

**Kinetische und spektroskopische Untersuchungen von
Nitrylhalogeniden, Halogennitriten und Halogennitrat**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt dem Fachbereich 9 - Chemie - der
Bergischen Universität-Gesamthochschule
Wuppertal

von
Rolf Bröske

Juli 2000

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 1994 bis Juli 2000 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie im Fachbereich 9 - Chemie - der Bergischen Universität-Gesamthochschule Wuppertal.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Zabel für die vielen Anregungen und die stets kritischen und hilfreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. K.H. Becker danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit.

Für die vielfältige Unterstützung in theoretischen und praktischen Fragen möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises danken.

Den Herren Dipl.-Ing. W. Nelsen, Dipl.-Ing. V. Kriesche und R. Giese gilt ein Dank für die technische Unterstützung.

Abstract

The available literature data of the kinetic and spectroscopic properties of nitrylhalides (XNO_2), halogen nitrites ($XONO$) and halogen nitrates ($XONO_2$) are incomplete and partly contradictory. Some selected reactions and UV spectra of these compounds were investigated by the use of UV/VIS and long path fourier transform infrared spectroscopy. All compounds were prepared in situ in a static reaction chamber ($V = 420$ l) by the photolysis of X_2/NO_2 ($X = Cl, Br, I$) mixtures in the wavelength range $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ or $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ in nitrogen or synthetic air.

The photolysis of Cl_2/NO_2 mixtures in the wavelength range 300 – 500 nm leads to the formation of $ClNO_2$ and $ClONO$. The experimental concentration time profiles for $ClONO$, $ClNO_2$ and NO_2 during as well as after photolysis were in an excellent agreement with a kinetic simulation model, if the reaction mechanism used for the computer simulations contained the following modifications and additions compared to the literature data:

- 1.) addition of the new reaction $Cl + ClONO \rightarrow Cl_2 + NO_2$, $k_{293K} = (7,5 \pm 1,0) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- 2.) a heterogeneous conversion of $ClONO$ to $ClNO_2$ and NO_2
- 3.) a change in the branching ratio for the two channels of the recombination reaction of Cl with NO_2

An upper limit of $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ was determined for the rate of the thermal decomposition of $BrNO_2$ at 298 K and 1 atm synthetic air. The mechanism of the $Br + NO_2$ reaction and the thermochemistry of $BrNO_2$ and $BrONO$ are discussed in light of the results of the present experiments and of previous work from the literature. Evidences were found that $BrONO$ could be the main product of the recombination reaction of Br -atoms with NO_2 .

From the time behaviour of $ClONO$, $ClNO_2$ and $BrNO_2$ in the presence of a large excess of NO the rate constants for the second-order reactions 3, $ClONO + NO \rightarrow ClNO + NO_2$, 4, $ClNO_2 + NO \rightarrow ClNO + NO_2$ and 8, $BrNO_2 + NO \rightarrow BrNO + NO_2$ were determined to be $k_3 = 7,5 \times 10^{-12} \exp [(-26,9 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1}/RT] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 1,5 \times 10^{-12} \exp [(-29,2 \pm 3,4) \text{ kJ mol}^{-1}/RT] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k_8 = 2,3 \times 10^{-12} \exp [(-17,8 \pm 2,1) \text{ kJ mol}^{-1}/RT] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$IONO_2$ was prepared by the use of the photolysis of mixtures of I_2 and NO_2 in the wavelength range $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$. The time behaviour of the concentration of $IONO_2$ after the photolysis was not reproducible, probably being due to heterogeneous chemistry involving aerosols which were built up during the photolysis. The thermal decomposition of $IONO_2$ should lead to the formation of IO radicals, but the time behaviour of $IONO_2$ was independent from the concentration of added NO used as a scavenger for IO radicals. It was not possible to evaluate the rate of the thermal decomposition of $IONO_2$ under the experimental conditions.

The UV/VIS spectrum of INO_2 has been measured for the first time. The spectrum shows three local maxima at 242, 280 and 345 nm. The cross sections were estimated by performing an NO_2 mass balance leading to the upper limits for $\sigma_{242\text{nm}} = 1,05 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$, $\sigma_{280\text{nm}} = 0,24 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ and $\sigma_{345\text{nm}} = 0,098 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$. The resulting photolytic lifetime of INO_2 was $(2,3 \pm 1,7) \text{ min}$ for 1.july, noon, 50°N . The short INO_2 lifetime of about $\tau_{1/2} = 2 - 3 \text{ s}$ after switched off the photolysis lights prevented a determination of the possible reaction $INO_2 + NO \rightarrow INO + NO_2$.

The atmospheric implications will be discussed.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	3
1.1 Allgemeines	3
1.2 Bildung und Reaktionen von Nitrosyl- und Nitrylhalogeniden auf Oberflächen	4
1.3 Gasphasenreaktionen und Photochemie der Nitrylhalogenide und Halogennitrite ..	7
1.4 Halogennitrate	11
1.5 Aufgabenstellung dieser Arbeit	12
2. Experimenteller Teil	13
2.1. Temperierbarer 420 l - Photoreaktor	13
2.2 Nachweisverfahren	16
2.3 Darstellung der untersuchten gasförmigen Verbindungen und	
Versuchsbedingungen	17
2.3.1 <i>In-situ</i> -Darstellung von Chlornitrit und Nitrylchlorid	17
2.3.2 <i>In-situ</i> -Darstellung von Nitrylbromid	18
2.3.3 <i>In-situ</i> -Darstellung von Iodnitrat	19
2.3.4 <i>In-situ</i> -Darstellung von Nitryliodid	20
2.4 Bestimmung der Photolysefrequenz von NO ₂ im Wellenlängenbereich	
300 nm ≤ λ ≤ 500 nm	21
2.5 Bestimmung der Photolysefrequenz von Cl ₂ im Wellenlängenbereich	
300 nm ≤ λ ≤ 500 nm	22
2.6 Bestimmung der Photolysefrequenz von Br ₂ im Wellenlängenbereich	
500 nm ≤ λ ≤ 700 nm	23
2.7 Spezifikation der verwendeten Chemikalien	23
3. Ergebnisse der Messungen und Diskussion	24
3.1 Nitrylchlorid (ClNO ₂) und Chlornitrit (ClONO)	24
3.1.1 Photolyse von Cl ₂ /NO ₂ -Mischungen	24
3.1.2 Verhalten von ClNO ₂ und ClONO nach Beendigung der Photolyse	29
3.1.3 Simulationsrechnungen	33
3.1.4 Verhalten von ClONO und ClNO ₂ in Gegenwart von NO	48
3.1.4.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktion (3) ClONO + NO	48
3.1.4.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktion (4) ClNO ₂ + NO	51
3.2 Nitrylbromid (BrNO ₂)	56
3.2.1 Photolyse von Br ₂ /NO ₂ -Mischungen	56

3.2.2	Kinetisches Verhalten von BrNO_2 nach Beendigung der Photolyse	65
3.2.3	Verhalten von BrNO_2 in Gegenwart von NO	72
3.3	Nitryliodid (INO_2)	78
3.3.1	Das UV-Spektrum von INO_2	78
3.3.2	Das Zeitverhalten von INO_2 während und nach der Photolyse im Wellenlängenbereich $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$	82
3.4	Iodnitrat (IONO_2)	86
3.4.1	Photolyse von I_2/NO_2 -Mischungen im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$	86
3.4.2	Verhalten von IONO_2 nach Beendigung der Photolyse.....	93
3.4.3	Verhalten von IONO_2 in Gegenwart von NO	97
3.4.4	Vergleich der thermischen Zerfälle von Iodnitrat (IONO_2), Bromnitrat (BrONO_2) und Chlornitrat (ClONO_2)	100
3.4.5	Das UV-Spektrum von IONO_2	105
4.	Zusammenfassung	108
5.	Literatur	113

1. Einleitung

1.1 Allgemeines

Bei umfangreichen Meßkampagnen während der letzten Jahre konnte ein dramatischer Rückgang der bodennahen Ozonkonzentration in verschiedenen Regionen der Arktis während des polaren Frühlings nachgewiesen werden. Bereits Mitte der siebziger Jahre wurden in Barrow, Alaska Abnahmen der bodennahen Ozonkonzentration festgestellt (Oltmans and Komhyr (1986)). Bestätigt wurden diese Ergebnisse durch in Alert, Kanada durchgeführte Meßkampagnen (Barrie et al. (1988)). Die sogenannten „Polar Sunrise“ Experimente in den Jahren 1988 (Bottenheim et al. (1990)), 1992 (Barrie et al. (1994)) und 1994 (Ariya et al. (1998)) zeigten, dass die Bildung dieses troposphärischen Ozonlochs ein stetig wiederkehrendes Ereignis darstellt. Eine in Ny-Alesund auf Spitzbergen über den Zeitraum von 1988 bis 1993 durchgeführte Langzeitbeobachtung bewies, dass die drastische Abnahme des Ozons mit Beginn des polaren Frühlings nicht nur auf nordamerikanische Gebiete der Arktis beschränkt ist (Solberg et al. (1996)). Normalerweise beträgt die Konzentration von Ozon in der marinen planetaren Grenzschicht 30 - 40 ppb.

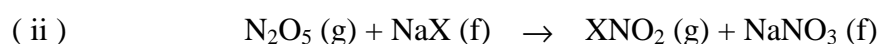
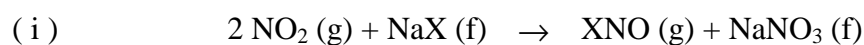
Während des arktischen Frühlings konnten mehrere Ereignisse beobachtet werden, bei denen die Ozonkonzentration für einen Zeitraum von einigen Tagen auf unter 5 ppb absank. Gleichzeitig zeigte sich eine Korrelation zwischen der Ozonabnahme und dem Anstieg von sogenanntem filterbarem Brom (Sturges and Barrie (1988)). Dies legte die Vermutung nahe, dass die Ursache für den Ozonabbau in dem Ablauf des katalytischen BrO_x -Zyklus zu sehen ist. Hausmann und Platt gelang 1992 in Alert, Kanada erstmals die direkte Messung von BrO mittels der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) (Hausmann and Platt (1994)). Dabei wurde eine BrO-Konzentration von bis zu 17 ppt nachgewiesen. Gleichzeitig konnte in den Polar Sunrise Experimenten 1992 (Jobson et al. (1994)), 1994 (Ariya et al. (1998)) und 1995 (Ariya et al. (1999)) auch eine Abnahme der Konzentrationen von verschiedenen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden. Dieser Sachverhalt wurde ebenfalls während einer Feldmesskampagne 1996 in Ny-Alesund gefunden (Ramacher et al. (1999)). Der Abbau der Kohlenwasserstoffe kann dabei nicht alleine über die Oxidation durch OH-Radikale erklärt werden. Während die Ozonabnahme auf eine verstärkt ablaufende Bromchemie zurückgeführt wird, soll die Ursache für den Rückgang der organischen Substanzen hauptsächlich in deren Oxidation durch Chloratome bestehen. Diese Feldmessungen gaben demnach Hinweise auf eine Aktivierung von

Halogenen, wobei die genaue Quelle für die Halogenatome noch nicht eindeutig feststeht. Folgende Möglichkeiten werden in der Literatur diskutiert:

- a) Die Photolyse von halogenierten Verbindungen natürlichen oder antropogenen Ursprungs;
- b) Adsorption von HBr und organischen Bromverbindungen auf Aerosolen mit anschließender photoinduzierter Umwandlung von Br^- in Br_2 (McConnell et al. (1992));
- c) Die Oxidation von Br^- in wässriger Phase auf Aerosolen durch HBr oder HOBr (Fan and Jacob (1992)) mit einer schnellen Photolyse des freigesetzten Br_2 ;
- d) Die Oxidation von Br^- durch Peroxymonoschwefelsäure oder OH- und HO_2 -Radikale in wässriger Phase auf Seesalz-Aerosolen zu Br_2 . In der Gasphase gebildete BrO-Radikale oder HOBr können auf diesen heterogenen Oberflächen adsorbiert werden und weiteres Br^- zu Br_2 oxidieren (Mozurkewich (1995));
- e) Autokatalytische HOBr-Oxidation auf Seesalz-Aerosolen unter Freisetzung der photolabilen Verbindungen BrCl und Br_2 (Vogt et al. (1996));
- f) Die Reaktionen von NO_2 oder N_2O_5 auf Seesalzaerosolen mit anschließender Photolyse der dabei gebildeten Nitrosyl- und Nitrylhalogenide (Finlayson-Pitts (1983), Finlayson-Pitts and Johnson (1988)).

1.2 Bildung und Reaktionen von Nitrosyl- und Nitrylhalogeniden auf Oberflächen

Die Bildung von Nitrosyl- und Nitrylhalogeniden durch Reaktionen von NO_2 und N_2O_5 mit Alkalimetallhalogeniden ist seit längerem bekannt ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$):



Bereits 1974 beschrieben Schroeder und Urone die Bildung von Nitrosylchlorid (ClNO) durch die Reaktion von NO_2 mit NaCl und wiesen auf die mögliche atmosphärenchemische Bedeutung dieser Reaktion hin (Schroeder and Urone (1974)). Bedingt durch die in dieser Arbeit verwendeten hohen NO_2 - und damit verbundenen N_2O_4 -Konzentrationen war eine Reaktion von N_2O_4 mit NaCl jedoch nicht auszuschließen. Finlayson-Pitts (1983) konnte bei Experimenten mit geringeren NO_2 -Konzentrationen unter nahezu N_2O_4 -freien Bedingungen ebenfalls ClNO als Reaktionsprodukt nachweisen und somit sicherstellen, dass dessen Bildung nach Reaktion (i)

abläuft. Die analoge Reaktion von NO_2 mit NaBr führt entsprechend zu Nitrosylbromid (BrNO) (Finlayson-Pitts and Johnson (1988)).

In Anlehnung an die auf stratosphärischen Wolken ablaufende heterogene Reaktion von N_2O_5 mit HCl untersuchten Finlayson-Pitts und Mitarbeiter die Reaktion (ii) von N_2O_5 mit NaCl . Dabei konnte Nitrylchlorid (ClNO_2) als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden (Finlayson-Pitts et al. (1989 a), Livingston and Finlayson-Pitts (1991)). Bestätigt wurde diese Reaktion auch von anderen Gruppen (Leu et al. (1995), Fenter et al. (1996)). Auch hier führt die entsprechende Reaktion mit NaBr zur homologen Verbindung Nitrylbromid (BrNO_2) (Finlayson -Pitts et al. (1989 b)). Fenter et al. (1996) konnten für diese Reaktion allerdings nur Br_2 als Reaktionsprodukt nachweisen. Erklärt wird dies mit einer schnellen Folgereaktion des als Primärprodukt gebildeten BrNO_2 mit KBr . Die Begründung für die unterschiedlichen Reaktionsprodukte könnte in den sehr unterschiedlichen experimentellen Bedingungen der jeweiligen Arbeiten zu suchen sein. Ausser diesen Mechanismen zur Aktivierung von Halogenen aus festen Seesalzaerosolen wurde eine Vielzahl von Untersuchungen über die Reaktivität von N_2O_5 mit wässrigen Salzlösungen durchgeführt. Entgegen den Erwartungen, dass N_2O_5 in solchen Lösungen unter Hydrolyse HNO_3 bildet, konnten sowohl ClNO_2 als auch BrNO_2 als Reaktionsprodukte der Reaktion von N_2O_5 mit wässrigen Lösungen von Natriumchlorid und Natriumbromid nachgewiesen werden (George et al. (1994), Behnke et al. (1997), Behnke et al. (1994)). In einer sehr umfangreichen Studie über das Verhalten von N_2O_5 in Gegenwart wässriger Natriumhalogenidlösungen identifizierten Schweitzer et al. (1998) für NaCl ClNO_2 als alleiniges Reaktionsprodukt. Für NaBr wurde ein komplexes Produktgemisch bestehend aus BrNO_2 , Br_2 und HONO gefunden. Dies weist sehr stark auf das Vorhandensein von Sekundärchemie des als Primärprodukt gebildeten BrNO_2 hin. Für NaI konnte nur I_2 als Reaktionsprodukt identifiziert werden. Es fanden sich keine Hinweise auf die Bildung von INO_2 .

Die auf der Chemie des N_2O_5 basierenden halogenaktivierenden Reaktionen finden überwiegend während des polaren Winters oder Nachts statt. Während dieser Zeit können heterogene Folgereaktionen der Nitrylhalogenide deren Konzentration herabsetzen und somit die Bedeutung als Halogenatomquelle mindern. Aus diesem Grund fanden ebenfalls eine Vielzahl von Untersuchungen über die Reaktivität und die Reaktionsprodukte von Nitrylhalogeniden auf Alkalihalogeniden und mit deren wässrigen Lösungen statt.

Während ClNO_2 gegenüber Cl^- -haltigen Lösungen stabil ist, findet sich eine erhöhte Reaktivität gegenüber Br^- -haltigen Lösungen. Als Reaktionsprodukte konnten Br_2 als Hauptprodukt und BrNO_2 als Nebenprodukt sowie, in geringer Ausbeute, BrCl identifiziert werden (Frenzel et al.

(1998), Schweitzer et al. (1998), Fickert et al. (1998)). Die von Fickert et al. (1998) abgeschätzte Lebensdauer des ClNO_2 gegenüber der Reaktion mit wässrigen Br^- -Lösungen beträgt 10 - 100 Tage. Die Reaktion kann demnach nur während des polaren Winters eine Rolle in der Halogenaktivierung finden, da die photolytische Lebensdauer von ClNO_2 etwa 1 h beträgt. Experimente von Carloz et al. (1998) auf festen Substraten führten zu den gleichen Ergebnissen bezüglich der Reaktionsprodukte, ergaben aber erhöhte Reaktivitäten. Die Anwesenheit von Γ^- führte im Vergleich zu reinem Wasser und Br^- -haltigen Lösungen zu einer weiteren Erhöhung der Reaktivität. Dabei wurde neben Spuren von ICl als Hauptprodukt I_2 freigesetzt (George et al. (1995), Schweitzer et al. (1998)). Auch hier fanden sich keine Hinweise auf die Bildung von INO_2 .

Während die einzelnen Arbeiten bezüglich der Reaktivität und der Produktbildung von ClNO_2 sehr gute Übereinstimmungen zeigen, finden sich für das Verhalten von BrNO_2 einige Unstimmigkeiten. Für die Reaktion von BrNO_2 mit Cl^- -haltigen Lösungen messen Frenzel et al. (1998) eine deutlich größere Reaktivität als Schweitzer et al. (1998) und finden im Gegensatz zu diesen ClNO_2 als Reaktionsprodukt. Carloz et al. (1998) können keine Reaktion von BrNO_2 auf festen Cl^- -haltigen Substraten feststellen. Die Reaktion von BrNO_2 mit Br^- -haltigen Lösungen und festen Substraten führt zu Bildung von Br_2 . Auch hier findet sich keine Übereinstimmung der Reaktivität in den Arbeiten von Frenzel et al. (1998) und Schweitzer et al. (1998). Ein Grund für die Unstimmigkeiten in den Arbeiten könnte in der kleineren Zeitauflösung in der Arbeit von Frenzel et al. (1998) liegen, so dass dort eventuell ablaufende Sekundärreaktionen einen meßbaren Einfluß hervorrufen. Analog zur Reaktion von ClNO_2 mit Γ^- -haltigen Lösungen führt die Reaktion von BrNO_2 zur Bildung von I_2 (Schweitzer et al. (1998)).

Die Berücksichtigung der halogenaktivierenden Reaktionen in Modellrechnungen (Sander and Crutzen (1996)) führten zu Cl - und Br -Atomkonzentrationen, die gut mit den aufgrund der Feldmessungen erwarteten vergleichbar sind. Allerdings müssen dafür hohe Konzentrationen an Stickoxiden (10 ppb NO_x) vorhanden sein, wie sie nur in Küstenregionen mit hoher Luftverschmutzung auftreten können. Darüber hinaus können Gasphasenreaktionen von Nitrylhalogeniden als deren Senken vorhanden sein, und somit die Bedeutung dieser Verbindungen zusätzlich mindern.

1.3 Gasphasenreaktionen und Photochemie der Nitrylhalogenide und Halogennitrite

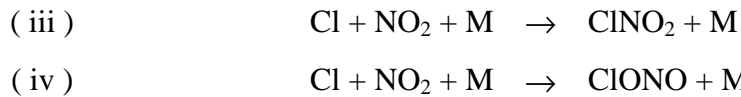
In der Gasphase werden Nitrylhalogenide und Halogennitrite durch die Rekombination von Halogenatomen mit NO₂ gebildet. In der nachfolgenden Tabelle ist eine Übersicht über die verfügbaren Literaturdaten zur Rekombination von Cl-Atomen mit NO₂ dargestellt.

Literatur	Badgas	T [K]	p [mbar]	k _o [10 ⁻³¹ cm ⁶ Molekül ⁻² s ⁻¹]	Methode
Zahniser et al. (1977)	He	300	1 - 8	8	Strömungsrohr
Leu (1984)	He	264 - 417	1 - 10	9,5 ± 1,2	Strömungsrohr
Mellouki et al. (1987)	He	293	2,8	11,0 ± 1,9	Strömungsrohr
Mellouki et al. (1989)	He			5,5 ± 0,9	Mellouki et al. (1987), korrigiert
Ravishankara et al. (1988)	He	240 - 350	20 - 670	7,5 ± 1,1	Blitzlichtphotolyse
Clyne and White (1974)	Ar	298	keine Angabe	7,2	Strömungsrohr
Seeley et al. (1996)	Ar	298	67 - 333	7,2 ± 0,4	turbulente Strömung
Leu (1984)	N ₂	296	1 - 10	14,8 ± 1,4	Strömungsrohr
Ravishankara et al. (1988)	N ₂	240 - 350	25 - 267	16,6 ± 3,0	Blitzlichtphotolyse

Tab. 1: Vergleich der Literaturdaten für die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination von Cl-Atomen mit NO₂; Angabe Leu (1984) und Ravishankara et al. (1988) k_o für 298 K

In allen Arbeiten wird eine proportionale Abhängigkeit der Rekombinationskonstanten von der Teilchenzahldichte beschrieben. Die in den zitierten Veröffentlichungen genannten Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombination entsprechen demnach der Niederdruckkonstanten. Nach Ravishankara et al. (1988) könnte die Rekombination bei einem Druck von 670 mbar eine leichte Abweichung vom Niederdruckbereich zeigen. Ebenfalls allen Arbeiten gemeinsam ist die Tatsache, dass keine Produktanalyse durchgeführt werden konnte. Bei der Photolyse von

Mischungen aus Cl_2/NO_2 in 930 mbar synthetischer Luft identifizierten Niki et al. (1978) neben ClNO_2 auch die isomere Verbindung Chlornitrit (ClONO) als Reaktionsprodukt für die Rekombination von Cl-Atomen mit NO_2 .



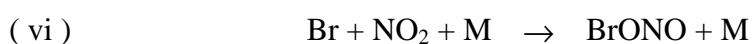
Dabei betrug die Ausbeute von $\text{ClONO} \geq 80 \%$ gegenüber $\leq 20 \%$ für ClNO_2 . Leu (1984) bestätigte dieses Ergebnis und gibt als Ausbeuten für $\text{ClONO} \geq 75 \%$ und für $\text{ClNO}_2 \leq 25 \%$ an. Eine Erklärung für die kinetisch bevorzugte Bildung des thermodynamisch instabileren Isomeren ClONO lieferten Chang et al. (1979). Die von DeMore et al. (1997) vorgeschlagenen Geschwindigkeitskonstanten für die Niederdruckbereiche der Rekombinationen k_{iii} und k_{iv} und deren Temperaturabhängigkeit basieren auf den Ergebnissen von Leu (1984). Die Hochdruckkonstante wurde an die Daten von Ravishankara et al. (1988) angepaßt. Das Verzweigungsverhältnis $k_{\text{iii}} / k_{\text{iv}}$ orientiert sich an den Arbeiten von Niki et al. (1978), Leu (1984) und Patrick und Golden (1983). Die Letzteren berechneten aus thermodynamischen und spektroskopischen Daten ausgehend von der Methode nach Troe und dessen Mitarbeitern (Referenzen siehe Patrick and Golden (1983)) für die beiden Isomere ClNO_2 und ClONO die Gleichgewichtskonstanten sowie die Niederdruckkonstanten der Rekombination und der Dissoziation.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der einzelnen Arbeiten für k_0 könnten ihre Ursache in dem Auftreten von Nebenreaktionen haben. Von Nelson und Johnston wurde das Auftreten der Reaktion von Cl-Atomen mit ClNO_2 beschrieben (Nelson and Johnston (1981)). Mellouki et al. (1989) korrigierten das Ergebnis von Mellouki et al. (1984) bezüglich dieser Nebenreaktion. Darüber hinaus reagiert ClNO_2 mit NO zu ClNO und NO_2 . Dabei zeigen die Ergebnisse von Wilkins et al. (1974) eine starke Abweichung gegenüber den Daten von Freiling et al. (1952). Über die entsprechenden Reaktionen des ClONO finden sich in der Literatur keine Hinweise.

Das IR-Spektrum von ClNO_2 in der Gasphase wurde u. a. von Ryason und Wilson (1954) und Bernitt et al. (1967) beschrieben. Das UV-Spektrum des ClNO_2 von Ganske et al. (1992) steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Nelson and Johnston (1981). Die von Illies und Takacs (1976) gemessenen größeren Absorptionsquerschnitte für Wellenlängen oberhalb von 300 nm werden auf eine Verunreinigung des ClNO_2 mit Cl_2 zurückgeführt. Das IR-Spektrum des ClONO wurde erstmalig von Janowski et al. (1977) gemessen. Die dort beschriebene *in-situ*-Dar-

stellungsmethode aus ClNO und Cl₂O wurde auch von Molina und Molina (1977) bei der Ermittlung des UV-Spektrums angewandt. Kawashima et al. (1979) synthetisierten ClONO zur Untersuchung seines Mikrowellenspektrums ebenfalls nach dieser Methode. Aufgrund der dabei gewonnenen Informationen handelt es sich bei dem Reaktionsprodukt um *cis*-ClONO. Alle drei Gruppen beschreiben in ihren Arbeiten eine, womöglich heterogene, Umwandlung von ClONO in ClNO₂.

Die Rekombinationsgeschwindigkeit von Br-Atomen mit NO₂ wurde zum erstenmal von Mellouki et al. (1989) bestimmt. Die Experimente wurden in einem Strömungsrohr bei 298 K und Drücken unterhalb von 3 mbar (M = He) durchgeführt. Kreutter et al. (1991) untersuchten die Reaktion in einer sehr umfangreichen Arbeit über einen großen Temperatur- und Druckbereich (259 - 432 K, 16,7 - 933,3 mbar) für verschiedene Stoßpartner mittels Blitzlichtphotolyse/Resonanz-Fluoreszenz. Die zu kleineren Drücken hin extrapolierten Ergebnisse von Kreutter et al. (1991) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Mellouki et al. (1989). In beiden Arbeiten erlaubte die Analysemethode jedoch keine Identifizierung des oder der Reaktionsprodukte. Nach Tevault (1979) entsteht BrNO₂ als Hauptprodukt bei der Rekombination von Br-Atomen mit NO₂ auf einer Argon-Matrix. Yarwood und Niki konnten bei der Photolyse von Br₂/NO₂-Mischungen in synthetischer Luft kein BrONO als Reaktionsprodukt nachweisen. Kreutter et al. (1991) nahmen die Bildung von BrNO₂ als alleiniges Produkt an und stützten sich dabei auf Beobachtungen von Tevault (1979) und Yarwood und Niki (1991).



Die Zeitverläufe der Br-Atomkonzentration konnten bei Temperaturen oberhalb von 350 K aber nur dann erklärt werden, wenn eine zusätzliche Quelle für Br-Atome angenommen wurde. Kreutter et al. (1991) interpretierten diese Quelle mit dem thermischen Zerfall des BrNO₂ und erhielten aus numerischen Anpassungen der experimentellen Daten die Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziationsreaktion (-v) und damit auch die Gleichgewichtskonstante $K_{Gl} = k_v / k_{-v}$. Es existieren jedoch einige Hinweise darauf, dass die Interpretation von Kreutter et al. bezüglich der Rekombination falsch ist. Sowohl Scheffler et al. (1997) als auch Frenzel et al. (1998) beobachteten für BrNO₂ Lebensdauern, die sich mit den Werten für k_{-v} nach Kreutter et al. (1991) nicht vereinbaren lassen. Die von Frenzel et al. (1998) vorgeschlagenen Dissoziationskonstanten sind um etwa fünf Größenordnungen kleiner. Lee (1996) berechnete in einer *ab-*

initio-Rechnung die Bildungsenthalpien der drei möglichen BrNO₂-Isomeren. Danach sollte deren Stabilität in der Reihenfolge BrNO₂ > *cis*-BrONO > *trans*-BrONO abnehmen. Obwohl die Daten von Kreutter et al. (1991) von DeMore et al. (1997) übernommen wurden, weisen diese darauf hin, dass die Niederdruckkonstante der Reaktion (ν) nach einer Berechnung mit der Methode von Patrick und Golden um eine Größenordnung kleiner zu erwarten wäre.

Die in Matrix-Isolation aufgenommenen IR-Spektren von Tevault (1979), Feuerhahn et al. (1979) und Scheffler et al. (1997) stimmen betreffs der Lage der Absorptionsbanden und deren Zuordnung zu den einzelnen Isomeren nur mäßig überein. Das von Finlayson-Pitts et al. (1989) erstmals beschriebene IR-Spektrum des BrNO₂ in der Gasphase wurde von mehreren Gruppen bestätigt (Frenzel et al. (1996), Scheffler et al. (1997), Frenzel et al. (1998) und Schweitzer et al. (1998)).

Das UV/VIS-Spektrum von BrNO₂ wurde von Scheffler et al. (1997) im Wellenlängenbereich von 185 - 600 nm aufgenommen. Durch die Nutzung der gleichen Darstellungsmethode für die Aufnahmen der IR- und UV/VIS-Spektren von Scheffler et al. (1997) kann die Zuordnung als gesichert gelten. Das UV-Spektrum des BrONO ist bislang noch nicht beschrieben worden.

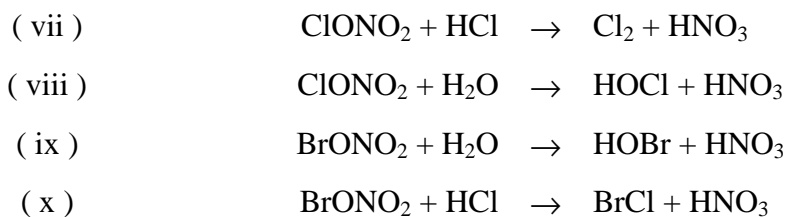
An Reaktionen von BrNO₂ in der Gasphase wurde bislang nur die Reaktion mit Br-Atomen untersucht (Mellouki et al. (1984)).

Die Rekombination von I-Atomen mit NO₂ wurde von van den Bergh und Troe (1976) im Temperaturbereich von 320 bis 450 K bei Drücken bis 200 atm He mittels Blitzlichtphotolyse von I₂ in Gegenwart von NO₂ untersucht. Die Rekombinationskonstante wurde über die absorptionspektroskopische Erfassung des zurückgebildeten I₂ gemessen. Darüberhinaus beschreiben die Autoren den thermischen Zerfall von INO₂, die Reaktion von I-Atomen mit INO₂ und eine bimolekulare Selbstreaktion. UV-Absorption von INO₂ im Wellenlängenbereich von 340 bis 440 nm wurde nicht gefunden. Die Rekombination von I-Atomen mit NO₂ wurde ebenfalls von Mellouki et al. (1984) bei 298 K für Drücke < 3 mbar He bestimmt. Der ermittelte Wert für die Niederdruckkonstante ist zwar kleiner als der von van den Bergh und Troe angegebene, basiert aber lediglich auf zwei Meßpunkten. Die Extrapolation der Daten von van den Bergh und Troe zu Drücken kleiner 3 mbar zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beiden Arbeiten. Der von Mellouki et al. (1984) angegebene Bereich für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von INO₂ mit I-Atomen stimmt mit dem von van den Bergh und Troe überein. Auch hier konnte in beiden Arbeiten keine eindeutige Produktidentifikation durchgeführt werden, so dass in Analogie zu dem Br-System die Bildung von mehreren Isomeren nicht ausgeschlossen werden kann.

Feuerhahn et al. (1979) ordneten das bei der Kondensation von I-Atomen in Gegenwart von NO₂ auf einer Argon-Matrix erhaltene Produktspektrum dem IONO₂ zu. Das IR-Spektrum von IONO₂ in der Gasphase erhielten Barnes et al. (1991) durch eine selektive Photolyse von I₂ im Wellenlängenbereich von 500 - 700 nm in Gegenwart von NO₂.

1.4 Halogennitrate

Halogennitrate (XONO₂) stellen eine temporäre Senke für XO-Radikale (X = Cl, Br, I) und NO₂ dar. Um die Bedeutung dieser Senken abschätzen zu können, sind Kenntnisse über die Chemie der Halogennitrate notwendig. Bekannt sind heterogene Reaktionen von Chlor- und Bromnitrat auf Schwefelsäureaerosolen und stratosphärischen Wolken, die zur Freisetzung von photolytisch instabilen Halogenverbindungen führen, z.B.:



Als Konkurrenzreaktion kann die Photolyse der Halogennitrate auftreten. Die UV-Spektren von ClONO₂ (z. B. Burkholder et al. (1994)) und BrONO₂ (z. B. Burkholder et al. (1995)) sind sehr gut bekannt. Das UV-Spektrum von IONO₂ wurde in der Literatur bislang noch nicht beschrieben. Zur Abschätzung der Photolysefrequenz von IONO₂ in Modellrechnungen wird von Atkinson et al. (1997) die Verwendung der UV-Absorptionsquerschnitte des BrONO₂ mit einer Rotverschiebung um 50 nm gegenüber dem BrONO₂-Spektrum vorgeschlagen.

Eine weitere Senke für Halogennitrate kann, insbesondere während der Nacht oder im polaren Winter, der thermische Zerfall darstellen. Die Dissoziationskonstante für das ClONO₂ wurde von mehreren Gruppen in guter Übereinstimmung gemessen (Knauth (1978), Schönle et al. (1979), Anderson and Fahey (1990), Orlando and Tyndall (1996)). Nach diesen Arbeiten beträgt die Lebensdauer des ClONO₂ bezüglich des thermischen Zerfalls in ClO und NO₂ bei 298 K und 1 bar einige hundert Jahre. Die thermische Stabilität des BrONO₂ ist infolge einer stärkeren XO-NO₂ Bindung größer als die des ClONO₂ (Orlando and Tyndall (1996)). Für beide Moleküle spielt die thermische Dissoziation demnach als atmosphärenchemische Senke keine Rolle. Eine

experimentelle Ermittlung der Dissoziationskonstante des IONO_2 wäre aber dennoch von Interesse. Eine schwächere Bindung könnte eine schnellere Dissoziation zur Folge haben. Außerdem wäre ein Zerfall zu $\text{I} + \text{NO}_3$ statt zu $\text{IO} + \text{NO}_2$ möglich. In Kombination mit der Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombination (Daykin and Wine (1990)) ließen sich darüber hinaus Informationen über die bislang nur sehr ungenau beschriebene Thermochemie des IONO_2 erhalten.

Die bislang einzige Veröffentlichung über das IR-Absorptionsspektrum des IONO_2 stammt von Barnes et al. (1991). Die Identifizierung erfolgte dabei durch Vergleich der Absorptionsbanden mit den bekannten IR-Spektren von ClONO_2 (z.B. Davidson et al. (1987)) und BrONO_2 (z.B. Wilson and Christe (1987)). Die Darstellung des IONO_2 erfolgte *in situ* durch die Photolyse von $\text{I}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2$ -Mischungen. Die in der Literatur beschriebenen Möglichkeiten der Synthese von IONO_2 (Schmeisser und Brändle (1961)) bieten sich für die Untersuchung der spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften des IONO_2 nur bedingt an. Zum einen dürfte das IONO_2 nur in geringer Ausbeute und stark verunreinigt entstehen, zum anderen wird das IONO_2 als eine stark hydrolyseempfindliche Substanz beschrieben, die sich bereits bei Temperaturen $< 0^\circ \text{C}$ zu zersetzen beginnt.

1.5 Aufgabenstellung dieser Arbeit

Die in der Literatur beschriebenen kinetischen und spektroskopischen Eigenschaften der Nitrylhalogenide, Halogennitrite und Halogennitrate sind unvollständig und teilweise widersprüchlich. Im Rahmen dieser Arbeit sollten ausgewählte Reaktionen dieser Verbindungen sowie UV-Spektren experimentell untersucht und auf ihre Bedeutung für die Atmosphärenchemie und die Anwendung in Laborexperimenten hin überprüft werden. Im Einzelnen sind zu nennen:

1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von ClNO_2 mit NO und die möglichen Reaktionen von ClONO , BrNO_2 (BrONO) und INO_2 (IONO) mit NO
2. Klärung der in der Literatur beschriebenen Widersprüche bezüglich der Lebensdauer von BrNO_2 in der Gasphase
3. Messung des UV/VIS-Absorptionsspektrums des INO_2
4. Untersuchungen zum thermischen Zerfall des IONO_2
5. Bestimmung des UV/VIS-Absorptionsspektrums des IONO_2

2. Experimenteller Teil

2.1 Temperierbarer 420 l - Reaktor

Die Experimente wurden in einem zwischen 253 und 313 K temperierbaren 420 l - Photoreaktor durchgeführt. Dieser besteht aus einem 150 cm langen Duran-Glasrohr mit einem Durchmesser von 60 cm. Das Glasrohr ist mit zwei Edelstahlflanschen verschlossen. Diese Endflansche sind mit einigen Durchführungen versehen, an die die zum Betrieb des Reaktors notwendigen Anschlüsse angebracht werden können. An dem einen Flansch befinden sich die Ein- und Austrittsfenster für das Analyselicht (KBr-Fenster für den IR- und Quarzfenster für den UV/VIS-Spektralbereich), sowie ein Abpumpstutzen zur Evakuierung des Reaktors. Der andere Flansch enthält das Einlaßsystem für Inertgase, die Anschlüsse für die Druckmessgeräte und ein Septum zur Dosierung von Substanzen mittels einer gasdichten Spritze. Die Zugabe von Reaktanden kann auch über ein Gaseinlaßsystem vorgenommen werden. Dieses Einlaßsystem ist direkt mit dem Reaktor verbunden und besteht aus einem Glaskolben mit bekanntem Volumen (2,254 l), Zuleitungen von Gasflaschen und Vorrichtungen zur Druckmessung. Es kann separat vom Reaktor evakuiert werden. Ein Ventilator im Inneren der Reaktionskammer sorgt für eine homogene Durchmischung der Gase.

Über einen Pumpstand, bestehend aus einer Drehschieberpumpe und einer Wälzkolbenpumpe kann der Reaktor bis zu einem Druck von ca. 10^{-3} mbar evakuiert werden. Die Druckmessung erfolgt mittels Kapazitätsmanometern (MKS Baratron).

Zwischen dem Glasrohr und einem äußeren Edelstahlmantel befindet sich die Wärmeträgerflüssigkeit. Hierfür wurde zunächst Ethanol verwendet, dieses aber zu einem späteren Zeitpunkt durch Marlotherm P1 ersetzt. Die Wärmeträgerflüssigkeit wird über Pumpen umgewälzt und kann an einem Wärmetauscher vorbeigeführt werden. Der wiederum wird über einen zweiten Kreislauf mit der von bis zu drei Kälteverdichtern gekühlten Wärmeträgerflüssigkeit umspült.

Die Temperaturmessung im Reaktorinnenraum erfolgt mit zwei kalibrierten Platin-Widerstandsthermometern.

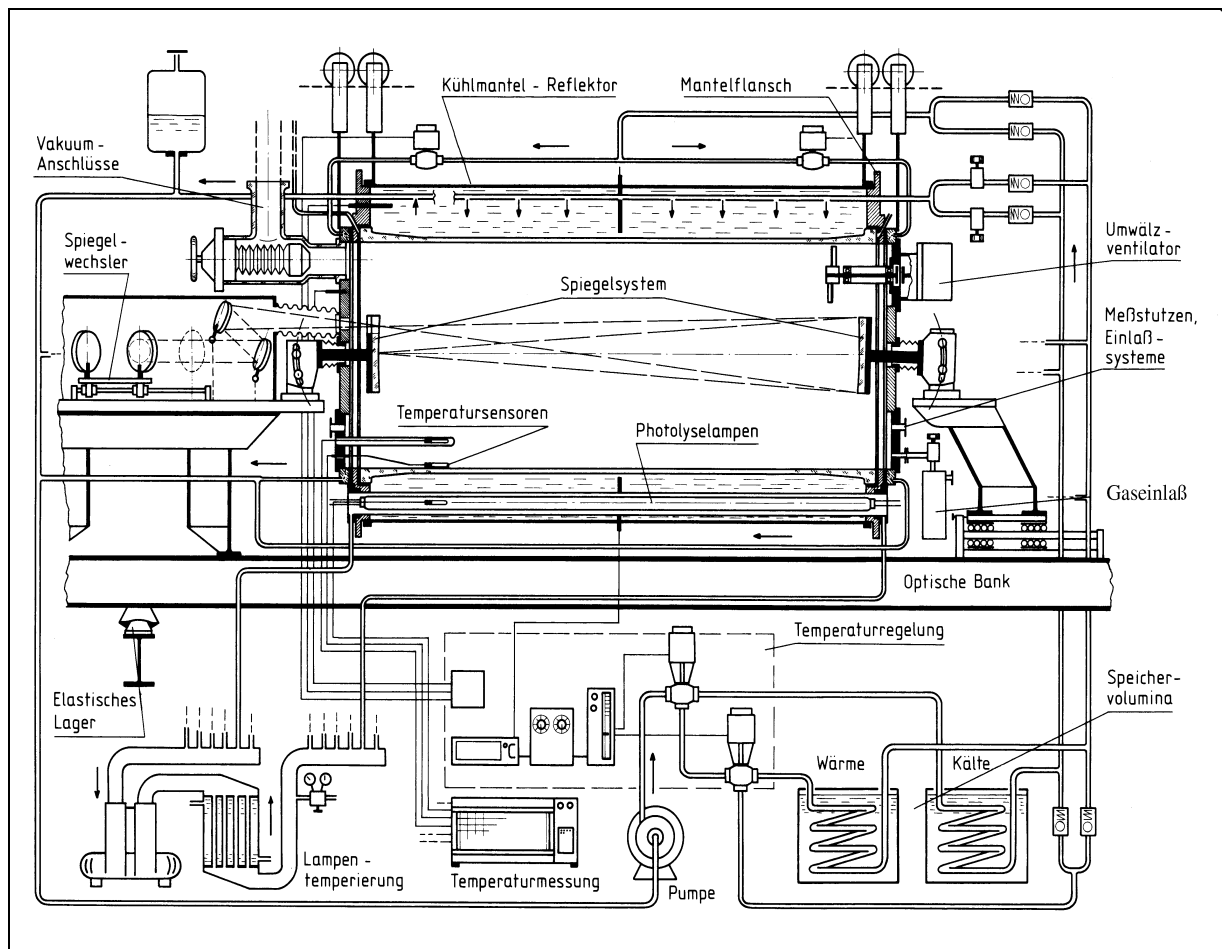


Abb. 1: Temperierbarer 420 l - Photoreaktor

Zur photolytischen *in-situ*-Darstellung der Reaktanden dienen 20 Leuchtstofflampen (16 Stück Philips TL 40W/05 für den Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm und 4 Stück Philips TLD36W/16 für den Wellenlängenbereich von 500 bis 700 nm), die sich zwischen dem Duran-Glasrohr und dem Edelstahlzylinder befinden und durch Glasrohre gegen die Wärmeträgerflüssigkeit abgeschirmt sind. Abb. 2 zeigt die spektrale Verteilung des Photolyselichtes der Lampen vom Typ Phillips TL 05 innerhalb des Reaktors.

Bedingt durch die Anordnung der Lampen ergeben sich für die Lichtintensität je nach eingestellter Kühlmitteltemperatur die in Abb. 3 dargestellten Zeitverhalten und relativen Endwerte.

