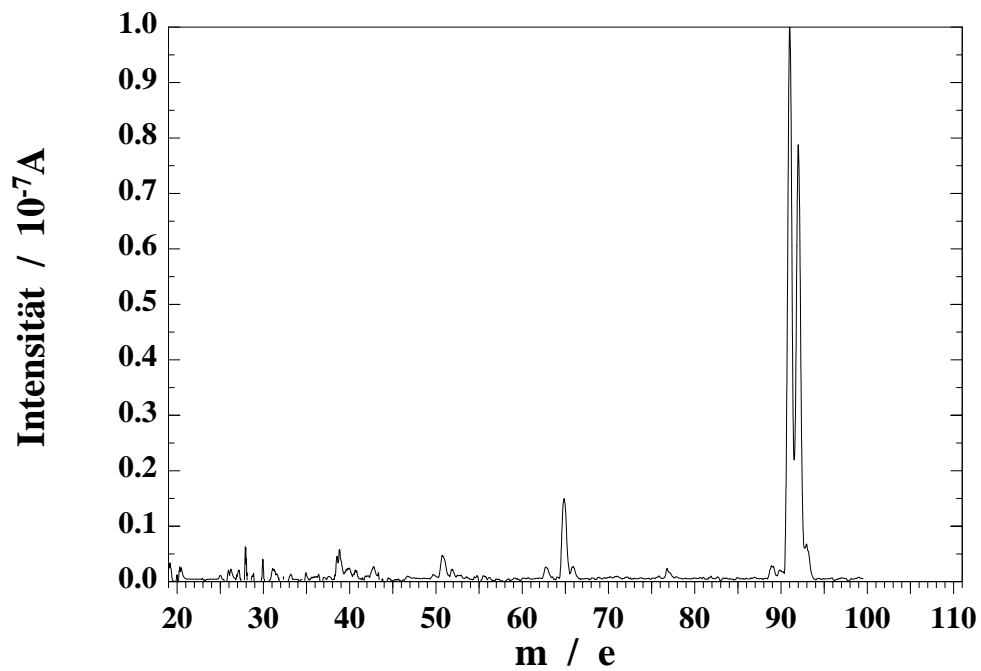


Abb. A11. Druckabhängigkeit der Kalibrierfaktoren für die Ethylbenzol (● a^{106}) - und Toluolkalibrierung (○ $15 \cdot a^{93}$).

p mbar	Kal.- faktor	Korr.- koeff.	p mbar	Kal.- faktor	Korr.- koeff.
Ethylbenzolkalibrierung			Toluolkalibrierung		
1.38	0.2773	0.9921	1.40	0.0328	0.9951
1.80	0.5168	0.9959	1.78	0.0500	0.9982
2.30	0.6800	0.9940	2.38	0.0605	0.9972
3.28	0.9544	0.9993	3.43	0.0807	0.9986
5.38	1.3417	0.9974	5.42	0.1279	0.9995
8.17	1.6989	0.9995	8.53	0.1711	0.9986

$a^{106} = 0.7876 \cdot \ln p + 0.030$
 $a^{93} = 0.0264 \cdot 0.938^p \cdot p^{1.13}$

