

Kapitel 7

Anhang

Thermodynamische Daten zur Berechnung der Auftrittsschwellen von CF_2Cl_2 , CF_2BrCl und CF_2Br_2 (Kap. 4.2.2):

Tabelle 7.1: Aufstellung der Elektronenaffinitäten der neutralen Fragmente zur Berechnung der Reaktionsenthalpien von (4.56)–(4.63) ΔH_o . Die Werte sind entnommen aus [93], ^a aus Ref. [169], ^b aus Ref. [170], ^c aus Ref. [171] und ^d aus Ref. [172].

	Cl	Br	F	Cl ₂
EA(X)/eV	3.61	3.36	3.40	2.38
	Br ₂	BrCl	ClF	BrF
EA(X)/eV	2.55	3.05 ^a	2.74 ^b	2.64 ^c
	CF ₂ Cl	CFBrCl	CF ₂ Br	CFBr ₂
EA(X)/eV	2.24 ^d	2.44 ^d	2.42 ^d	2.56 ^d

Tabelle 7.2: Dissoziationsenergien zur Berechnung der Auftrittsschwellen der Fragmente gemäß (4.56)–(4.63), entnommen aus [93] sowie ^a aus Ref. [173] und ^b aus Ref. [174] (alle (umgerechnet in eV)).

D(R–X)	CF ₂ Cl ₂	CF ₂ BrCl	CF ₂ Br ₂
D(C–Cl)/eV	(3.58±0.14)	(3.38±0.17) ^a	-
D(C–Br)/eV	-	(2.75±0.13) ^a	2.89 ^b
D(C–F)/eV	(4.79±0.10)	(4.79±0.10)	(4.79±0.10)
D(C–Cl ₂)/eV ¹	2.94	-	-
D(C–Br ₂)/eV ²	-	-	1.94
D(C–BrCl)/eV ³	-	(2.64±0.11)	-
D(C–ClF)/eV ⁴	(4.67±0.04)	(4.87±0.17)	-
D(C–BrF)/eV ⁵	-	(3.86±0.29)	(3.93±0.16)

^{1,2} beziehen sich auf die Reaktionsenthalpien von $CF_2X_2 \rightarrow X_2 + CF_2$ mit X=Cl und Br (alle Werte in eV): $D(C-X_2) = \Delta H_f^0(CF_2) - \Delta H_f^0(CF_2X_2)$ mit $\Delta H_f^0(CF_2) = (-2.01 \pm 0.1)$, $\Delta H_f^0(CF_2Cl_2) = -4.94$ und $\Delta H_f^0(CF_2Br_2) = -3.94$ [167]. ³ wird aus folgender Beziehung gewonnen: $D(C-BrCl) = \Delta H_f^0(Cl) + \Delta H_f^0(Br) + \Delta H_f^0(CF_2) - \Delta H_f^0(CF_2BrCl) - D(Br-Cl)$ mit $\Delta H_f^0(Cl) = 1.26$, $\Delta H_f^0(Br) = 1.16$ und $D(Br-Cl) = (2.25 \pm 0.01)$. ⁴ ergibt sich mit: $D(C-ClF) = \Delta H_f^0(Cl) + \Delta H_f^0(F) + \Delta H_f^0(CFX) - \Delta H_f^0(CF_2XY) - D(Cl-F)$; für CF₂BrCl gilt X=Br, Y=Cl sowie für CF₂Cl₂ X=Y=Cl und $\Delta H_f^0(F) = 0.82$ eV, $\Delta H_f^0(CFBr) = (0.91 \pm 0.04)$ [174], $\Delta H_f^0(CFCl) = (0.30 \pm 0.04)$ [175] und $D(Cl-F) = 2.65$. ⁵ errechnet sich analog zu: $D(C-BrF) = \Delta H_f^0(Br) + \Delta H_f^0(F) + \Delta H_f^0(CFY) - \Delta H_f^0(CF_2XY) - D(Br-F)$; es gelten für CF₂BrCl X=Br und Y=Cl sowie für CF₂Br₂ X=Y=Br und schließlich $D(Br-F) = (2.90 \pm 0.12)$. Der Wert für $\Delta H_f^0(CF_2BrCl)$ lässt sich bestimmen aus: $\Delta H_f^0(CF_2BrCl) = \Delta H_f^0(Br) + \Delta H_f^0(CF_2Cl) - D(C-Br)$ mit $\Delta H_f^0(CF_2Cl) = -2.89$ ergibt sich (-4.48 ± 0.13) .

Verwendete Chemikalien:**Tabelle 7.3:** Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und deren Reinheitsgrade

Verbindung	Firma	Reinheitsgrad /%
C_2F_5I	Aldrich	97
C_2F_5Br	ABCR	97
C_2F_3I	Chempur	97
$C_3F_3H_3$	Aldrich	99
CHF_2Cl	Aldrich	99.9
$CHFCl_2$	Aldrich	98
CF_2Cl_2	Messer	
CF_2BrCl	Messer	
CF_2Br_2	Lancaster	97
Ar	Messer	99.998
He	Messer	99.998