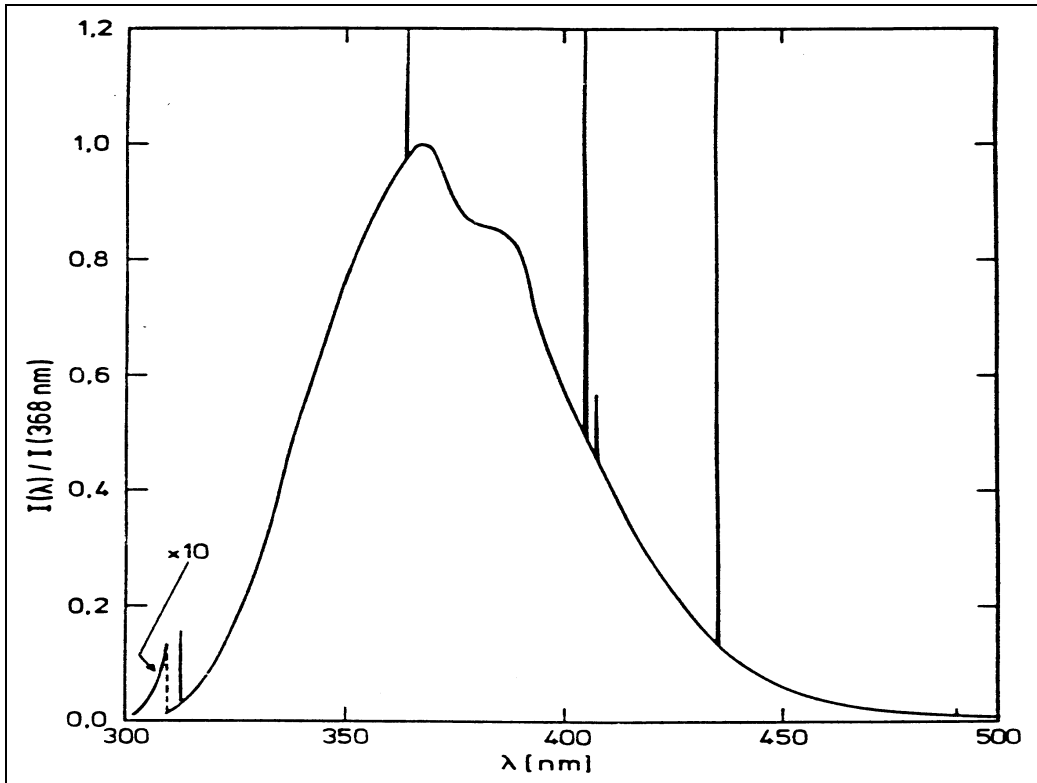


Abb. 2: Spektrum des Photolyselichtes (Philips TL 40W/05) innerhalb des 420 l - Photo-reaktors

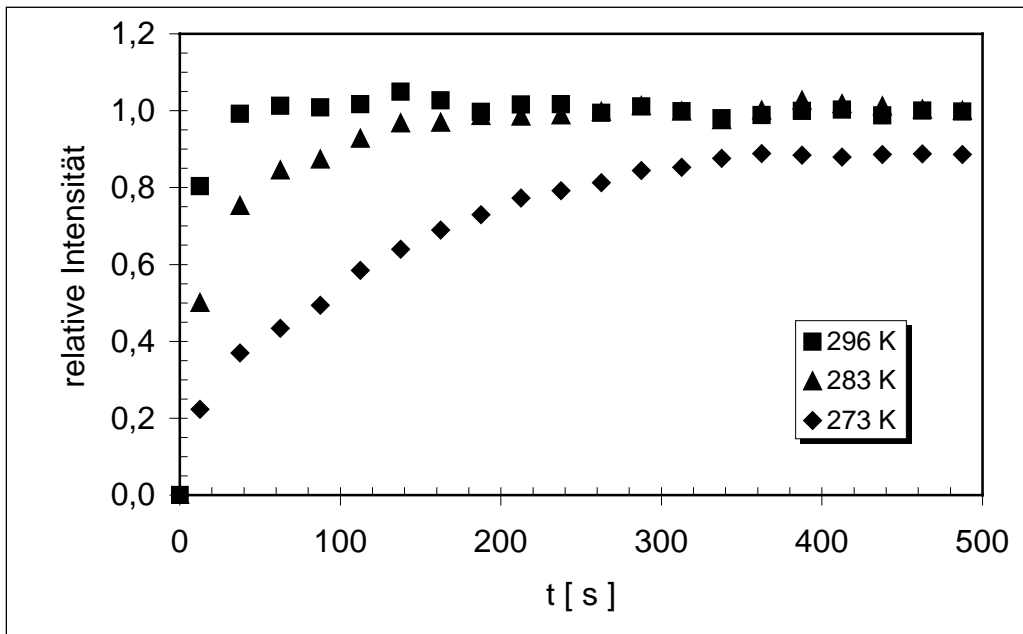


Abb. 3: Änderung der Lichtintensität nach dem Zünden der Photolyselampen (Philips TL 40W/05) bei verschiedenen Temperaturen

2.2 Nachweisverfahren

Die zeitliche Erfassung sowohl der Reaktanden als auch der Produkte sowie deren Identifizierung erfolgte mit Hilfe der Langweg-Infrarot-Absorptionsspektrometrie. Dazu ist der Photoreaktor mit einer Spiegelanordnung nach White ausgestattet. Die optische Weglänge lag bei 50,4 m. Als Spektrometer wurde ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer vom Typ NICOLET Magna 550 verwendet. Der mit flüssigem N₂ gekühlte HgCdTe-Detektor erlaubte eine Aufnahme der Spektren im Wellenzahlbereich von 650 - 4000 cm⁻¹. Die Auflösung betrug 1 cm⁻¹. Als Strahlungsquelle diente ein Globar, dessen Strahlung mit Hilfe einer Transferoptik in den Reaktor eingekoppelt wurde.

In einigen Experimenten wurde zur zeitgleichen Erfassung der Reaktanden im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich ein Diodenzeilen-Spektrometer (EG&G, Modell 1412 mit Interface 1461) verwendet. Als Strahlungsquelle diente eine Deuteriumlampe (Oriol, 30W), deren Licht durch den Reaktor und anschließend in einen Monochromator (SPEX) geleitet wurde. Die mit dieser Anordnung erreichte optische Weglänge betrug 3,1 m und die spektrale Auflösung lag bei 0,8 nm. Die Wellenlängenkalibrierung wurde mit einer Quecksilberniederdrucklampe durchgeführt.

Die Messung von UV-Spektren diente darüber hinaus zur Bestimmung der Konzentrationen von einigen der verwendeten Substanzen. Aus den gemessenen UV-Absorptionsspektren erfolgte zunächst mit Hilfe der aus der Literatur entnommenen UV-Absorptionsquerschnitte unter Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Konzentrationsbestimmung der jeweiligen Verbindungen. Mit den so erhaltenen Konzentrationen wurden dann unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Absorptionskoeffizienten der entsprechenden IR-Absorptionsbanden abgeleitet.

Die Kalibrierung von NO₂ erfolgte mit Hilfe des Gaseinlaßsystems. Dazu wurden verschiedene Mengen NO₂ (p < 18 mbar) in die Glaskugel expandiert, diese mit N₂ auf 1 atm aufgefüllt und das Gasgemisch anschließend in den Reaktor expandiert. Die NO₂-Konzentration in der Reaktionskammer wurde aus dem in der Glaskugel gemessenen Druck unter Berücksichtigung der Temperatur und des NO₂/N₂O₄-Gleichgewichtes (Harwood and Jones (1994)) berechnet. Die Auftragung der IR-Absorption bei 2890,8 cm⁻¹ gegen die Konzentration lieferte den Absorptionskoeffizienten.

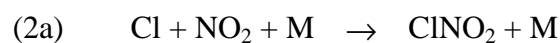
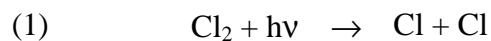
Die Kalibrierung von NO erfolgte ebenfalls über das Gaseinlaßsystem. Nach Einlaß von NO (p < 12 mbar) in die Glaskugel wurde diese mit N₂ auf 1 atm aufgefüllt und das Gemisch in die

evakuierte Reaktionskammer expandiert. Die Auftragungen der IR-Absorptionen bei $1875,4 \text{ cm}^{-1}$ und 1900 cm^{-1} gegen die Konzentration lieferten je eine quadratische Anpassung, die zur Bestimmung der NO-Konzentrationen in den Experimenten verwendet wurde.

2.3 Darstellung der untersuchten gasförmigen Verbindungen und Versuchsbedingungen

2.3.1 *In-situ*-Darstellung von Chlornitrit und Nitrylchlorid

Die Darstellung von Chlornitrit (ClONO) und Nitrylchlorid (ClNO₂) erfolgte *in situ* durch die Photolyse von Cl₂/NO₂/N₂- bzw. Cl₂/NO₂/N₂/O₂-Mischungen im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm.



Die Identifizierung der beiden Isomeren erfolgte durch Vergleich der beobachteten IR-Banden mit Literaturdaten (Ryason and Wilson (1954), Janowski et al. (1977), Niki et al. (1978)). Die IR-Absorptionsquerschnitte für ClNO₂ und ClONO wurden durch gleichzeitige Messung von IR- und UV-Absorptionsspektren unter Verwendung der bekannten UV-Absorptionsquerschnitte von ClNO₂ (Nelson and Johnston (1981), Ganske et al. (1992)) und ClONO (Molina and Molina (1977)) bestimmt.

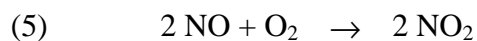
Zur Dosierung von Cl₂ und NO₂ wurden diese Gase jeweils in dem Glaskolben des Einlaßsystemes bei einem gewünschten Druck $\leq 1 \text{ atm}$ vorgelegt. Nach Auffüllen des Einlaßsystemes mit N₂ auf 1 atm wurde das Gasgemisch in den evakuierten Reaktor expandiert.

Die Experimente zur Bestimmung des kinetischen Verhaltens von ClNO₂ und ClONO während und nach der Photolyse wurden in synthetischer Luft bei Drücken zwischen 960 und 1020 mbar durchgeführt. Die Standardausgangskonzentrationen für Chlor lagen im Bereich von $1,3$ bis $1,5 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} , die Anfangskonzentration von NO₂ wurde zwischen 1×10^{13} und $1,5 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} variiert.

In den Experimenten zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von ClONO und ClNO₂ mit NO,

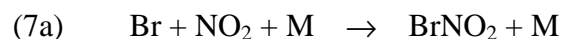
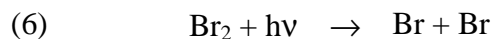


betragen die Standardausgangskonzentrationen für Chlor $1,3 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} und für $\text{NO}_2 \approx 1,5 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} . Die Photolysedauer variierte zwischen 155 s bei 298 K und 600 s bei 273 ± 3 K. Nach Beendigung der Photolyse und einer Wartezeit von ca. 1 Minute erfolgte die NO-Zugabe mit einer gasdichten Spritze durch das Septum. Diese Experimente wurden ausschließlich in N_2 als Badgas durchgeführt. In synthetischer Luft würde der hohe O_2 -Partialdruck eine NO-Oxidation und somit eine Änderung der NO-Konzentration bewirken, so dass die gewünschte Bedingung für eine Reaktion pseudo-1.Ordnung nicht mehr gewährleistet wäre. Die Reaktion (5) würde an der Einlaßstelle des NO wegen des hohen Partialdruckes an NO besonders schnell ablaufen.



2.3.2 *In-situ*-Darstellung von Nitrylbromid

Die Darstellung von Nitrylbromid (BrNO_2) erfolgte *in situ* durch die Photolyse von $\text{Br}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2$ - bzw. $\text{Br}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ -Mischungen im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 700 nm.



BrNO_2 wurde durch Vergleich der Produktspektren mit IR-Spektren von Finnlayson-Pitts et al. (1989), Frenzel et al. (1996) und Scheffler et al. (1997) als Reaktionsprodukt identifiziert.

Die Dosierung von Br_2 und NO_2 erfolgte nach der oben beschriebenen Methode über das Gas-einlaßsystem. Die typische Ausgangskonzentration an Br_2 betrug $7,0 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} . Die Konzentrationen von NO_2 wurden zwischen $1,7 \times 10^{14}$ und $7,1 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} variiert. Die Experimente zur Beobachtung der Bildung des BrNO_2 während der Photolyse sowie zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (8) von BrNO_2 mit NO wurden in 990 ± 10 mbar N_2 durchgeführt.

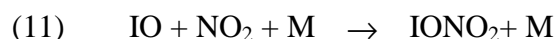
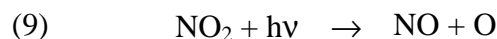


Bei diesen Messungen wurde das NO nach Beendigung der Photolyse und einer Wartezeit von bis zu zwei Minuten mit einer gasdichten Spritze zudosiert. Die NO-Konzentrationen variierten von $3,2 \times 10^{13}$ bis $1,4 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} . Dabei wurde BrNO als alleiniges Produkt anhand seiner IR-Absorptionsbande identifiziert (Siebert (1966), Finlayson-Pitts and Johnson (1988)).

In den Experimenten zum Verhalten von BrNO₂ in Abwesenheit von Licht wurde synthetische Luft als Badgas verwendet. Br-Atome wurden durch *trans*-2-Buten oder Acetaldehyd abgefangen. *Trans*-2-Buten wurde dabei nach Beendigung der Photolyse mit einer gasdichten Spritze zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Dosierung des Acetaldehydes erfolgte nach Beendigung der Photolyse über das Gaseinlaßsystem in den mit 805 ± 5 mbar synthetischer Luft gefüllten Reaktor. Die Konzentrationen für beide Radikalfänger wurde dabei so gewählt, dass die zu erwartenden Geschwindigkeiten der jeweiligen Reaktion von Br-Atomen mit den Radikalfängern um ca. einen Faktor 10 größer waren als die der Reaktion von Br-Atomen mit NO₂. Für *trans*-2-Buten lag die Überschußkonzentration bei $8,6 \times 10^{14}$ und für Acetaldehyd bei $3,5 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} . Die Konzentrationsbestimmung für beide Radikalfänger erfolgte mit Hilfe der IR-Absorptionsquerschnitte von Bierbach (1998). Die IR-Absorptionsquerschnitte für BrNO₂ und BrNO wurden durch gleichzeitige Messung von IR- und UV-Absorptionsspektren unter Verwendung der bekannten UV-Absorptionsquerschnitte von BrNO₂ (Scheffler et al. (1997)) und BrNO (Houel and van den Bergh (1977)) bestimmt.

2.3.3 *In-situ*-Darstellung von Iodnitrat

Die Darstellung von IONO₂ erfolgte nach der von Barnes et al. (1991) beschriebenen Methode. Dabei wird eine Mischung aus I₂, NO₂ und N₂ im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 500 nm photolytisiert. Die bei der Photolyse von NO₂ entstehenden O-Atome reagieren sehr schnell mit I₂ unter Bildung von IO-Radikalen, die dann von NO₂ unter Bildung von IONO₂ abgefangen werden.

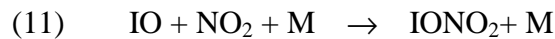
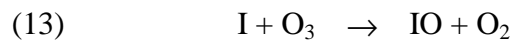
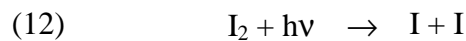


Die durch die Reaktion (10) und die Photolyse von I₂ gebildeten Iodatome werden ebenfalls von NO₂ abgefangen und bilden als unerwünschtes Nebenprodukt Nitryliodid (INO₂).

Die Dosierung des Iods erfolgte über die Sublimation einer genau abgewogenen Menge an Iod direkt in die evakuierte Reaktionskammer. Die Überprüfung der Konzentration erfolgte durch die

Aufnahme der Absorption im Wellenlängenbereich von 400 bis 530 nm unter Berücksichtigung der Absorptionsquerschnitte von Tellinghuisen (1973). Das NO₂ wurde mittels einer gasdichten Spritze dosiert. Die Ausgangskonzentrationen betragen 0,5x10¹⁵ bis 1,0x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ für I₂ und 2,0x10¹⁵ bis 4,0x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ für NO₂.

Andere Versuche zur *in-situ*-Darstellung von Iodnitrat gingen von der selektiven I₂-Photolyse im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 700 nm aus. Photolysiert man I₂ in Gegenwart von O₃ bzw. Chlordioxid (OCIO), so sollten die gebildeten I-Atome mit diesen Edukten zu IO-Radikalen reagieren, die dann durch NO₂ unter der Bildung von IONO₂ abgefangen werden können.

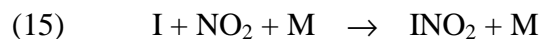
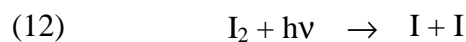


Beide Methoden führten jedoch nicht zu einer IONO₂-Bildung. Vielmehr kam es hier zu einer Aerosolbildung. Iod bildet in Gegenwart von Ozon bereits im Dunkeln Aerosole, wobei diese wahrscheinlich aus höheren Iodoxiden (z. B. I₄O₉) bestehen (Vikis and McFarlane (1985)).

Die Synthese von IONO₂ nach der Methode von Schmeisser und Brändle (1961) (HNO₃ + ICl => IONO₂ + HCl) konnte nicht erfolgreich nachvollzogen werden.

2.3.4 *In-situ*-Darstellung von Nitryliodid

Die selektive Photolyse von I₂ im Wellenlängenbereich von 500 bis 700 nm in Gegenwart von NO₂ führt zur Bildung von Nitryliodid (INO₂),



welches anhand der IR-Absorptionsbanden durch Vergleich mit Literaturdaten (Barnes et al. (1991)) identifiziert wurde. Die Art der Dosierung und die Anfangskonzentrationen der Edukte entsprachen den unter 2.3.3 beschriebenen Bedingungen.

2.4 Bestimmung der Photolysefrequenz von NO_2 im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$

Die experimentelle Bestimmung der Photolysefrequenz von NO_2 (k_9) im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm erfolgte nach der von Holmes et al. (1973) beschriebenen Methode. Danach ist eine direkte Ermittlung der Photolysefrequenz k_9 aufgrund von Folge- und Nebenreaktionen nicht möglich. Holmes et al. (1973) definieren für die Anfangszeiten der Photolyse für die Abnahme der NO_2 -Konzentration eine scheinbare Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung k_d (Abb. 4), aus der die Konstante k_9 berechnet werden kann. Es läßt sich zeigen, dass der Kehrwert der Geschwindigkeitskonstanten k_d proportional zum Druck ist. Die Auftragung dieses Kehrwertes als Funktion des Inertgasdruckes liefert eine Geradengleichung, aus deren Achsenabschnitt die Photolysefrequenz des NO_2 (k_9) über die Beziehung $k_d = 2 k_9$ ermittelt werden kann (Abb. 5). Aus diesem Grund wurde k_d für verschiedene N_2 -Drücke bestimmt.

In Abb. 4 ist die Zeitabhängigkeit der NO_2 -Konzentration während der Photolyse von $8,5 \times 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} NO_2 in 986 mbar N_2 bei $T = 293 \text{ K}$ dargestellt.

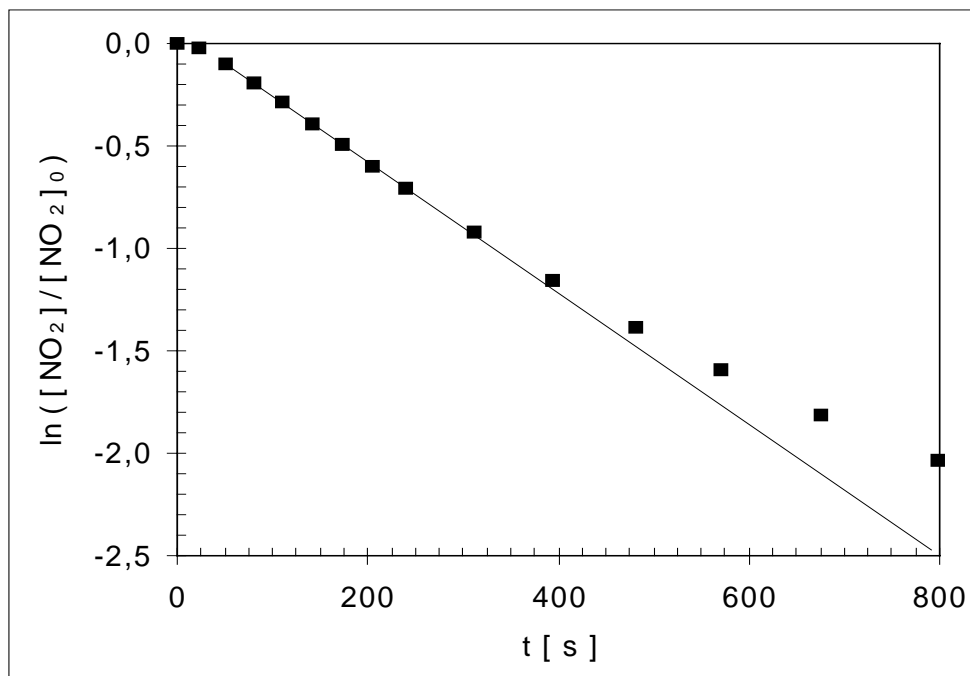


Abb. 4: Zeitabhängigkeit der NO_2 -Konzentration während der Photolyse im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$; $[NO_2]_0 = 8,5 \times 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} ; $p = 968 \text{ mbar}$; $M = \text{N}_2$; $T = 296 \text{ K}$

Die Steigung der Geraden durch die im Zeitintervall von $t = 50$ s bis $t = 300$ s erfassten Datenpunkte liefert die Konstante k_d . Es ist zu erkennen, dass das Zeitverhalten ab 300 s Photolyse-dauer von einer Kinetik 1. Ordnung abweicht. Die beiden ersten Datenpunkte wurden nicht berücksichtigt, da zu diesen Zeiten die Photolysefrequenz aufgrund des Zeitverhaltens der Photolyse-lampen (vgl. Abb. 3) nicht konstant ist.

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit des Kehrwertes der Konstanten k_d vom Inertgasdruck.

Mit dieser Methode wurde für die Photolysefrequenz von NO_2 im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ ein Wert von $k_9 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erhalten.

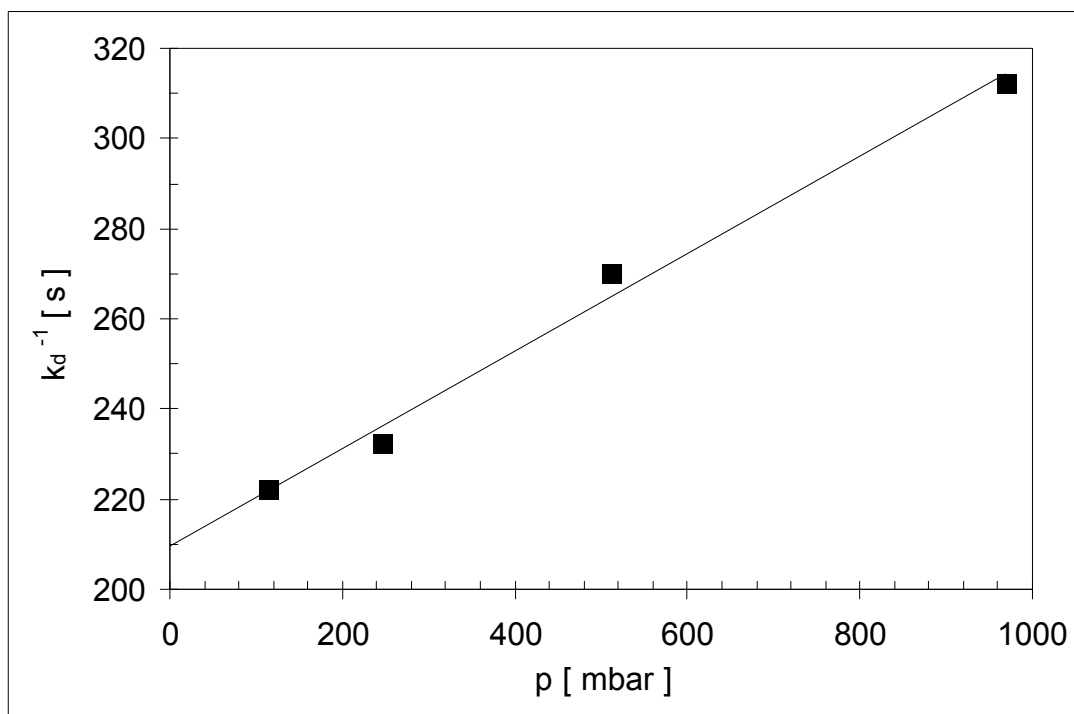


Abb. 5: Abhängigkeit der Konstante k_d vom Inertgasdruck; $T = 293 \text{ K}$; $M = \text{N}_2$; $[\text{NO}_2]_0 = 8,5 \times 10^{13} \text{ Moleküle cm}^{-3}$

2.5 Bestimmung der Photolysefrequenz von Cl_2 im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$

Zur Bestimmung der Photolysefrequenz von Cl_2 im Wellenlängenbereich $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ wurde Cl_2 in Gegenwart von Acetaldehyd in 992 mbar synthetischer Luft photolysiert. Die Ausgangskonzentrationen betragen $3,9 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ und $5,7 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ für Cl_2 und

CH₃CHO. Die zeitliche Abnahme der CH₃CHO-Konzentration folgte einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung betrug $5,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Da bei der Photolyse eines Cl₂-Moleküls zwei Cl-Atome entstehen, ist diese Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung doppelt so groß wie die Photolysefrequenz des Cl₂, so dass für Cl₂ eine Photolysefrequenz von $2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ erhalten wurde.

2.6 Bestimmung der Photolysefrequenz von Br₂ im Wellenlängenbereich $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$

Für die Ermittlung der Photolysefrequenz von Br₂ im Wellenlängenbereich $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ wurde Br₂ in Gegenwart von CH₃CHO in 988 mbar synthetischer Luft photolysiert. Die Ausgangskonzentrationen betragen $3,8 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ und $3,7 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ für Br₂ und CH₃CHO. Die zeitliche Abnahme der CH₃CHO-Konzentration folgte einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Diese Abnahme ist doppelt so groß wie die Photolysefrequenz des Br₂. Auf diese Art wurde für Br₂ eine Photolysefrequenz von $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ erhalten.

2.7 Spezifikation der verwendeten Chemikalien

Stickstoff	Messer-Griesheim	99,999 %
Synthetische Luft	Messer-Griesheim	99,995 %
Sauerstoff	Messer-Griesheim	20,5 Vol-% O ₂ in N ₂
Chlor	Messer-Griesheim	99,8 %
Brom	Aldrich	99,9 %
Iod	Aldrich	99,8 %
Stickstoffmonoxid	Messer-Griesheim	99,8 %
Stickstoffdioxid	Messer-Griesheim	99,9 %
Acetaldehyd	Aldrich	99,8 %
<i>trans</i> -2-Buten	Messer-Griesheim	99,0 %
Propan	Messer-Griesheim	99,0 %
Salpetersäure	Aldrich	67 %
Iodmonochlorid	Aldrich	98 %
Fluortrichlormethan	Aldrich	99 %

3. Ergebnisse der Messungen und Diskussion

3.1 Nitrylchlorid (ClNO_2) und Chlornitrit (ClONO)

3.1.1 Photolyse von Cl_2/NO_2 -Mischungen

Die Abb. 6 zeigt das IR-Spektrum einer Mischung aus $1,3 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} Cl_2 und $1,5 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} NO_2 während der Photolyse im Bereich von 300 bis 500 nm. Die Photolysezeit betrug 168 s. Das Experiment wurde bei 298,4 K in 1018,6 mbar synthetischer Luft durchgeführt.

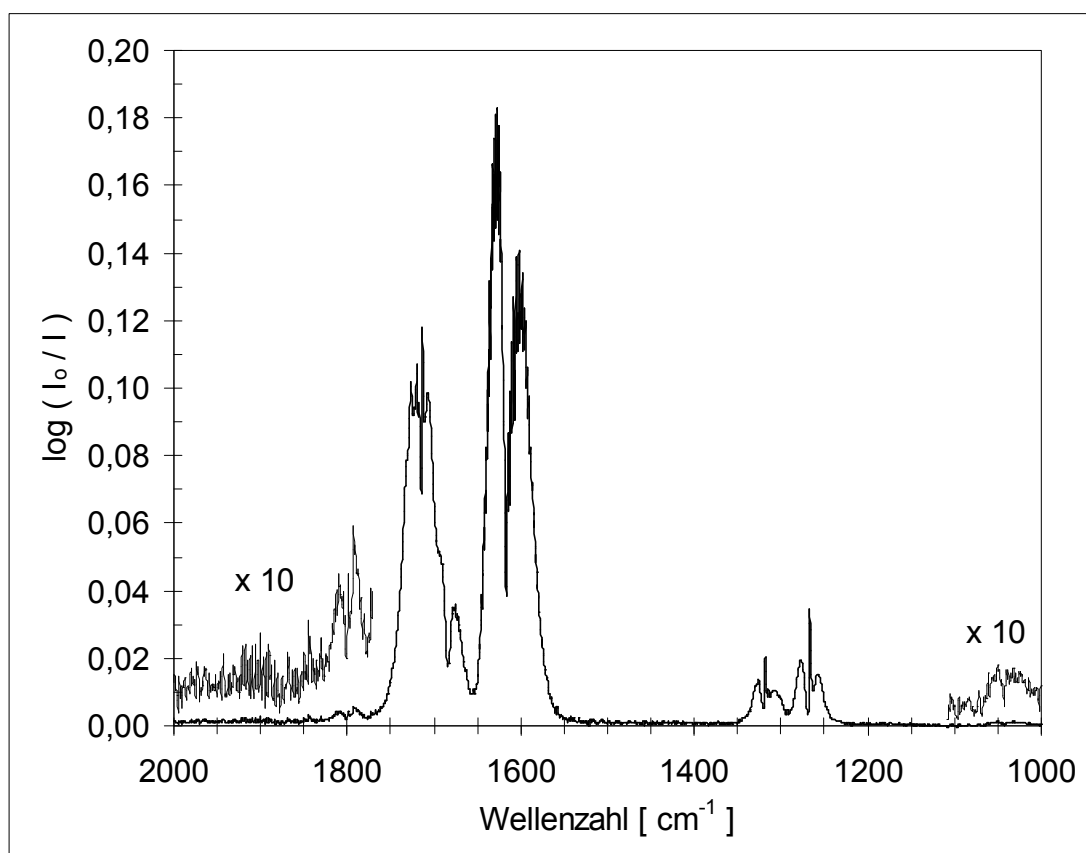


Abb. 6: IR-Spektrum nach 168 s Photolyse ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) einer Mischung aus Cl_2 und NO_2 in synthetischer Luft; $[\text{Cl}_2]_0 = 1,3 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} ; $[\text{NO}_2]_0 = 1,5 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} ; $T = 298,4 \text{ K}$; $p = 1016,8 \text{ mbar}$

Das Produkt ClNO_2 kann anhand der IR-Absorptionsbanden bei 1267 cm^{-1} und 1318 cm^{-1} identifiziert werden. Eine weitere Absorption von ClNO_2 bei 1684 cm^{-1} wird von der ClONO -Bande bei 1713 cm^{-1} teilweise überlagert. Weiterhin ist die Ausgangsverbindung NO_2 anhand der

Bande bei 1600 cm^{-1} zu erkennen. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen lässt sich die Photolyse von NO_2 zu NO nicht vermeiden. Die dabei gebildeten O-Atome rekombinieren mit O_2 zu Ozon, welches dann den größten Teil des NO zu NO_2 oxidiert. Geringe Konzentrationen an NO ($5 \times 10^{12}\text{ Moleküle cm}^{-3}$) und O_3 ($1,4 \times 10^{12}\text{ Moleküle cm}^{-3}$) lassen sich anhand der Linien um 1900 cm^{-1} (NO) und der Bande bei 1050 cm^{-1} (O_3) nachweisen. Darüber hinaus führt die Reaktion von NO mit ClNO_2 und ClONO zur Bildung von ClNO , erkennbar an der Bande bei 1799 cm^{-1} .

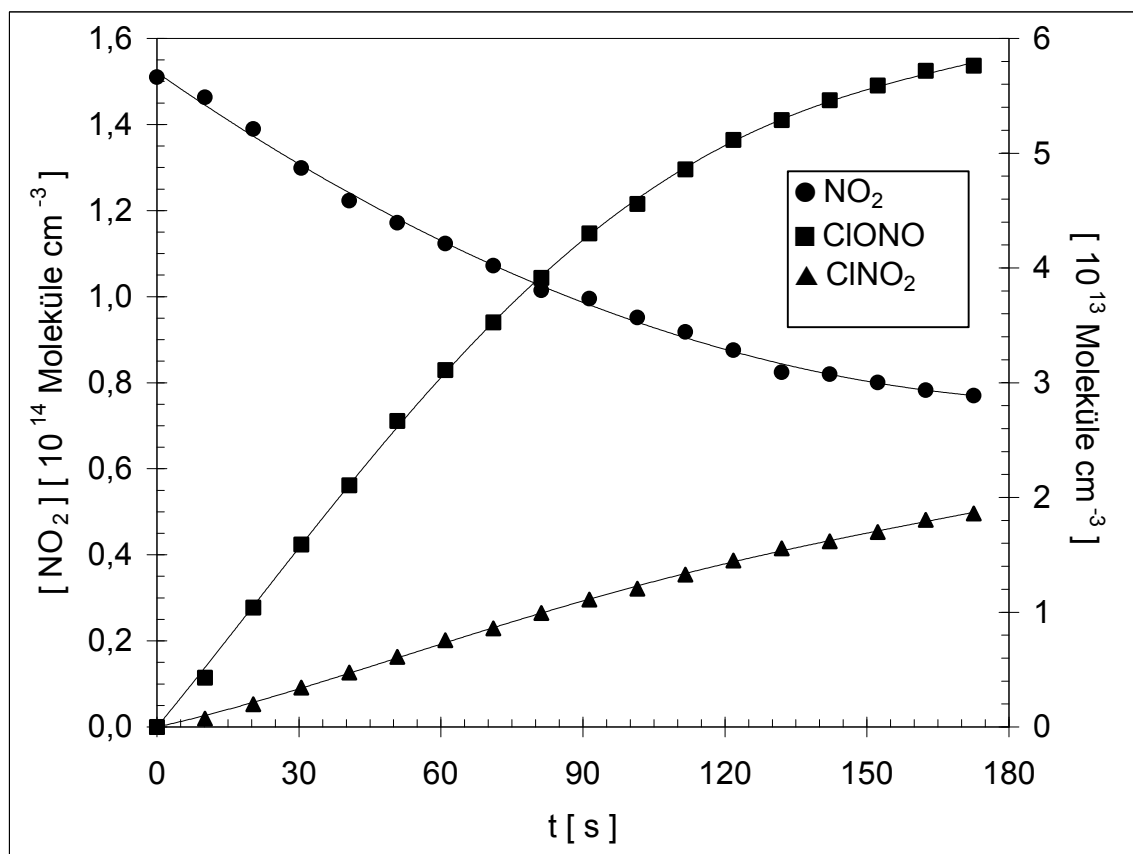


Abb. 7: Konzentrations-Zeit-Profile für NO_2 , ClONO und ClNO_2 während der Photolyse einer NO_2/Cl_2 -Mischung in synthetischer Luft; $T = 298,4\text{ K}$, $p = 1016,8\text{ mbar}$; $[\text{Cl}_2]_0 = 1,3 \times 10^{15}\text{ Moleküle cm}^{-3}$; $[\text{NO}_2]_0 = 1,5 \times 10^{14}\text{ Moleküle cm}^{-3}$ (rechte Ordinate gilt für ClNO_2 und ClONO)

Abb. 7 zeigt die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von NO_2 , ClNO_2 und ClONO während dieses Experimentes. Man erkennt die bevorzugte Bildung des thermodynamisch instabileren ClONO gegenüber ClNO_2 . Die Konzentrationsverhältnisse von ClONO zu ClNO_2 betragen 4:1

(40 s Photolysezeit), 3:1 (80 s Photolysezeit) und 2,3:1 (162 s Photolysezeit). Dies steht in hervorragender Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Niki et al. (1978) und Leu (1984). In beiden Arbeiten wird beschrieben, dass das Konzentrationsverhältnis von ClONO zu ClNO₂ zu Photolysebeginn ca. 4:1 beträgt und mit zunehmender Photolysezeit kleiner wird. Dies wird in Abb. 8 verdeutlicht. Dort ist die Zeitabhängigkeit der ClONO/ClNO₂-Konzentrationsverhältnisse während der Photolysephase des in Abb. 7 gezeigten Experimentes dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis ClONO/ClNO₂ mit fortschreitender Photolysezeit kleiner wird.

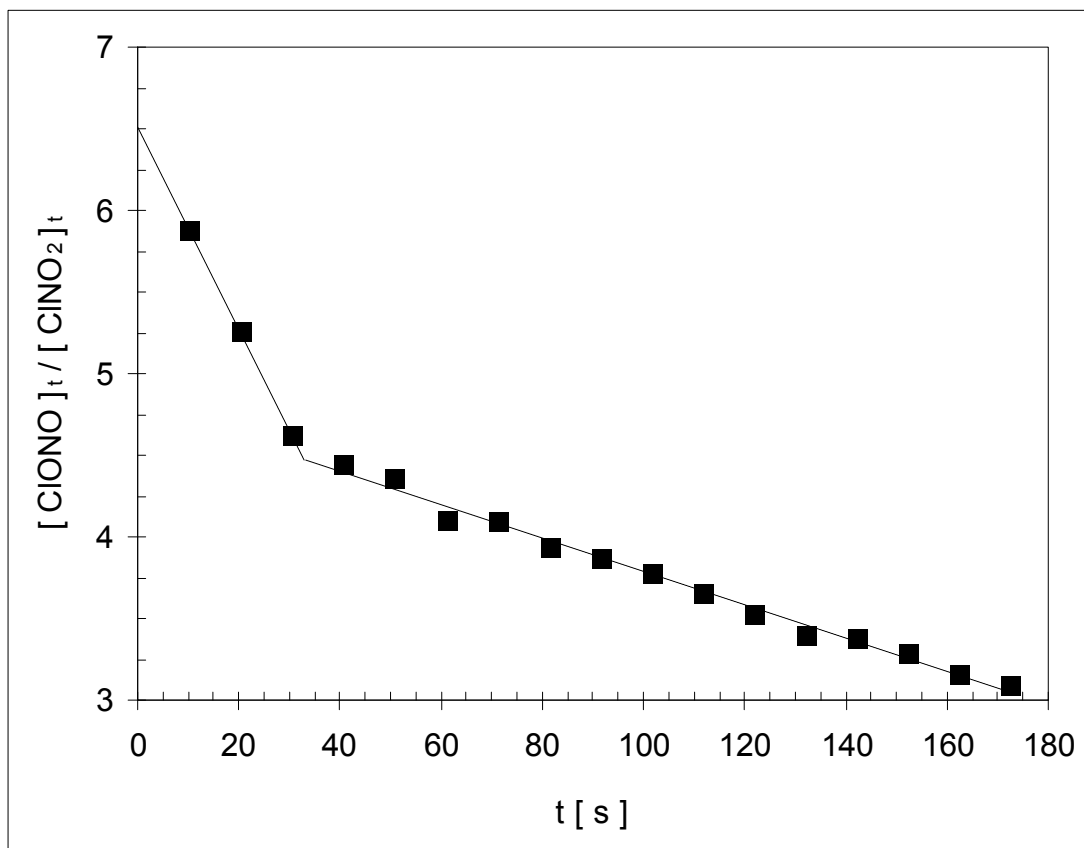


Abb. 8: Konzentrationsverhältnisse der Produkte ClONO und ClNO₂ in Abhängigkeit der Photolysezeit für das in Abb. 7 dargestellte Experiment

Es ist keine lineare Abhängigkeit für alle dargestellten Punkte erkennbar. Die Änderung der Konzentrationsverhältnisse verläuft während der ersten 30 s der Photolyse schneller. Ein möglicher Grund könnte das Zeitverhalten der Photolyselampen sein.

Die Extrapolation der ersten drei Meßpunkte nach $t = 0$ s liefert für das Verhältnis $\frac{[\text{ClONO}]}{[\text{ClNO}_2]}$ einen Wert von 6,5:1. Das entspricht einer ClONO-Ausbeute von 87 % gegenüber 13 % für ClNO₂. Bei einer Extrapolation der Punkte für Zeiten ab 30 s zu $t = 0$ hin ergeben sich

Ausbeuten von 83 % für ClONO und 17 % für ClNO₂. Die von Niki. et al. (1978) bzw. Leu (1984) angegebenen Ausbeuten der Reaktionsprodukte betragen für ClONO ≥ 80 bzw. 75 % und für ClNO₂ ≤ 20 bzw. 25 %.

Die Massenbilanz dieses Experimentes ist in Abb. 9 gezeigt. Aufgetragen ist der Verbrauch von NO₂ gegen die Summe der Konzentrationen der Reaktionsprodukte ClNO₂ und ClONO. Man erkennt, dass die Produktausbeute im Rahmen der Fehlergrenzen (hier exemplarisch für zwei Meßpunkte gezeigt) bei 100 % liegt. Die durchgezogene Linie entspricht einer Geraden mit der Steigung eins.

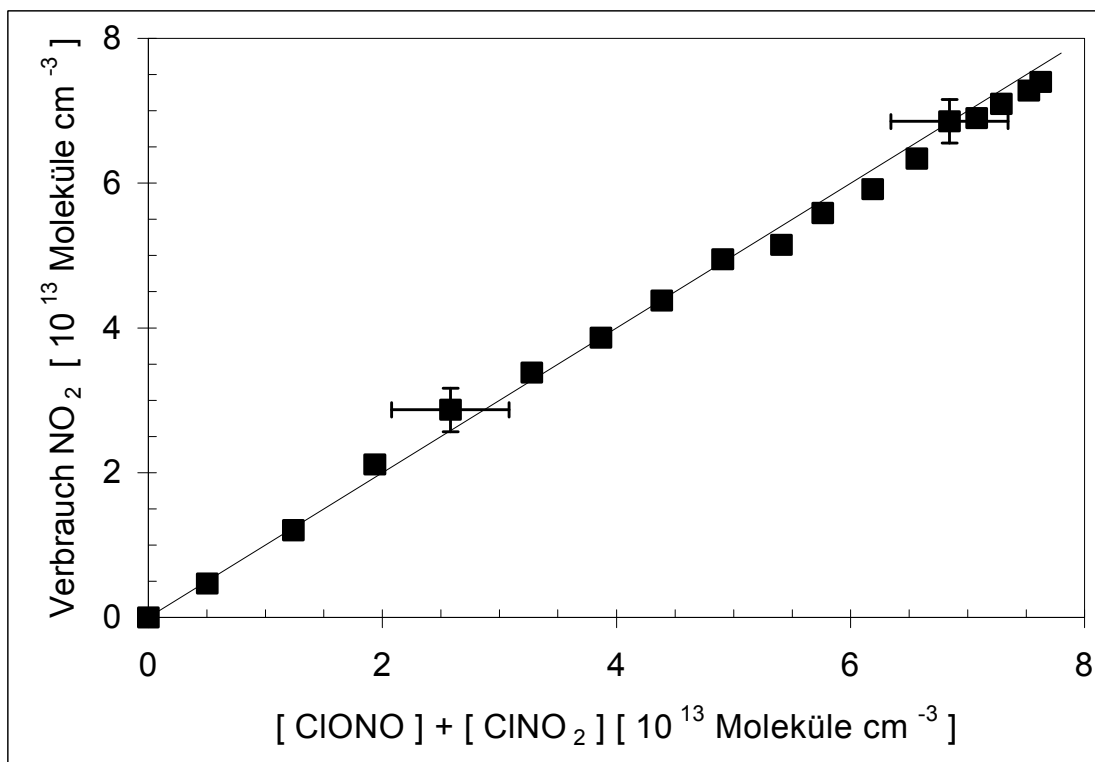


Abb. 9: Massenbilanz eines Experimentes während der Photolyse (300 nm ≤ λ ≤ 500 nm) einer Mischung aus Cl₂ und NO₂ in synthetischer Luft; T = 298,4 K; p = 1016,8 mbar; [Cl₂]₀ = 1,3x10¹⁵ Moleküle cm⁻³; [NO₂]₀ = 1,5x10¹⁴ Moleküle cm⁻³; die gestrichelte Linie entspricht einer Geraden mit der Steigung eins

In den Abbildungen 10a und 10b sind die Zeitabhängigkeiten von NO₂, ClNO₂ und ClONO für drei verschiedene Cl₂/NO₂-Ausgangskonzentrationsverhältnisse dargestellt. Man erkennt, dass die ClONO-Konzentration in allen drei Experimenten ein Maximum durchläuft. Dieses wird um so früher durchlaufen, je kleiner die NO₂-Ausgangskonzentration ist. In dem Experiment mit dem Cl₂/NO₂-Ausgangskonzentrationsverhältnis 10:1 nimmt die NO₂-Konzentration kontinuier-

lich ab, während die ClNO_2 -Konzentration einen stetigen Anstieg zeigt. Im Gegensatz dazu erreichen in den Experimenten mit den Verhältnissen 20:1 und 74:1 die Konzentrationen dieser beiden Komponenten nach ca. 200 s bzw. ca. 100 s stationäre Zustände. In einem weiteren, hier nicht dargestellten Experiment mit dem Ausgangskonzentrationsverhältnis von 95:1 wird der stationäre Zustand bereits nach ca. 80 s erreicht.