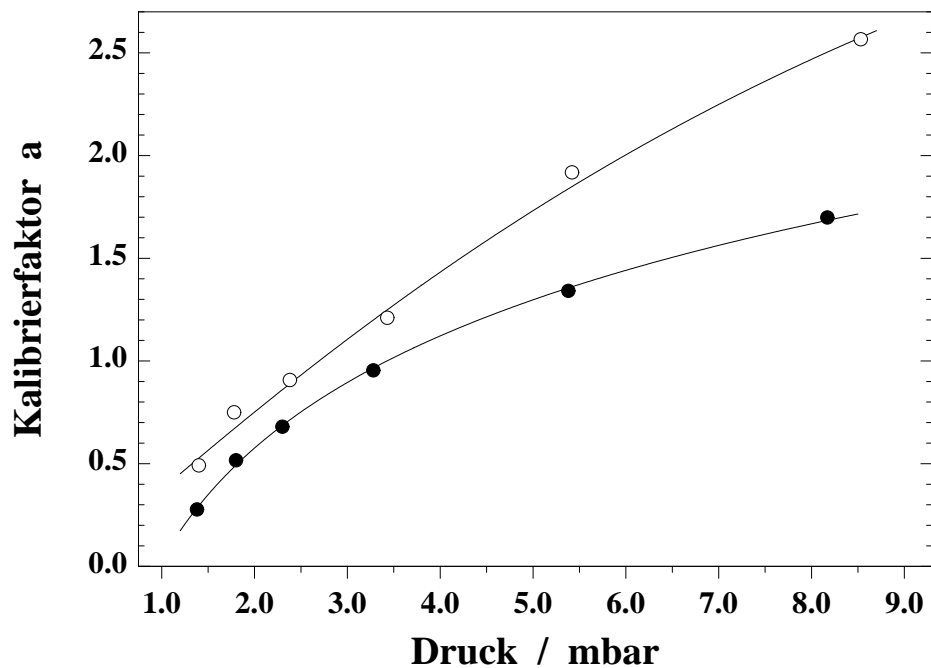


Abb. A12. 30-eV-Reaktionsspektrum von Styrol + H.

$$[\text{Ph-CH=CH}_2]_0 = 6.8 \times 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$$

$$p = 4 \text{ mbar}$$

$$t_R = 7.5 \text{ ms}$$

$$\text{Umsatz} \approx 93 \%$$

$$\text{SEV-Spannung} = 3500 \text{ V}$$

$$\text{Auflösung: } 20$$

$$5 \text{ s pro Masse}$$

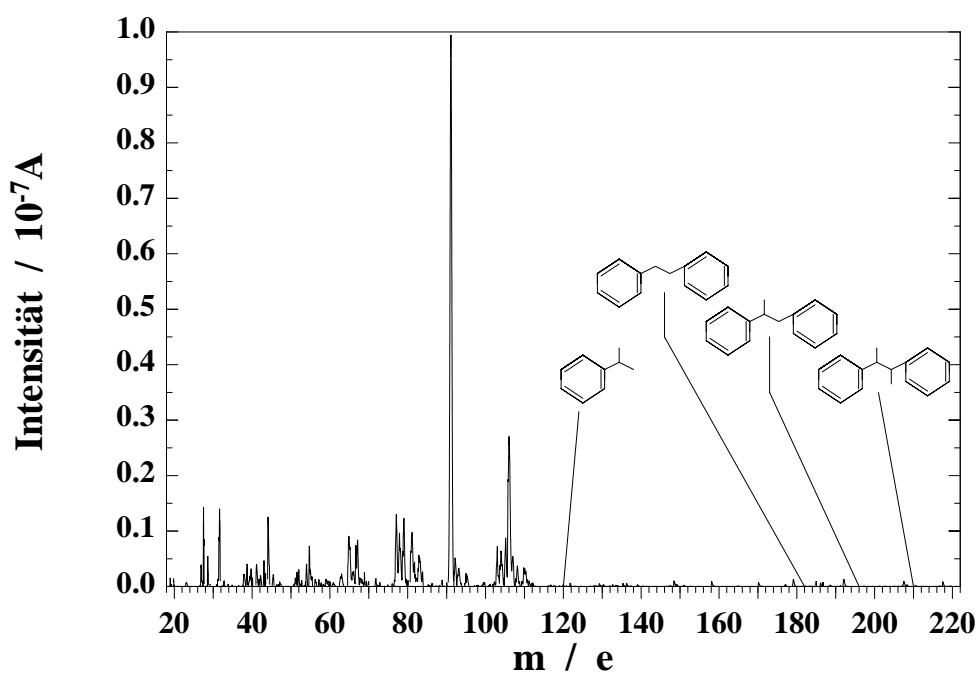


Abb. A13. Nach SACM berechnete Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von Ethylbenzol, Reaktion (R11) (○), und vereinfachte Ausgleichsfunktion (—), Gleichung (36), zur Bestimmung des Parameters s^* .

