

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung und Zielsetzung	4
2.	Meßmethoden und experimenteller Aufbau	9
2.1	Meßmethode der LIF-Messungen	9
2.2	Experimenteller Aufbau der LIF-Messungen	9
2.2.1	Gaseinlaßsystem	11
2.2.2	Reaktionszelle	13
2.2.3	Photolysesystem	19
2.2.4	Anregungssystem	19
2.2.5	Datenverarbeitungssystem	20
2.3	Meßmethode der FTIR-Messungen	20
2.4	Experimenteller Aufbau der FTIR-Messungen	21
3.	Kinetische Untersuchungen am $\text{NCO}(X^2\Pi)$ -Radikal	22
3.1	Stand des Wissens über NCO-Radikale	22
3.2	Untersuchte Reaktionen	27
3.2.1	Reaktion mit Chlorisocyanat, Distickstoffmonoxid, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid	30
3.2.1.1	Ergebnisse	30
3.2.1.2	Diskussion	32
3.2.1.2.1	Reaktion mit CINCO	32
3.2.1.2.2	Reaktion mit Distickstoffmonoxid	32
3.2.1.2.3	Reaktion mit Kohlenmonoxid	33
3.2.1.2.4	Reaktion mit Kohlendioxid	36
3.2.2	Reaktion mit Ammoniak	37
3.2.2.1	Ergebnisse	37
3.2.2.2	Diskussion	39

3.2.3	Reaktion mit molekularem Sauerstoff	41
3.2.3.1	Stand des Wissens	41
3.2.3.2	Ergebnisse	42
3.2.3.3	Diskussion	42
3.2.4	Reaktion mit Stickstoffmonoxid	44
3.2.4.1	Stand des Wissens	44
3.2.4.2	Temperaturabhängigkeit der Reaktion	49
3.2.4.2.1	Ergebnisse	49
3.2.4.2.2	Diskussion	53
3.2.4.3	Verzweigungsverhältnisse der Reaktion	58
3.2.4.3.1	Ergebnisse	58
3.2.4.3.2	Diskussion	63
3.2.5	Reaktion mit Ethen	70
3.2.5.1	Stand des Wissens	70
3.2.5.2	Druckabhängigkeit der Reaktion	73
3.2.5.2.1.	Ergebnisse	73
3.2.5.2.2	Diskussion	76
3.2.5.3	Temperaturabhängigkeit der Reaktion	80
3.2.5.3.1	Ergebnisse	80
3.2.5.3.2	Diskussion	87
3.2.5.4	Reaktionsschema	90
3.2.5.5	Nebenreaktionen	92
3.2.5.6	Variation der Ethenkonzentration	94
3.2.5.7	Variation der Sauerstoffkonzentration	95
3.2.5.8	Variation des Totaldruckes	97
3.2.5.9	Modellierung des Reaktionssystems	98
3.2.5.10	Kinetisches Modell des Reaktionssystems	99
3.2.5.10.1	Variation von k_1	103
3.2.5.10.2	Variation von k_2	104
3.2.5.10.3	Variation von k_3	105
3.2.5.10.4	Variation von k_4	106
3.2.5.11	Ergebnisse und Diskussion der Modellrechnungen	107
3.2.5.11.1	Temperaturabhängigkeit des unimolekularen Zerfalls des OCNC ₂ H ₄ -Adduktes	107
3.2.5.11.2	Temperaturabhängigkeit der Reaktion OCNC ₂ H ₄ + O ₂	110
3.2.5.11.3	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p	112

4.	Zusammenfassung	114
5.	Anhang	116
5.1	Theoretische Berechnung des F_C -Wertes der Reaktion $\text{NCO}(X^2\Pi) + \text{C}_2\text{H}_4$ bei 294 K	116
5.2	Normierung der Modellrechnungen auf die Grundverzögerungszeit	120
5.3	Standardbildungsenthalpien aller diskutierten Moleküle, Radikale und Atome	122
5.4	Darstellung von Chlorisocyanat (ClNCO)	124
5.5	Reinheit und Herkunft der verwendeten Substanzen	126
5.5.1	Gase	126
5.5.2	Excimerlaserfüllung und -spülung	126
5.5.3	Farbstoffkreislauf	126
5.5.4	NCO-Muttersubstanz	126
5.6	Abkürzungen	127
6.	Literaturverzeichnis	128