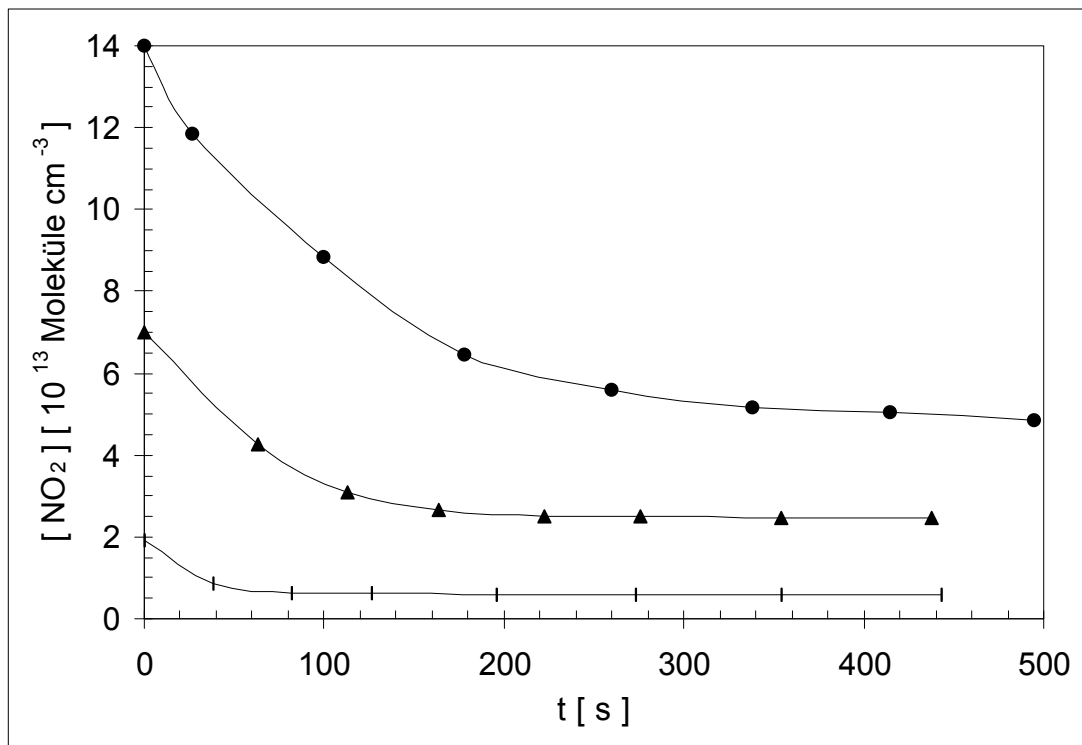


Abb. 10a: Konzentrations-Zeit-Profile von NO_2 während der Photolyse von Mischungen aus Cl_2 und NO_2 in synthetischer Luft; $T = 293 \text{ K}$, $p = 988,3 \text{ mbar}$; $[\text{Cl}_2]_0 = 1,4 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$

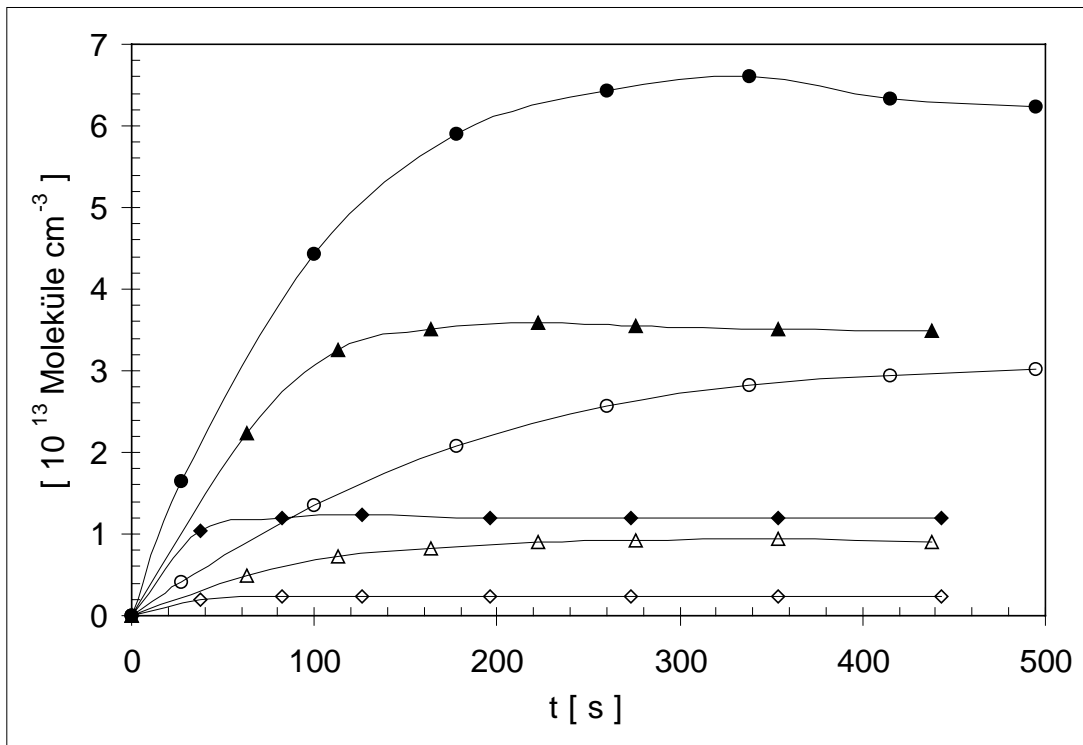


Abb. 10b: Konzentrations-Zeit-Profile für ClONO_2 (offene Symbole) und ClONO (geschlossene Symbole) während der Photolyse von Mischungen aus Cl_2/NO_2 in synthetischer Luft; $[\text{Cl}_2]_0 = 1,4 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} ; $[\text{NO}_2]_0 = 1,4 \times 10^{14}$ (●); 7×10^{13} (▲); $1,9 \times 10^{13}$ (◆) Moleküle cm^{-3} ; $T = 293$ K; $p = 988,3$ mbar

3.1.2 Verhalten von ClONO_2 und ClONO nach Beendigung der Photolyse

Nach Beendigung der Photolyse von Cl_2/NO_2 -Mischungen kann während der sich anschließenden Dunkelphase eine Abnahme der ClONO -Konzentration bei einem gleichzeitigen Anstieg der ClONO_2 - und NO_2 -Konzentrationen beobachtet werden. Abb. 11 zeigt ein Differenzspektrum von zwei während der Dunkelphase aufgenommenen IR-Spektren. Die Zeitdifferenz zwischen den beiden Spektren beträgt 1850 s, wobei die Messung des ersten Spektrums 75 s nach Beendigung der Photolyse erfolgte. Diesem Dunkelphasenexperiment war die Photolyse (Dauer 155 s) einer Cl_2/NO_2 -Mischung ($[\text{Cl}_2]_0 = 1,5 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} und $[\text{NO}_2]_0 = 1,4 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3}) in synthetischer Luft bei 997,4 mbar und 292,8 K vorausgegangen.

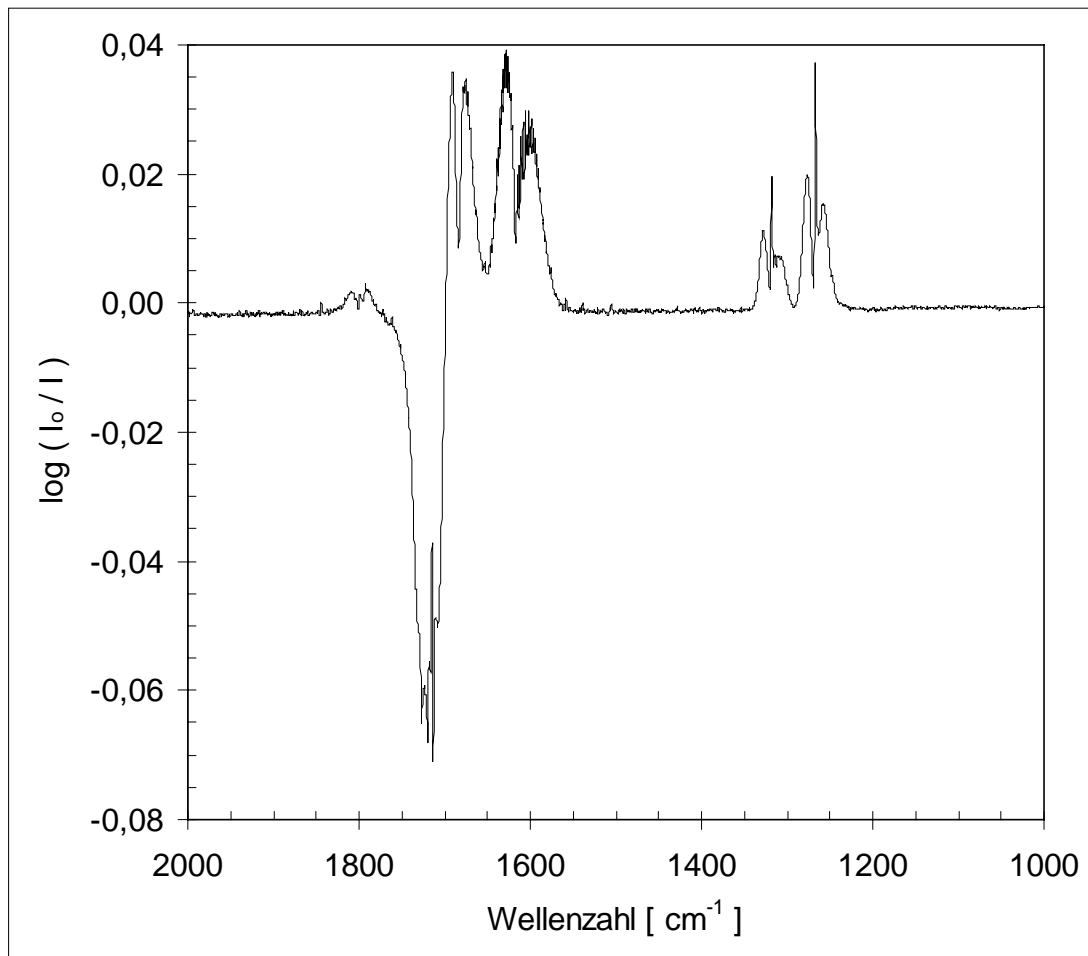


Abb. 11: IR-Differenzspektrum nach Beendigung der Photolyse; $\Delta t = 1850 \text{ s}$; $T = 292,8 \text{ K}$; $p = 997,4 \text{ mbar}$ synthetische Luft

Die entstandene Menge an NO_2 kann dabei nur zu einem geringen Anteil aus der Reaktion von ClONO bzw. ClNO_2 mit NO (vgl. 3.1.4) resultieren, da bei diesen Reaktionen gleichzeitig auch jeweils äquivalente Mengen an ClNO entstehen und an NO verbraucht werden müssten.

Während die Umsätze für ClONO , ClNO_2 und NO_2 im gleichen Zeitraum in der Größenordnung von ca. $4 \times 10^{13} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ liegen, beträgt die Konzentrationszunahme von ClNO jedoch nur $6 \times 10^{11} \text{ Moleküle cm}^{-3}$, d.h. 1,5 % des ClONO -Verlustes. Ein nennenswerter Umsatz an NO läßt sich in dem Differenzspektrum ebenfalls nicht beobachten. In Abb. 12 sind die Konzentrationen von NO_2 , ClNO_2 und ClONO in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen. Der in Abb. 12 gezeigte Verlauf der ClONO -Konzentration folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $8,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einer Lebensdauer von 20 min.

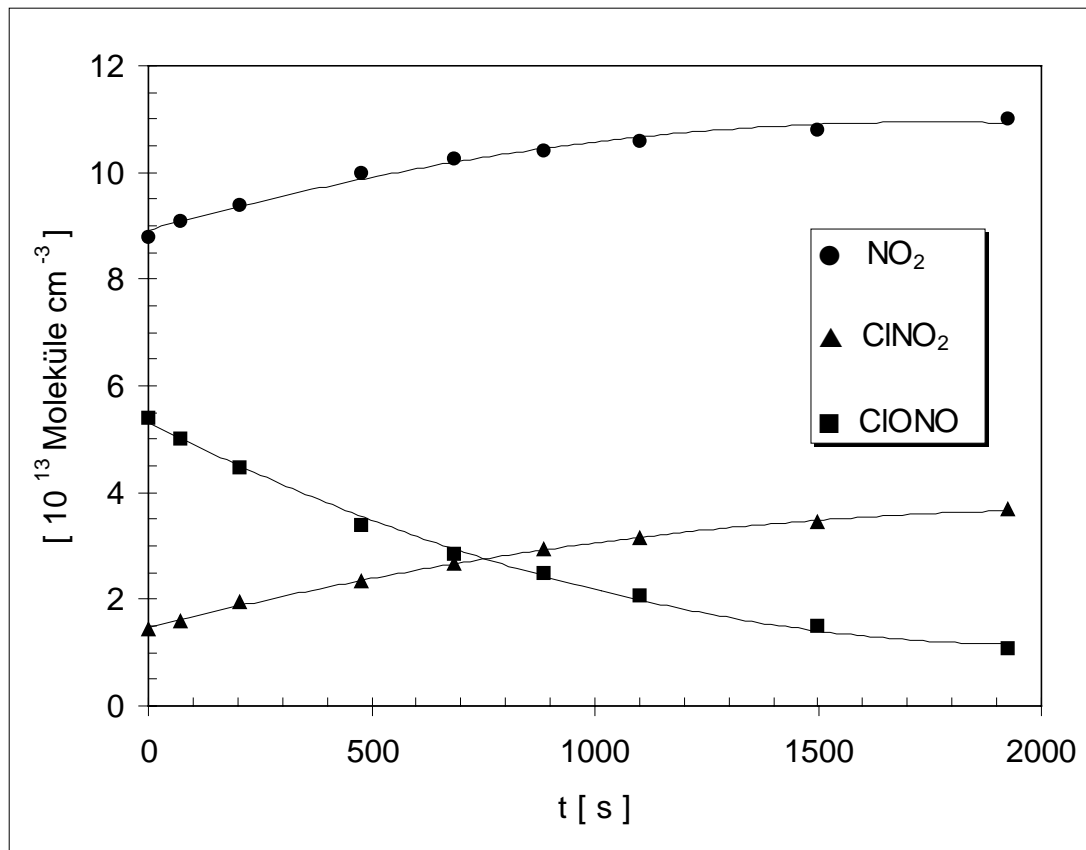


Abb. 12: Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von NO₂, ClONO₂ und ClONO während der Dunkelphase nach der Photolyse einer Cl₂/NO₂-Mischung ([Cl₂]₀ = 1,3x10¹⁵ Moleküle cm⁻³; [NO₂]₀ = 1,5x10¹⁴ Moleküle cm⁻³); Photolysedauer 155 s; T = 292,8 K; p = 997,4 mbar synthetische Luft

Niki et al. (1978) beschreiben eine Isomerisierung von ClONO zu ClONO₂ nach Beendigung der Photolyse von Cl₂/NO₂-Mischungen als nicht stöchiometrisch und vermuten deshalb eine mögliche heterogene Reaktion. Auch wird dort neben der Bildung von ClONO₂ die von ClONO und NO₂ beschrieben, ohne jedoch nähere Angaben zu machen. Man kann deshalb keine Aussage darüber treffen, ob die Bildung von NO₂ ausschließlich aus der Reaktion von ClONO und/oder ClONO₂ mit während der Photolysephase gebildetem NO resultiert oder ob eine heterogene Reaktion des ClONO für einen Teil der NO₂-Bildung verantwortlich ist. Die Lebensdauer von ClONO während der Dunkelphase wird in der Arbeit von Niki et al. (1978) mit 150 s angegeben. Diese im Vergleich zu dieser Arbeit deutlich geringere Lebensdauer von ClONO läßt die Vermutung zu, dass die Abnahme von ClONO im Wesentlichen auf dessen Reaktion mit NO zurückzuführen ist. Die Beobachtung, dass sich ClONO in ClONO₂ umwandelt, wird in der Literatur mehrfach beschrieben. Sowohl Janowski et al. (1977) als auch Molina und Molina (1977) finden eine voll-

ständige Isomerisierung von ClONO in ClNO₂ ohne Hinweise auf die Bildung von NO₂. Beide Arbeiten wurden bei Temperaturen um 230 K in kleinvolumigen Meßzellen und ohne Inertgas durchgeführt. In beiden Arbeiten wird von den Autoren eine heterogene Reaktion vermutet, ohne dies jedoch näher zu quantifizieren. Die Halbwertszeiten für ClONO schwanken bei Janowski et al. (1977) je nach Versuchsbedingungen zwischen 4 h und 20 h, während in der Arbeit von Molina und Molina (1977) für die vollständige Isomerisierung eine Zeitdauer von 1 h angegeben wird. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten konnten keine Versuchsbedingungen gefunden werden, bei denen der Verlust von ClONO vollständig zu ClNO₂ führte. Für das in Abb. 12 dargestellte Experiment beträgt das Verhältnis von gebildetem ClNO₂ zu NO₂ 1:1. In anderen Experimenten lag die Ausbeute von ClNO₂ zwischen 30 und 70 % des Verlustes von ClONO.

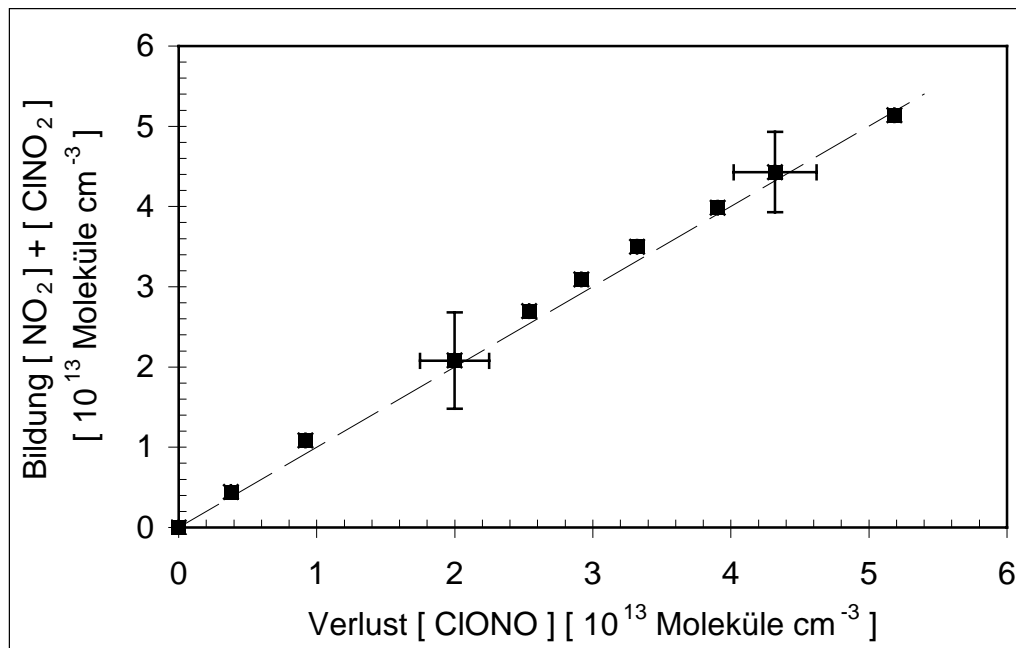


Abb. 13: Massenbilanz eines Experimentes nach der Photolyse einer Mischung aus Cl₂ und NO₂ in synthetischer Luft; T = 292,8 K; p = 997,4 mbar; [Cl₂]₀ = 1,3x10¹⁵ Moleküle cm⁻³; [NO₂]₀ = 1,5x10¹⁴ Moleküle cm⁻³

Abb. 13 zeigt die Massenbilanz für das in Abb. 12 dargestellte Experiment. Aufgetragen ist die Summe von gebildetem ClNO₂ und NO₂ gegen den Verlust an ClONO. Die Produktausbeute liegt im Rahmen der Fehlergrenzen (hier exemplarisch für zwei Meßpunkte dargestellt) bei 100 %.

3.1.3 Simulationsrechnungen

In Abb. 14 sind die Konzentrations-Zeit-Profile von NO_2 , ClNO_2 und ClONO für ein typisches Photolyseexperiment im Vergleich mit einer Simulationsrechnung dargestellt. Die Simulationsrechnung wurden mit dem Programm LARKIN (Deuhlhard and Nowak (1986)) durchgeführt.

	Reaktion	k	Literatur
(1)	$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$	$2,8 (-4)^{1)}$	diese Arbeit
(9)	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$2,4 (-3)^{1)}$	diese Arbeit
(2a)	$\text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClNO}_2 + \text{M}$	$3,7 (-12)^{2)}$	DeMore et al. (1997)
(2b)	$\text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClONO} + \text{M}$	$1,7 (-11)^{2)}$	DeMore et al. (1997)
(-2a)	$\text{ClNO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$3,9 (-11)^{1)}$	3)
(-2b)	$\text{ClONO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$8,0 (-4)^{1)}$	3)
(3)	$\text{ClONO} + \text{NO} \rightarrow \text{ClNO} + \text{NO}_2$	$1,3 (-16)^{2)}$	diese Arbeit
(4)	$\text{ClNO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{ClNO} + \text{NO}_2$	$8,6 (-18)^{2)}$	diese Arbeit
(16)	$\text{Cl} + \text{ClNO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_2$	$5,5 (-12)^{2)}$	Nelson und Johnston (1981)
(17)	$\text{Cl} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{ClNO} + \text{M}$	$2,3 (-12)^{2)}$	DeMore et al. (1997)
(18)	$\text{Cl} + \text{ClNO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}$	$8,2 (-11)^{2)}$	DeMore et al. (1997)

Tab. 2: Reaktionsmechanismus und Geschwindigkeitskonstanten für die in Abb. 14 dargestellte Simulationsrechnung; 1): $2,8 (-4) \equiv 2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 2): $3,7 (-12) \equiv 3,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 3): berechnet aus k_{rec} (DeMore et al. (1997)) und K_{Cl} (Patrick and Golden (1983)); alle Konstanten für $T = 293 \text{ K}$ und $p = 988,3 \text{ mbar}$ ($M = \text{N}_2$)

Für die Simulation wurden alle relevanten in der Literatur beschriebenen Reaktionen berücksichtigt. Die Photolysefrequenzen für Cl_2 und NO_2 wurden experimentell ermittelt. Die Dissoziationskonstanten für ClNO_2 und ClONO wurden aus den jeweiligen Rekombinationskonstanten (DeMore et al. (1997)) und der Gleichgewichtskonstanten (Patrick and Golden (1983)) berechnet. Für die Reaktionen von ClNO_2 und ClONO mit NO wurden die im Rahmen dieser Arbeit

(siehe Kap. 3.1.4) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt. Die wichtigsten Reaktionen sind in Tab. 2 aufgeführt.

Unter der Berücksichtigung der in Tab. 2 aufgeführten Reaktionen ergeben sich für die drei Komponenten NO_2 , ClONO_2 und ClONO die in Abb. 14 dargestellten drastischen Abweichungen zwischen den experimentellen und den simulierten Konzentrations-Zeitverläufen. Die berechnete Konzentration von ClONO_2 erreicht nach ca. 175 s ein Maximum und nimmt anschließend innerhalb von 3 min bis auf null ab.

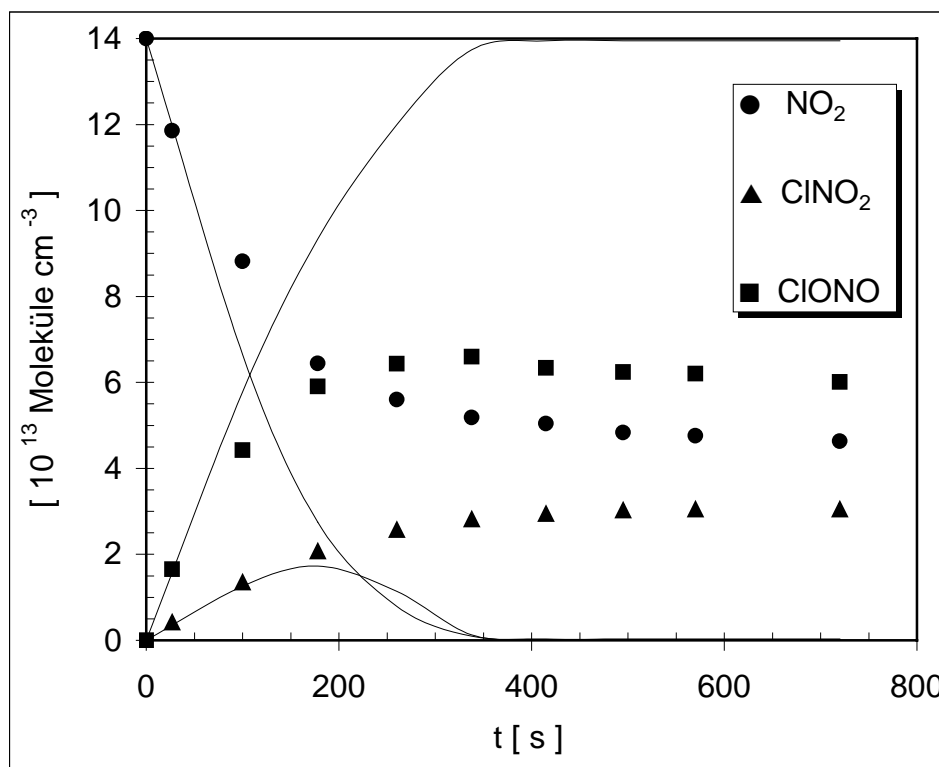


Abb. 14: Experimentelles Konzentrations-Zeit-Profil für NO_2 , ClONO_2 und ClONO während der Photolyse einer Mischung aus Cl_2 und NO_2 in synthetischer Luft im Vergleich mit einer Simulationsrechnung (Mechanismus aus Tab. 2 zuzüglich der Photolyse von ClONO_2 , ClONO und ClONO); $T = 293 \text{ K}$; $p = 988,3 \text{ mbar}$; $[\text{Cl}_2]_0 = 1,4 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$; $[\text{NO}_2]_0 = 1,4 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$

Zum Zeitpunkt $t = 350 \text{ s}$ sollte die NO_2 -Konzentration ebenfalls auf null zurückgegangen sein. Die Simulation beschreibt eine fast vollständige Konvertierung von NO_2 zu ClONO . Die experimentellen Daten hingegen zeigen eine stetige, ab $t = 200 \text{ s}$ verlangsamte Abnahme der NO_2 -Konzentration. Die ClONO_2 -Konzentration steigt über den gesamten Zeitraum kontinuierlich

an. Die ClONO-Konzentration erreicht nach ca. 300 s ein Maximum und nimmt anschließend langsam ab. Am Ende des Experiments sind alle drei Komponenten vorhanden.

Die Abweichungen deuten darauf hin, dass in der Simulationsrechnung Senken für ClONO als zu klein angenommen bzw. nicht berücksichtigt wurden oder die Bildungsrate für ClONO als zu groß angenommen wurde. Als in der Simulation zunächst unberücksichtigte Senken für ClONO kommen die Photolyse, die Reaktion mit Cl-Atomen und Wandverlust in Frage. Im Folgenden sollen die drei Möglichkeiten kurz erörtert werden.

a) Bedeutung der Photolysefrequenz

Das UV-Absorptionsspektrum des ClONO reicht bis zu einer Wellenlänge von 400 nm (Molina and Molina (1977)). Als eine mögliche Senke für ClONO kommt demnach dessen Photolyse in Frage.

Die Frequenz für die Photolyse von ClONO wurde relativ zur experimentell ermittelten Photolysefrequenz von NO₂ abgeschätzt. Dazu wurden im Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm in 10 nm-Intervallen die UV-Absorptionsquerschnitte beider Moleküle mit der relativen Intensität der Photolyselampen (vgl. Abb. 2) multipliziert und die einzelnen Produkte aufsummiert. Als Quantenausbeute wurde für ClONO für alle Wellenlängen der Wert eins angenommen und für NO₂ die in Atkinson et al. (1997) vorgeschlagenen Daten berücksichtigt. Aus dem berechneten Verhältnis der Photolysefrequenzen von NO₂ und ClONO und der experimentell ermittelten Photolysefrequenz für NO₂ von $2,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich für die Photolysefrequenz von ClONO ein Wert von $8,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Nach dem gleichen Verfahren erhält man für die Moleküle ClNO, ClNO₂ und Cl₂ Photolysefrequenzen von $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $6,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $4,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich dazu liegt der für Chlor ermittelte experimentelle Wert bei $2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Um die Bedeutung der Photolysen von ClONO, ClNO₂ und ClNO abzuschätzen, wurde die Simulation einmal mit und einmal ohne diese Reaktionen durchgeführt. Dabei wurde angenommen, dass es sich bei den Photolyseprodukten um Cl-Atome und die entsprechenden Stickoxide handelt. Es zeigt sich, dass die Berücksichtigung der Photolysen von ClNO₂ und ClNO und ClONO die in Abb. 14 dargestellten Abweichungen zwischen den experimentellen und den simulierten Daten nicht erklären können. Die Photolyse von ClONO kann demnach als alleinige Senke ausgeschlossen werden. Die in Abb. 14 gezeigten Simulationsprofile basieren auf einem Mechanismus, der die Photolysen von ClONO, ClNO₂ und ClNO bereits berücksichtigt.

b) Bedeutung der Reaktion ClONO + Cl

In der Literatur werden die sehr schnellen exothermen Reaktionen von ClNO₂, ClNO und ClONO₂ mit Cl-Atomen beschrieben. In Tab. 3 sind die Geschwindigkeitskonstanten und die mit den entsprechenden Bildungsenthalpien aus DeMore et al. (1997) berechneten Reaktionsenthalpien dieser Reaktionen aufgeführt. Es ist naheliegend, eine entsprechende Reaktion auch für ClONO anzunehmen. Die Reaktionsprodukte Cl₂ und NO₂ dieser Reaktion sind allerdings nicht direkt experimentell ermittelt, sondern, in Analogie zu den Reaktionen (16), (18) und (20), als die wahrscheinlichsten angenommen worden.

Reaktion	k (293 K) cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹	ΔH ^o _{R,298K} [kJ/mol]	Literatur
(18) ClNO + Cl → Cl ₂ + NO	8,1 (-11)	-83	DeMore et al. (1997)
(16) ClNO ₂ + Cl → Cl ₂ + NO ₂	5,5 (-12)	-100	Nelson and Johnston (1981)
(19) ClONO + Cl → Cl ₂ + NO ₂	7,5 (-12)	-142	diese Arbeit
(20) ClONO ₂ + Cl → Cl ₂ + NO ₃	1,0 (-12)	-70	DeMore et al. (1997)

Tab. 3: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsenthalpien der Reaktion von Cl-Atomen mit Verbindungen des Typs ClNO_x; k = 8,2 (-11) ≡ k = 8,2x10⁻¹¹ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹; ΔH^o_{R,298K} berechnet mit ΔH^o_{B,298K} aus DeMore et al. (1997)

Eine direkte Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (19) war mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden nicht möglich. Der Wert k₁₉ = 7,5x10⁻¹² cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹ wurde durch die Anpassung der simulierten an die experimentellen Konzentrations-Zeit-Profile gewonnen. Wie man in Abb. 15 erkennen kann, reicht die Einführung dieser Reaktion bereits aus, um für alle drei Komponenten eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den simulierten Daten zu erhalten.

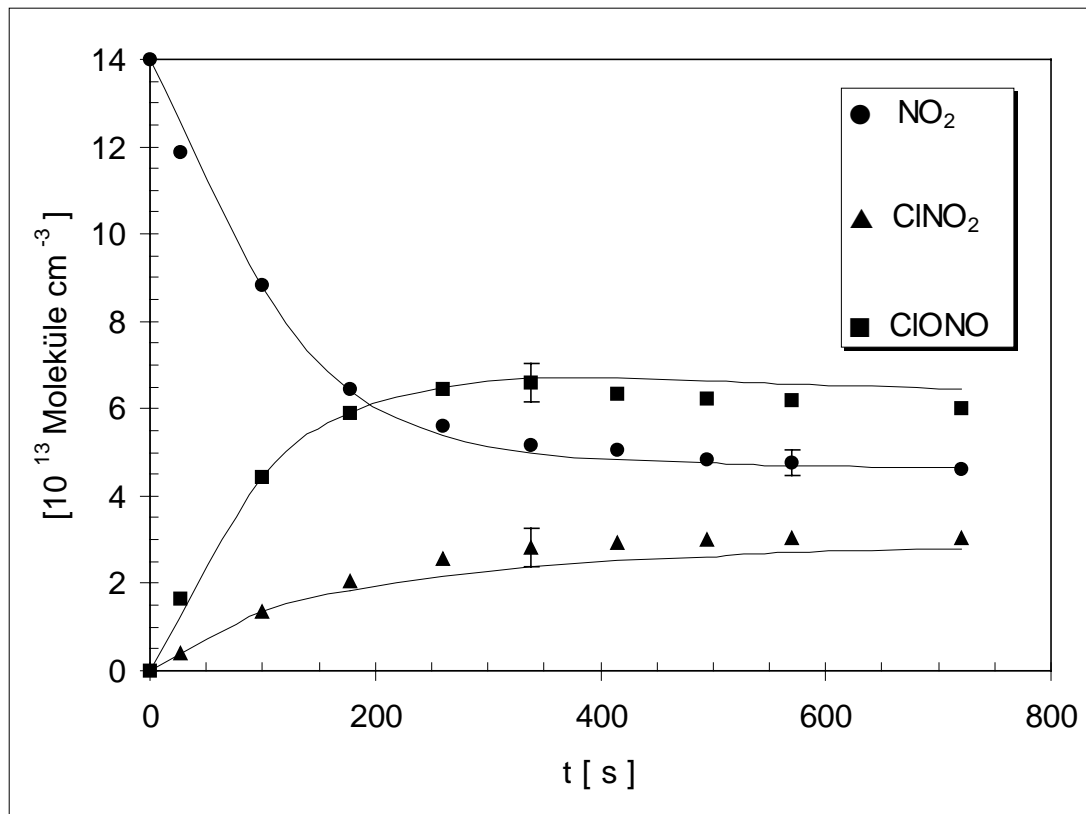


Abb. 15: Experimentelle Konzentrations-Zeit-Profile für NO₂, ClNO₂ und ClONO (Symbole) im Vergleich mit einer Simulationsrechnung unter Berücksichtigung der Reaktion ClONO + Cl (durchgezogene Linie); experimentelle Bedingungen wie in Abb. 14

Wendet man den in Tab. 2 gezeigten Mechanismus auf die Simulation der Konzentrations-Zeit-Profile von NO₂, ClNO₂ und ClONO während der Dunkelphase an, so erkennt man auch hier eine deutliche Abweichung zwischen den experimentellen und den mittels Simulation erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profilen (siehe Abb. 16): die Umsätze sind für alle drei Komponenten zu gering. Die Abnahme der ClONO-Konzentration ist zu erwarten, da dieses Molekül aufgrund seiner thermischen Instabilität schneller zerfallen sollte als das ClNO₂ (Patrick and Golden (1983)). Die beim thermischen Zerfall gebildeten Cl-Atome werden anschließend nur zum Teil mit NO₂ zu dem kinetisch bevorzugt gebildeten ClONO zurückreagieren. Ein anderer Teil wird entsprechend dem Verhältnis der Rekombinationskonstanten zur Bildung von ClNO₂ führen. Diese Reaktionsfolge entspricht einer Isomerisierung in der Gasphase, deren Zeitkonstante durch k_{-2b} und das Verhältnis k_{2a} / k_{2b} bestimmt wird. Wie Abb. 16 zeigt, ist der tatsächliche Abfall von [ClONO] jedoch 2,5 mal schneller als er durch den thermischen Zerfall von ClONO und dessen Reaktionen mit Cl-Atomen und NO erklärt werden kann. Die Reaktion von Cl-Atomen mit

ClNO liefert Cl₂ und NO, dessen Reaktionen mit ClONO und ClNO₂ (siehe 3.1.4) ebenso zur Bildung von NO₂ führen können wie die direkte Reaktion von Cl-Atomen mit ClONO und ClNO₂.

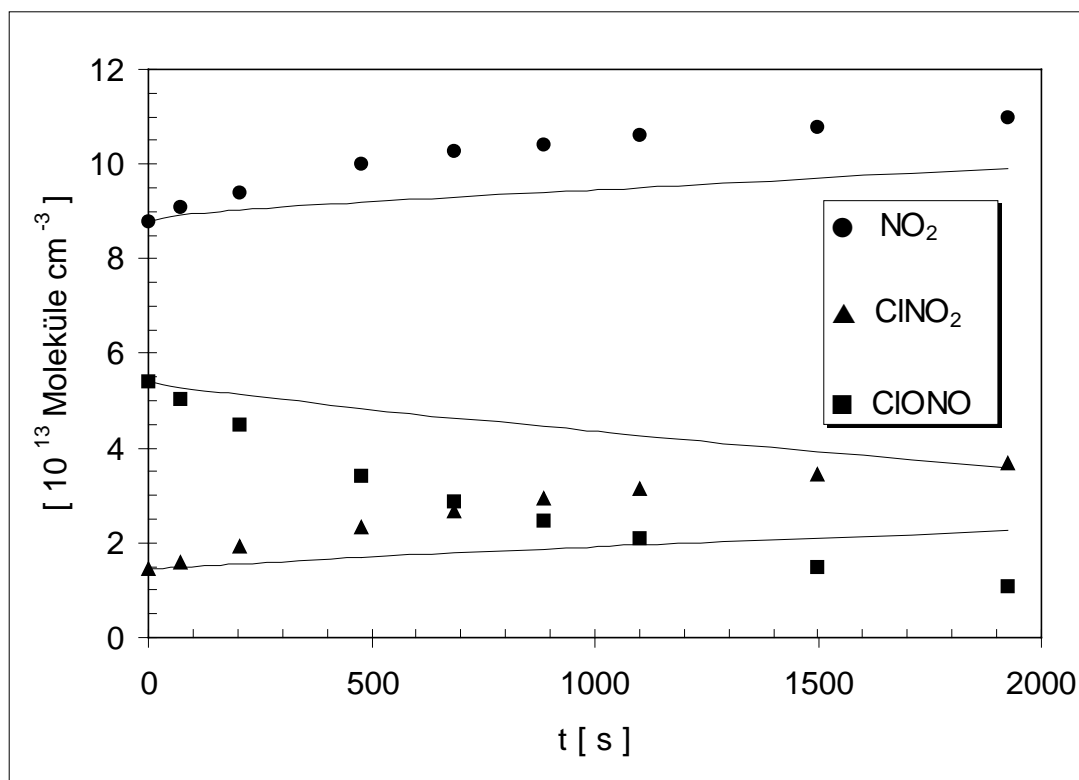


Abb.16: Experimentelles Konzentrations-Zeit-Profil für NO₂, ClONO₂ und ClONO während eines Dunkelexperimentes im Vergleich mit einer Simulationsrechnung (durchgezogene Linien); Simulation mit dem Mechanismus aus Tab. 2; T = 292,8 K, p = 997,3 mbar; vorangegangene Photolyse: 300 nm ≤ λ ≤ 500 nm, 155 s; [Cl₂]₀ = 1,3x10¹⁵ Moleküle cm⁻³; [NO₂]₀ = 1,5x10¹⁴ Moleküle cm⁻³

Um die Umsätze von NO₂, ClONO und ClONO₂ während der Dunkelphase zu erklären, sind mehrere Reaktionswege denkbar.

Der in den Simulationsrechnungen verwendete Wert für die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls von ClONO resultiert aus k_{2b} und berechneten Daten für die Gleichgewichtskonstante K_{2b/-2b} (Patrick and Golden (1986)). Um einen Hinweis auf die Genauigkeit der Zerfallskonstanten zu erhalten, wurde das Zeitverhalten von ClONO nach Beendigung der Photolyse in Gegenwart von Propan als Cl-Atomfänger untersucht. Dazu wurde bei T = 295 K eine Mischung aus 1,4x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ Cl₂ und 8,6x10¹³ Moleküle cm⁻³ NO₂ in 989 mbar

synthetischer Luft photolysiert ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$). Nach Beendigung der Photolyse und einer Wartezeit von etwa 420 s erfolgte die Zugabe von $1,1 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ Propan mittels einer gasdichten Spritze. Die bei einem thermischen Zerfall des ClONO entstehenden Cl-Atome werden von Propan unter Bildung von HCl abgefangen. Das dabei entstehende Propyl-Radikal wird von O_2 unter Bildung des entsprechenden Peroxyradikals abgefangen, welches mit NO_2 zu Propylperoxynitrat rekombinieren kann. Zum Zeitpunkt der Propan-Zugabe betrug die NO_2 -Konzentration $4,4 \times 10^{13} \text{ Moleküle cm}^{-3}$. Mit einer Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Propan mit Cl-Atomen von $k_{\text{Cl+Propan}} = 1,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Atkinson et al. (1997)) beträgt das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktionen von Cl mit Propan und NO_2 20 : 1. Die Abnahme der ClONO-Konzentration folgt, wie in Abb. 17 dargestellt, einer Kinetik 1. Ordnung. Man erkennt keine deutlich beschleunigte Abnahme der ClONO-Konzentration nach der Zugabe von Propan.

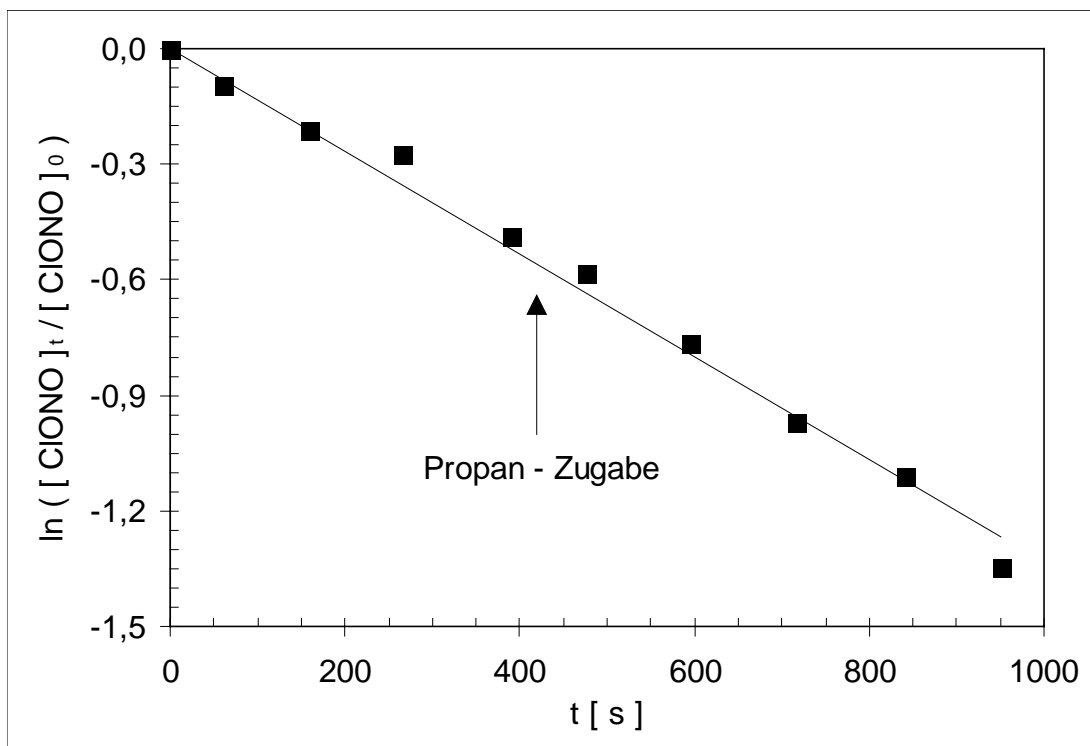


Abb. 17: Zeitverhalten von ClONO vor und nach der Zugabe von $1,1 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ Propan zu einer Mischung aus ClONO, ClONO_2 und NO_2 in synthetischer Luft; $T = 295 \text{ K}$; $p = 989 \text{ mbar}$

Die Zeitkonstante für die ClONO-Abnahme beträgt $1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Da unter den gegebenen experimentellen Bedingungen maximal 5 % der Cl-Atome mit NO_2 zu ClONO rekombinieren können,

kann ein Wert von $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ als obere Grenze für den thermischen Zerfall des ClONO angegeben werden, der mit dem Wert aus Tabelle 2 vereinbar ist. Es kann allerdings keine Aussage darüber gemacht werden, ob auch eine Wandreaktion für einen Teil der Abnahme des ClONO verantwortlich ist.