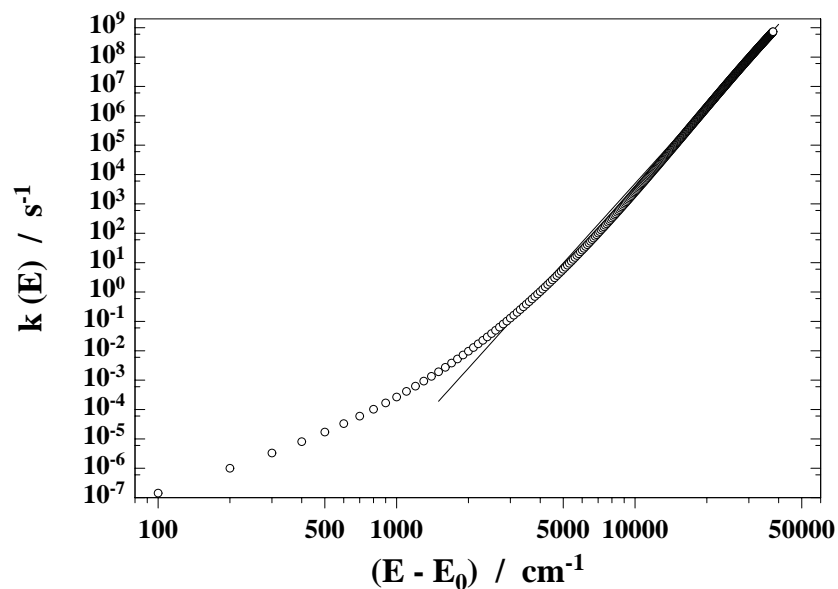


Abb. A14. Modellierte Zerfallskonstanten bei Vorgabe der Stabilisierungskonstante $k_s = 7.3 \times 10^5 \cdot \text{p s}^{-1} \text{mbar}^{-1}$.

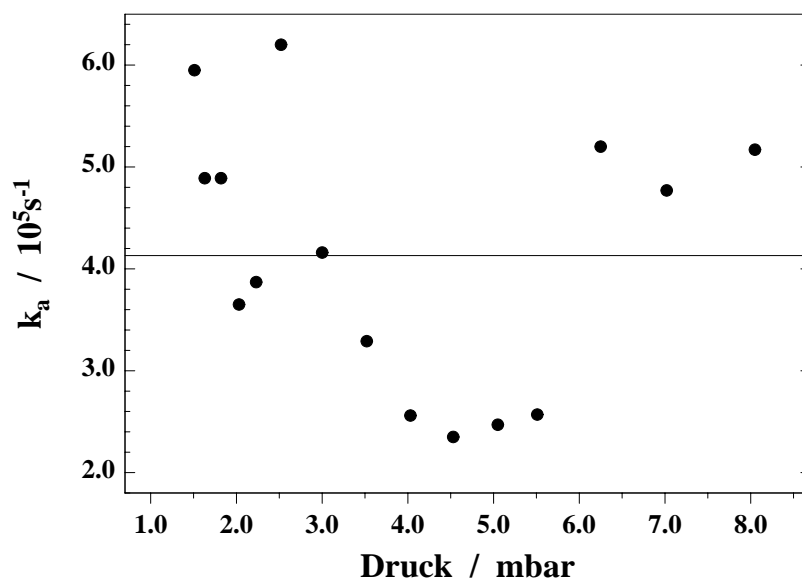


Abb. A15. Intensitäten auf $m/e = 106$ bei Styrolfluß. Messungen ohne Mikrowelle.