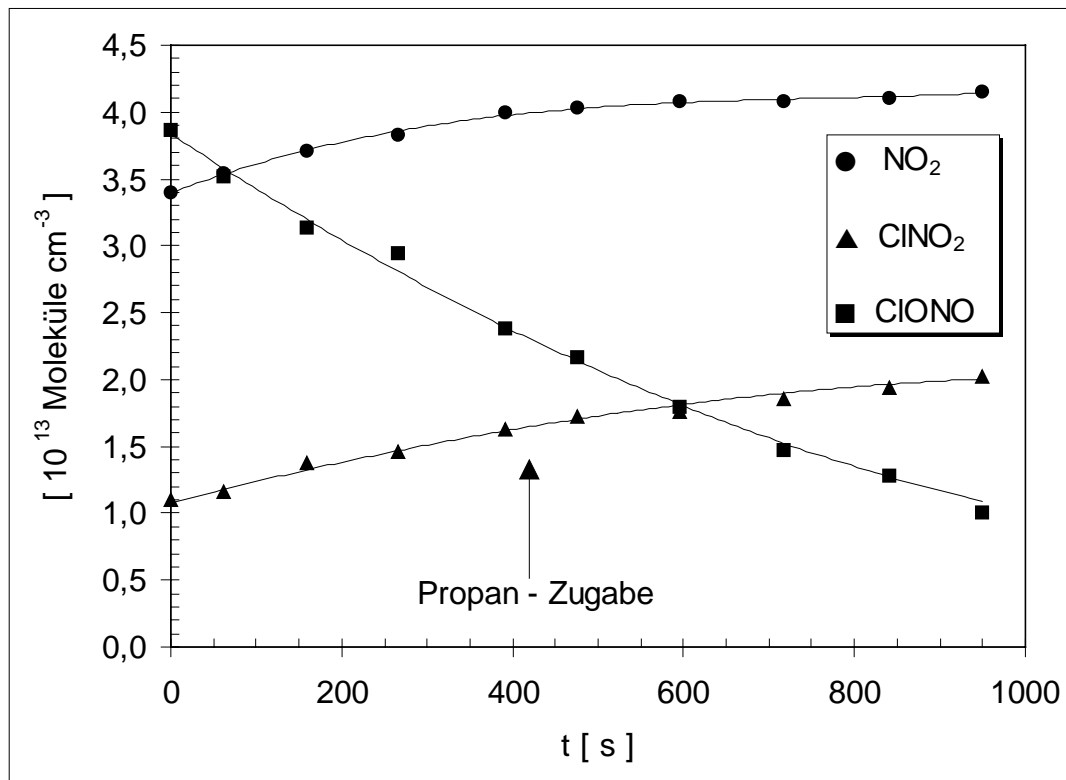


Abb. 18: Experimentelles Konzentration-Zeit-Profil für NO₂, ClONO₂ und ClONO in der Dunkelphase; Zugabe von $1,1 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻³ Propan nach t = 420 s; T = 295 K; p = 989 mbar synthetische Luft

Die Konzentrations-Zeit-Profile für NO₂, ClONO₂ und ClONO für dieses Experiment sind in Abb. 18 dargestellt. Die Konzentration von ClONO₂ steigt auch nach der Zugabe von Propan weiterhin an. Die Rekombination von Cl-Atomen mit NO₂ zu ClONO₂ kann diesen Anstieg nicht bewirken, so dass eine weitere Quelle für ClONO₂ vorhanden sein muß. Bei diesem Experiment kann neben der Abnahme der Propankonzentration auch die Bildung von HCl beobachtet werden.

Darüberhinaus lassen sich nach der Zugabe von Propan in den IR-Spektren zwei Banden bei 1298 cm^{-1} und 1719 cm^{-1} nachweisen. Die Lage dieser Banden ist typisch für Peroxynitrate. Die Abnahme von Propan bei zeitgleicher Bildung von HCl und eines Peroxynitrates belegen die Bildung von Cl-Atomen in dem Reaktionssystem.

Eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall des ClONO auf $1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ reicht jedoch nicht aus, um das in Abb. 16 gezeigte Experiment zu simulieren. Die Simulation des Reaktionssystemes gelingt nur, wenn gleichzeitig auch eine Änderung des Rekombinationsverhältnisses für die Bildung von ClONO und ClONO₂ von 4:1 auf 1:1 vorgenommen wird. Dies jedoch führt für die Photolysephase zu einer völlig falschen Wiedergabe der Konzentrationsverläufe und wird deshalb verworfen.

Unter Berücksichtigung der Reaktion (19) von ClONO mit Cl-Atomen als NO₂-Quelle wird der Verlauf der NO₂-Konzentration gut wiedergegeben (Abb. 19). Die Abnahme der ClONO-Konzentration verläuft zwar schneller, ist aber immer noch zu gering. Die Entwicklung der ClONO₂-Konzentration wird gar nicht beeinflusst.

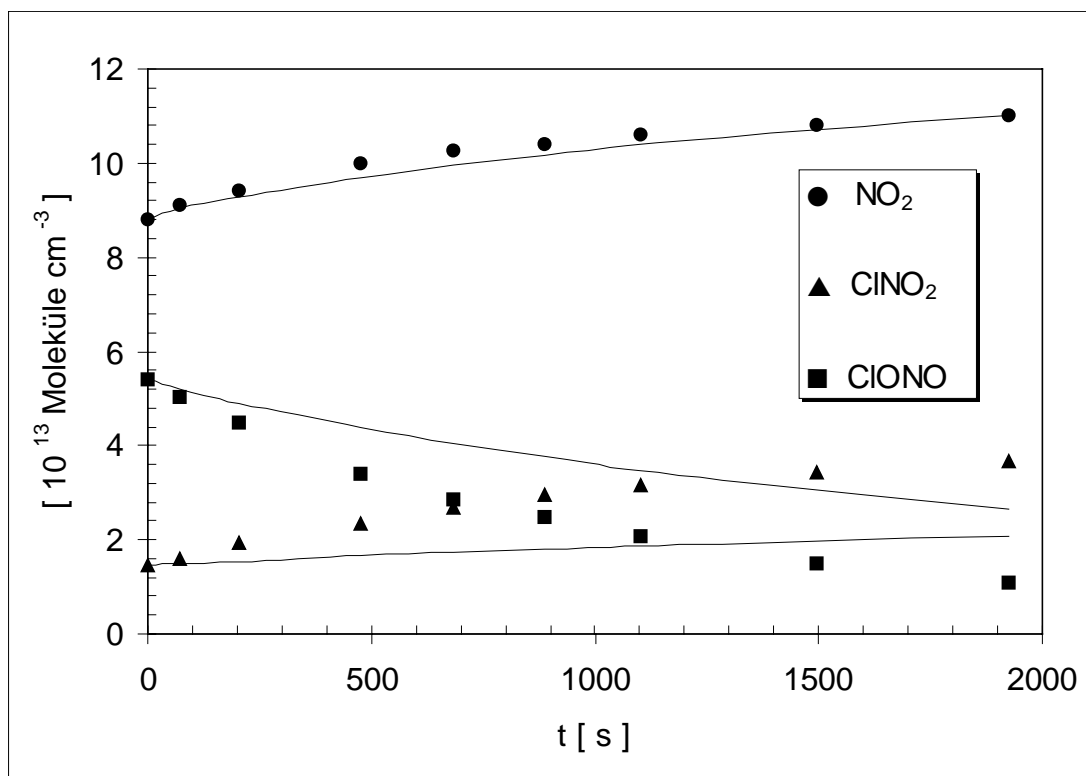


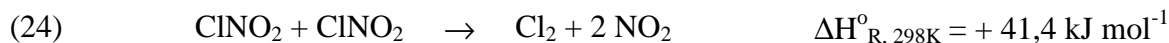
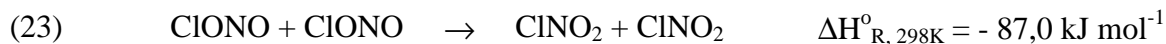
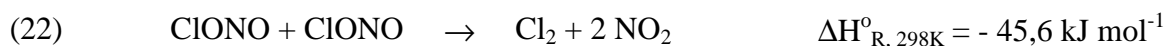
Abb.19: Experimentelles Konzentrations-Zeit-Profil für NO₂, ClONO₂ und ClONO (Symbole) im Vergleich mit einer Simulationsrechnung (durchgezogene Linien); Mechanismus aus Tab. 2 zuzüglich der Reaktion (19) $\text{ClONO} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}_2$; experimentelle Bedingungen wie in Abb. 16

Eine Reaktion, die eine schnelle Konvertierung von ClONO zu ClONO₂ erklären könnte, wäre die bimolekulare exotherme Reaktion (21) von ClONO mit NO₂:



Bei dieser Reaktion würde nur ClONO in ClNO₂ umgewandelt werden, die NO₂-Konzentration bliebe unbeeinflusst, in Übereinstimmung mit den experimentellen Konzentrationsprofilen in Abb. 19. Zur Überprüfung der Existenz dieser Reaktion wurden drei Experimente bei gleichem Druck, gleicher Temperatur und gleichen Anfangskonzentrationen durchgeführt. Nach Beendigung der Photolyse der Cl₂/NO₂-Mischung erfolgte im ersten Fall keine, in den beiden anderen Experimenten aber die Zugabe einer zusätzlichen Menge von 7x10¹⁴ bzw. 1,5x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ NO₂. Da die NO₂-Konzentration zu Beginn der Dunkelphase bei ca. 9x10¹³ Moleküle cm⁻³ lag, sollte ClONO in den drei Experimenten sehr unterschiedlich schnell abreagieren. Das Zeitverhalten des ClONO war jedoch in allen drei Fällen gleich und somit unabhängig von der NO₂-Konzentration. Aus diesem Grund kann die Existenz der Reaktion (21) mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

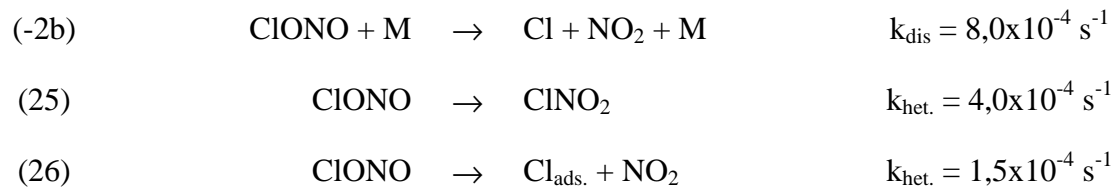
Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der im Vergleich zur Simulation schnelleren Umwandlung von ClONO in ClNO₂ und NO₂ besteht in der Existenz der bimolekularen Reaktionen (22) - (24).



Im I₂/NO₂-System wird eine den Reaktionen (22) und (24) analoge bimolekulare Reaktion zwischen zwei INO₂-Molekülen beschrieben (Van den Bergh and Troe (1976)).

Die angegebenen Enthalpien der Reaktionen (22) - (24) beziehen sich auf 298 K und wurden mit Hilfe der in der Arbeit von DeMore et al. (1997) angegebenen Standardbildungsenthalpien berechnet. Die beiden exothermen Reaktionen (22) und (23) stellen eine Senke für ClONO dar und können gleichzeitig die Bildung von ClNO₂ und NO₂ erklären. Der endothermen Reaktion (24) kommt aufgrund der langen Lebensdauer des ClNO₂ keine Bedeutung zu. Die Umkehrreaktion von (23) kann aus den gleichen Gründen ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Abnahme der ClONO-Konzentration während der Dunkelphase folgt einer Kinetik 1. Ordnung. Unter Berücksichtigung der Reaktionen (22) und (23) wäre aber eine Kinetik 2. Ordnung zu erwarten.

Die beobachtete Umwandlung von ClONO in ClNO₂ lässt sich zwanglos mit einer heterogenen Reaktion auf der Gefäßwand erklären. Dazu wurde der Mechanismus um zwei heterogene Reaktionen (25) und (26) ergänzt. Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (-2b), (25) und (26) entspricht der Zeitkonstanten für die ClONO-Abnahme in Gegenwart von Propan.



Wie der Abb. 20 zu entnehmen ist stimmen mit diesem Mechanismus experimentelle und berechnete Daten hervorragend überein. Die eingetragenen Fehlerbalken sind exemplarisch und gelten analog für die anderen Meßpunkte.

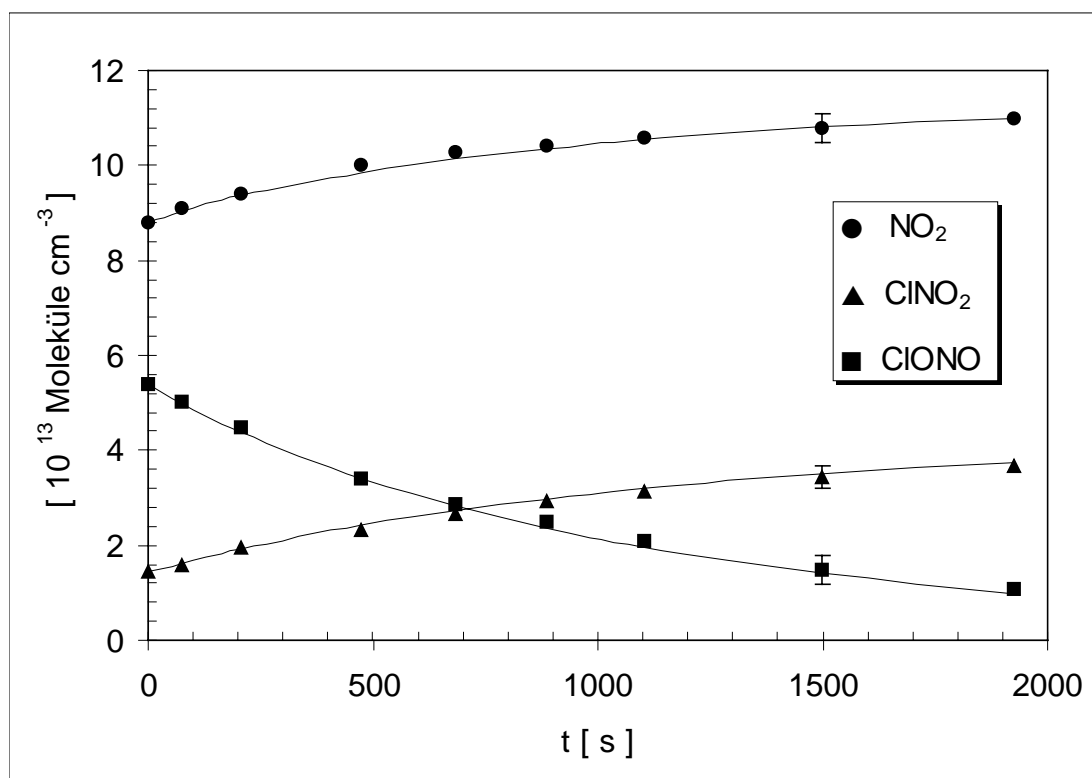


Abb. 20: Experimentelles Konzentrations-Zeit-Profil für NO₂, ClNO₂ und ClONO (Symbole) in der Dunkelphase im Vergleich mit einer Simulationsrechnung (durchgezogene Linien); Mechanismus aus Tab. 2 zuzüglich der Reaktionen (19), (25) und (26); experimentelle Bedingungen wie in Abb. 16

Werden die Wandreaktionen auch bei der Simulation der Photolysephase berücksichtigt, so werden der Verbrauch an ClONO und die Zunahme an ClONO₂ geringfügig zu schnell, wie Abb. 21 zu entnehmen ist.

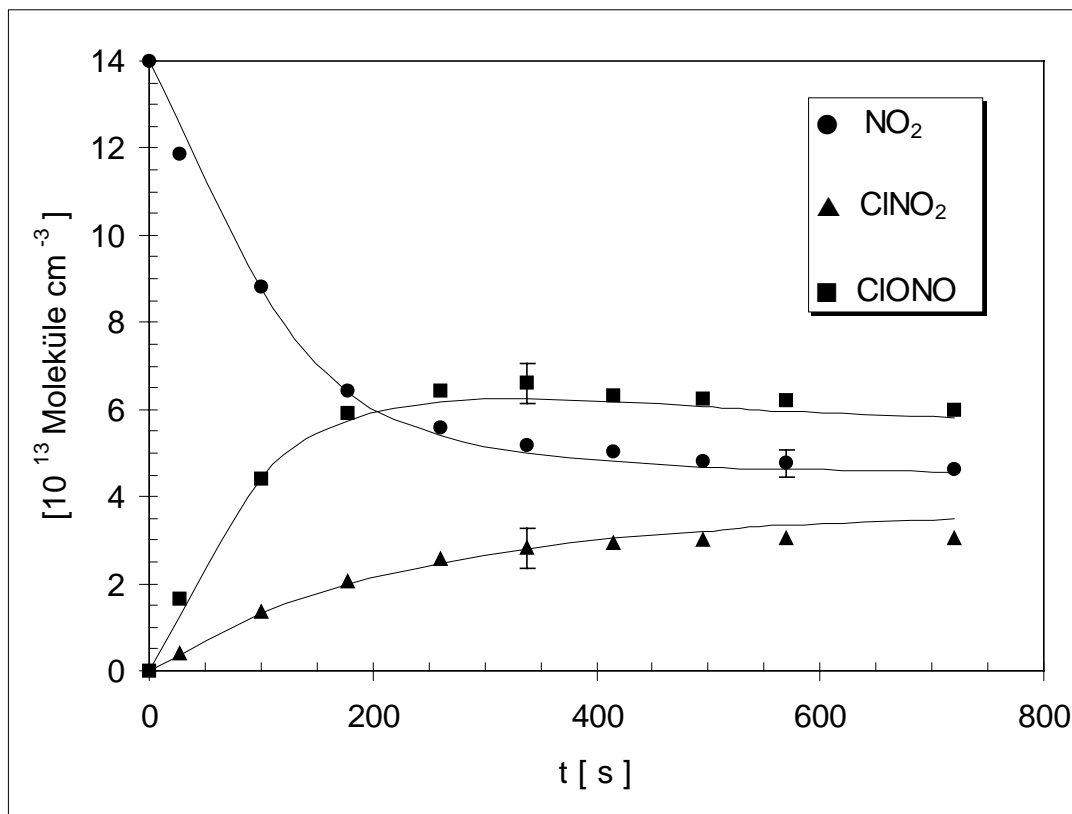


Abb. 21: Experimentelle Konzentrations-Zeit-Profile für NO₂, ClONO₂ und ClONO (Symbole) in der Photolysephase im Vergleich mit einer Simulationsrechnung; Mechanismus aus Tab. 2 und Berücksichtigung der Reaktionen (19), (25) und (26) (durchgezogene Linie); experimentelle Bedingungen wie in Abb. 14 und Abb. 15

Dies kann durch eine geringfügige Änderung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten für die Rekombination von Cl mit NO₂ zu ClONO bzw. ClONO₂ korrigiert werden. In der Literatur (DeMore et al. (1997)) wird das Bildungsverhältnis von ClONO zu ClONO₂ für 980 mbar und 293 K mit 80,7 : 19,3 angegeben. Ändert man dieses Verhältnis auf 85,4 : 14,6, so läßt sich das Photolyseexperiment hervorragend simulieren (Abb. 22). Auf die Simulation der Konzentrations-Zeit-Profile während der Dunkelphase hat das geänderte Verzweungsverhältnis keinen Einfluß.

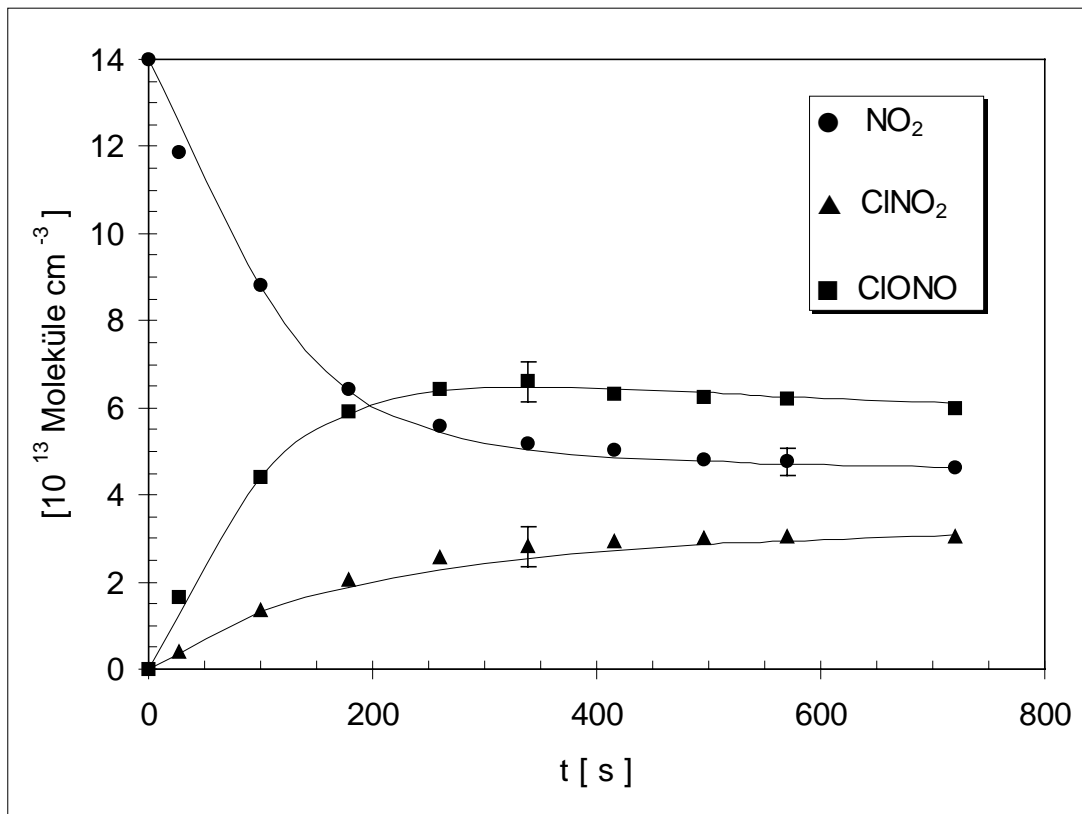
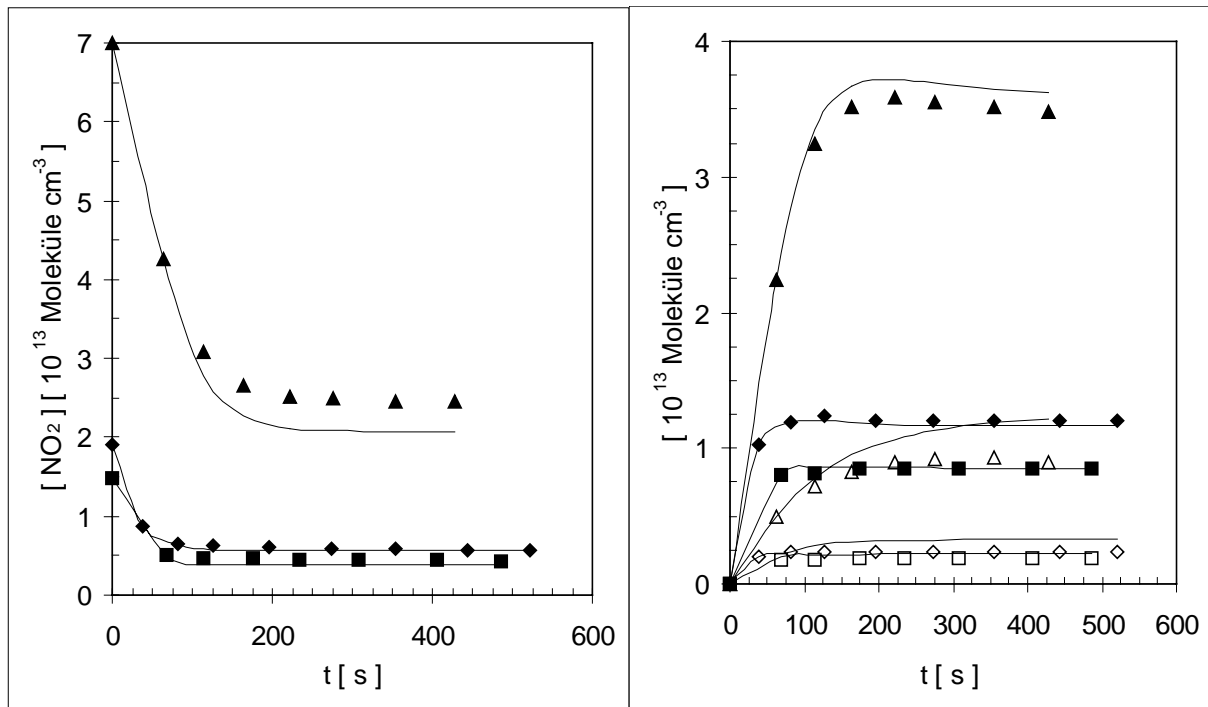


Abb. 22: Experimentelle Konzentrations-Zeit-Profile für NO₂, ClNO₂ und ClONO (Symbole) im Vergleich mit einer Simulationsrechnung; Mechanismus aus Tab. 2 zuzüglich der Reaktionen (19), (25), (26) und geänderten Verzweungsverhältnis $k_{2a} : k_{2b}$ (durchgezogene Linie); experimentelle Bedingungen wie in Abb. 14

In Abb. 23 a) und Abb. 23 b) sind für drei weitere Photolyseexperimente die NO₂-, ClNO₂- und ClONO Konzentrations-Zeit-Profile im Vergleich mit Simulationsrechnungen dargestellt. Die Simulationen wurden unter Berücksichtigung des erweiterten Reaktionsmechanismus durchgeführt und lassen eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den simulierten Daten erkennen.

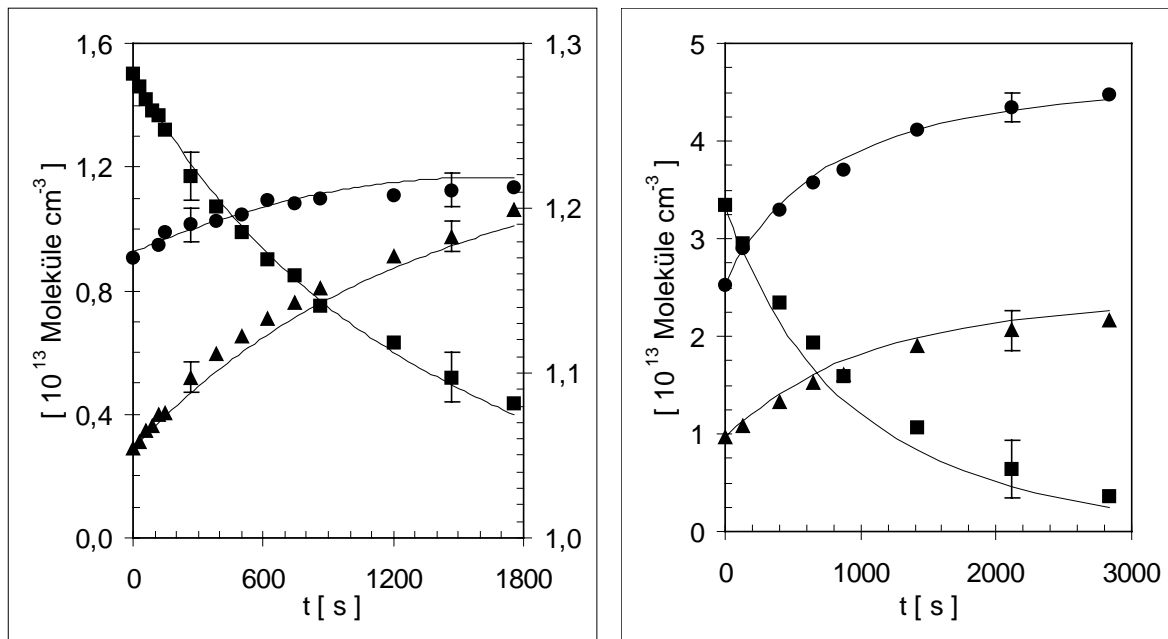


a)

b)

Abb. 23: Konzentrations-Zeit-Profile für a) NO_2 sowie b) ClONO_2 (offene Symbole) und ClONO (geschlossene Symbole) während der Photolyse ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) von Cl_2 und NO_2 in synthetischer Luft; $[\text{Cl}_2]_0 = 1,4 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$; $[\text{NO}_2]_0 = 7 \times 10^{13}$ (\blacktriangle); $1,9 \times 10^{13}$ (\blacklozenge); $1,5 \times 10^{13}$ (\blacksquare) Moleküle cm^{-3} ; $T = 293 \text{ K}$; $p = 988,3 \text{ mbar}$; im Vergleich mit Simulationsrechnungen (durchgezogene Linien) nach dem erweiterten Mechanismus

In Abb. 24 a) und Abb. 24 b) sind die Zeitabhängigkeiten der Konzentrationen von NO_2 , ClONO_2 und ClONO für zwei Experimente während der Dunkelphase dargestellt. Diesen Experimenten war die Photolyse ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) von Mischungen aus Cl_2 ($1,4 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$) und NO_2 in synthetischer Luft ($T = 293 \text{ K}$ und $p = 990 \text{ mbar}$) vorangegangen. Die Ausgangskonzentrationen von NO_2 betragen $1,4 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ (Abb. 24 a), Photolysedauer 50 s) bzw. $7 \times 10^{13} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ (Abb. 24 b), Photolysedauer 460 s).



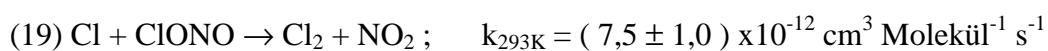
a)

b)

Abb 24: Vergleich von experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufen (Symbole: ● : NO₂, ▲ : ClONO₂, ■ : ClONO) mit Simulationsrechnungen (durchgezogene Linien) in der Dunkelphase für zwei Experimente bei 293 K und 990 mbar (M = synthetische Luft) mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen; Abb. 24 a): für NO₂ gilt die rechte Abszisse; Konzentration in 10¹⁴ Moleküle cm⁻³

Die hier beschriebenen Experimente lassen sich mit folgenden Änderungen bzw. Zusätzen gegenüber Literaturdaten (siehe Mechanismus in Tab. 2) quantitativ beschreiben:

1. Die Einführung der Reaktion von Cl-Atomen mit ClONO



2. Eine heterogene Umwandlung von ClONO in ClONO₂ und NO₂



3. Korrektur des Verzweungsverhältnisses $k_{2b} : k_{2a}$ von 80,7 : 19,3 auf 85,4 : 14,6

Dabei werden mit dem erweiterten Reaktionsmechanismus die Konzentrations-Zeit-Verläufe für NO₂, ClONO₂ und ClONO für die Photolyse- (Abb. 22 und Abb. 23) und die Dunkelphase (Abb. 18, Abb. 20 und Abb. 24) gleichermaßen sehr gut wiedergegeben.

3.1.4 Verhalten von ClONO und ClNO₂ in Gegenwart von NO

3.1.4.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktion (3) ClONO + NO

Für die Experimente zur Untersuchung der Reaktion von ClONO mit NO erfolgte die Darstellung des ClONO durch die Photolyse ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) von Mischungen aus Cl₂ und NO₂ in Gegenwart von $990 \pm 10 \text{ mbar N}_2$. Die Ausgangskonzentrationen betragen 1×10^{15} Moleküle cm^{-3} für Cl₂ und 1×10^{14} Moleküle cm^{-3} für NO₂. Die Photolysedauer variierte je nach Temperatur von 155 s bei 298 K bis 600 s bei 273 K. Nach Beendigung der Photolyse und Zugabe von NO zu der Gasmischung tritt als Folge von Reaktion (3) eine schnelle Abnahme der ClONO-Konzentration ein. Zeitgleich dazu wird die Bildung von NO₂ und ClNO beobachtet. Dies wird durch das in Abb. 25 gezeigte IR-Differenzspektrum verdeutlicht.

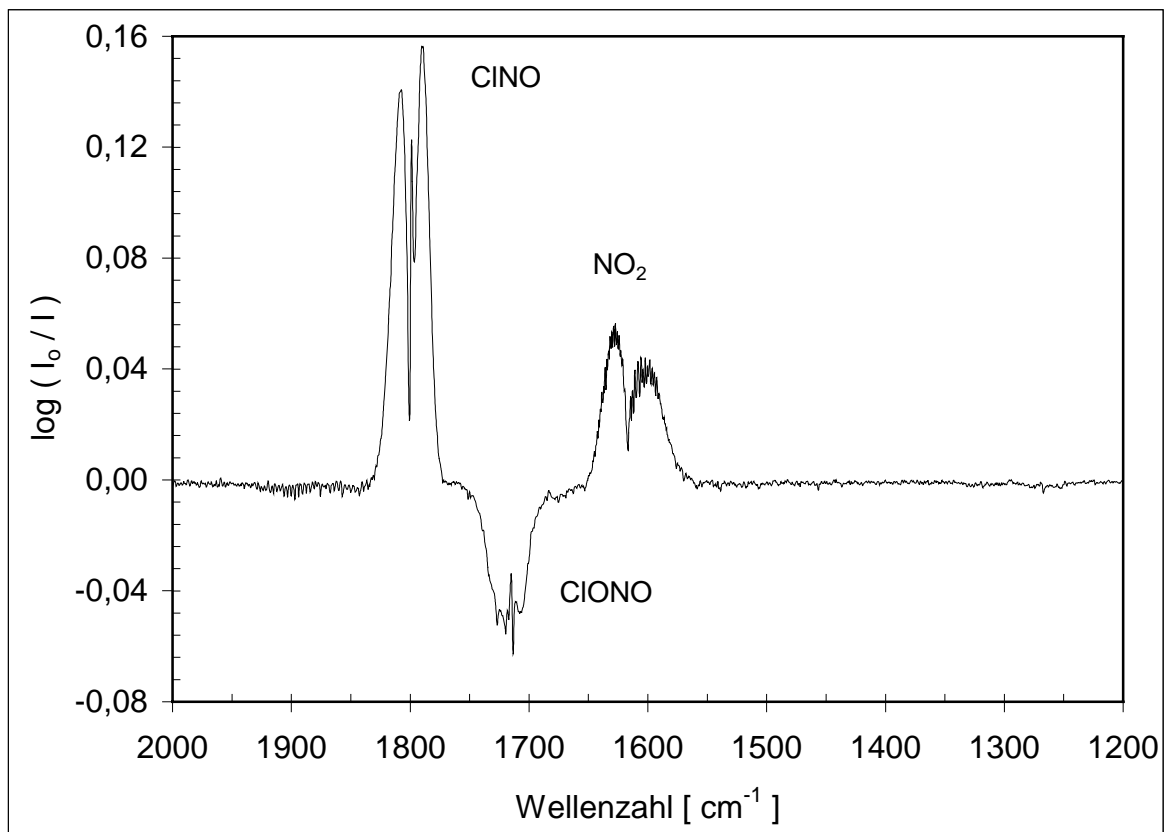


Abb. 25: IR-Differenzspektrum während der Dunkelphase nach NO-Zugabe zu einer Reaktionsmischung; $\Delta t = 56 \text{ s}$; $T = 283,4 \text{ K}$; $p = 997 \text{ mbar N}_2$

Es wurde durch die spektrale Subtraktion von zwei zu verschiedenen Zeiten nach NO-Zugabe aufgenommenen IR-Spektren erhalten. Anhand der Absorptionsbanden bei 1800 cm^{-1} und 1625

cm^{-1} können die Reaktionsprodukte ClONO und NO_2 identifiziert werden. Die Konzentrationsabnahme des ClONO ist anhand der Bande bei 1725 cm^{-1} zu erkennen.

Die zeitliche Abnahme der ClONO-Konzentration in Gegenwart eines NO-Überschusses folgt einer Reaktionskinetik 1. Ordnung. Abb. 26 zeigt diese Abhängigkeit für verschiedene NO-Konzentrationen und 273 K.

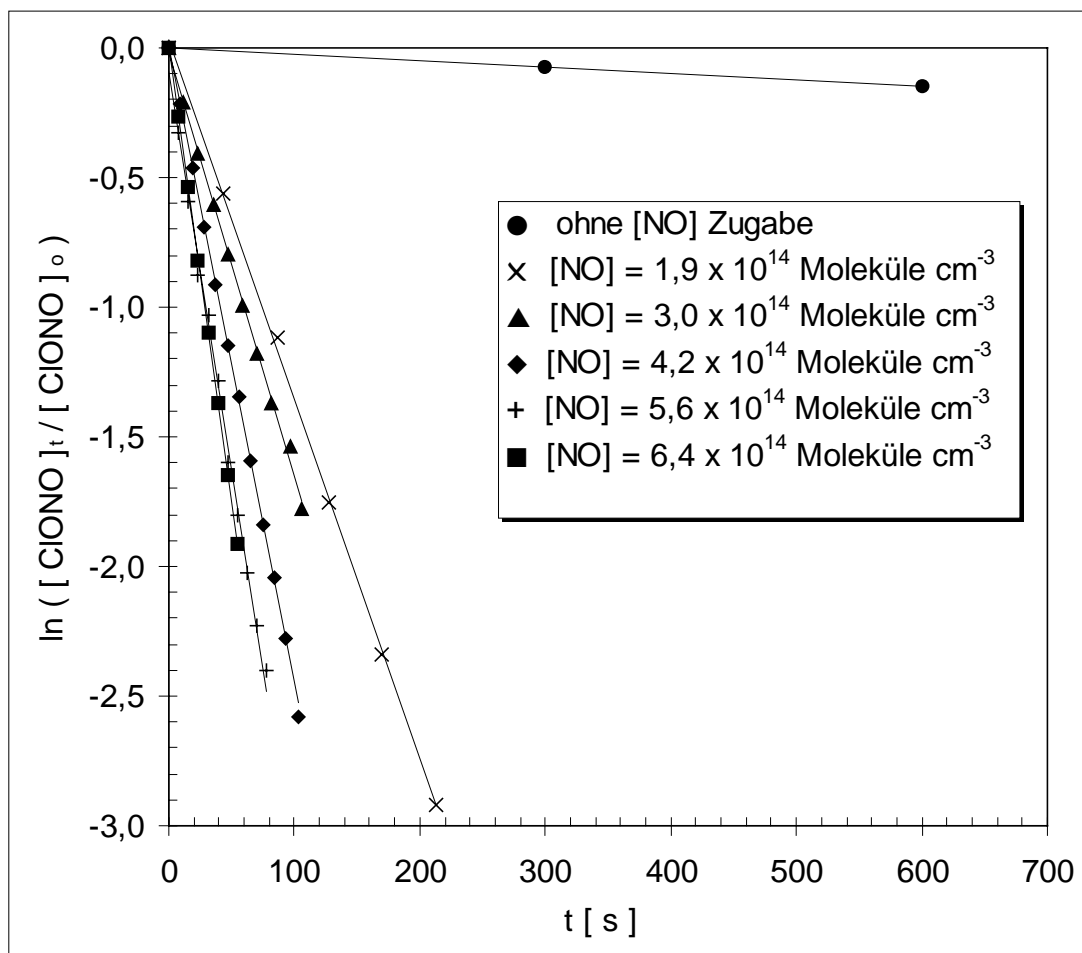


Abb. 26: Zeitliche Abhängigkeit der ClONO-Konzentration in Gegenwart von verschiedenen NO-Konzentrationen; $T = 273 \text{ K}$

Die Angabe „ohne NO-Zugabe“ (geschlossene Kreise in Abb. 26) bezieht sich auf die zeitliche Abnahme von ClONO in Abwesenheit von NO. Diese Abnahme kann ihre Ursachen in einer Wandreaktion haben. Dazu wurden die Experimente, in Abänderung zu den oben beschriebenen in synthetischer Luft durchgeführt und außerdem die Photolysezeit herabgesetzt. Unter diesen Bedingungen wird eine für eine kinetische Messung ausreichend große Menge an ClONO gebildet und gleichzeitig die NO-Konzentration gering gehalten. Nach Ausschalten der Photolyse-

pen und einer entsprechenden Wartezeit konnte eine NO-freie Reaktionsmischung erhalten werden. Wie man in Abb. 26 erkennen kann, ist die Lebensdauer von ClONO unter NO freien Bedingungen deutlich größer als bei Anwesenheit von NO.

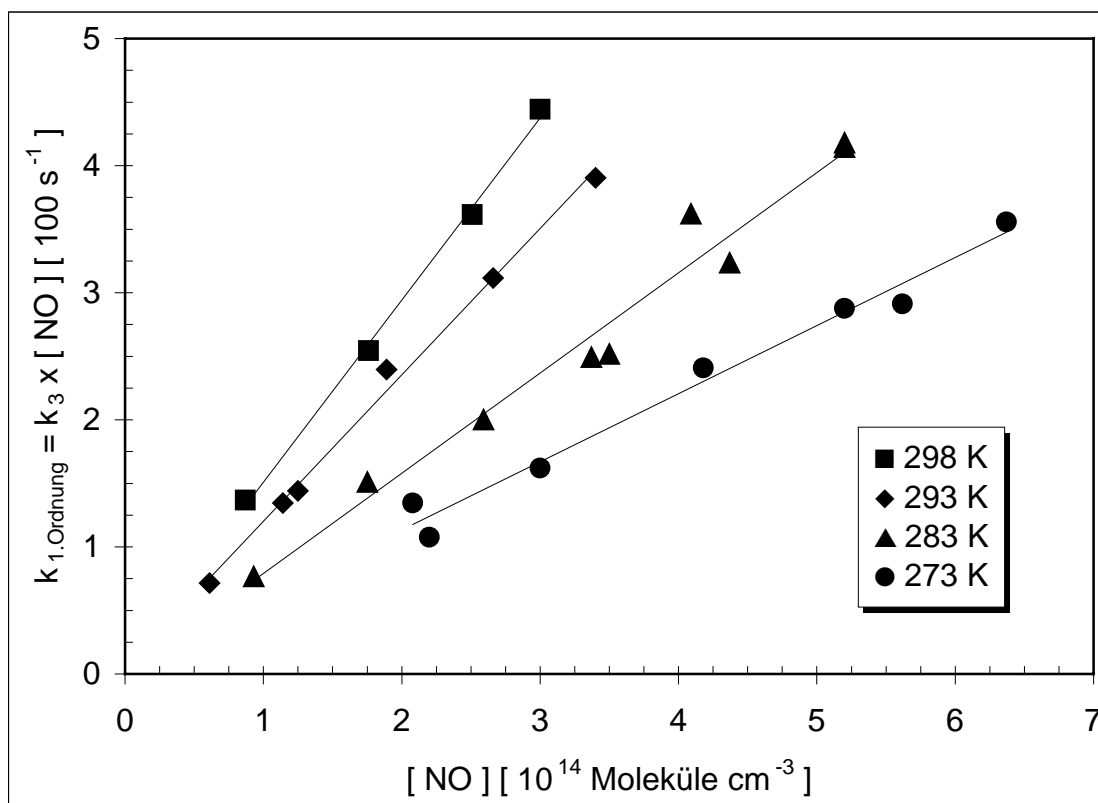


Abb. 27: Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung der Reaktion von ClONO mit NO für verschiedene Temperaturen als Funktion der NO-Konzentration

Die mittels linearer Regression ermittelten Geradensteigungen ergeben die Geschwindigkeitskonstanten k_3 für die Reaktion von ClONO mit NO für die entsprechende Temperatur. Die Auftragung nach Arrhenius (Abb. 28) liefert für die Temperaturabhängigkeit der Reaktion $k_3 = 7,5 \times 10^{-12} \exp [(-26,9 \pm 0,7) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} (2\sigma)$.

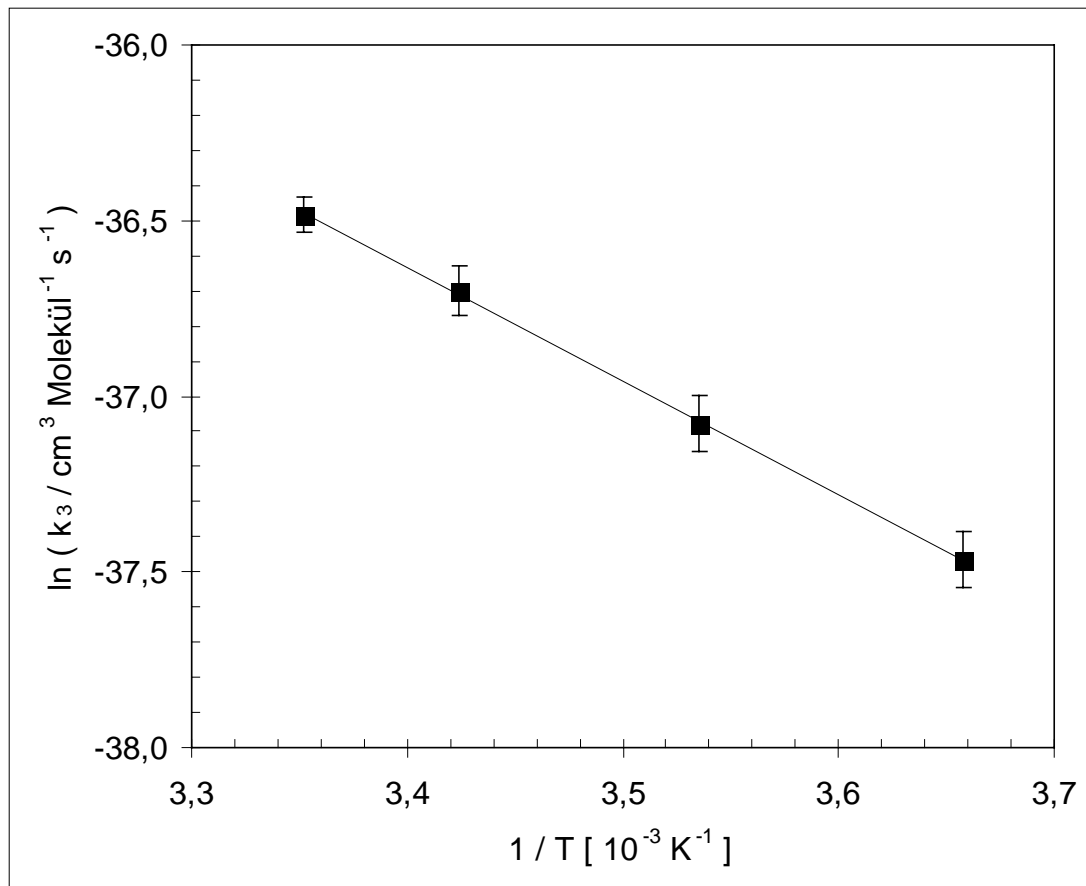


Abb. 28: Auftragung nach Arrhenius für die Reaktion $\text{ClONO} + \text{NO}$

3.1.4.2 Temperaturabhängigkeit der Reaktion (4) $\text{ClNO}_2 + \text{NO}$

ClNO_2 wurde ebenso wie ClONO *in situ* durch Photolyse von Cl_2/NO_2 -Mischungen in Stickstoff hergestellt. Die Untersuchung der Reaktion $\text{ClNO}_2 + \text{NO}$ erfolgte nach vollständiger Abreaktion des gleichzeitig entstandenen ClONO . In den meisten Fällen konnten beide Reaktionen mit einer Reaktorfüllung gemessen werden. Dabei wurde die schnellere Reaktion (3) $\text{ClONO} + \text{NO}$ zuerst in Gegenwart einer vergleichsweise kleinen NO -Konzentration untersucht. Nach dem Abbau von ClONO wurde eine größere Menge an NO zugegeben, um die deutlich langsamere Reaktion (4) von ClNO_2 mit NO zu beschleunigen. In einigen Fällen wurde direkt eine größere Menge NO zu der Reaktionsmischung gegeben und mit der zeitlichen Erfassung der ClNO_2 -Konzentration erst nach einer geeigneten Wartezeit begonnen.

Abb. 29 zeigt ein typisches IR-Differenzspektrum für die Änderung der Reaktionsmischung nach NO -Zugabe. Man erkennt die Abnahme von ClNO_2 bei 800 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} , sowie die Bildung von NO_2 und ClNO bei 1625 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} .

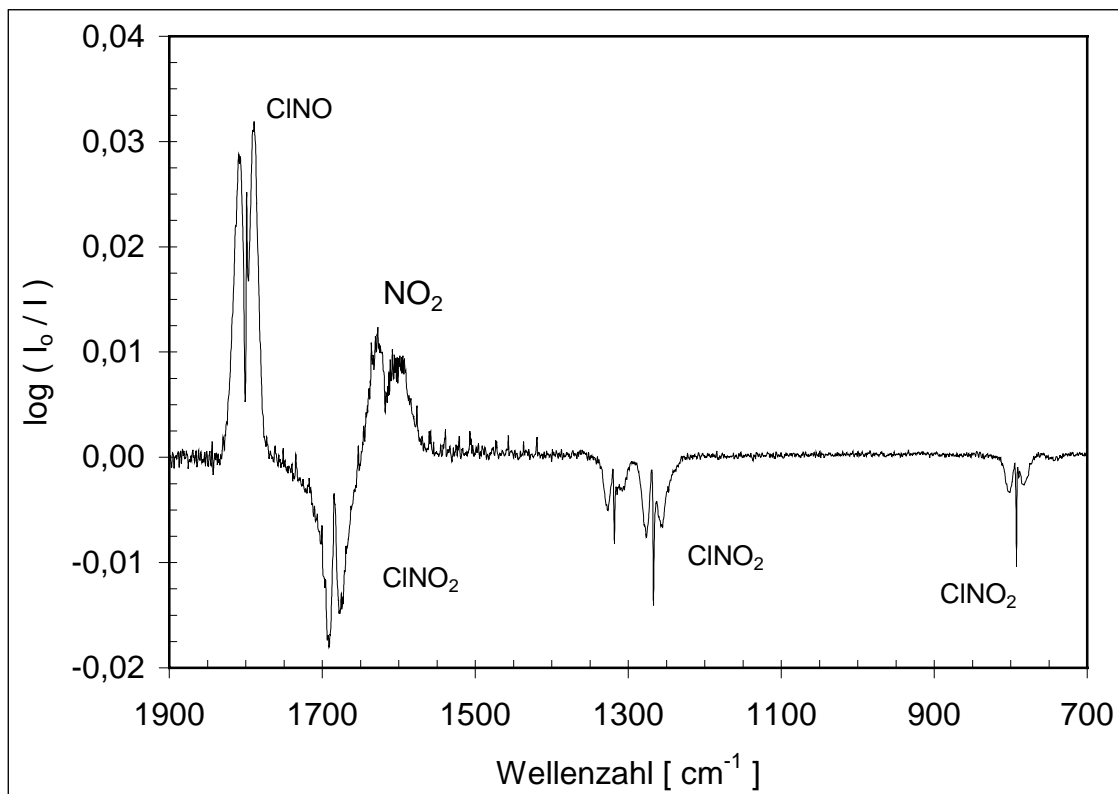


Abb. 29: IR-Differenzspektrum, $\Delta t = 575$ s; $T = 282,3$ K; $p = 998$ mbar N_2

Das zeitliche Verhalten der $ClNO_2$ -Konzentration folgt, wie in Abb. 30 exemplarisch für verschiedene NO -Konzentrationen bei 273 K gezeigt, einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Im Gegensatz zu den Experimenten mit $ClONO$ sind hier keine Korrekturen der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung bezüglich $ClNO_2$ -Verlusten auf der Gefäßwand erforderlich, da die Wandverluste sehr gering sind. Die Abnahme der $ClNO_2$ -Konzentration bei Abwesenheit von NO betrug weniger als 1 % pro Stunde. Dazu wurde, wie bereits oben beschrieben, das Experiment bei der betreffenden Temperatur so durchgeführt, dass vor Beginn der Messung eine NO -freie Reaktionsmischung erhalten wurde.

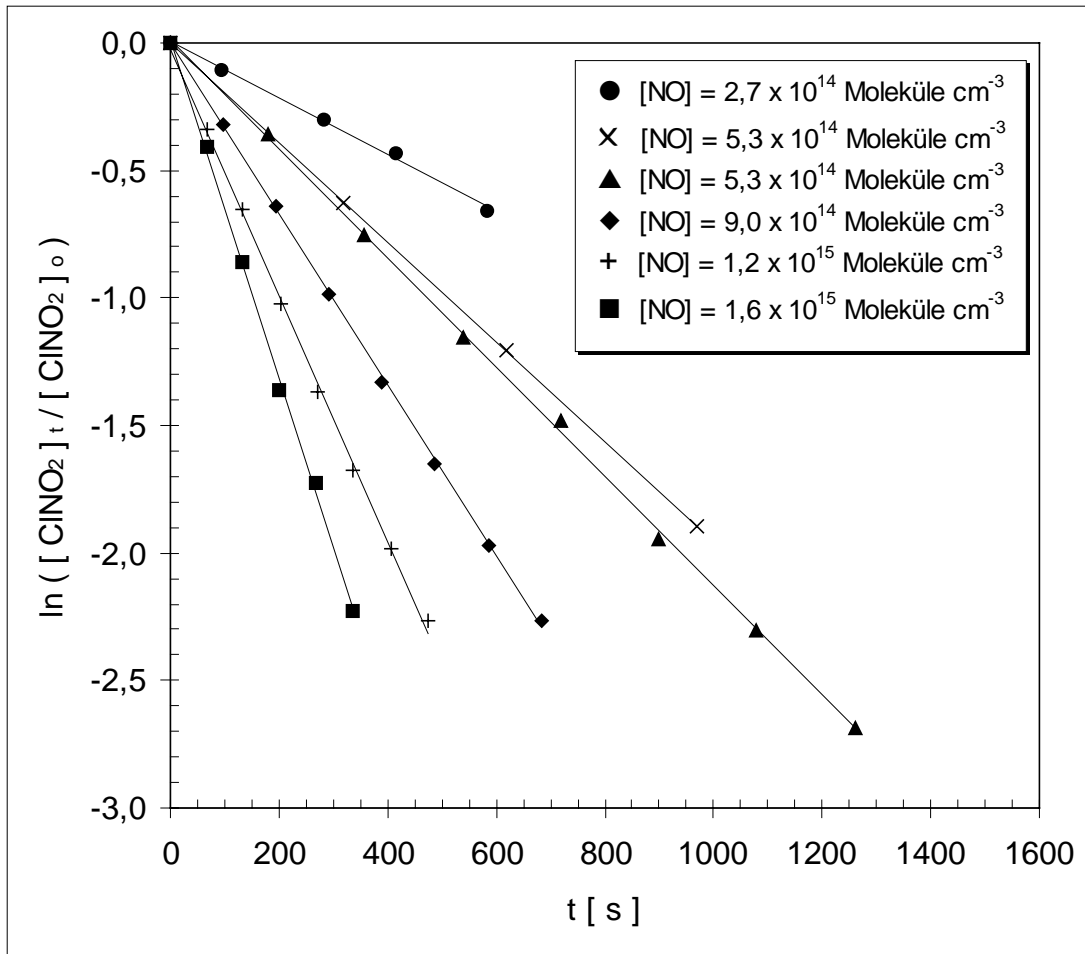


Abb. 30: Zeitliche Änderung der ClNO_2 -Konzentrationen in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an überschüssigem NO; $T = 273 \text{ K}$

Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung für die ClNO_2 -Abnahme in Gegenwart von überschüssigem NO, $k_{1. \text{ Ordnung}} = k_4 \times [\text{NO}]$, sind in Abb. 31 als Funktion der NO-Konzentration für 298, 293, 283 und 273 K dargestellt.

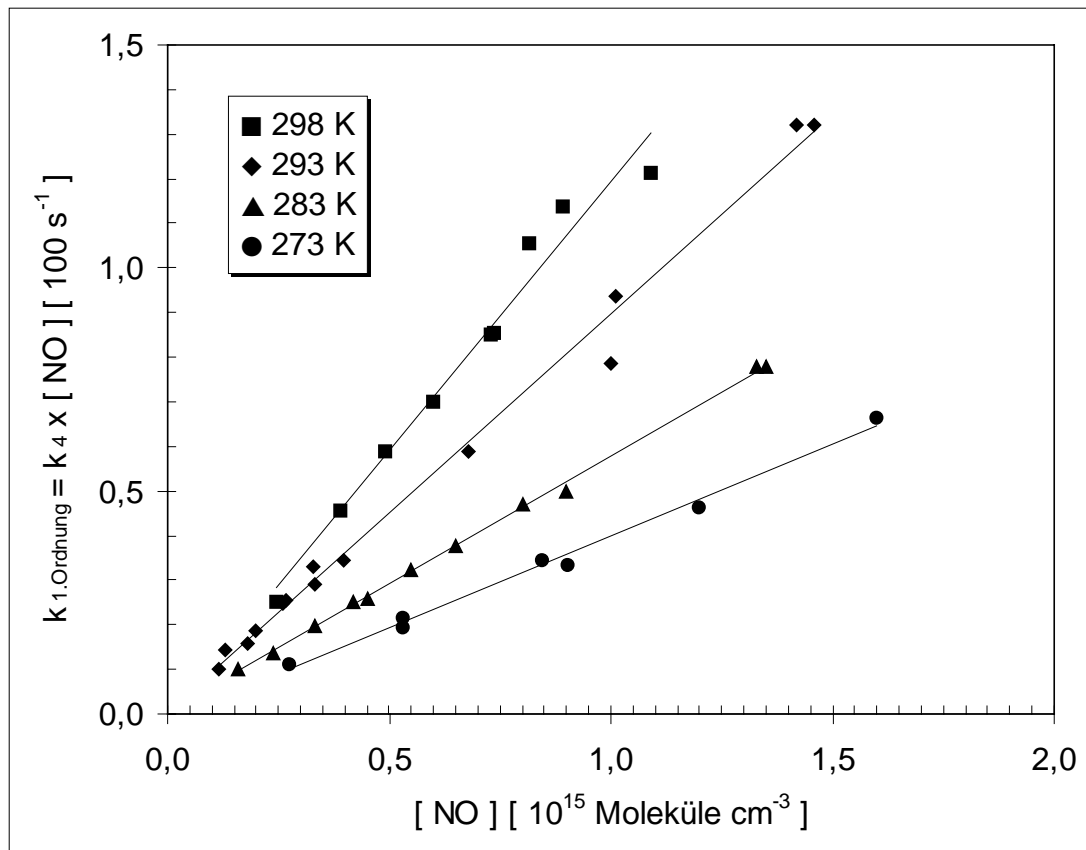


Abb. 31: Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung der ClNO_2 -Abnahme als Funktion der NO-Konzentration für verschiedene Temperaturen

Die mittels linearer Regression ermittelten Geradensteigungen ergeben die Geschwindigkeitskonstanten k_4 der Reaktion von ClNO_2 mit NO für die jeweilige Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit von k_4 wird durch folgenden Ausdruck wiedergegeben:

$$k_4 = 1,5 \times 10^{-12} \exp [(-29,2 \pm 3,4) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} (2\sigma)$$

Die Auftragung von k_4 nach Arrhenius ist in Abb. 32 zusammen mit den Ergebnissen von Freiling et al. (1952) und von Wilkins et al. (1974) dargestellt. Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis dieser Arbeit und den Daten von Freiling et al. (1952). Von Knauth (1978 b) werden eigene Ergebnisse als in gutem Einklang mit den Werten von Freiling et al. (1952) stehend zitiert. Die von Wilkins et al. (1974) ermittelte Aktivierungsenergie steht sowohl mit der von Freiling et al. (1952) als auch mit der in dieser Arbeit bestimmten

Aktivierungsenergie in hervorragendem Einklang, jedoch finden die Autoren einen um den Faktor 1,7 größeren Vorfaktor (Wilkins et al. (1974)).

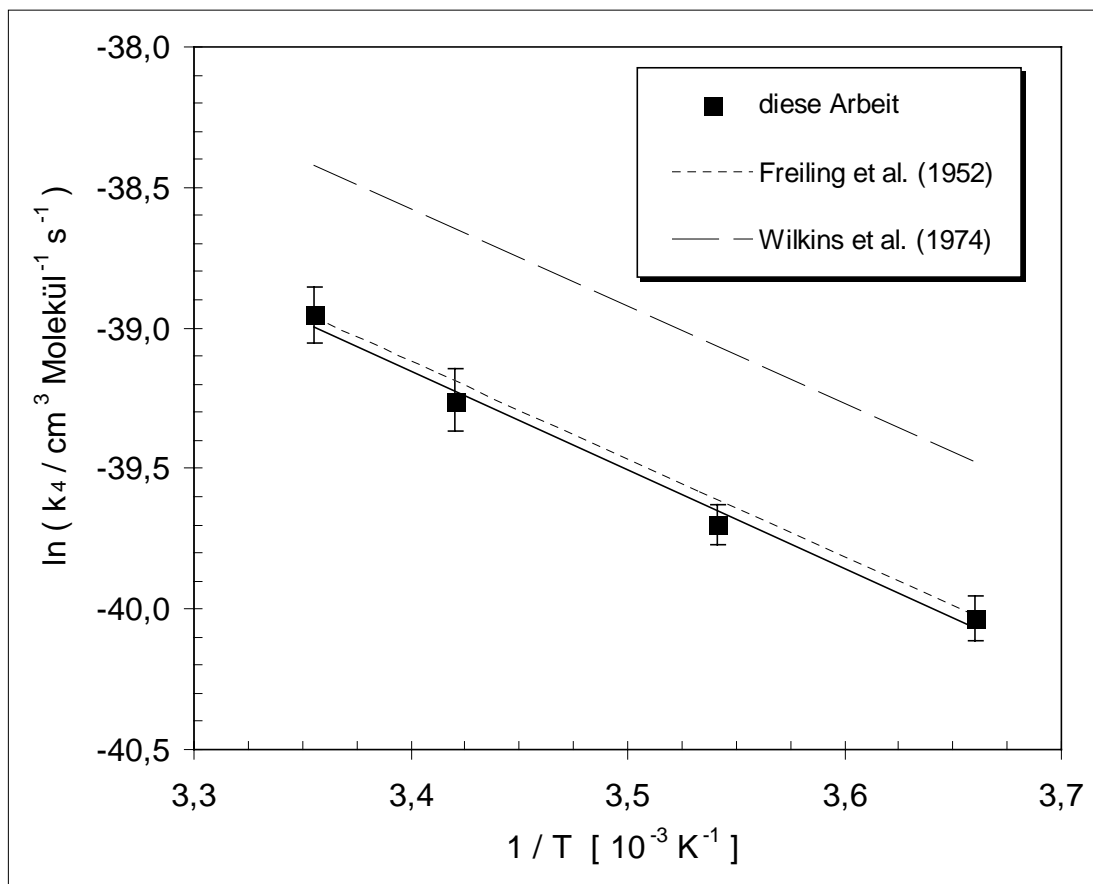


Abb. 32: Auftragung nach Arrhenius für die Reaktion $\text{ClNO}_2 + \text{NO}$ im Vergleich mit Literaturdaten

$k_{298\text{K}}$ [$\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$]	A [$\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$]	E_A [kJ mol^{-1}]	Literatur
$1,2 \times 10^{-17}$	$1,5 \times 10^{-12}$	$29,2 \pm 3,4$	diese Arbeit
$1,2 \times 10^{-17}$	$1,4 \times 10^{-12}$	$28,9 \pm 1,3$	Freiling et al. (1952)
$2,1 \times 10^{-17}$	$2,3 \times 10^{-12}$	$28,8 \pm 1,3$	Wilkins et al. (1974)

Tab. 4: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturdaten für die Reaktion $\text{ClNO}_2 + \text{NO}$

3.2 Nitrylbromid (BrNO_2)

3.2.1 Photolyse von Br_2/NO_2 -Mischungen im Wellenlängenbereich $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$

Bei der Photolyse ($500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) von Br_2 in Gegenwart von NO_2 entsteht BrNO_2 . Das in Abb. 33 gezeigte IR-Spektrum wurde während der Photolyse einer Mischung aus $8,2 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} Br_2 und $7,1 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} NO_2 in 989 mbar N_2 bei einer Temperatur von 292 K erhalten.

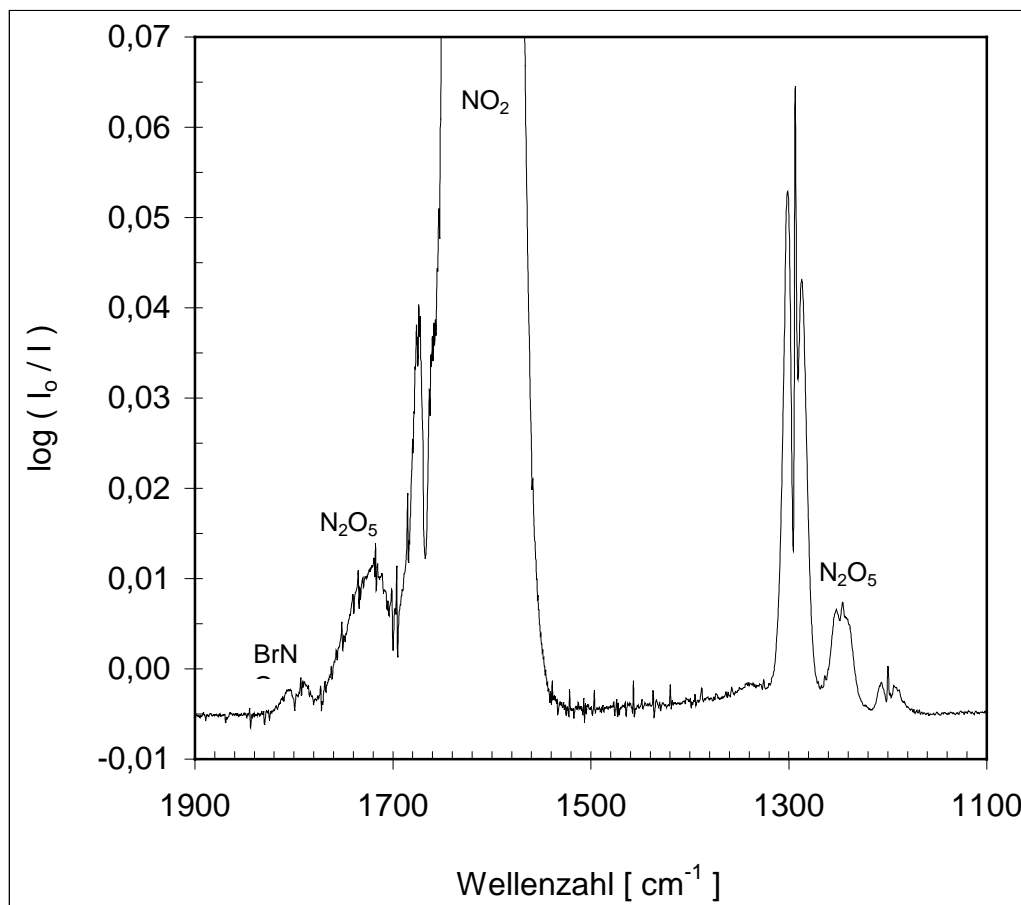


Abb. 33: IR-Spektrum während der Photolyse ($500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) einer Br_2 - NO_2 -Mischung; $[\text{Br}_2]_0 = 8,2 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} ; $[\text{NO}_2]_0 = 7,1 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} ; Photolysezeit: 475 s; $[\text{M}] = \text{N}_2$; $p = 989 \text{ mbar}$; $T = 292 \text{ K}$; Banden ohne Kennzeichnung: BrNO_2

NO_2 kann anhand der starken Absorptionsbande im Bereich von 1540 bis 1660 cm^{-1} identifiziert werden. Die beiden Banden bei 1250 und 1730 cm^{-1} stammen von N_2O_5 , die kleine Absorptionsbande bei 1800 cm^{-1} von BrNO , das als Nebenprodukt entsteht.

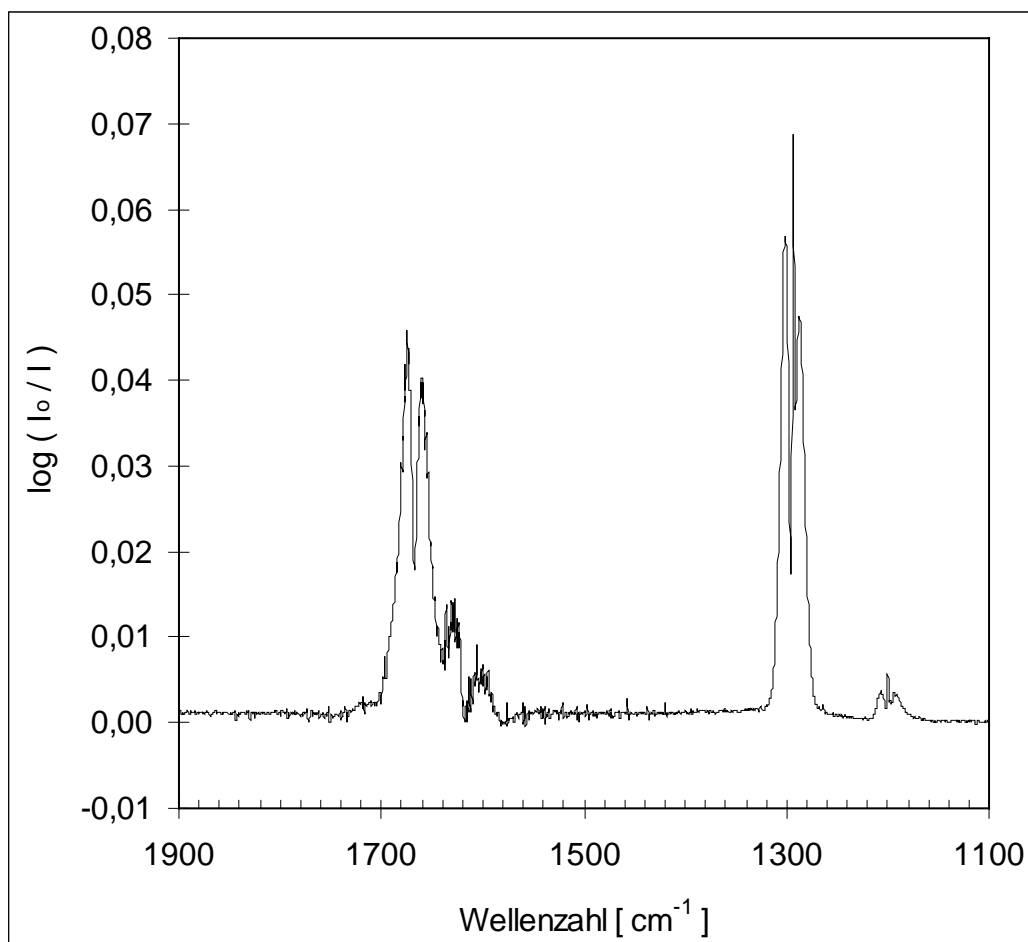
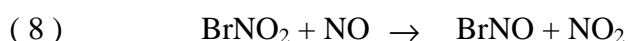
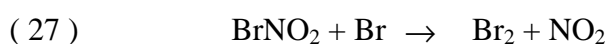


Abb. 34: wie Abb. 33; nach der spektralen Subtraktion der Absorptionen von NO_2 , N_2O_5 und BrNO ; BrNO_2 ist anhand der Absorptionsbanden bei 1200, 1292 und 1667 cm^{-1} zu identifizieren; die Restabsorption im Bereich von 1540 bis 1660 cm^{-1} stammt von der nahezu gesättigten NO_2 -Bande

Nach der spektralen Subtraktion der von NO_2 , N_2O_5 und BrNO stammenden Absorptionen sind drei Banden bei 1200, 1292 und 1667 cm^{-1} zu erkennen. Anhand der Übereinstimmung dieser Banden im Vergleich mit in der Literatur veröffentlichten Matrix- und Gasphasen-IR-Spektren (Tevault (1979), Feuerhahn et al. (1979), Finlayson-Pitts et al. (1989), Frenzel et al. (1996) und Scheffler et al. (1997)) kann BrNO_2 als alleiniges Produkt im Restspektrum identifiziert werden. Während bei der Photolyse von Cl_2/NO_2 -Mischungen neben ClNO_2 auch das Isomere ClONO gebildet wird, kann in dem Br_2/NO_2 -System kein BrONO nachgewiesen werden. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Yarwood und Niki (1991), die bei FTIR-Produktstudien während der UV-Photolyse von $\text{Br}_2/\text{NO}_2/\text{Luft}$ -Mischungen zwar BrNO_2 , nicht aber BrONO nachweisen konnten. Sowohl Tevault (1979) als auch Feuerhahn et al. (1979) erhielten BrONO

als Reaktionsprodukt bei der Reaktion von Br-Atomen mit NO₂ in einer Argon-Matrix. Nach diesen Arbeiten besitzt BrONO eine starke Absorptionsbande bei 1725 cm⁻¹ und sollte somit leicht nachweisbar sein.

Die bei der Photolyse (500 nm ≤ λ ≤ 700 nm) von Br₂ gebildeten Br-Atome reagieren unter Rekombination mit NO₂ zu BrNO₂. NO₂ wird unter diesen Bedingungen nicht photolysiert, da die Grenzwellenlänge für die Photolyse des NO₂ bei 424 nm liegt (Atkinson et al. (1997)). Die wichtigsten Reaktionen in diesem System sind



Nach Photolysezeiten von einigen Minuten erreicht die BrNO₂-Konzentration einen konstanten Endwert. Dies bedeutet, daß auch Verlustreaktionen für BrNO₂ vorhanden sein müssen. In Frage kommen dafür z. B. die Reaktionen von Br-Atomen (27) oder NO (8) mit BrNO₂. In Reaktion (27) entstehen wieder die Ausgangsverbindungen Br₂ und NO₂. Reaktion (8) führt zur Bildung von BrNO, aus dem in einer Folgereaktion (28) mit Br-Atomen NO zurückgebildet wird. Die Reaktion von BrNO₂ mit NO kann in Analogie zu den Reaktionen von ClNO₂ und ClONO betrachtet werden und wird zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich beschrieben. Die Untersuchung der Reaktion Br + BrNO erfolgte von Hippler et al. (1978) (k_{28, 298 K} = 3,7 × 10⁻¹⁰ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹) sowie Grimley und Houston (1980) (k_{28, 298 K} = 5,2 × 10⁻¹² cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹). In diesem Zyklus fungiert das NO als Katalysator. Das im NO₂ als Verunreinigung enthaltene NO reduziert demnach die Ausbeute an BrNO₂. Aus diesem Grund wurde in den Experimenten über die BrNO₂-Bildung während der Photolyse von Br₂/NO₂-Gemischen und zur Bestimmung der Lebensdauer des BrNO₂ in der Dunkelphase das NO vor Beginn der Photolyse durch die Zugabe von O₃ zu NO₂ oxidiert. Da sich dabei die Reaktion von O₃ mit NO₂ zu NO₃ nicht vermeiden läßt, kommt es, wie in Abb. 33 erkennbar, zur Bildung von N₂O₅. Die Anwesenheit von N₂O₅ hatte allerdings keinen experimentell nachweisbaren Einfluß auf das kinetische Verhalten des BrNO₂. Bedingt durch das im Überschuß vorhandene NO₂ können nur sehr kleine Konzentrationen des reaktiven NO₃-Radikales vorhanden sein.

Nach Vergleich mit der Photolysefrequenz von Br_2 kann die Photolyse als signifikante Senke von BrNO_2 ausgeschlossen werden: Im Wellenlängenbereich von 500 bis 540 nm sind die Absorptionsquerschnitte des BrNO_2 (Scheffler et al. (1997)) um einen Faktor 10 - 20 kleiner als die von Br_2 (Hubinger and Nee (1995)), oberhalb von 540 nm (der Grenzwellenlänge für die Br_2 -Photolyse) kleiner als $10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$. Da die Photolysefrequenz des Br_2 in dem Photoreaktor nur 10^{-4} s^{-1} beträgt, kann die Photolyse von BrNO_2 vernachlässigt werden.

In Abb. 35 sind drei Konzentrations-Zeit-Profile für die BrNO_2 -Bildung bei verschiedenen NO_2 -Ausgangskonzentrationen dargestellt.

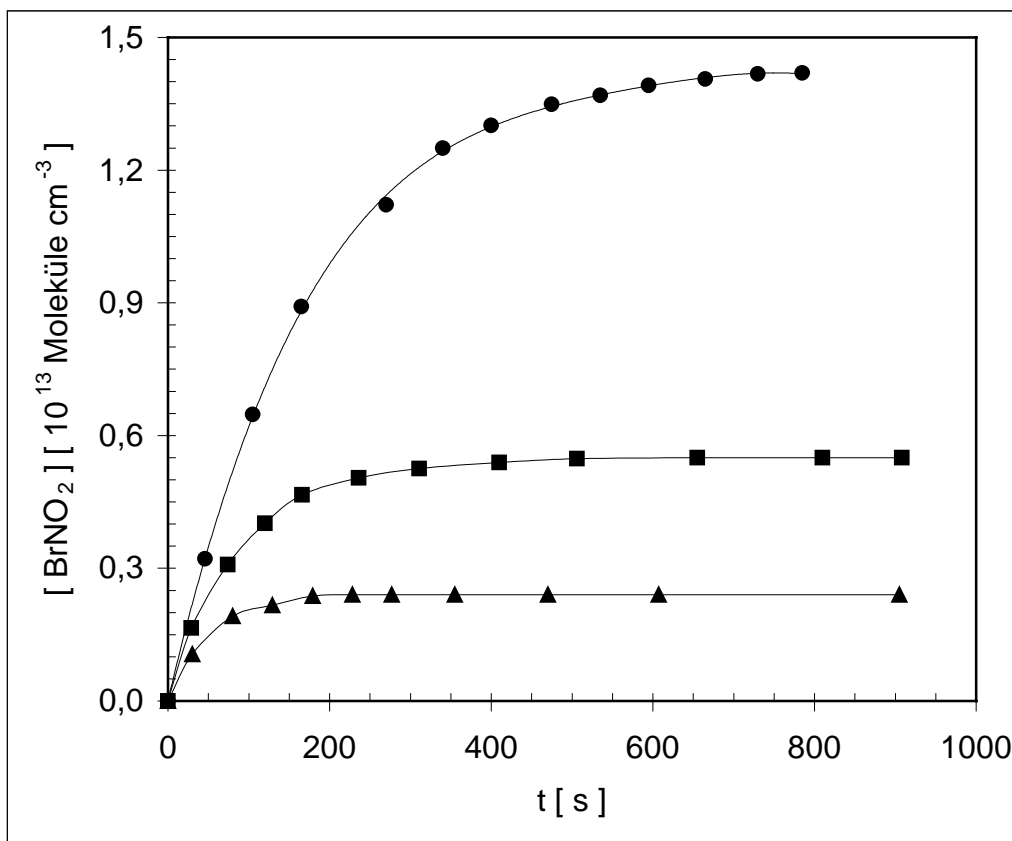


Abb. 35: Konzentrations-Zeit-Profile für die BrNO_2 -Bildung bei verschiedenen NO_2 Ausgangskonzentrationen; Ausgangskonzentrationen (in Moleküle cm^{-3}): (▲): $[\text{Br}_2]_0 = 7,1 \times 10^{14}$, $[\text{NO}_2]_0 = 1,7 \times 10^{14}$; (■): $[\text{Br}_2]_0 = 7,1 \times 10^{14}$, $[\text{NO}_2]_0 = 3,5 \times 10^{14}$; (●): $[\text{Br}_2]_0 = 8,2 \times 10^{14}$, $[\text{NO}_2]_0 = 7,1 \times 10^{14}$; $T = 293 \pm 1 \text{ K}$, $p = 988 \pm 2 \text{ mbar}$, $M = \text{N}_2$

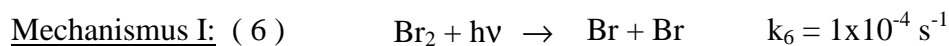
Es ist erkennbar, daß die Konzentration des BrNO_2 in allen drei Experimenten einen konstanten Endwert erreicht. Die Dauer für die Einstellung der stationären Konzentrationen hängt von der NO_2 -Ausgangskonzentration ab. In dem mit (●) dargestellten Experiment wird nach 800 s eine

relativ hohe BrNO₂-Endkonzentration erreicht. Die Einstellung stationärer Konzentrationen dauert in den beiden anderen Experimenten 500 s (■) bzw. 180 s (▲). Bedingt durch die bei kleineren NO₂-Konzentrationen erhaltenen höheren stationären Br-Atom-Konzentrationen wird die Reaktion von Br-Atomen mit BrNO₂ schneller und effektiver als Senke für BrNO₂ wirksam. Die Folgen sind kürzere Einstellzeiten für das stationäre Gleichgewicht und geringere Ausbeuten an BrNO₂.

Unter der Annahme, dass die Rekombination von Br mit NO₂ die einzige Quelle und die Reaktion von Br mit BrNO₂ die alleinige Senke für BrNO₂ darstellt, sollte für die stationäre BrNO₂-Konzentration folgende Beziehung gelten:

$$(I) \quad [\text{BrNO}_2]_{\text{ss}} = (k_{7a} / k_{27}) [\text{NO}_2]_{\text{ss}} \approx (k_{7a} / k_{27}) [\text{NO}_2]_0$$

[NO₂]_{ss} kann näherungsweise mit [NO₂]₀ gleichgesetzt werden, da NO₂ in einem großen Überschuß vorliegt und die Abnahme der NO₂-Konzentration während der Photolyse nur 1,5 bis 2 % beträgt. Mit $k_{7a} = 4,57 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (T = 293 K, p = 988 mbar, DeMore et al. (1997)), $[\text{BrNO}_2]_{\text{ss}} = 2,4 \times 10^{12} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ und $[\text{NO}_2]_0 = 1,7 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von BrNO₂ mit Br-Atomen (27) $k_{27} = 3,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert für k_{27} liegt deutlich oberhalb der von Mellouki et al. (1989) angegebenen Grenzen ($k_{27} = 1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) für die Reaktion (27). Mit einem einfachen Reaktionsmechanismus wurde eine Simulation der in Abb. 35 dargestellten Experimente durchgeführt. Der Mechanismus enthält die Photolyse von Br₂ (6), als Quelle für BrNO₂ die Rekombination von Br-Atomen mit NO₂ (7a) und als Senke die Reaktion von Br-Atomen mit BrNO₂ (27). Eine weitere Senke für BrNO₂ fand keine Berücksichtigung, da dieses in den Zeitdauern dieser Experimente stabil ist, wie im nachfolgenden Abschnitt erläutert wird.



In Abb. 36 werden die in Abb. 35 gezeigten experimentellen Daten mit den nach Mechanismus I berechneten Zeitverläufen für BrNO₂ verglichen. Der in den simulierten Verläufen im Vergleich zu den experimentellen Daten schnellere Anstieg der Konzentration ist darauf zurückzuführen,

daß in den Experimenten die Intensität des Photolyselichtes und damit die Br_2 -Photolysekonstante zunächst anwächst und erst verzögert den in der Simulation verwendeten stationären Endwert erreicht. Die simulierten Daten geben in Bezug auf die Einstellzeit und die Endwerte der stationären BrNO_2 Konzentrationen qualitativ die richtigen Verläufe wieder. Für das mit den (●) dargestellte Experiment ist der Endwert der BrNO_2 Konzentration aber deutlich zu klein. Die Ursache dafür kann in einer Überschätzung der Bedeutung der Reaktion (27) liegen.

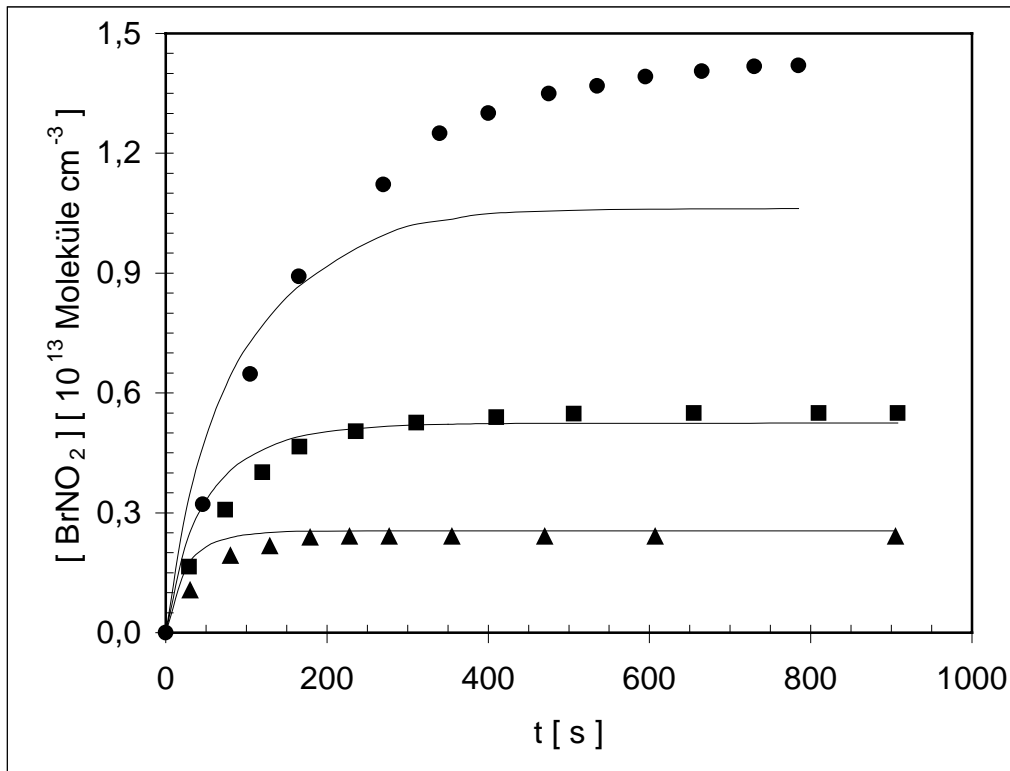


Abb. 36: Vergleich der experimentellen (Symbole) mit den nach Mechanismus I simulierten Zeitverläufen (durchgezogene Linien) der BrNO_2 -Konzentration; experimentelle Daten wie in Abb. 35

Mellouki et al. (1989) erhalten in Simulationsrechnungen ihrer Experimente bezüglich der Rekombination von Br-Atomen mit NO_2 unter Berücksichtigung eines Wertes von $k_{27} = 1,7 - 3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ die besten Übereinstimmungen zwischen experimentellen und simulierten Daten. Verwendet man den Mittelwert von $k_{27} = 2,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ergibt sich nach Gleichung (I) für die Rekombination von Br mit NO_2 $k_{7a} = 3,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination ist um einen Faktor 13 kleiner als der experimentelle Wert von Kreutter et al. (1991), der von DeMore et al. (1997) und

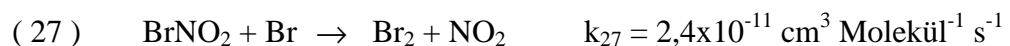
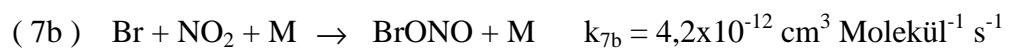
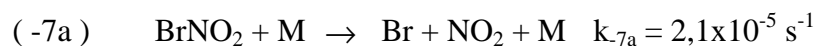
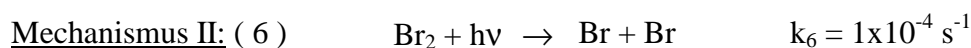
Atkinson et al. (1997) berücksichtigt wird. Unter der Annahme, daß der Wert für k_{27} richtig ist, läßt sich die kleinere Rekombinationskonstante k_{7a} mit den Ergebnissen von Kreutter et al. (1991) nur unter der Annahme vereinbaren, daß bei der Rekombination von Br-Atomen mit NO_2 überwiegend das Isomere BrONO gebildet wird.



Die von Kreutter et al. (1991) gemessene Rekombinationskonstante muß dann als $k_7 = k_{7a} + k_{7b}$ interpretiert werden. Aus $k_7 = 4,57 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DeMore et al. (1997)) und $k_{7a} = 3,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ folgt dann $k_{7b} = 4,23 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Für die Rekombination von Br-Atomen mit NO_2 ergibt sich daraus ein Verzweungsverhältnis von 92,5 % zu 7,5 % zugunsten der Bildung von BrONO. Demnach muß die von Mellouki et al. (1989) bestimmte Konstante für die Reaktion von Br-Atomen eher der Reaktion



zugeordnet werden. Unter Berücksichtigung der Bildung von BrONO läßt sich der Reaktionsmechanismus I zu folgendem Mechanismus II erweitern:



In der nach dem Mechanismus II durchgeführten Simulationsrechnung wurden für die Rekombinationskonstanten k_{7a} und k_{7b} die oben berechneten Werte berücksichtigt. Die Berechnung der Konstanten für die Dissoziationen k_{-7a} erfolgte aus den von Frenzel et al. (1996) vorgeschlagenen

Arrhenius-Parametern. Die Dissoziationskonstante k_{-7b} wurde aus den von Kreutter et al. (1991) angegebenen Daten für die Rekombination von Br-Atomen mit NO_2 und der Gleichgewichtskonstanten $K_{7/-7}$ berechnet (Kreutter et al. (1991). Für die Reaktionen der Isomeren BrNO_2 und BrONO mit Br-Atomen wurde der Wert von Mellouki et al. (1989) $k_{27} = k_{29} = 2,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verwendet.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 37 dargestellt. Qualitativ ergibt sich das gleiche Bild wie bereits in Abb. 36 gezeigt. Die Einstellzeiten für die stationären BrNO_2 -Konzentrationen werden mit zunehmender NO_2 -Ausgangskonzentration größer, aber auch hier bleiben die Endkonzentrationen für die mit (●) und (■) dargestellten Experimente unterbestimmt. Die Berücksichtigung des BrONO führt dazu, daß die BrNO_2 -Endkonzentrationen sogar noch geringfügig kleiner sind als in den Simulationen nach Mechanismus I.

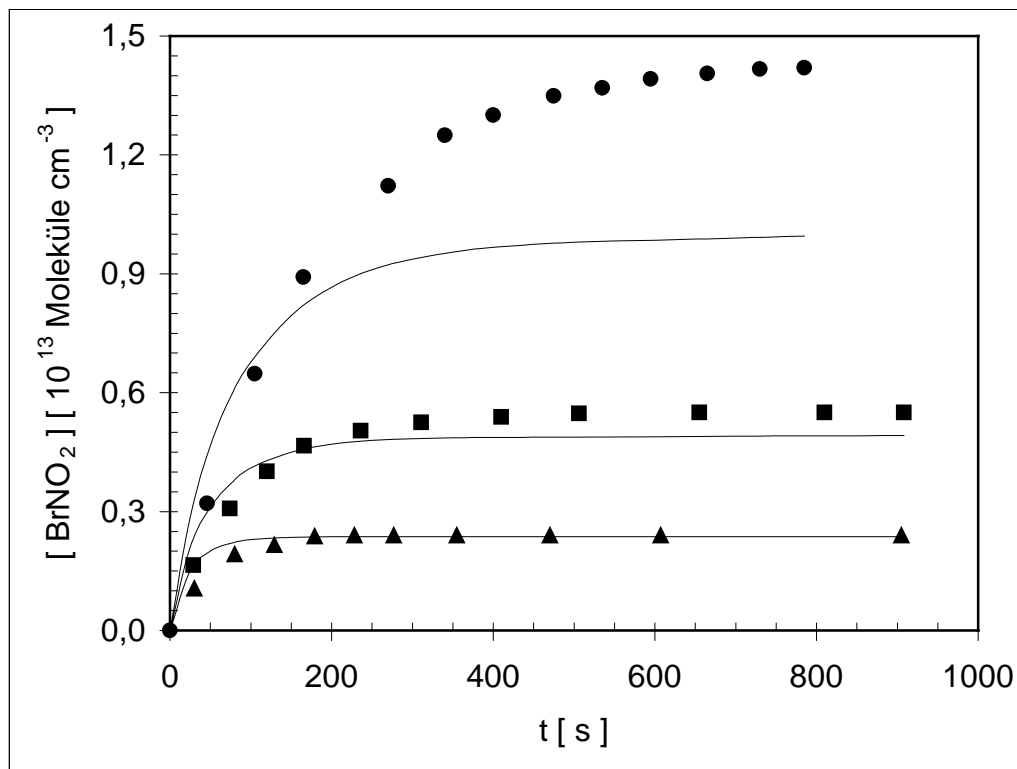


Abb. 37: Vergleich der experimentellen zeitlichen Entwicklung der BrNO_2 -Konzentration (Symbole) mit simulierten Konzentrations-Zeit-Verläufen (durchgezogene Linien) nach Mechanismus II; experimentelle Daten wie in Abb. 35

Die Variation der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Br-Atomen mit BrONO (29) in den von Mellouki et al. (1989) vorgeschlagenen Grenzen hat keinen Einfluß auf die simulier-

ten Verläufe. Die Konzentrationen an BrONO werden nur durch die Geschwindigkeiten der Rekombination zu BrONO und der Dissoziation von BrONO bestimmt. Da BrONO nur in kleinen Konzentrationen vorliegt, kann der Beitrag von Reaktion (29) in dem Mechanismus II unberücksichtigt bleiben. Variiert man die Konstante k_{27} für die Reaktion von Br-Atomen mit BrNO_2 in den gleichen Grenzen wie k_{29} , so ergeben sich nach Gleichung (I) gleichzeitig andere Konstanten für die Rekombination (7a) von Br-Atomen mit NO_2 zu BrNO_2 . Für $k_{27} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich $k_{-7a} / k_{-7b} = (1,4 / 3,17) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, also ein Verzweigungsverhältnis von 31 % BrNO_2 - und 69 % BrONO-Bildung. Entsprechend erhält man mit $k_{27} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ein Verhältnis von 3 % zu 97 %. Unabhängig von den gewählten Konstanten führt die Simulation immer zu den in Abb. 37 gezeigten Verläufen.

Die von Mellouki et al. (1989) angegebenen Grenzen für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Br-Atomen mit BrNO_2 sind als Summe von k_{27} und k_{29} zu betrachten. Da die einzelnen Anteile unbekannt sind, kann auch das Verzweigungsverhältnis k_{-7a} / k_{-7b} im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig bestimmt werden.

Die Tatsache, daß sich die experimentellen Daten so unzureichend durch Simulationen (vgl. Abb. 37) reproduzieren lassen, kann nicht alleine durch die fehlende Kenntnis der genauen Geschwindigkeitskonstanten erklärt werden.

Eine Auftragung von $[\text{BrNO}_2]_{\text{ss}}$ gegen $[\text{NO}_2]_0$ ergibt eine Proportionalität von $[\text{BrNO}_2]_{\text{ss}}$ zu $([\text{NO}_2]_0)^{1,3}$. Dies deutet auf eine Unvollständigkeit des Reaktionsmechanismus II hin. Mit einer Reaktion von BrONO mit NO_2 (30) als weitere Quelle für BrNO_2 könnte die überproportional große BrNO_2 -Bildung erklärt werden; mit dem Wert $k_{30} = 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ können alle Konzentrationsprofile in Abb. 37 innerhalb der Fehlergrenzen erklärt werden.



Die analoge Reaktion für ClONO konnte nicht nachgewiesen werden. In den Experimenten zum zeitlichen Verhalten von ClONO nach Beendigung der Photolyse verlief die zeitliche Abnahme der ClONO-Konzentration unabhängig von der NO_2 -Konzentration. Die Bindungsstärke der ClONO-Bindung beträgt nach Lee (1994) 93 kJ mol^{-1} . Die entsprechende Bindung in Br-ONO ist mit 67 kJ mol^{-1} deutlich schwächer. Dies äußert sich zum einen in der geringeren thermischen Stabilität von BrONO und könnte dazu führen, daß Reaktion (30) stattfindet. Fügt man diese Reaktion zusätzlich in den Reaktionsmechanismus II ein, so lassen sich die experimentellen Konzentrations-Zeitverläufe des BrNO_2 gut durch die Simulation wiedergeben (vgl. Abb. 38).

Die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Profilen bei kurzen Reaktionszeiten könnten auf die Einstellzeit der Lichtintensität und damit der Photolysekonstante von Br_2 auf ihren stationären Endwert zurückzuführen sein.

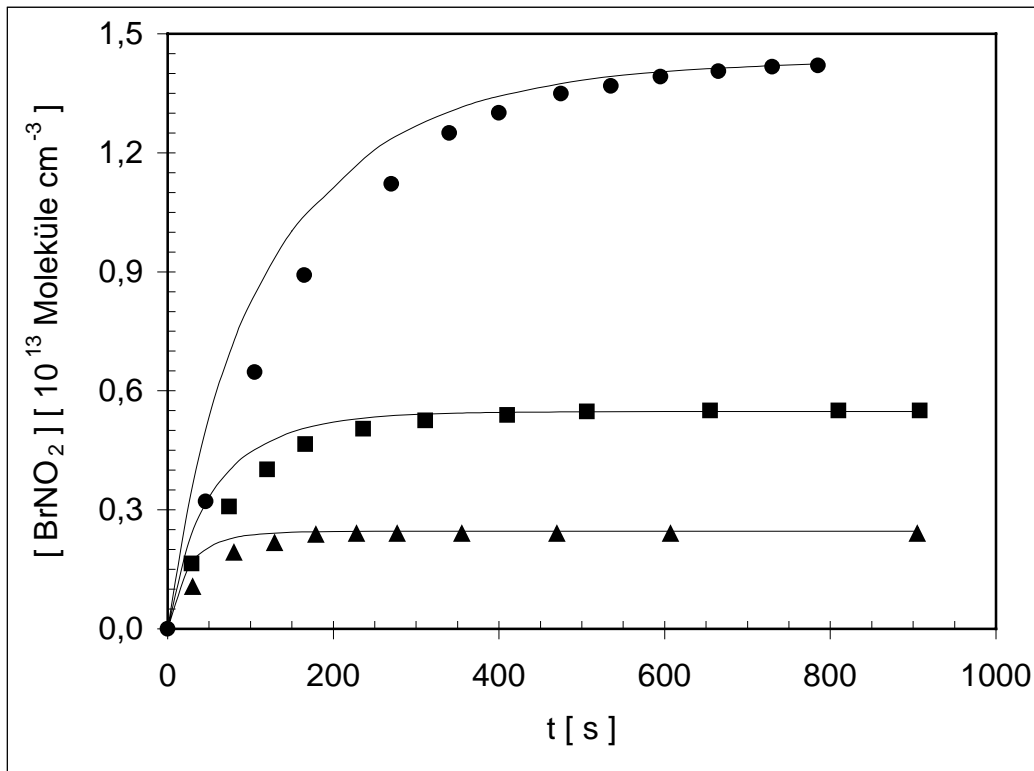


Abb. 38: Vergleich der experimentellen (Symbole) mit simulierten (durchgezogene Linien) zeitlichen BrNO_2 -Konzentrationsverläufen; gleiche Experimente wie in Abb. 34; Simulationen nach Mechanismus II zuzüglich der Reaktion (30) $\text{BrONO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{BrNO}_2 + \text{NO}_2$ mit $k_{30} = 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Für das mit (●) gekennzeichnete Experiment erfolgte die Simulation mit $k_{27} = 1,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Variiert man die Konstante k_{27} in den Grenzen $10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, so können die experimentellen Profile in Abb. 38 zufriedenstellend wiedergegeben werden, wenn gleichzeitig k_{30} zwischen $4,2 \times 10^{-15}$ und $2,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verändert wird.

3.2.2 Kinetisches Verhalten von BrNO_2 nach Beendigung der Photolyse

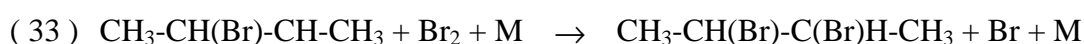
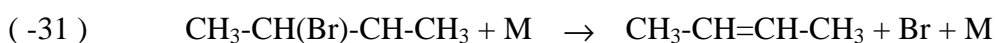
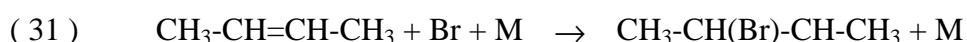
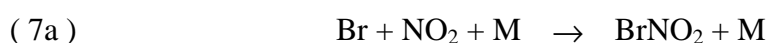
Die Lebensdauern von BrNO_2 nach Beendigung der Photolyse betragen in Abwesenheit von NO bis zu einigen Stunden. Diese Lebensdauern sind unter Berücksichtigung des oben beschriebenen

Reaktionsmechanismusses und der von Kreutter et al. (1991) vorgeschlagenen hohen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_{7a} für den thermischen Zerfall des BrNO_2 nicht durch Simulationsrechnungen reproduzierbar. Kreutter et al. (1991) bestimmten in ihrer Arbeit die Kinetik der Rekombination von Br mit NO_2 über einen sehr großen Temperatur- und Druckbereich für verschiedene Badgase. Für Temperaturen oberhalb von 350 K konnten die experimentellen Br-Atom-Konzentrationsprofile nur unter der Berücksichtigung einer schnellen Dissoziation von BrNO_2 als Quelle für Br-Atome erklärt werden.

Frenzel et al. (1996) fanden in ihrem System Lebensdauern für BrNO_2 von bis zu 1 h und gaben daraufhin für den thermischen Zerfall von BrNO_2 eine Dissoziationskonstante an, die um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der von Kreutter et al. (1991) vorgeschlagene Wert von etwa 1s.

Zur Klärung dieser Frage bezüglich des thermischen Zerfalls von BrNO_2 wurden in dieser Arbeit Experimente ähnlich denen von Frenzel et al. (1996) durchgeführt. Um die bei der Dissoziation entstehenden Br-Atome quantitativ abzufangen und somit eine irreversible Störung des Gleichgewichtes zu gewährleisten, wurde nach Beendigung der Photolyse *trans*-2-Buten als Radikalfänger zu der Reaktionsmischung zugegeben. Der Temperaturbereich dieser Experimente lag zwischen 300 und 265 K. Diese Experimente wurden in synthetischer Luft ($p = 988 \pm 2$ mbar) durchgeführt, damit das in Reaktion (31) gebildete Olefin-Br-Addukt mit O_2 nach (32) weiterreagiert. Eine H-Atom-Abstraktion kann unter den hier gegebenen experimentellen Bedingungen ausgeschlossen werden (Bierbach et al. (1997)), obwohl diese Reaktion von Bedjanian et al. (1998) für die Reaktion von Br-Atomen mit Propen beschrieben wird.

Das Olefin-Br-Addukt kann allerdings ebenfalls nach Reaktion (-31) thermisch zerfallen oder nach Reaktion (33) mit Br_2 weiterreagieren. Solche Reaktionen wurden von Timonen et al. (1990) für Alkyl- und halogenierte Alkylradikale untersucht (Timonen et al. (1991)). Bei beiden Reaktionen werden Br-Atome freigesetzt.



Diese würden zum Teil (10%) mit NO_2 rekombinieren und eine langsamere BrNO_2 -Abnahme zur Folge haben.

Mit einer *trans*-2-Buten-Konzentration von $8,6 \times 10^{14}$ Molekül cm^{-3} , k_{31} (298K) = $9,3 \times 10^{-12}$ cm^3 Molekül $^{-1}$ s^{-1} (Bierbach et al. (1996)), NO_2 -Konzentrationen von $1,6 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} und k_{7a} (293K) = $4,6 \times 10^{-12}$ cm^3 Molekül $^{-1}$ s^{-1} bei 987 mbar (DeMore et al. (1997)) berechnet sich ein Verhältnis von $k_{31} / k_{7a} = 11$. Dies sollte groß genug sein, um einen meßbaren Unterschied im Zeitverhalten des BrNO_2 feststellen zu können, wenn die von Kreutter et al. (1991) vorgeschlagene Dissoziationskonstante der Reaktion (-7a) zuzuschreiben wäre. In Abb. 39 ist das Zeitverhalten von BrNO_2 für ein Experiment mit *trans*-2-Buten-Zugabe dargestellt. Dabei wurde die Abnahme des BrNO_2 nach Beendigung der Photolyse zunächst ohne Radikalfänger verfolgt. Nach der Zugabe von *trans*-2-Buten ist kein Unterschied im Zeitverhalten nachweisbar.

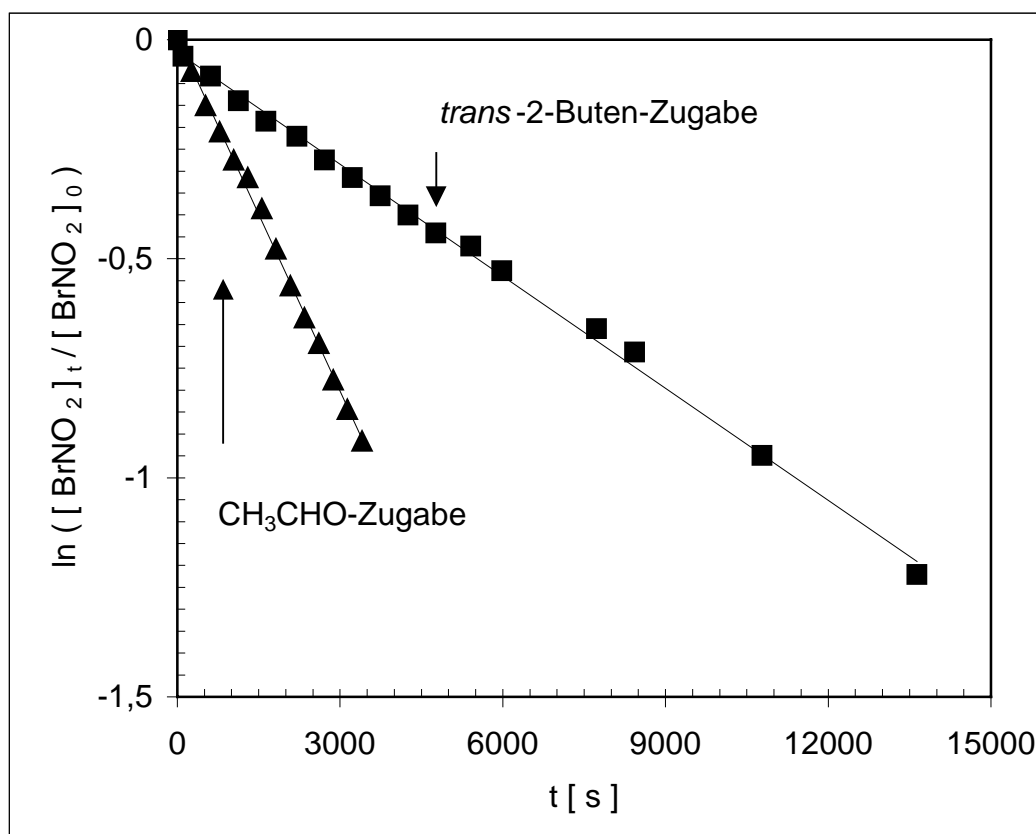
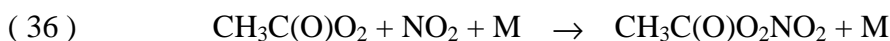
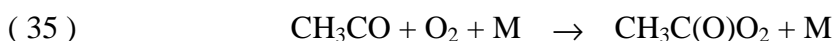
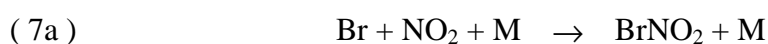


Abb. 39: Auftragung der BrNO_2 -Konzentration nach Beendigung der Photolyse nach einer Kinetik 1. Ordnung; (■): Zugabe von $8,6 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} *trans*-2-Buten, $T = 293$ K, $p = 987$ mbar; (▲): Zugabe von $3,5 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} CH_3CHO , $T = 293$ K, $p = 800$ mbar; beide Experimente: [M] = synthetische Luft

Aus diesem Grund wurden auch Experimente mit CH₃CHO als Radikalfänger durchgeführt. CH₃CHO reagiert nach Reaktion (34) mit Br-Atomen zu HBr und Acetyl-Radikalen. Diese wiederum werden in den Reaktionen (35) und (36) in PAN umgewandelt. Weil diese Experimente in synthetischer Luft durchgeführt wurden, besitzt die sehr schnelle Reaktion (37) des Acetyl-Radikals mit Br₂ (k_{37} (298K) = $1,08 \times 10^{-10}$ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹ (Nicovich et al. (1990))) keine Bedeutung. Diese Reaktion kann demnach keine Quelle für Br-Atome sein und keine Dunkelquelle für BrNO₂ darstellen.



Mit einer CH₃CHO-Konzentration von $3,5 \times 10^{15}$ Moleküle cm⁻³ und k_{34} (298K) = $3,9 \times 10^{-12}$ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹ (Atkinson et al. (1997)), einer NO₂-Konzentration von $1,6 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻³ und k_{7a} (293K) = $4,1 \times 10^{-12}$ cm³ Moleküle⁻¹ s⁻¹ bei 800 mbar (DeMore et al. (1997)) ergibt sich für die Reaktionen (34) und (7a) $k_{34} / k_{7a} = 21$. Die Existenz eines schnellen thermischen Zerfalls (-7a) sollte also unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nachweisbar sein, zumal bei der Verwendung von CH₃CHO die Regeneration von Br-Atomen auszuschließen ist. Wie in Abb. 39 für ein Experiment dargestellt, ist aber auch bei der Verwendung von CH₃CHO als Br-Atomfänger keine Änderung der zeitlichen Abnahme von BrNO₂ nachweisbar. Die in den mit CH₃CHO bei Temperaturen von 300 und 293 K und einem Druck von 805 ± 5 mbar durchgeführten Experimenten erhaltene Zeitkonstante für die Abnahme von BrNO₂ beträgt 5×10^{-4} s⁻¹. Sie ist damit um etwa einen Faktor 3 größer als die Zeitkonstanten, die für diese Temperaturen in den Experimenten mit *trans*-2-Buten erhalten wurden. Ob die unterschiedlichen Zeitkonstanten auf eine etwas größere Wandrate oder auf die Rückbildung von Br-Atomen zurückführbar sind, konnte nicht geklärt werden. Da in dem System mit CH₃CHO als Radikalfänger eine Rückbildung von Br-Atomen auszuschließen ist, wird der Wert von 5×10^{-4} s⁻¹ als sichere obere Grenze für die Dissoziationskonstante k_{7a} des BrNO₂ bei 298 K und Atmosphärendruck (M = synthetische Luft) angesehen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit über den thermischen Zerfall von BrNO_2 sind in Abb. 40 zusammen mit den Resultaten von Kreutter et al. (1991) und Frenzel et al. (1996) dargestellt. Die Resultate dieser Arbeit sind mit den Daten (x) von Frenzel et al. (1996) konsistent. Deren Ergebnisse führen bei tiefen Temperaturen durch ein flaches Minimum, das von den Autoren mit einem zu tiefen Temperaturen hin zunehmenden heterogenen Anteil an dem BrNO_2 -Abbau erklärt wird. Die in dieser Arbeit mit (■) und (◆) dargestellten Ergebnisse setzen dagegen die Temperaturabhängigkeit der von Frenzel et al. (1996) bei höheren Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die Abnahme von BrNO_2 zu tieferen Temperaturen hin fort. Dieses Verhalten läßt sich zwanglos damit erklären, daß die Wandverluste von BrNO_2 in der vorliegenden Arbeit wegen des wesentlich günstigeren Volumen : Oberflächen-Verhältnisses geringer sind als in der Arbeit von Frenzel et al. (1996).

Auffallend ist die große Differenz zu den von Kreutter et al. (1991) vorgeschlagenen Konstanten für die Reaktion (-7a). Die hier mit (+) dargestellten experimentellen Daten gelten für $p = 267$ mbar N_2 . Die durchgezogene Linie wurde für $p = 1$ bar N_2 gemäß $k_{-7} = k_7 / K_{7/-7}$ berechnet. Für diese Berechnung wurde die Gleichgewichtskonstante $K_{7/-7}$ von Kreutter et al. (1991) und die Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination von Br-Atomen mit NO_2 k_7 von DeMore et al. (1997) verwendet. Nach Frenzel et al. (1996) ist dieser Unterschied auf die Betrachtung des thermischen Zerfalls der beiden Isomere BrONO und BrNO_2 erklärbar. Kreutter et al. (1991) betrachteten in ihren Experimenten nur das Zeitverhalten der Br-Atome, konnten aber keine Produktanalyse durchführen. Bei der Rekombination von Cl-Atomen mit NO_2 wird, wie von Chang et al. (1979) begründet, das thermodynamisch instabilere Isomer *cis*-ClONO kinetisch bevorzugt gebildet. Die Differenz der Bildungsenthalpien zwischen *cis*-BrONO und BrNO_2 beträgt (27 ± 4) kJ mol^{-1} (Lee (1996)) und ist damit kleiner als die Differenz der Bildungsenthalpien zwischen *cis*-ClONO und ClNO_2 (45 ± 4 kJ mol^{-1} , Lee (1994)). Demnach könnte in den Experimenten von Kreutter et al. (1991) bevorzugt die Bildung von *cis*-BrONO stattfinden. Oberhalb von 350 K führt der thermische Zerfall von *cis*-BrONO zu einer merklichen Produktion von Br-Atomen. Die von Kreutter et al. (1991) bestimmte Konstante sollte demnach eher der thermischen Dissoziationskonstanten des *cis*-BrONO k_{-7b} entsprechen. Die von Frenzel et al. (1996) und in dieser Arbeit gefundene längere Lebensdauer des BrNO_2 ist demnach der größeren Bindungsenthalpie dieses Isomers gegenüber der von *cis*-BrONO zuzuschreiben.

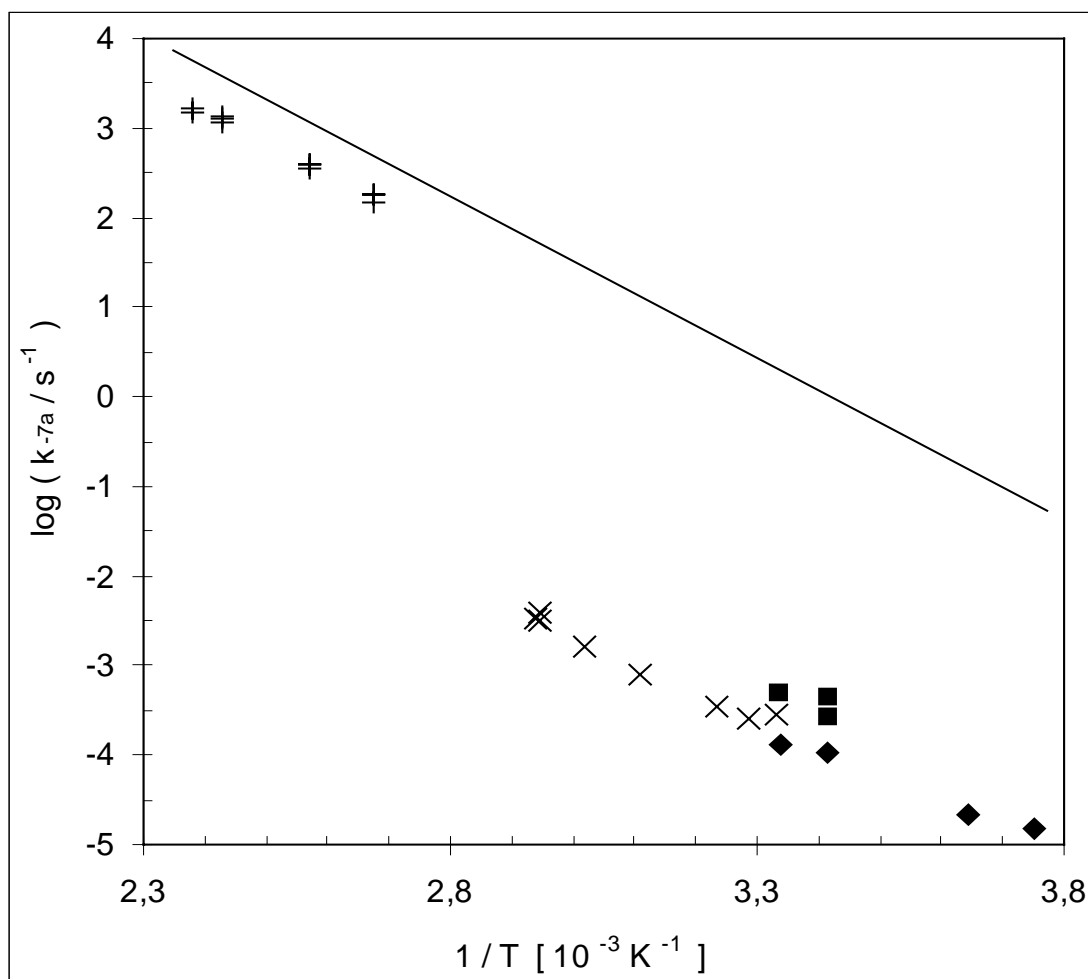


Abb. 40: Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall von BrNO_2 (BrONO); (+): Kreutter et al. (1991), $p = 267$ mbar, $M = \text{N}_2$; (Linie): berechnet für 1 bar (x): Frenzel et al. (1996), $p = 1000$ mbar, $M = \text{He}$, Propen als Br-Atomfänger; (◆): diese Arbeit, $p = 988 \pm 2$ mbar, $M = \text{synthetische Luft}$, *trans*-2-Buten als Br-Atomfänger; (■): diese Arbeit, $p = 805 \pm 5$ mbar, $M = \text{synthetische Luft}$, CH_3CHO als Br-Atomfänger

Die von Kreutter et al. (1991) durchgeführte „second law“-Analyse liefert für die Reaktionsenthalpie des thermischen Zerfalls von BrNO_2 $\Delta H_{\text{R},298\text{K}}^{\circ} \approx \Delta H_{\text{R},401\text{K}}^{\circ} = (78 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$. Ordnet man diese Reaktionsenthalpie dem Zerfall von *cis*- BrONO zu, dann ergibt sich für dessen Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{B},298\text{K}}^{\circ} = (67 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ (mit $\Delta H_{\text{B},298\text{K}}^{\circ}(\text{NO}_2) = 33 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{B},298\text{K}}^{\circ}(\text{Br}) = 112 \text{ kJ mol}^{-1}$ nach DeMore et al. (1997)). Für die Dissoziationskonstante des BrONO kann ein Wert von $k_{-7b,298\text{K}} = 1,2 \text{ s}^{-1}$ für $p = 1$ bar N_2 berechnet werden. Die Berechnung der thermischen Zerfallskonstante von BrNO_2 mit den bei Frenzel et al. (1996) angegebenen Arrhenius-Parametern liefert $k_{-7a,298\text{K}} = 4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für 1 bar in He. Für das Verhältnis der Rekombinations-

konstanten von Br + NO₂ in N₂ und He errechnete Kreutter et al. (1991) den Wert 1,7. Für den Fall, daß dieses Verhältnis für beide Isomere gültig ist, folgt für N₂ als Stoßpartner $k_{-7a,298K} = 6,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für 1 bar in N₂. Die Differenz der beiden Zerfallskonstanten k_{-7a} und k_{-7b} sollte im wesentlichen die Differenz der Bindungsenergien der beiden Isomeren *cis*-BrONO und BrNO₂ widerspiegeln.

Mit $\ln (k_{-7b} / k_{-7a}) = \ln (1,2 / 6,6 \times 10^{-5}) = \Delta (\Delta H_{R,298K}^{\circ}) / RT$

folgt $\Delta H_{R,298K}^{\circ} (\text{Br-NO}_2) - \Delta H_{R,298K}^{\circ} (\text{Br-ONO}) =$

$$\Delta H_{B,298K}^{\circ} (\text{Br-ONO}) - \Delta H_{B,298K}^{\circ} (\text{Br-NO}_2) \approx (24 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1} .$$

Dieses Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Lee (1996) in *ab-initio*-Rechnungen erhaltenen Wert für die Differenz der Reaktionsenthalpien bezüglich der thermischen Zerfälle von BrNO₂ und *cis*-BrONO von $(27 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$. In der nachfolgenden Tab. 5 sind die Bildungsenthalpien und Reaktionsenthalpien der verschiedenen BrNO₂-Isomere nach Lee (1996) aufgeführt. In der vierten Spalte finden sich die Differenzen der Bindungsenergien zwischen BrNO₂ und *cis* - BrONO bzw. *trans* - BrONO .

	$\Delta H_{B,298K}^{\circ} [\text{kJ mol}^{-1}]$	$\Delta H_{R,298K}^{\circ} [\text{kJ mol}^{-1}]$	$\Delta(\Delta H_{R,298K}^{\circ}) [\text{kJ mol}^{-1}]$
BrNO ₂	50,6	94	
<i>cis</i> - BrONO	77,4	67	27 ± 4
<i>trans</i> - BrONO	93,8	51	43 ± 4

Tab. 5: Thermochemische Daten für die drei BrNO₂-Isomeren nach Lee (1996)

Die von Kreutter et al. (1991) ermittelten Reaktionsenthalpien betragen $\Delta H_{R,298K}^{\circ} \approx \Delta H_{R,401K}^{\circ} = (78 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ nach einer „second law“- und $\Delta H_{R,298K}^{\circ} \approx \Delta H_{R,401K}^{\circ} = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$ nach einer „third law“-Analyse. Die daraus berechneten Bildungsenthalpien betragen $\Delta H_{B,298K}^{\circ} = (67 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{B,298K}^{\circ} = 76 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Enthalpien stimmen eher mit dem von Lee (1996) berechneten Wert für die Bildungsenthalpie von *cis*-BrONO überein als mit dem Wert für das Isomere BrNO₂. Werden die beiden Werte für $\Delta H_{B,298K}^{\circ}$ von BrNO₂ von Kreutter et al. (1991)

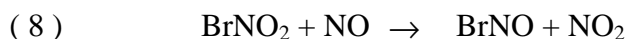
der Verbindung *cis*-BrONO zugeordnet, so erhält man mit der in dieser Arbeit ermittelten Differenz der Bindungsenergien die Werte $\Delta H_{\text{B},298\text{K}}^{\circ} = (43 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H_{\text{B},298\text{K}}^{\circ} = (52 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Ergebnisse für die Bildungsenthalpie von BrNO_2 stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der von Lee (1996) ermittelten Bildungsenthalpie von $50,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Ergebnisse von Kreutter et al. (1991), Frenzel et al. (1996), Mellouki et al. (1989) und dieser Arbeit stehen miteinander in Einklang und lassen sich mit einer theoretischen Arbeit von Lee (1996) kombinieren. Dies gilt allerdings nur unter der Annahme, daß bei der Rekombination von Br-Atomen mit NO_2 bevorzugt das Isomer *cis*-BrONO gebildet wird und nicht das thermodynamisch stabilere Isomer BrNO_2 .

3.2.3 Verhalten von BrNO_2 in Gegenwart von NO

In Analogie zu den Reaktionen von ClONO und ClNO_2 mit NO wurde im Rahmen dieser Arbeit die Reaktion von BrNO_2 mit NO untersucht. Die Darstellung von BrNO_2 erfolgte wie oben beschrieben, allerdings unter der Verwendung von N_2 als Badgas und ohne Zugabe von O_3 .

Nach der Beendigung der Photolyse erfolgte die Zugabe eines Überschusses von NO zu den Reaktionsmischungen. Die zeitliche Abnahme der BrNO_2 -Konzentration verlief nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die Abnahme von BrNO_2 waren proportional zu der zugegebenen Menge an NO. In Abb. 41 ist dies für einige Experimente bei $T = 294 \text{ K}$ exemplarisch dargestellt. Die Angabe „ ohne NO-Zugabe “ beschreibt das Zeitverhalten von BrNO_2 in einem Experiment, in dem nach Beendigung der Photolyse zur Entfernung geringer NO-Mengen Ozon zu der Reaktionsmischung gegeben wurde. Die um mehrere Größenordnungen schnellere Abnahme von BrNO_2 in Anwesenheit von NO ist auf die bimolekulare Reaktion



zurückzuführen.

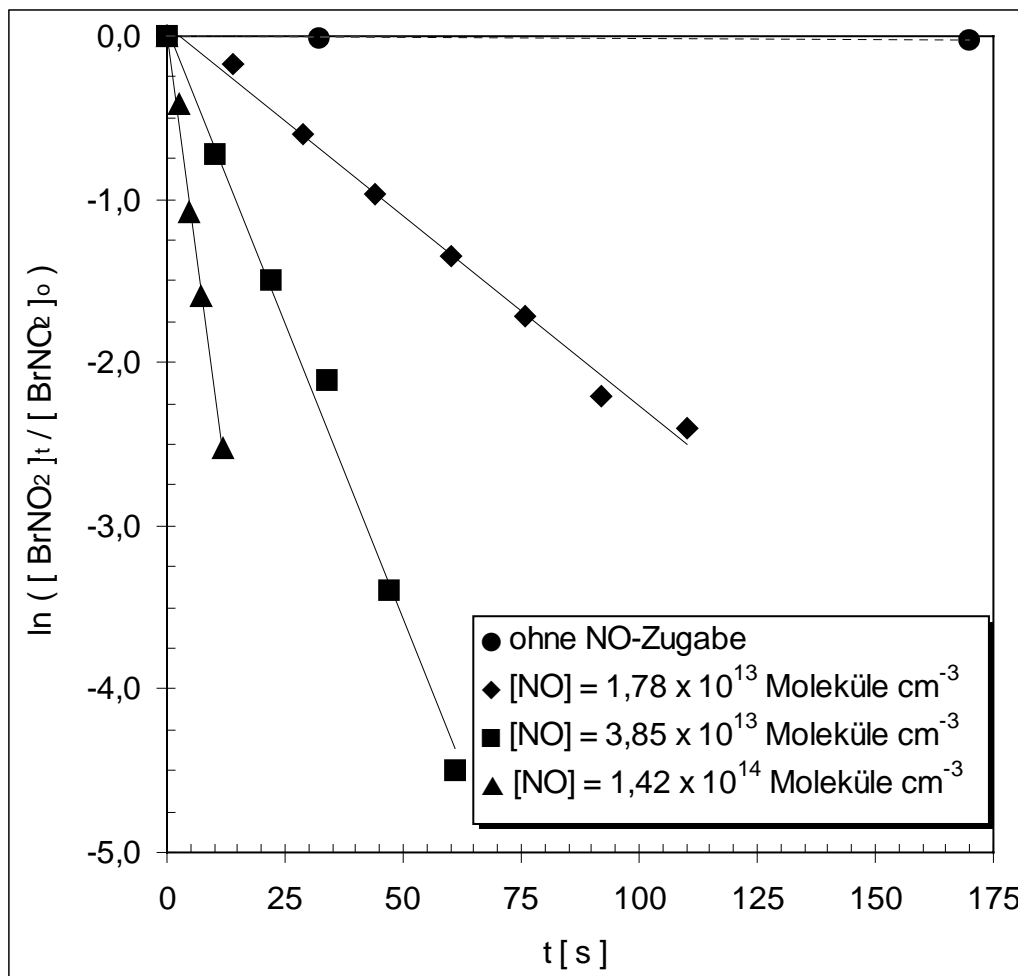


Abb. 41: Zeitverhalten von BrNO_2 in Anwesenheit von NO -Überschußkonzentrationen; $T = 294$ K

Parallel zur BrNO_2 -Abnahme läßt sich die Bildung der Reaktionsprodukte BrNO und NO_2 nachweisen. Abb. 42 zeigt ein IR-Differenzspektrum von zwei nach der NO -Zugabe aufgenommenen IR-Spektren. Die Reaktionszeit zwischen den Aufnahmen der beiden Spektren betrug ungefähr 76 s. Anhand der positiven Absorptionsbande bei 1800 cm^{-1} ist BrNO als Reaktionsprodukt zu identifizieren. Anhand der Absorptionsbande im Bereich von 1580 bis 1640 cm^{-1} kann NO_2 als Reaktionsprodukt identifiziert werden. Die Banden mit der negativen Absorption bei 1667 cm^{-1} und 1292 cm^{-1} stammen von BrNO_2 .

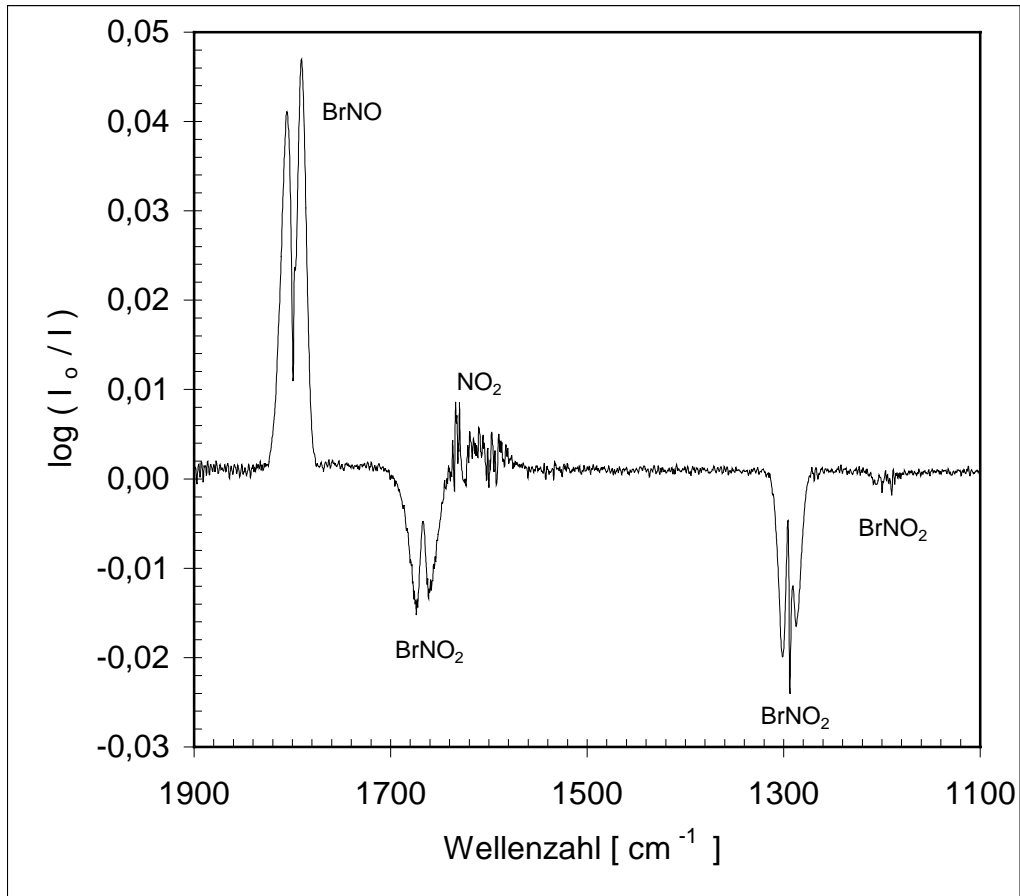


Abb. 42: IR-Differenzspektrum einer $\text{BrNO}_2/\text{NO}/\text{N}_2$ -Mischung nach Beendigung der Photolyse; das Spektrum wurde durch Subtraktion zweier Spektren nach NO -Zugabe; $T = 283 \text{ K}$; $p = 988 \text{ mbar}$; $M = \text{N}_2$; $\Delta t \approx 76 \text{ s}$; 1800 cm^{-1} : BrNO , 1667 cm^{-1} und 1292 cm^{-1} : BrNO_2

In Abb. 43 sind die Konzentrations-Zeit-Profile für BrNO_2 (▲) und BrNO (■) für dieses Experiment dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ waren die Lampen ausgeschaltet, die NO -Zugabe erfolgte zwischen 0 und 10 s, erkennbar an den Wendepunkten in den Profilen. Die Zeitkonstanten für die BrNO_2 -Abnahme und die BrNO -Zunahme sind identisch. Die Auftragung nach 1. Ordnung für BrNO_2 liefert in diesem Beispiel ab dem 2. Meßpunkt eine Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{Ordnung}} = k_8 [\text{NO}]$, wie in Abb. 41 bereits für 294 K gezeigt.

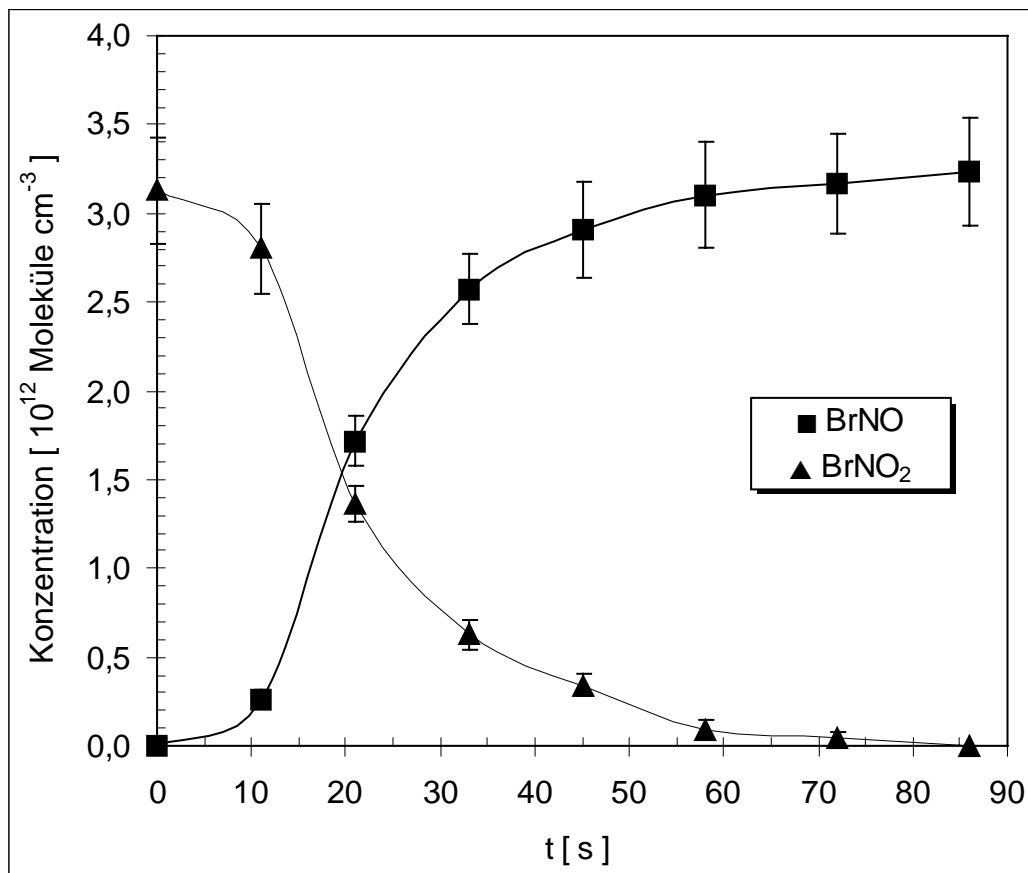
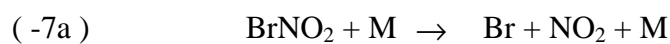


Abb. 43: Konzentrations-Zeit Profil für BrNO₂ (▲) und BrNO (■) nach Beendigung der Photolyse; NO Zugabe erfolgte zwischen t = 0 s und t = 10 s; Bedingungen wie in Abb. 42

Eine Reaktionsfolge aus dem thermischen Zerfall des BrNO₂ als erstem Reaktionsschritt (-7a) und der anschließenden Rekombination der Br-Atome mit NO (38) kann aufgrund der langen Lebensdauer des BrNO₂ ausgeschlossen werden.



Ebenso ist eine bimolekulare Selbstreaktion des BrNO₂ auszuschließen, wie sie für INO₂ in der Literatur beschrieben wurde (van den Bergh and Troe (1976)). Reaktion (39) hätte eine Abnahme des BrNO₂ nach einer Kinetik 2. Ordnung zur Folge, die nicht beobachtet werden konnte.



Reaktion (39) müßte auch in den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Experimenten in Anwesenheit eines Br-Radikalfängers stattfinden. Auch dafür gab es keine Hinweise, so dass die Reaktion, falls sie stattfindet, zu langsam abläuft, um in den hier vorgestellten Experimenten eine Rolle zu spielen.

In Abb. 44 sind die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung für $T = 294, 283, 273$ und 263 K als Funktion der NO-Konzentration dargestellt. Die Fehlerbalken gelten exemplarisch für alle Meßpunkte. Die Geradensteigungen liefern für die entsprechende Temperatur die Geschwindigkeitskonstante k_8 für die Reaktion von BrNO_2 mit NO.

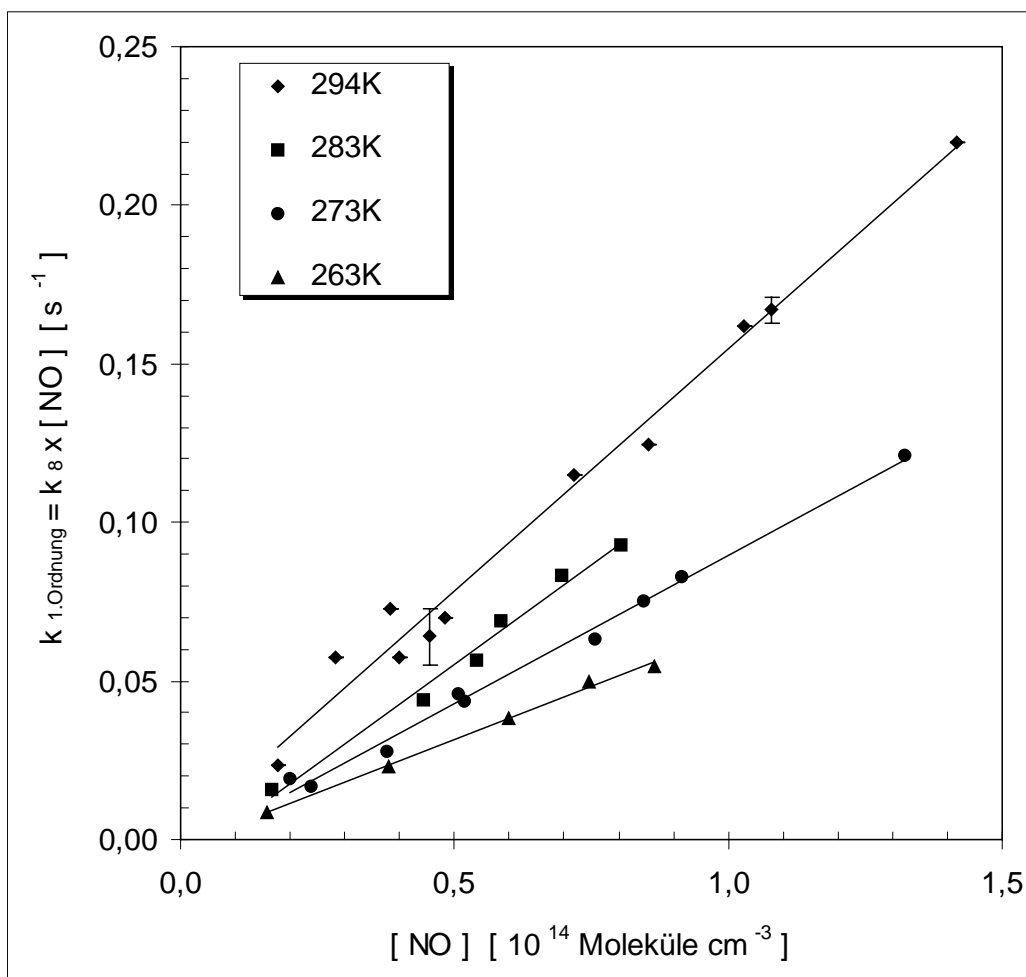


Abb. 44: Konstanten pseudo-1. Ordnung für die BrNO_2 -Abnahme als Funktion der NO-Konzentration für verschiedene Temperaturen

Eine Auftragung nach Arrhenius ist in Abb. 45 gezeigt.

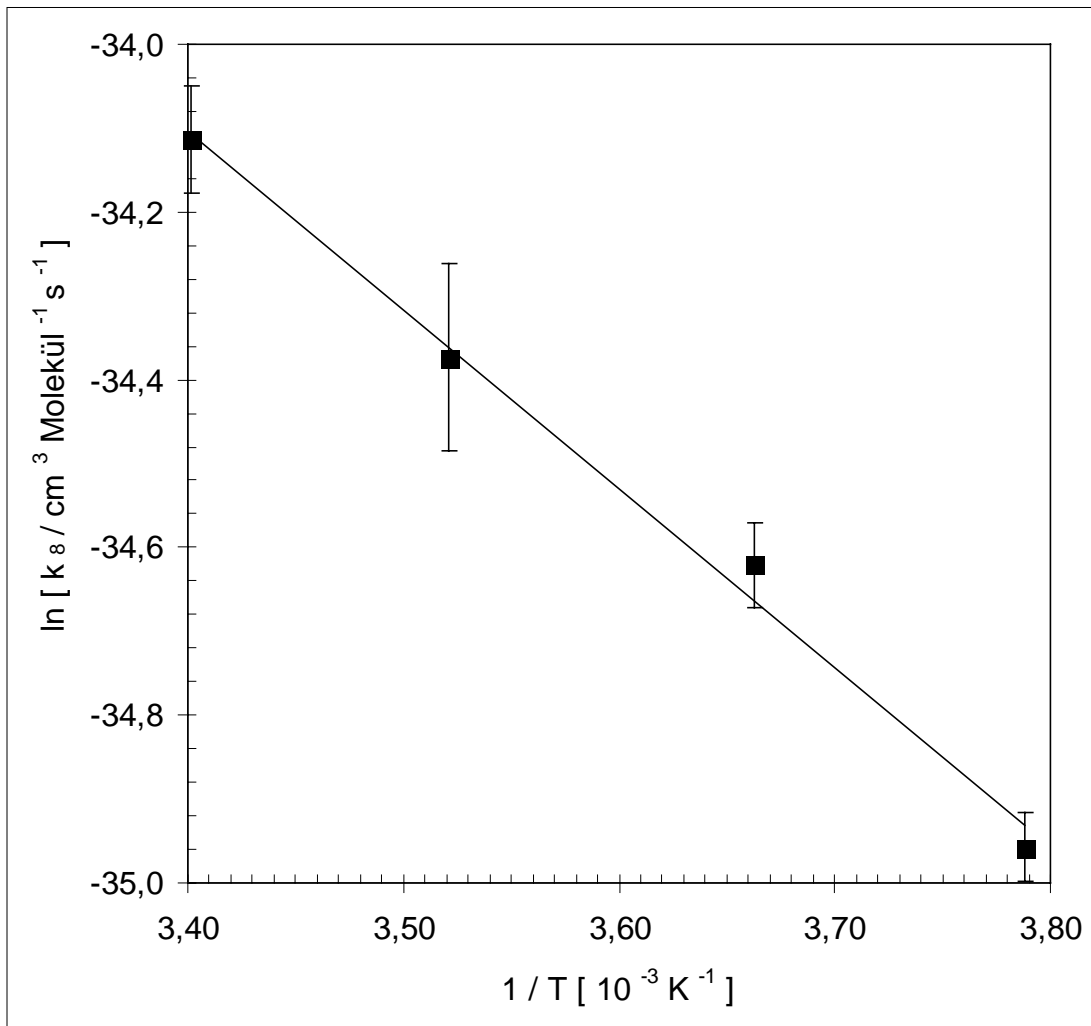


Abb. 45: Arrhenius-Auftragung für die Reaktion $\text{BrNO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{BrNO} + \text{NO}_2$

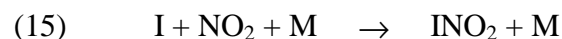
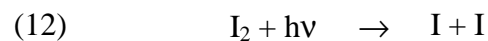
Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_8 für die Reaktion von BrNO_2 mit NO liefert

$$k_8 = 2,3 \times 10^{-12} \exp [(-17,8 \pm 2,1) \text{ kJ mol}^{-1} / RT] \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} (2\sigma).$$

3.3 Nitryliodid (INO₂)

3.3.1 Das UV-Spektrum von INO₂

Die Darstellung von Nitryliodid (INO₂) erfolgte durch die Photolyse von I₂ im Wellenlängenbereich von 500 bis 700 nm in Gegenwart von NO₂ und N₂ (Barnes et al. (1991)) bei Drücken von 985 ± 15 mbar und Temperaturen von 296 ± 3 K. Da die Photolyse von NO₂ nur durch Licht mit Wellenlängen unterhalb von 424 nm stattfindet, wird unter den experimentellen Bedingungen ausschließlich I₂ photolysiert. Die Rekombination der I-Atome mit NO₂ führt zur Bildung von INO₂.



Mit dem FTIR-Spektrometer konnte nur INO₂ als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, erkennbar anhand der Absorptionsbanden bei 1282 cm^{-1} und 778 cm^{-1} (Barnes et al. (1991)). Eine weitere, von Barnes et al. (1991) nicht angegebene Bande bei 654 cm^{-1} könnte ebenfalls dem INO₂ zugeordnet werden. Der Grund hierfür ist die gute Übereinstimmung mit der von Feuerhahn et al. (1979) angegebenen Lage der ν_6 -Bande bei 650 cm^{-1} . Abb. 46 zeigt ein IR-Spektrum von INO₂ im Wellenzahlbereich von 1400 bis 600 cm^{-1} . Die Absorptionen von NO₂, N₂O₄ und HNO₃ wurden aus dem IR-Produktspektrum spektral subtrahiert. Das Experiment wurde bei einem Druck von 992 mbar und einer Temperatur von 293 K durchgeführt. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte im Zeitraum von 130 bis 160 s nach Einschalten der Photolyseleuchten. Die Ausgangskonzentration von I₂ betrug $1,1 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} , die von NO₂ $3,0 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} . In dem in Abb. 46 gezeigten Spektrum wurde durch spektrale Subtraktion der NO₂-Bande bei 2900 cm^{-1} die NO₂-Konzentration zu $(99,6 \pm 0,3) \%$ der NO₂-Ausgangskonzentration ermittelt. Weil nur INO₂ als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte, kann die Konzentrationsabnahme von NO₂ mit der Bildung von INO₂ gleichgesetzt werden. Die INO₂-Konzentration beträgt nach dieser Massenbilanz $(1,2 \pm 0,9) \times 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} .

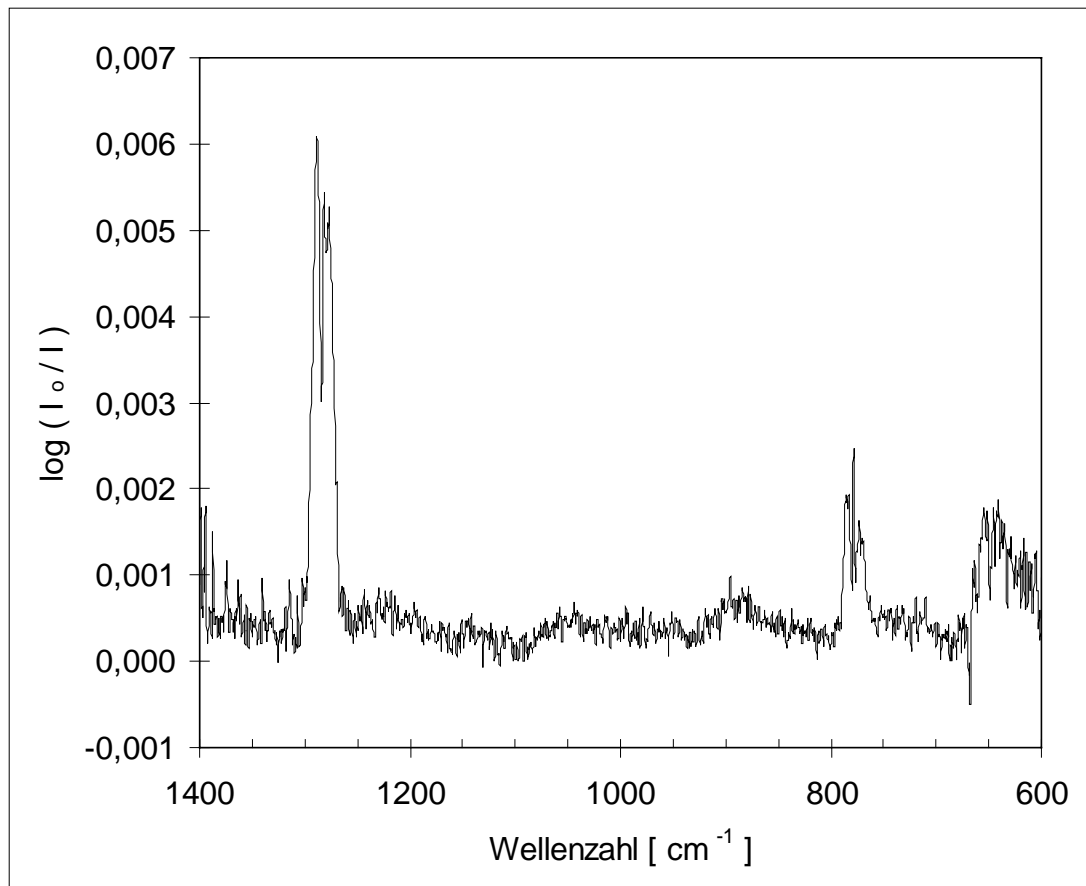


Abb. 46: IR-Spektrum von INO_2

In dem zeitgleich im UV-Bereich aufgenommenen Spektrum (Abb. 47) erkennt man eine Absorption mit zwei Maxima bei 242 und 280 nm. Zur Berechnung dieses Spektrums wurde die Intensität des Analyselichtes bei Vorhandensein der Ausgangsmischung als I_0 verwendet. Die Aufnahme von I erfolgte dann während der Photolyse des Reaktionsgemisches. Dieses Verfahren ist zulässig, weil die Änderung der NO_2 -Konzentration so gering ausfällt, dass die damit verbundene Änderung der Absorption im UV-Bereich unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Da INO_2 in dem IR-Spektrum das einzige erkennbare Reaktionsprodukt ist, sollte die UV-Absorption ebenfalls der Verbindung INO_2 zugeordnet werden dürfen.

Da das Diodenarray bei einer gegebenen Gitterposition einen Wellenlängenbereich von 68 nm erfasst, wurde das Gesamtspektrum aus Messungen in vier verschiedenen Wellenlängenbereichen zusammengesetzt, die sich jeweils um 20 nm überlappten.

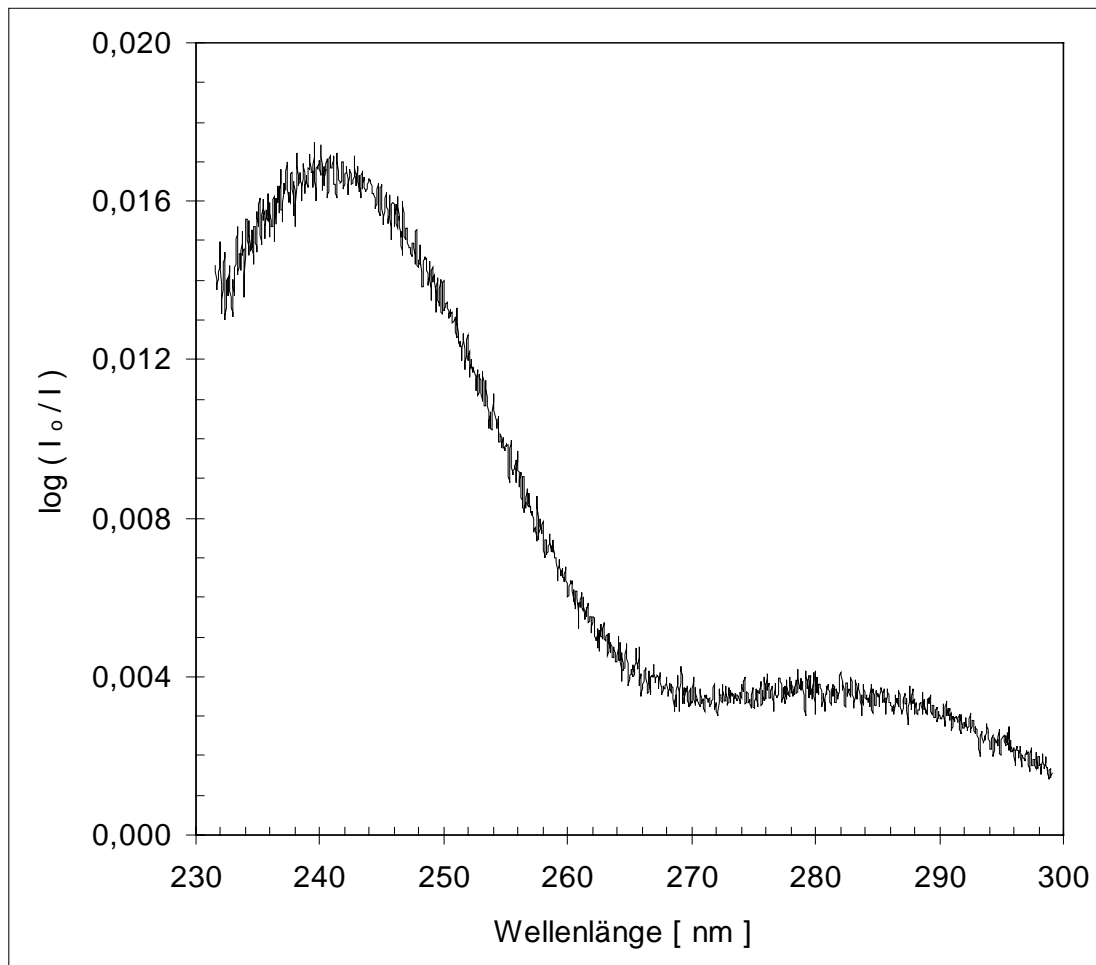


Abb. 47: Zeitgleich mit dem in Abb. 46 dargestellten IR-Spektrum aufgenommenes UV-Spektrum

In Abb. 48 ist das UV-Absorptionsspektrum des INO_2 im Bereich von 210 bis 400 nm dargestellt. Es zeigt drei Absorptionsmaxima bei 242 nm ($\sigma = 1,05 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$), 280 nm ($\sigma = 0,24 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) und 345 nm ($\sigma = 0,098 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) nm. Das UV-Absorptionsspektrum des BrNO_2 (Scheffler et al. (1997)) besitzt ebenfalls drei Maxima, dessen Lagen bei 200 nm ($\sigma = 5,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$), 245 nm ($\sigma = 0,39 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) und 365 nm ($\sigma = 0,02 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$) angegeben sind. Im Vergleich mit dem in der Literatur beschriebenen UV-Absorptionsspektrum von BrNO_2 zeigt das Spektrum des INO_2 für die beiden kurzwelligeren Banden eine Rotverschiebung. Das UV-Spektrum des ClNO_2 zeigt oberhalb von 200 nm ein Maximum bei 216 nm ($\sigma = 0,35 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$).

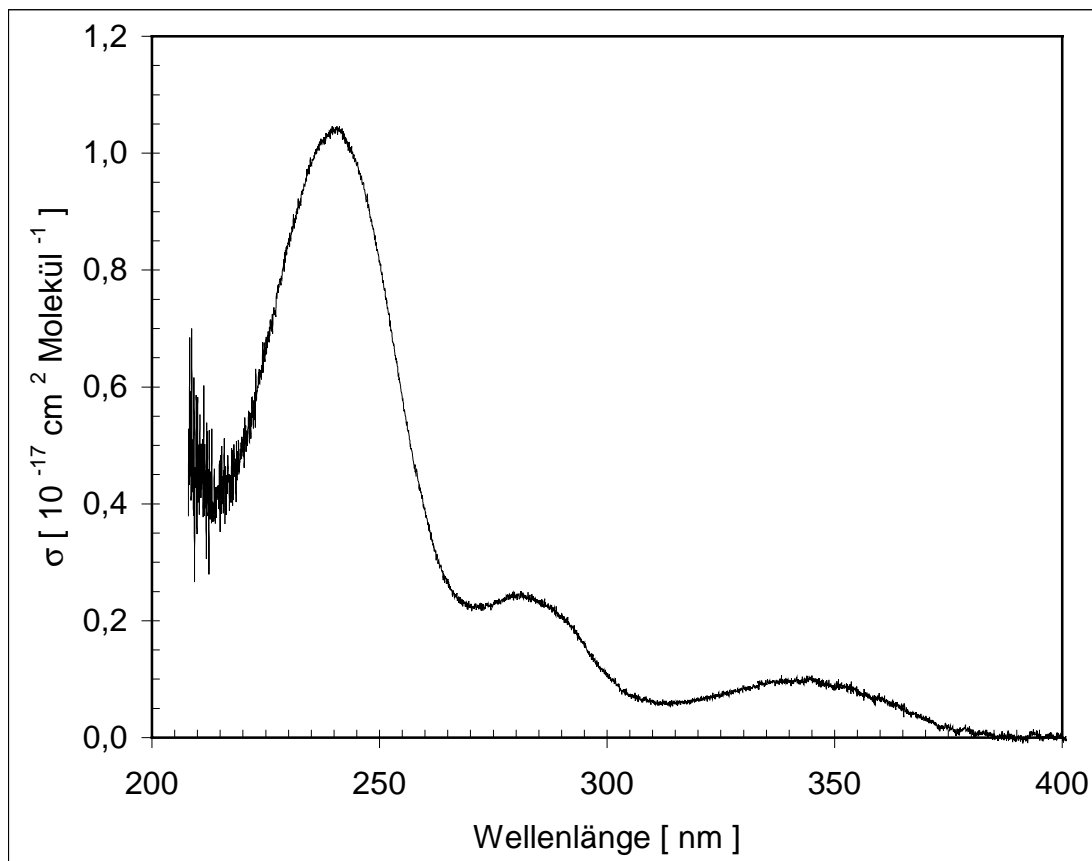


Abb. 48: UV-Absorptionsspektrum von INO₂

Die in Abb. 48 gezeigten Absorptionsquerschnitte von INO₂ wurden unter Verwendung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes nach $\ln(I_0 / I) = \sigma c l$, mit $l =$ optische Weglänge = 313 cm berechnet. Für die Konzentration des INO₂ wurde der aus der Massenbilanz von NO₂ ermittelte Wert von $(1,2 \pm 0,9) \times 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} verwendet. Der Fehler der Massenbilanz führt zu einer entsprechenden Ungenauigkeit der Absorptionsquerschnitte. Diese können einen Faktor vier größer beziehungsweise um einen Faktor 0,57 kleiner sein als in Abb. 48 dargestellt.

Die aus den in Abb. 48 gezeigten Absorptionsquerschnitten für INO₂ berechnete Photolysefrequenz J_{INO_2} beträgt für den 1. Juli, 12 h und 50° N:

$$J_{\text{INO}_2} = \sigma(\lambda) \cdot J(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot \Delta\lambda = 7,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad \text{mit } 290 \text{ nm} \leq \lambda \leq 385 \text{ nm}$$

Die Berechnung erfolgte unter Berücksichtigung der in Finnlaysen-Pitts und Pitts (1986) aufgeführten Parameter zur Berechnung des aktinischen Flusses $J(\lambda)$ und einer angenommenen Quantenausbeute $\phi(\lambda)$ von eins. Man erhält für die photolytische Lebensdauer von INO₂ den

Wert $\tau = (2,3 \pm 1,7)$ min. Der Fehler der photolytischen Lebensdauer resultiert aus der Ungenauigkeit der Absorptionsquerschnitte. Im Vergleich dazu betragen die photolytischen Lebensdauern von ClNO_2 $\tau = 51$ min, ClONO $\tau = 4,5$ min und BrNO_2 $\tau = 3,3$ min.

3.3.2 Das Zeitverhalten von INO_2 während und nach der Photolyse im Wellenlängenbereich $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$

Das Zeitverhalten des INO_2 während und vor allem nach der Photolyse unterscheidet sich deutlich von dem zeitlichen Verhalten der Verbindungen ClNO_2 und BrNO_2 . In Abb. 49 ist ein typisches Konzentrations-Zeit-Profil für INO_2 während der Photolysephase ($500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) und nach dem Ausschalten der Lampen dargestellt.

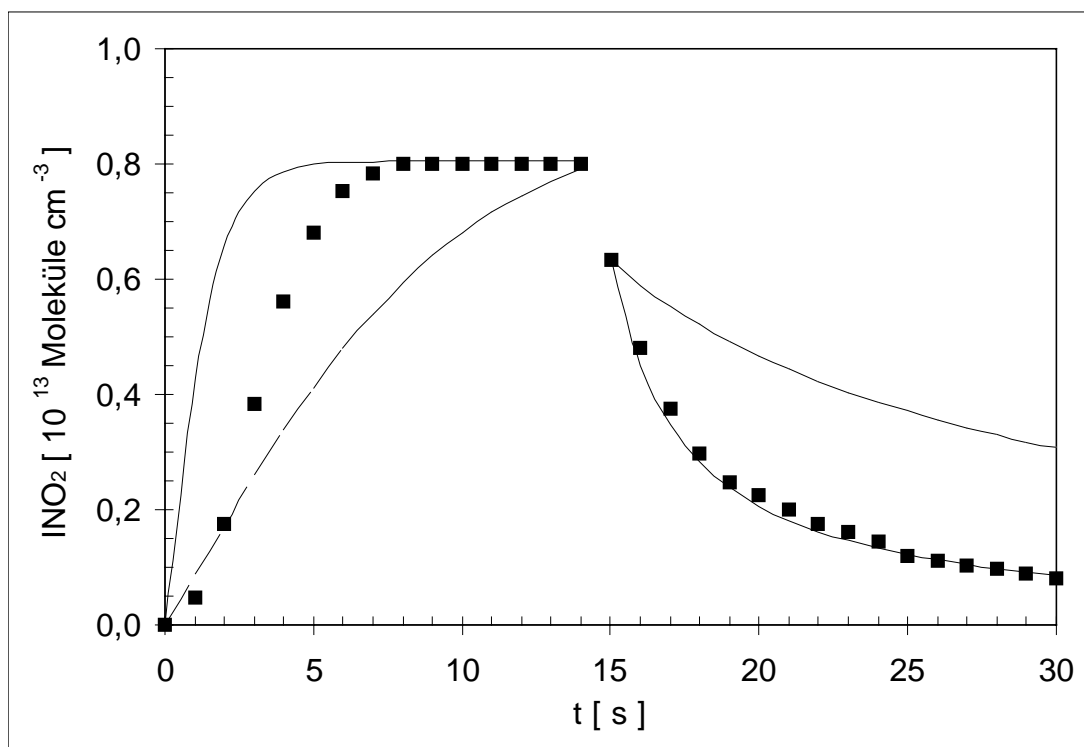


Abb. 49: INO_2 -Konzentration während und nach der Photolyse ($500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) im Vergleich mit Simulationsrechnungen ($\text{I} + \text{INO}_2$: $k_{41} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (gestrichelt); $k_{41} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (durchgezogen); $[\text{I}_2]_0 = 7,5 \times 10^{14} \text{ Moleküle cm}^{-3}$; $[\text{NO}_2]_0 = 3 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$; $T = 293 \text{ K}$; $p = 985 \text{ mbar N}_2$; Photolysedauer 14 s

Das Experiment wurde bei 293 K und einem Druck von 985 mbar N₂ durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen für I₂ und NO₂ betragen 7,5x10¹⁴ bzw. 3x10¹⁵ Moleküle cm⁻³.

Die zeitliche Änderung der Absorption wurde mit dem Diodenarray im Wellenlängenbereich von 230 bis 300 nm gemessen. Um eine maximale Zeitauflösung von 1 s zu erzielen, wurde aus jedem einzelnen scan ein Spektrum berechnet. Das zum Zeitpunkt t = 14 s aufgenommene UV-Spektrum diente in diesem Experiment als Referenz. Die INO₂-Konzentration zu diesem Zeitpunkt wurde durch Vergleich mit dem in Abb. 47 gezeigten UV-Spektrum bestimmt. Die Konzentrationsbestimmung in den anderen UV-Spektren erfolgte über spektrale Subtraktion des Referenzspektrums von den UV-Produktspektren. Die Restabsorption nach der spektralen Subtraktion war im gesamten Wellenlängenbereich vernachlässigbar.

Während der Photolyse stellt sich für INO₂ innerhalb von einigen Sekunden eine stationäre Konzentration ein. Nach dem Ausschalten der Photolyselampen nimmt die Konzentration mit einer Halbwertszeit von 2 - 3 s ab.

Anhand der Literaturdaten kann der in Tab. 6 aufgeführte einfache Reaktionsmechanismus zur Simulation der INO₂-Bildung während der Photolyse und des INO₂-Verlustes nach Ausschalten der Photolyselampen aufgestellt werden. Für die der I₂-Photolyse folgenden Rekombination von I-Atomen mit NO₂ wurde die Geschwindigkeitskonstante mit den in DeMore et al. (1997) angegebenen Parametern berechnet. Gleiches gilt für die Temperaturabhängigkeit der von van den Bergh und Troe beschriebenen bimolekularen Selbstreaktion von INO₂ (van den Bergh and Troe (1976)).

		k (293 K, 985 mbar)	Literatur
(12)	$I_2 + h\nu \rightarrow I + I$	2,5 (-3) – 4,5 (-4) ¹⁾	diese Arbeit
(15)	$I + NO_2 + M \rightarrow INO_2 + M$	5,13 (-12) ²⁾	DeMore et al. (1997)
(-15)	$INO_2 + M \rightarrow I + NO_2 + M$	2,34 ¹⁾	van den Bergh und Troe (1976)
(40)	$INO_2 + INO_2 \rightarrow I_2 + 2 NO_2$	4,06 (-15) ²⁾	DeMore et al. (1997)
(41)	$I + INO_2 \rightarrow I_2 + NO_2$	2 (-10) - 1 (-11) ²⁾	Mellouki et al. (1989)

Tab. 6: Reaktionsmechanismus zur Simulation des zeitlichen Verhaltens von INO₂; 1): Konstanten in s⁻¹ 2): 5,13 (-12) ≡ 5,13x10⁻¹² cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹

Die Dissoziationskonstante des INO_2 wurde mit der Gleichgewichtskonstanten des Gleichgewichtes (15, -15) (van den Bergh and Troe (1976)) und der Rekombinationskonstanten k_{15} von DeMore et al. (1997) berechnet.

Sowohl Mellouki et al. (1989) als auch van den Bergh und Troe (1976) geben für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von I-Atomen mit INO_2 bei Zimmertemperatur einen Bereich an. In dem Mechanismus wurde die Geschwindigkeitskonstante in den von Mellouki et al. (1989) angegebenen Grenzen $2,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \geq k_{41} \geq 1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ variiert, da dieser Bereich die von van den Bergh und Troe angegebenen Grenzen für k_{41} von $1,6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \geq k_{41} \geq 4,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einschließt.

Für die Dunkelphase findet man für $k_{41} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten (durchgezogene Linie ab $t = 15 \text{ s}$ in Abb. 49) INO_2 -Konzentrationen. Mit einem Wert $k_{41} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verläuft die INO_2 -Abnahme zu langsam (gestrichelte Linie ab $t = 15 \text{ s}$ in Abb. 49).

Für den Konzentrations-Zeit-Verlauf des INO_2 während der Photolysephase konnten die experimentellen Daten nicht befriedigend mit einer Simulation in Übereinstimmung gebracht werden. Anhand der gemessenen Daten ist erkennbar, dass die Konzentration des INO_2 nach 8 s einen stationären Zustand erreicht. Der zu Beginn erkennbare Wendepunkt ist auf das verzögerte Ansteigen der Intensität des Photolyselichtes auf seinen stationären Wert nach dem Zünden zurückzuführen. In Abb. 49 sind zwei berechnete Zeitverläufe für die Photolysephase dargestellt. Die Photolysefrequenz des I_2 wurde so angepaßt, dass die berechnete Konzentration von INO_2 zum Zeitpunkt $t = 14 \text{ s}$ mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Mit $k_{41} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und einer Photolysefrequenz für I_2 $k_{12} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erhält man den in Abb. 49 als durchgezogene Linie gezeigten Verlauf. Ein solches Konzentrations-Zeit-Profil wäre für die experimentellen Daten zu erwarten, wenn die Intensität der Photolyselampen ihren Endwert nicht zeitverzögert erreichen würde. Der in Abb. 49 als gestrichelte Linie dargestellte Verlauf der INO_2 -Konzentration ergibt sich aus der Kombination von $k_{41} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{12} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die Simulation mit diesen Parametern ergibt zwar für $t = 14 \text{ s}$ die erwünschte INO_2 -Konzentration von $8 \times 10^{12} \text{ Moleküle cm}^{-3}$, ein konstanter Endwert von $9 \times 10^{12} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ wird allerdings erst nach $t = 30 \text{ s}$ erreicht.

Ebenso wie für die Nitrylhalogenide und Chlornitrit läßt sich auch für INO_2 eine Reaktion mit NO erwarten.



Diese Reaktion würde eine weitere Senke für INO_2 darstellen. NO ist als Verunreinigung in NO_2 vorhanden und kann auch durch die Photolyse von NO_2 mit dem Licht der D_2 -Lampe entstehen. Die NO -Konzentrationen unter den gewählten Reaktionsbedingungen lagen bei etwa $1,7 \times 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} .

Eine direkte experimentelle Bestimmung von k_{42} über die Zugabe von überschüssigem NO , wie sie bei den Reaktionen von NO mit ClNO_2 , ClONO und BrNO_2 angewandt wurde, ist aufgrund der geringen Lebensdauer des INO_2 unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen nicht möglich.

Bedingt durch die Tatsache, dass weder die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (41) noch die Konzentration von INO_2 genau bekannt sind, kann die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (42) mit Simulationsrechnungen nicht ermittelt werden.

Die für die Dunkelphase sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsrechnungen kann lediglich als Hinweis dafür dienen, dass sich die abgeschätzten INO_2 -Konzentrationen in der richtigen Größenordnung bewegen.

Die Bildung von IONO (Iodnitrit) während der Photolyse ist ebenfalls nicht auszuschließen. Eine hohe thermische Instabilität des IONO kann trotz einer kinetisch bevorzugten Bildung zu geringen stationären IONO -Konzentrationen führen. Van den Bergh und Troe (1976) führten ihre Experimente mit einer hohen Zeitauflösung durch. Eine Produktanalyse war nicht möglich. Es besteht demnach die Möglichkeit, dass die in der Literatur beschriebenen Rekombinations- und Dissoziationskonstanten der Bildung und dem thermischen Zerfall des Isomeren IONO zuzuschreiben sind.

3.4 Iodnitrat (IONO₂)

3.4.1 Photolyse von I₂/NO₂-Mischungen im Wellenlängenbereich 300 nm ≤ λ ≤ 500 nm

Die Photolyse einer Mischung aus I₂, NO₂ und N₂ im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm führt zur Bildung von Iodnitrat (IONO₂) (Barnes et al. (1991)). In Abb. 50 ist ein IR-Produktspektrum (a) im Wellenzahlbereich von 700 bis 1400 cm⁻¹ gezeigt, welches nach 15 s Photolyse einer Reaktionsmischung von 1,1x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ I₂ und 3,3x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ NO₂ in 989,4 mbar N₂ bei 293,6 K erhalten wurde.

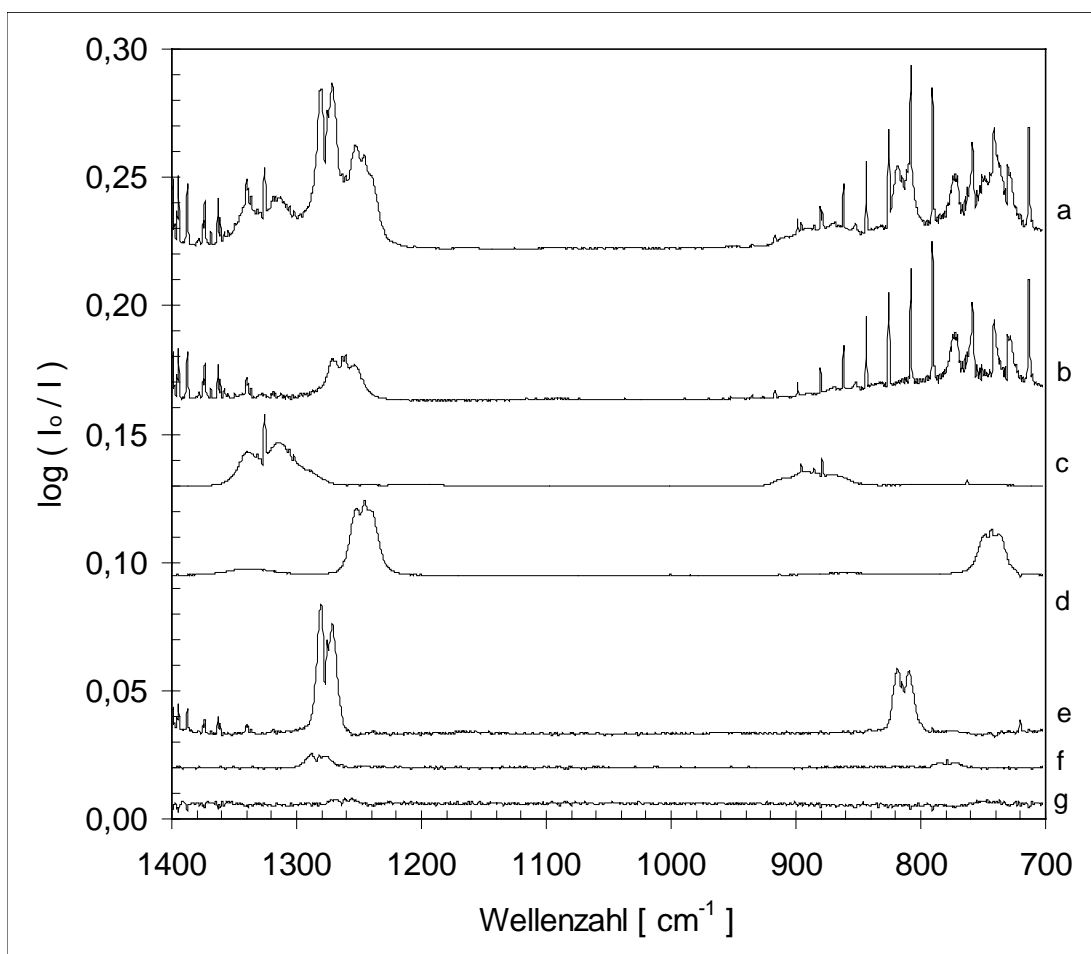
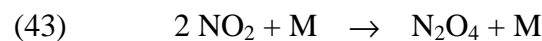


Abb. 50: Produktspektrum (a) nach 15 s Photolyse (300 nm ≤ λ ≤ 500 nm) einer Reaktionsmischung aus 1,1x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ I₂ und 3,3x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ NO₂; p = 989,4 mbar N₂; T = 293,6 K; sowie die Anteile der Einzelkomponenten (b:NO₂/N₂O₄; c:HNO₃, d:N₂O₅; e:IONO₂; f: INO₂) und Restabsorption nach der spektralen Subtraktion der Absorptionsanteile aller identifizierten Komponenten (g)

In den weiteren Spektren (b-f) in Abb. 50 sind die jeweiligen Anteile der einzelnen Komponenten der Reaktionsmischung am Gesamtspektrum aufgezeigt. Zur besseren Übersicht sind die Grundlinien der einzelnen Spektren verschoben.

Das unterste Spektrum (g) in Abb. 50 zeigt die Restabsorption nach der spektralen Subtraktion aller Absorptionsanteile der in dem Reaktionsgemisch identifizierten Komponenten.

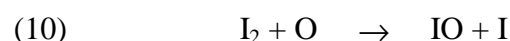
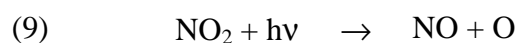
Aufgrund der bei dieser Darstellungsmethode des IONO₂ notwendigen hohen NO₂-Ausgangskonzentration kommt es zu einer meßbaren Bildung des NO₂-Dimeren N₂O₄,

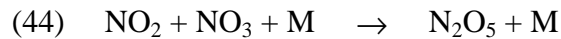
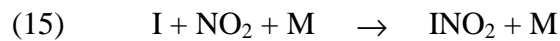
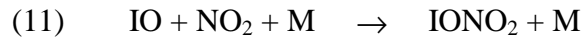


welches in dem Spektrum b) der Abb. 50 anhand der IR-Absorptionsbande bei 1262 cm⁻¹ identifiziert werden kann (Melen and Herman (1992)). Unter Verwendung des von Wängberg et al. (1997) angegebenen IR-Absorptionskoeffizienten für N₂O₄ ($\epsilon = 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$; 1261 cm⁻¹, Basis 10) läßt sich die Konzentration von N₂O₄ in der Ausgangsmischung zu 4x10¹² Moleküle cm⁻³ berechnen. Eine weitere N₂O₄-Bande bei 750 cm⁻¹ wird von der ν_2 -Bande des NO₂ überlagert und ist hier nicht zu erkennen.

HNO₃ (Spektrum c) in Abb. 50) ist zwar bereits zu einem Teil in der Ausgangsmischung vorhanden, wird aber auch im Verlauf der Experimente zusätzlich gebildet. Diese Bildung von HNO₃ kann ihre Ursache in den Umsetzungen von N₂O₅ und/oder IONO₂ auf der Reaktorwand oder auf eventuell in der Gasphase vorhandenen Aerosolen haben. Die Konzentrationsbestimmung von HNO₃ erfolgte unter Verwendung des von Wängberg et al. (1997) angegebenen Absorptionsquerschnittes von $\epsilon = 9,29 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ (1326 cm⁻¹, Basis 10). Die Banden bei 1245 cm⁻¹ und 743 cm⁻¹ (Spektrum d) in Abb. 50) lassen sich der Verbindung N₂O₅ zuordnen. IONO₂ kann anhand der Absorptionsbanden bei 1275 cm⁻¹ und 815 cm⁻¹ (Spektrum e) in Abb. 50) als Reaktionsprodukt identifiziert werden (Barnes et al (1991)). Weiterhin wird in dem Reaktionssystem Nitryliodid (INO₂) gebildet (Spektrum f) in Abb. 50), zu erkennen an den schwachen Banden bei 1281 cm⁻¹ und 779 cm⁻¹ (Barnes et al (1991)). Die nach der Subtraktion der Absorptionen aller identifizierten Verbindungen verbleibenden Restabsorptionen bei 1260 cm⁻¹ und 750 cm⁻¹ stammen von N₂O₄ (Spektrum g) in Abb. 50).

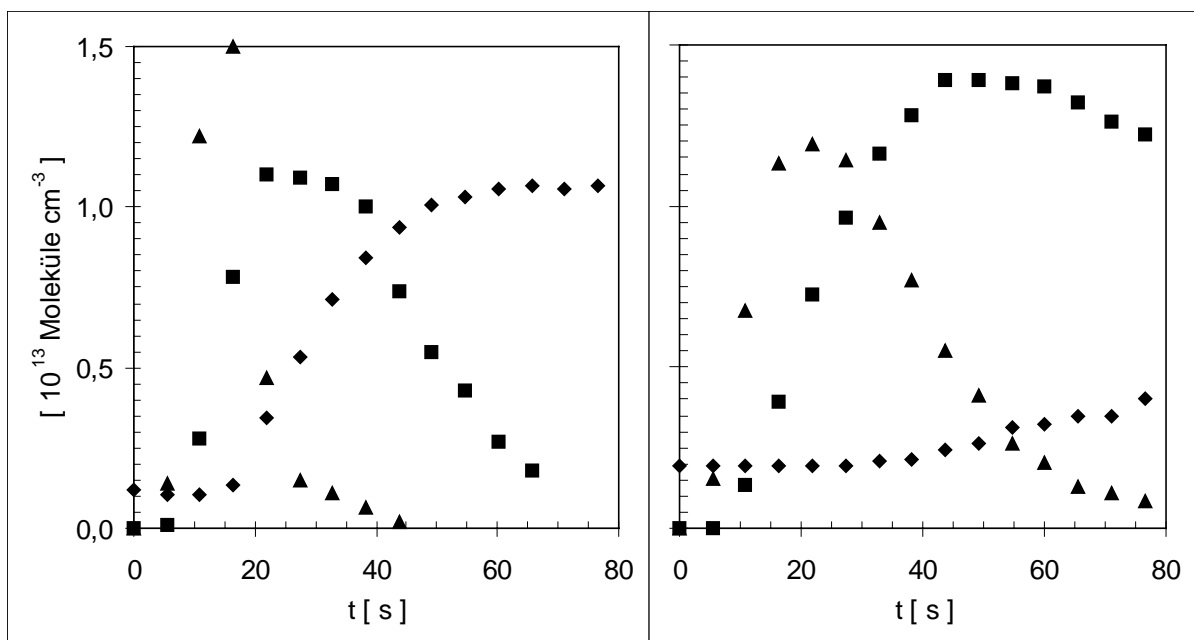
Die Reaktionsprodukte IONO₂, INO₂ und N₂O₅ werden über die folgenden Reaktionen gebildet:





Eine Diskussion bezüglich der Bildung von N_2O_5 und des dazu notwendigen NO_3 -Radikals folgt zu einem späteren Zeitpunkt.

Die Konzentrations-Zeit-Profile von IONO_2 , N_2O_5 und HNO_3 in diesem Reaktionssystem sind nicht reproduzierbar. Dies wird in Abb. 51 demonstriert, in der für zwei, unter gleichen Anfangsbedingungen durchgeführte Photolyseexperimente ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$, $[\text{I}_2]_0 = 1,2 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$, $[\text{NO}_2]_0 = 3,2 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$, $\text{M} = \text{N}_2$) die Konzentrations-Zeit-Profile für die Produkte IONO_2 , N_2O_5 und HNO_3 dargestellt sind. Die Konzentration des IONO_2 erreicht nach 15 bis 20 s ein unterschiedlich hohes Maximum. Die anschließende Abnahme der Konzentration verläuft unterschiedlich schnell, wobei die Lebensdauern von IONO_2 bei 5 s beziehungsweise 30 s liegen.



a)

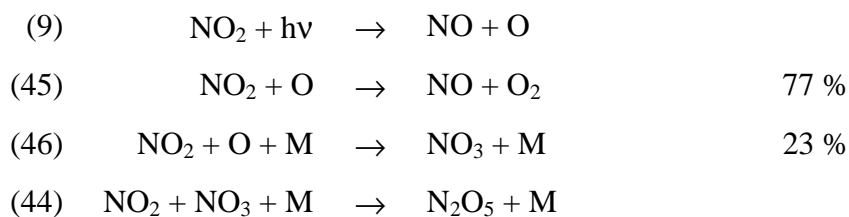
b)

Abb. 51: IONO_2 -, N_2O_5 - und HNO_3 -Konzentrationsverläufe für zwei Experimente mit gleichen Anfangsbedingungen während der Photolyse ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) von $\text{I}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2$ -Mischungen; $[\text{I}_2]_0 = 1,2 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$, $[\text{NO}_2]_0 = 3,2 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$; $p = 992 \text{ mbar}$; $T = 294,2 \text{ K}$; (\blacktriangle): IONO_2 , (\blacksquare): N_2O_5 und (\blacklozenge): HNO_3 ;

Die Bildung von N_2O_5 verläuft zeitversetzt gegenüber der des $IONO_2$ und das bei beiden Komponenten auftretende Maximum wird von N_2O_5 zu einem späteren Zeitpunkt erreicht. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Konzentration des N_2O_5 nach Überschreiten des Maximums zunächst etwas langsamer abfällt als die $IONO_2$ -Konzentration.

Die gegenüber der $IONO_2$ -Bildung zeitversetzte Bildung des N_2O_5 während der Photolyse ist ein Hinweis darauf, dass $IONO_2$ einen Vorläufer für N_2O_5 darstellt. Folgereaktionen des $IONO_2$ könnten zur Bildung von NO_3 -Radikalen führen, die dann mit NO_2 zu N_2O_5 rekombinieren.

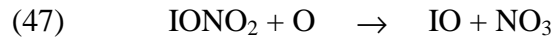
Einen weiteren Hinweis darauf liefern Photolyseexperimente von Mischungen aus NO_2 in N_2 . Mit NO_2 -Ausgangskonzentrationen von $3,2 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} werden vergleichbar hohe N_2O_5 -Konzentrationen erhalten wie bei der Photolyse von I_2/NO_2 -Mischungen in N_2 . Die bei der Photolyse von NO_2 gebildeten O-Atome reagieren größtenteils mit NO_2 zu NO und O_2 (45), ein Teil führt aber über die Rekombination (46) zur Bildung von NO_3 -Radikalen.



Die Reaktion (46) hat in Gegenwart von I_2 -Konzentrationen von 1×10^{15} Moleküle cm^{-3} keine Bedeutung, weil deren Geschwindigkeit zwanzigmal langsamer ist als die der Reaktion (10) von O-Atomen mit I_2 . Die Bildung von N_2O_5 kann in dem I_2/NO_2 -System nicht über Reaktion (46) stattfinden. Auch dies ist ein Hinweis darauf, dass $IONO_2$ die Quelle für NO_3 -Radikale darstellt und somit für die N_2O_5 -Bildung verantwortlich ist.

Eine genaue Simulation der Photolysephase erweist sich schon aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Experimente als nicht möglich. Außerdem ändert sich die Photolysefrequenz von NO_2 aufgrund des Zeitverhaltens der Photolyselampen nach dem Zünden. Darüber hinaus läßt sich die $IONO_2$ -Konzentration nur abschätzen. Aus diesen Gründen kann bezüglich der Bedeutung des $IONO_2$ für die N_2O_5 -Bildung nur eine qualitative Diskussion durchgeführt werden.

Die Reaktion von O-Atomen mit $IONO_2$ (47) kann keine Quelle für NO_3 -Radikale sein, da die Geschwindigkeit dieser Reaktion kleiner ist als die der sehr schnellen Reaktion (10) ($k_{10} = 1,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (DeMore et al. (1997)). Mit einer $IONO_2$ -Konzentration in der Größenordnung von 1×10^{13} Moleküle cm^{-3} würden sich selbst bei ähnlich großen Geschwindigkeitskonstanten k_{47} und k_{10} nur 1 % der O-Atome mit $IONO_2$ umsetzen.

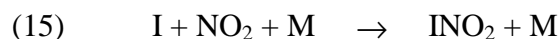


Zudem reagieren die O-Atome noch nach (45) und (46) mit NO_2 , so dass die Reaktion (47) keine Bedeutung haben kann. Es ist außerdem anzunehmen, dass als Reaktionsprodukt IO-Radikale entstehen, die unter Rekombination mit NO_2 zu IONO_2 zurückreagieren. Die Reaktion (47) würde zwar eine Quelle für NO_3 -Radikale und somit auch für N_2O_5 darstellen, wäre aber keine Senke für IONO_2 .

Von Barnes et al. (1991) wird die Reaktion von I-Atomen mit IONO_2 als mögliche Quelle für NO_3 vorgeschlagen:

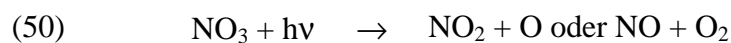
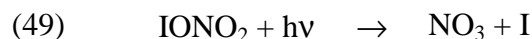


Reaktion (48) findet in Konkurrenz zur Reaktion (15) statt:



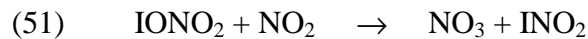
Mit einer IONO_2 -Konzentration in der Größenordnung von 1×10^{13} Moleküle cm^{-3} und einer angenommenen Geschwindigkeitskonstante $k_{48} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ würden 6 % der I-Atome mit IONO_2 reagieren.

Die Photolyse von IONO_2 liefert, sofern sie nach Reaktion (49) und nicht nach anderen Reaktionskanälen abläuft, ebenfalls NO_3 Radikale:



Für die Lage des bislang unbekanntes UV-Absorptionsspektrums von IONO_2 wird eine Rotverschiebung um 50 nm gegenüber dem UV-Absorptionsspektrum von BrONO_2 angenommen (Atkinson et al. (1997)). Somit kann die Photolyse von IONO_2 unter den hier verwendeten experimentellen Bedingungen stattfinden. Nach Barnes et al. (1991) stellt die Photolyse von IONO_2 die Hauptquelle für NO_3 -Radikale dar. Experimente, bei denen sowohl die Lichtintensität als auch der Wellenlängenbereich des Photolyselichtes sehr stark variiert wurden, stützen diese Hypothese (Barnes et al. (1991)). Da das NO_3 -Radikal im Bereich 420 nm bis 500 nm ebenfalls absorbiert (Sander (1986)), muß auch dessen Photolyse bei den Simulationen berücksichtigt werden.

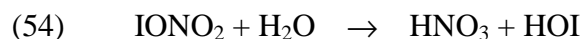
Die folgenden Reaktionen des IONO_2 können ebenfalls zu einer Bildung von NO_3 -Radikalen führen:



Eine Diskussion dieser Reaktionen folgt im anschließenden Kapitel.

Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Experimenten in Abb. 51 ist das zeitliche Verhalten von HNO_3 . In dem Experiment, in dem das IONO_2 eine relativ kurze Lebensdauer aufweist (Abb. 51a)), findet sich eine zeitliche Korrelation mit der Bildung von HNO_3 . Man erkennt in Abb. 51 a), dass die Konzentration von HNO_3 zunächst konstant bleibt. Die Zunahme an HNO_3 beginnt nach etwa 15 s und erreicht nach etwa 60 s einen konstanten Endwert. Parallel dazu erfolgt eine schnelle Abnahme der IONO_2 -Konzentration nach ca. 15 s. In dem in Abb. 51 b) gezeigten Experiment beginnt die HNO_3 -Bildung erst nach etwa 30 s und verläuft mit einem deutlich langsameren Anstieg.

Erklärbar wären diese Verläufe über einen Ablauf einer heterogenen Reaktion von IONO_2 mit Wasser auf Aerosolen, die sich während der Photolyse im Reaktor bilden.



Diese Aerosole könnten aus höheren Iodoxiden bestehen, die durch Reaktionen ausgehend von IO-Radikalen gebildet werden. Während der für die Sublimation des I_2 in die evakuierte Reaktionskammer benötigten Zeitdauer von etwa 45 min steigt der Druck in der Reaktionskammer auf ca. 0,8 mbar an. Dieser Druckanstieg ist fast ausschließlich durch die Leckrate des Reaktors gegeben. Der Partialdruck des in die Reaktionskammer sublimierten I_2 beträgt in etwa 0,05 mbar. Es läßt sich abschätzen, dass somit zu Beginn eines Experimentes in der Reaktionsmischung auch etwa 4×10^{15} Moleküle cm^{-3} O_2 vorhanden sind, die an der Bildung von Aerosolen mitwirken können. Ein Teil der bei der NO_2 -Photolyse entstehenden O-Atome kann mit O_2 zu O_3 rekombinieren, das sich dann mit I_2 zu höheren Iodoxiden (Vikis and McFarlane (1985)) umsetzt.

Die Reaktion (54) sollte zur Bildung von HOI führen. Dieses ließ sich anhand seiner Absorptionsbanden bei 3620 cm^{-1} und 1068 cm^{-1} (Barnes et al. (1992)) allerdings nicht als Reaktions-

produkt identifizieren. In der Arbeit von Barnes et al. (1992) wurde HOI *in situ* durch die UV-Photolyse von H₂O₂ in Gegenwart von I₂ zur Darstellung von HOI verwendet. Bei einer Weglänge von 492 m wurden für beide Banden nur Absorptionen von unter 0,03 gemessen. Da die Weglänge in dem in dieser Arbeit verwendeten System nur 50,4 m beträgt, besteht die Möglichkeit, dass die gemäß Reaktion (54) gebildete Menge an HOI unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Das Fehlen der HOI-Absorptionsbanden muß demnach kein Hinweis darauf sein, dass die Reaktion (54) nicht stattfindet.

Als typisches Beispiel für die Umsätze von NO₂ und NO in den durchgeführten Messungen sind in Tab. 7 die Massenbilanzen des in Abb. 51 b) dargestellten Experimentes für vier verschiedene Zeitpunkte aufgeführt. Berücksichtigt wurden hierbei nur die Moleküle NO₂, NO und N₂O₅. Keine Berücksichtigung fand die Konzentration von HNO₃, da diese, wie aus Abb. 51 b) entnommen werden kann, zu allen Zeitpunkten unterhalb von 5x10¹² Moleküle cm⁻³ liegt und somit einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur Massenbilanz liefert. Ebenfalls nicht berücksichtigt wurde die etwa 4x10¹² Moleküle cm⁻³ betragende Konzentration an N₂O₄. Die Angaben für den Zeitpunkt t = 0 s beziehen sich auf die Konzentrationen der Ausgangsmischung vor Beginn der Photolyse, in der bereits NO als Verunreinigung des NO₂ vorhanden ist.

Molekül	t = 0 s	t = 22 s	t = 49,2 s	t = 76,5 s
NO ₂	316 ± 8	308 ± 8	302 ± 8	294 ± 7
NO	5 ± 2	11 ± 3	17 ± 5	23 ± 6
N ₂ O ₅	0 ± 0	0,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Summe N	321 ± 10	320 ± 11	322 ± 13	319 ± 13

Tab. 7: Massenbilanz für NO₂, NO und N₂O₅ für einige Zeiten des in Abb. 51 b) dargestellten Experimentes; alle Konzentrationen in 10¹³ Moleküle cm⁻³

Im Verlauf der Photolyse nimmt wie zu erwarten die Konzentration an NO₂ kontinuierlich ab und die an NO zu. Im Rahmen der gemeinsamen Fehler wird die Massenbilanz alleine mit der Berücksichtigung dieser beiden Bestandteile erfüllt. Als Verlustreaktionen für NO₂ kommen also fast ausschließlich die Photolyse und die Reaktion mit O-Atomen in Frage. Beide Senken führen zu einer Bildung von NO. Die Rekombinationen von NO₂ mit IO- und NO₃-Radikalen tragen unter diesen Reaktionsbedingungen nur einen kleinen Anteil an dem NO₂-Abbau bei. Die Konzentrationsbestimmung von IONO₂ konnte daher nicht auf der Basis einer Massenbilanz von

Stickstoff erfolgen. Mit den in Tab. 7 gezeigten Daten kann aus der NO_2 -Abnahme eine obere Grenze für die IONO_2 -Konzentration im Maximum bei $t = 22$ s abgeschätzt werden. Die maximale Abnahme der NO_2 -Konzentration beträgt unter Berücksichtigung der entsprechenden Fehlergrenzen $2,4 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} . Als untere Grenze für die Konzentrationszunahme der Produkte NO und N_2O_5 erhält man entsprechend für NO $0,1 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} und für N_2O_5 $0,13 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} . Damit ergibt sich aus der Massenbilanz für Stickstoff zum Zeitpunkt $t = 22$ s eine IONO_2 -Konzentration von maximal $2,0 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} . Der mit dieser Art von Massenbilanz erhaltene Konzentrationswert dürfte aber deutlich zu hoch sein.

Mit einer Simulationrechnung des Reaktionssystems wurde für den Zeitpunkt $t = 22$ s eine IONO_2 -Konzentration von 8×10^{13} Moleküle cm^{-3} erhalten. Diese Berechnung berücksichtigte die Reaktionen (9 - 11), (15) und keine Abbaureaktionen für IONO_2 . Sie sollte daher eine zuverlässigere obere Grenze für die IONO_2 -Konzentration wiedergeben als die Massenbilanz.

Da keine hinreichend genaue Massenbilanz durchgeführt werden konnte und sowohl die IR- als auch UV-Absorptionsquerschnitte von IONO_2 in der Literatur nicht beschrieben sind, können die tatsächlichen Konzentrationen von IONO_2 nicht bestimmt werden. Basierend auf IR-Absorptionsquerschnitten von ClONO_2 (Davidson et al. (1987), $\sigma = 1,5 \times 10^{-18}$ cm^2 Molekül $^{-1}$, 1300 cm^{-1}) und BrONO_2 (Burkholder and Orlando (1998), $\sigma = 2,0 \times 10^{-18}$ cm^2 Molekül $^{-1}$, 1279 cm^{-1}) wurde für den Absorptionsquerschnitt von IONO_2 ein ähnlich großer Wert von $(2 \pm 1) 10^{-18}$ cm^2 Molekül $^{-1}$ (Basis e, $1280,4$ cm^{-1}) angenommen. Auf dieser Abschätzung basieren die in Abb. 51a) und b) und im Folgenden genannten Konzentrationsangaben bezüglich des IONO_2 .

3.4.2 Verhalten von IONO_2 nach Beendigung der Photolyse

Die Photolyseexperimente zeigen, dass die optimale Photolysezeit zur *in-situ*-Darstellung von IONO_2 15 bis 20 s beträgt. Zu diesen Zeiten erreicht die IONO_2 -Konzentration ein Maximum. Das Verhalten des IONO_2 zu späteren Zeiten verläuft sehr unterschiedlich und deutet stark auf das Vorhandensein von heterogenen Einflüssen hin. Die Konzentrationen von IONO_2 und N_2O_5 sinken nach Beendigung der Photolyse näherungsweise nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die Abnahme von IONO_2 und N_2O_5 in der Dunkelphase, k_{IONO_2} und $k_{\text{N}_2\text{O}_5}$, sowie die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 8 zusammengestellt.

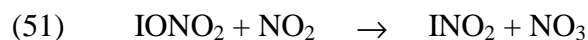
Nr	T [K]	p[mbar]	[I ₂] _o	[NO ₂] _o	[IONO ₂]	[N ₂ O ₅]	k _{IONO₂}	k _{N₂O₅}	[NO]
1	297,6	1000,0	101	230	2,1	1,2	4,0	2,1	8
2	297,5	1011,8	107	325	1,1	1,5	5,7	2,2	12
3	297,1	1000,0	115	330	2,3	1,5	4,0	2,1	11
4	297,0	985,0	115	270	1,0	0,9	8,0	3,0	100
5	294,9	975,0	106	280	1,2	0,71	7,7	1,37	6
6	294,9	974,9	107	270	1,2	0,52	6,7	1,44	7
7	293,95	989,5	115	570	1,3	0,88	19	1,64	14
8	298,0	500,0	120	300	2,5	1,52	10,8	2,0	12
9	297,5	500,5	66	185	0,5	0,41	7,5	2,5	12
10	294,9	505,3	110	290	0,6	0,63	9,2	1,26	9
11	293,8	500,0	110	290	1,1	0,45	11,4	1,27	10
12	297,9	248,9	60	180	1,0	0,63	8,9	1,9	7
13	297,1	251,0	130	180	0,8	0,73	5,4	3,25	51
14	296,7	250,6	106	180	1,4	0,80	5,1	1,48	7
15	296,9	251,2	110	100	0,3	0,36	5,7	1,8	9
16	296,9	248,8	60	180	1,4	0,68	5,0	1,6	9
17	298,0	70,7	97	190	0,5	0,51	14	1,43	3
18	297,6	72,0	98	310	0,8	0,97	17,5	1,32	5
19	297,0	75,6	60	180	0,7	0,5	11,7	1,15	4
20	296,6	71,5	73	180	0,6	0,55	14,3	1,0	4

Tab. 8: Versuchsbedingungen und Ergebnisse zur Darstellung von IONO₂ durch Photolyse von I₂/NO₂/N₂-Mischungen; Photolysezeit 16 ± 2 s; Ausgangskonzentrationen [I₂]_o und [NO₂]_o; [IONO₂] und [N₂O₅]: Konzentrationen im ersten Spektrum nach Abschluß der Photolyse; k_{IONO₂} und k_{N₂O₅}: Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die Abnahme von IONO₂ und N₂O₅ in 10⁻² s⁻¹; NO-Konzentration nach Beendigung der Photolyse; alle Konzentrationen in 10¹³ Moleküle cm⁻³

Anhand der Daten in Tab. 8 kann man erkennen, dass die Experimente keine reproduzierbaren Ergebnisse für das Verhalten von IONO₂ nach der Beendigung der Photolyse zeigen. In allen Experimenten erfolgte die Abnahme des IONO₂ im Dunkeln nach einer Kinetik 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten lagen im Bereich von $4 - 10 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Barnes et al. (1991) fanden in ihren Experimenten für die Abnahme der IONO₂-Konzentration nach einer Kinetik 1. Ordnung mit $k_{\text{IONO}_2} \approx 3,2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ähnlich hohe Geschwindigkeitskonstanten.

Obwohl für die bei Drücken um 1000 mbar durchgeführten Experimente die I₂-Ausgangskonzentrationen nur im Bereich $(1,01 - 1,15) \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ schwanken, variieren die maximalen Ausbeuten an IONO₂ um einen Faktor 2.

Eine Abhängigkeit der IONO₂-Ausbeute von der NO₂-Konzentration ist dabei nicht feststellbar. Es wäre zu erwarten gewesen, dass mit einer deutlich höheren NO₂-Ausgangskonzentration (Experiment Nr. 7 in Tab. 8) auch größere Umsätze und damit höhere Ausbeuten an IONO₂ erzielt würden. Allerdings zeigte sich bei dieser Messung auch ein sehr schneller Abfall des IONO₂ mit einer Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung von $0,19 \text{ s}^{-1}$. Dass diese schnelle Abnahme auf einer bimolekularen Reaktion gemäß



beruht, wird durch die anderen Experimente widerlegt, bei denen kein Zusammenhang zwischen dem Zeitverhalten der Abnahme des IONO₂ und der NO₂-Konzentration nachweisbar ist.

Die bimolekulare Selbstreaktion des IONO₂ nach einer Kinetik 2. Ordnung,



kann als Ursache für die schnelle Abnahme der IONO₂-Konzentration ausgeschlossen werden, da die Halbwertszeit sich nicht systematisch mit zunehmender IONO₂-Ausgangskonzentration verringert (Tab. 8).

Von Experiment Nr. 7 abgesehen liegen die Lebensdauern des IONO₂ bei Drücken um 1000 mbar zwischen 13 und 25 s. Ebenfalls nicht erkennbar ist eine Abhängigkeit zwischen dem zeitlichen Verhalten von IONO₂ und der NO-Konzentration. Es kann deshalb keine Aussage bezüglich der Reaktion

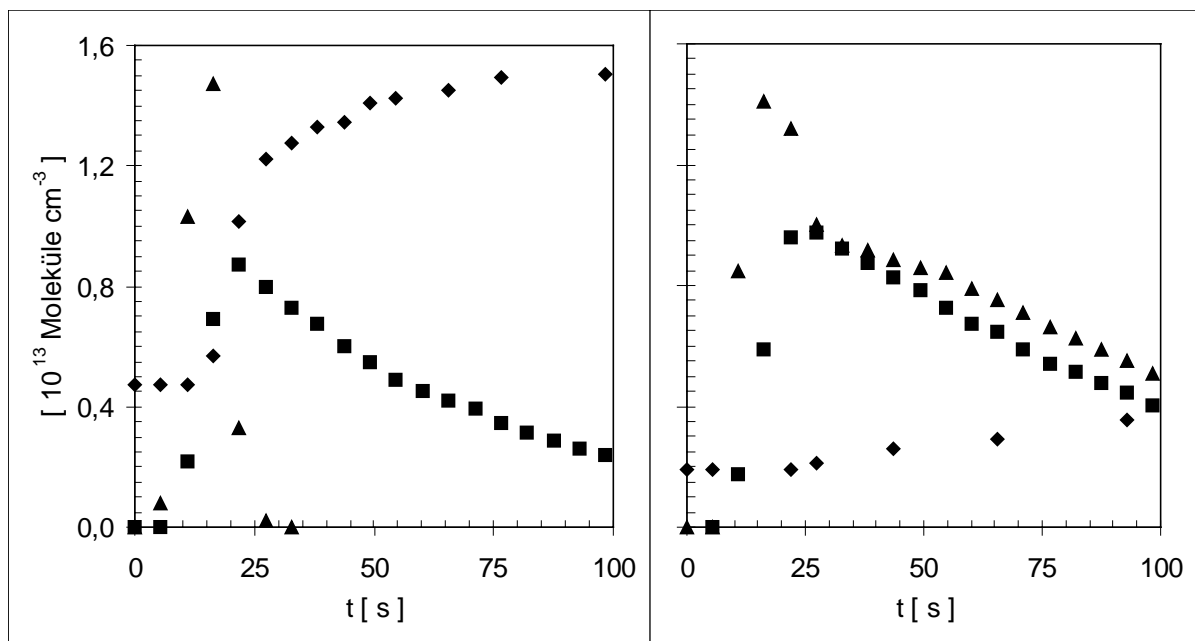


getroffen werden.

Für die Experimente bei Drücken um 500, 250 und 70 mbar läßt sich ebenfalls keine systematische Abhängigkeit zwischen dem zeitlichen Verhalten von IONO₂ und dem Gesamtdruck sowie den Konzentrationen von NO₂ und NO erkennen. Ein Experiment bei 10 mbar ließ sich wegen der geringen Ausbeute an IONO₂ nicht auswerten.

Zwei Messungen wurden bei Temperaturen von 283 ± 2 K und Drücken von 985 mbar N₂ ausgeführt. Mit den Ausgangskonzentrationen von 1x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ für I₂ und 3,1x10¹⁵ Moleküle cm⁻³ für NO₂ fielen die Ausbeuten an IONO₂ etwas geringer aus als in den Experimenten bei 296 K. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe waren qualitativ identisch mit denen bei höheren Temperaturen. Die Konzentration des IONO₂ durchlief nach einer Photolysezeit von ca. 17 s ein Maximum, die Bildung von N₂O₅ erfolgte auch hier zeitversetzt. Nach Abschalten der Photolyselampen konnte die zeitliche Änderung der IONO₂-Konzentration wegen des zu schwachen Absorptionssignals nicht gemessen werden.

In Abb. 52 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe für zwei unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführte Experimente dargestellt. Bei den in Abb. 52 dargestellten Experimenten wurden die Photolyselampen zum Zeitpunkt t = 0 s eingeschaltet, die Photolysedauer betrug 16 s. Bei beiden Experimenten war der Rührer nicht eingeschaltet.



a)

b)

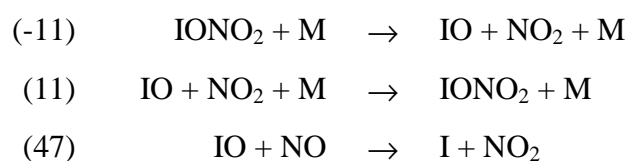
Abb. 52: IONO₂-, N₂O₅- und HNO₃-Konzentrationsverläufe während der Photolyse (300 nm ≤ λ ≤ 500 nm) von I₂/NO₂/N₂-Mischungen und anschließende Dunkelphase; [I₂]₀ = 1,2x 10¹⁵ Moleküle cm⁻³, [NO₂]₀ = 3,2x10¹⁵ Moleküle cm⁻³, p = 992 mbar, T = 294,2 K; Lampen aus bei t = 16 s; (▲): IONO₂, (■): N₂O₅ und (◆) HNO₃;

Man erkennt, dass die Ausbeuten an IONO_2 und N_2O_5 am Ende der Photolysephase in beiden Experimenten in etwa identisch sind, die Weiterreaktion des IONO_2 in der Dunkelphase jedoch mit sehr unterschiedlichen Zeitkonstanten verläuft.

Während in dem einen Experiment (Abb. 52 a) das IONO_2 nach Abschalten der Photolyselampen innerhalb von wenigen Sekunden vollständig abgebaut wird, kann in dem anderen Experiment (Abb. 52 b) die Konzentrationsabnahme über einen Zeitraum von mehr als 2 min verfolgt werden. Die kurzen Lebensdauern von IONO_2 lassen sich nicht aufgrund der Diffusion zur Reaktorwand erklären. Der schnelle Abbau von IONO_2 kann nicht auf Wandreaktionen beruhen. In diesen Experimenten ist ebenfalls ein zeitlich gegenläufiges Verhalten von IONO_2 und HNO_3 zu erkennen. Die HNO_3 -Konzentration bleibt während der Photolysephase konstant. Nach Beendigung der Photolyse steigt sie parallel zur Abnahme der IONO_2 -Konzentration unterschiedlich stark an. Auch dies kann als Hinweis auf das Vorhandensein von Aerosolen angesehen werden, die sich während der kurzen Photolysephase in der Gasphase bilden.

3.4.3 Verhalten von IONO_2 in Gegenwart von NO

Für die Messung des thermischen Zerfalls von IONO_2 sollte NO als Fänger für IO-Radikale verwendet werden. Dabei muß die Konzentration an NO so groß sein, dass die Geschwindigkeit der Reaktion von IO mit NO (47) die der Rekombination von IO mit NO_2 (11) deutlich übersteigt.

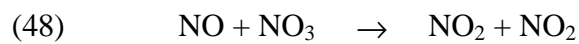
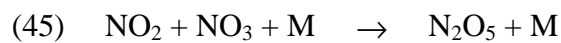


Unter Ausschluß von Sekundärreaktionen würde die Differenz der Abbaukonstanten des IONO_2 vor und nach der Zugabe des Radikalfängers dann der Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall (-11) entsprechen.

Aufgrund der schnellen Abnahme des IONO_2 verbunden mit der geringen zeitlichen Auflösung der Spektrenerfassung von 6 s pro Spektrum konnte keine Bestimmung des kinetischen Verhaltens von IONO_2 nach Beendigung der Photolyse, aber vor der NO-Zugabe durchgeführt werden. Die Absorption des IONO_2 nimmt während dieser Zeit auf eine zu geringe Intensität ab, um nach der NO-Zugabe eine hinreichend genaue Messung durchführen zu können.

In den Experimenten, die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des thermischen Zerfalls von IONO_2 dienen sollten, erfolgte deshalb der Start der kinetischen Messung direkt nach der NO -Zugabe mittels einer gasdichten Spritze.

Der thermische Zerfall (-44) des nach Beendigung der Photolyse in der Reaktionsmischung vorhandenen N_2O_5 führt zur Bildung von NO_2 und NO_3 . Bei Anwesenheit einer hinreichend hohen NO -Konzentration wird die Geschwindigkeit der Reaktion (48) des NO_3 -Radikals mit NO deutlich größer als die der Rekombination von NO_2 mit NO_3 (44). Wegen der Störung des Gleichgewichtes k_{44} / k_{-44} lässt sich der thermische Zerfall von N_2O_5 messen.



In Abb. 53 sind die Konzentrationsabnahmen von IONO_2 und N_2O_5 nach Beendigung der Photolyse in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung aufgetragen.

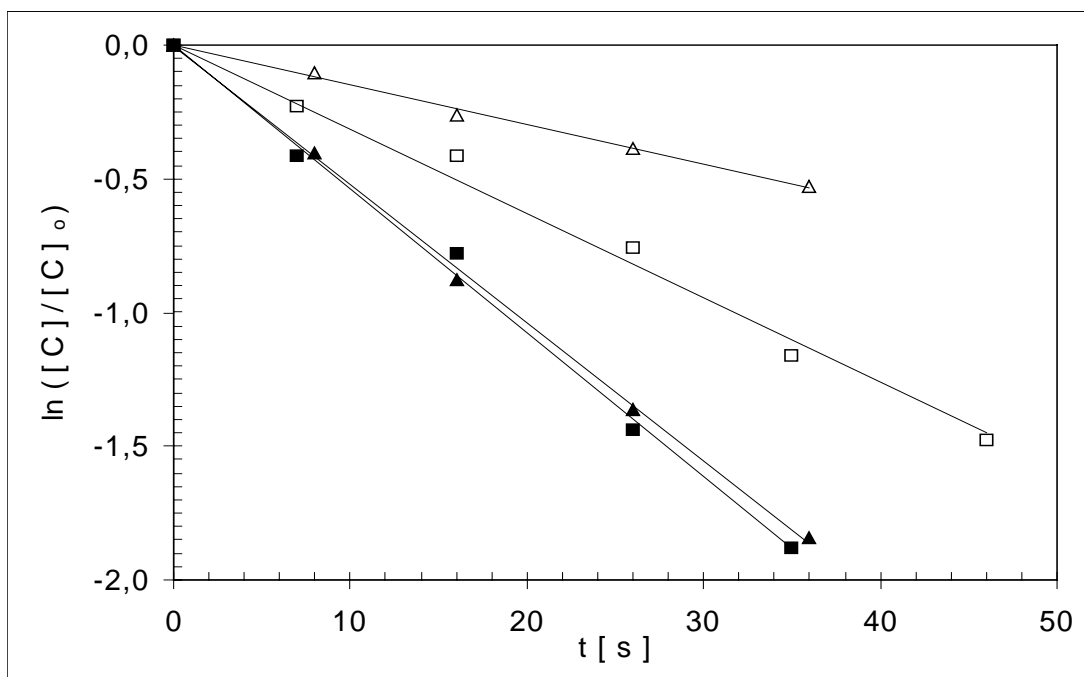


Abb. 53: Auftragung nach einer Kinetik 1. Ordnung für IONO_2 (geschlossene Symbole) und N_2O_5 (offene Symbole) für verschiedene NO -Konzentrationen: $[\text{NO}]_0 = 7 \times 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} (Dreiecke) und $[\text{NO}]_0 = 5,1 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} (Quadrate); $[\text{NO}_2]_0 = 1,8 \times 10^{15}$ Moleküle cm^{-3} für beide Experimente; $T = 297 \text{ K}$; $p = 251 \text{ mbar N}_2$

In dem durch die Dreiecke dargestellten Experiment wurde kein zusätzliches NO zudosiert, in dem durch die Quadrate dargestellten Experiment betrug die NO-Konzentration zu Beginn der Messung $5,1 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-3} . In Tab. 9 werden die Geschwindigkeitskonstanten für $T = 297$ K und $p = 251$ mbar (Atkinson et al. (1997)) für die Rekombination von IO-Radikalen mit NO_2 (11) und der Konkurrenzreaktion von IO-Radikalen mit NO (47) verglichen. In dem Experiment mit zusätzlicher NO-Dosierung ist die NO-Ausgangskonzentration siebenmal größer und das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten $k_{11} [\text{IO}] [\text{NO}_2] : k_{47} [\text{IO}] [\text{NO}]$ beträgt $1 : 3,5$. Dennoch kann in dem Zeitverhalten von IONO_2 keine schnellere Konzentrationsabnahme festgestellt werden. Die Konzentrationsabnahme des N_2O_5 verläuft in dem Experiment mit der größeren NO-Konzentration deutlich schneller als in dem Experiment ohne zusätzliche NO-Zugabe. In diesem Fall erhöht sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten $k_{44} [\text{NO}_3] [\text{NO}_2] : k_{48} [\text{NO}_3] [\text{NO}]$ von $1 : 1$ auf $1 : 7,5$.

			$[\text{NO}_2]_0 = 1,8 \times 10^{15}$	$[\text{NO}_2]_0 = 1,8 \times 10^{15}$		
			$[\text{NO}]_0 = 7,0 \times 10^{13}$	$[\text{NO}]_0 = 5,1 \times 10^{14}$		
	Reaktion	$k_{\text{Lit.}}$	k_{11}	$R_{11} : R_{47}$	k_{11}	$R_{11} : R_{47}$
(11)	$\text{IO} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$1,8 (-12)^{1)}$		$1 : 0,5$		$1 : 3,5$
(47)	$\text{IO} + \text{NO}$	$2,2 (-11)^{1)}$				
(- 11)	$\text{IONO}_2 + \text{M}$		$5,1 \pm 0,2^{3)}$		$5,4 \pm 0,7^{3)}$	
			k_{44}	$R_{44} : R_{48}$	k_{44}	$R_{44} : R_{48}$
(44)	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$9,9 (-13)^{1)}$		$1 : 1$		$1 : 7,5$
(48)	$\text{NO}_3 + \text{NO}$	$2,6 (-11)^{1)}$				
(- 44)	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$3,03 (-2)^{2)}$	$1,48 \pm 0,11^{3)}$		$3,25 \pm 0,3^{3)}$	

Tab. 9: Vergleich der in Abb. 52 dargestellten Experimente bezüglich des Verhaltens von IONO_2 und N_2O_5 in Gegenwart unterschiedlicher NO-Konzentrationen; $[\text{NO}_2]_0$ und $[\text{NO}]_0$ in Moleküle cm^{-3} ; $k_{\text{Lit.}}$: Geschwindigkeitskonstanten aus Atkinson et al. (1997); ¹⁾ $1,8 (-12) \equiv 1,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ²⁾ $3,03 (-2) \equiv 3,03 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; ³⁾ $k_{\text{Exp.}} [10^{-2} \text{ s}^{-1}]$, 2σ Fehler; NO_2 - und NO -Konzentrationen in Moleküle cm^{-3} ; $T = 297$ K; $p = 251$ mbar; $\text{M} = \text{N}_2$

Die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für die Konzentrationsabnahme des N_2O_5 stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Literaturwert für die Dissoziationskonstante des N_2O_5 $k_{-44} = 3,03 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ überein (Atkinson et al. (1997)).

Mit der hier verwendeten Methode ist also eine Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall des N_2O_5 möglich. Die Tatsache, dass im Falle des IONO_2 keine Änderung nachweisbar ist, läßt nur den Schluß zu, dass dessen Zeitverhalten unter den experimentellen Bedingungen nicht auf dem thermischen Zerfall beruht, sondern dass hier eine gegenüber dem thermischen Zerfall deutlich schneller ablaufende Konkurrenzreaktion stattfindet.

Die in Tab. 8 für N_2O_5 aufgeführten Zeitkonstanten nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung sind wie zu erwarten kleiner als die nach Atkinson et al. (1997) berechneten Konstanten für die thermische Dissoziation des N_2O_5 . Sie stehen aber in Einklang mit Simulationsrechnungen, die unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (-44), (44) und (48) nach Atkinson et al. (1997) und den experimentellen Anfangskonzentrationen für NO_2 , NO und N_2O_5 durchgeführt wurden.

3.4.4. Vergleich der thermischen Zerfälle von Iodnitrat (IONO_2), Bromnitrat (BrONO_2) und Chlornitrat (ClONO_2)

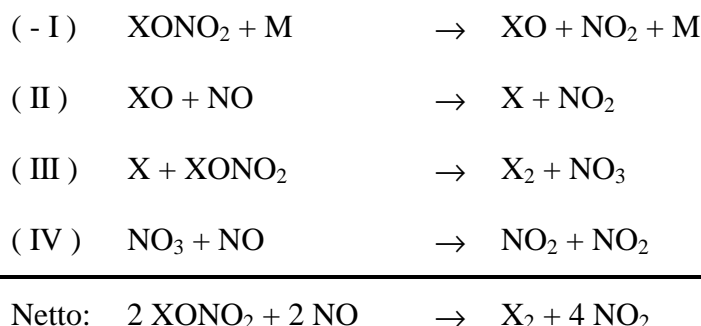
Der thermische Zerfall von ClONO_2 wurde von Knauth (1978 a), Schönle et al. (1979) und Anderson und Fahey (1990) sowie Orlando und Tyndall (1996) experimentell untersucht. In der folgenden Übersicht sind die wichtigsten experimentellen Parameter der einzelnen Arbeiten tabellarisch zusammengefaßt.

Literatur	T [K]	p [mbar]	M	Nachweismethode
Knauth (1978 a)	333 - 363	27 - 500	N_2	IR-Absorption
Schönle et al. (1979)	313 - 333	1 - 240	N_2	IR-Absorption
Anderson und Fahey (1990)	353 - 413	88 - 213	N_2 / O_2	NO-Chemiluminiszenz
Orlando und Tyndall (1996)	320 - 340	133 - 1333	N_2	IR-Absorption

Tab. 10: Untersuchungen zum thermischen Zerfall von ClONO_2

Der thermische Zerfall von BrONO_2 wurde bisher lediglich von Orlando und Tyndall bestimmt (Orlando and Tyndall (1996)).

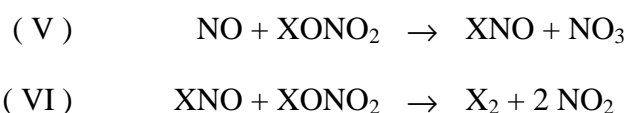
In allen genannten Arbeiten erfolgte die Darstellung der Halogennitrate auf synthetischem Wege. Zum Abfangen des bei der Dissoziation (- I) entstehenden Halogenmonoxids wurde NO verwendet. Bedingt durch den Überschuß an NO findet für XO nur die Reaktion (II) statt. Eine Rekombination mit NO_2 kann ausgeschlossen werden. Die bei der Reaktion (III) gebildeten NO_3 -Radikale werden ebenfalls durch NO abgefangen. Die Bildung von N_2O_5 wurde in keiner der Arbeiten beobachtet. Die wichtigsten in den Reaktionsgemischen stattfindenden Reaktionen sind ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$):



Mit diesem einfachen Mechanismus erfolgt also als Nettoreaktion pro Dissoziationsschritt die Umwandlung von zwei Molekülen XONO_2 .

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls der Halogennitrate ist demnach die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten (III) notwendig. Orlando und Tyndall (1996) bestimmten die entsprechende Konstante für $\text{X} = \text{Br}$ über eine Relativmessung unter Verwendung von Acetaldehyd als Referenzsubstanz. Der erhaltene Wert von $k_{\text{III,Br}} = (4,9 \pm 1,5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 298 K steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis $k_{\text{III,Br}} = (6,7 \pm 0,7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ von Harwood et al. (1998).

Weiterhin können folgende Nebenreaktionen zu zusätzlichen XONO_2 -Verlusten führen:



Bei Untersuchungen über das Verhalten von ClONO_2 in Gegenwart von NO konnte Knauth die Bildung von ClNO nach Reaktion (V) nachweisen. In den Experimenten zum thermischen Zerfall von ClONO_2 verwendete Knauth (1978 a) ClNO als Cl-Atomfänger. Die dabei festgestellte

Abhängigkeit der Lebensdauer des ClONO_2 von der ClNO -Konzentration führte zur Einführung der Reaktion (VI). Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (V) und (VI) für $\text{X} = \text{Cl}$ wurden von Knauth (1978 b) experimentell bestimmt und sind in Tab. 11 aufgeführt.

Bei ihren Experimenten zum thermischen Zerfall des BrONO_2 konnten Orlando und Tyndall (1996) in Gegenwart hoher NO -Konzentrationen die Bildung von BrNO gemäß (V) nachweisen. Diese blieb aber bei der Verwendung von geringeren NO -Konzentrationen aus. Dieser Sachverhalt wird durch die Folgereaktion (VI) des BrNO erklärt. Orlando und Tyndall geben für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von BrNO mit BrONO_2 einen Wert von $k_{\text{VI}} \geq 1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für die Reaktion von NO mit BrONO_2 $k_{\text{V}} = 3 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an (Orlando and Tyndall (1996)).

Die zur Berechnung der Reaktionsenthalpien verwendeten Bildungsenthalpien stammen mit Ausnahme von ClONO_2 (Anderson and Fahey (1990)) und BrONO_2 (Orlando and Tyndall (1996)) aus DeMore et al. (1997)).

Aufgrund der Nebenreaktionen führten die gemessenen Daten nicht unmittelbar zur Dissoziationskonstanten des Halogeninitrates, sondern mußten in allen Arbeiten mit Hilfe von Simulationsrechnungen durch Anpassung der berechneten an die experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufe ermittelt werden.

	$k_{\text{X}=\text{Cl}}$	$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} (298 \text{ K})$	$k_{\text{X}=\text{Br}}$	$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} (298 \text{ K})$
(V) $\text{NO} + \text{XONO}_2 \rightarrow \text{XNO} + \text{NO}_3$	$5,9 (-20)^1$	12,3 kJ/mol	$3 (-19)^1$	23,6 kJ/mol
(VI) $\text{XNO} + \text{XONO}_2 \rightarrow \text{X}_2 + 2 \text{NO}_2$	$2,0 (-20)^1$	-8,8 kJ/mol	$\geq 1 (-16)^1$	- 27,7 kJ/mol

Tab. 11: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (V) und (VI) für $\text{X} = \text{Cl}$, Br ($T = 343 \text{ K}$); 1): $5,9 (-20) \equiv 5,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen zeigt die Dissoziationskonstante des ClONO_2 keine Abweichung vom Niederdruckbereich. Von Knauth (1978 a) und Anderson und Fahey (1990) werden deswegen nur die Niederdruckkonstanten für die Dissoziation angegeben. Um die Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall mit den Experimenten zum ClONO_2 vergleichen zu können, wurden sie aus den Gleichgewichtskonstanten und den Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination für 298 K und 985 mbar berechnet. Alle Rekombinationskonstanten sowie die Gleichgewichtskonstanten für FONO_2 und ClONO_2 wurden mit den Daten aus

DeMore et al. (1997) berechnet. Für die Gleichgewichtskonstante des BrONO_2 wurden die von Orlando und Tyndall ermittelten Parameter verwendet (Orlando and Tyndall (1996)).

Die Gleichgewichtskonstante für IONO_2 wurde folgendermaßen abgeschätzt. Chambers et al. (1992) bestimmten eine Geschwindigkeitskonstante von $1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion von I_2 mit NO_3 zu IONO_2 und I . Der Annahme von Chambers et al. (1992) folgend, dass eine so schnelle Reaktion entweder exotherm oder zumindestens thermochemisch neutral sein sollte, gelangt man unter Verwendung der in DeMore et al. (1997) angegebenen Bildungsenthalpien zu folgender Abschätzung für die Bildungsenthalpie des IONO_2 :

$$\Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{IONO}_2) + \Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{I}) - \Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{I}_2) - \Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{NO}_3) \leq 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{IONO}_2) \leq 29,3 \pm 4,2 \text{ kJ/mol.}$$

Mit dieser oberen Grenze für die Bildungsenthalpie von IONO_2 erhält man für die Dissoziation des IONO_2 in IO und NO_2 eine untere Grenze von $\Delta H_{\text{R}}^{\circ} \geq 131,4 \pm 12,6 \text{ kJ/mol.}$

Wie bei Orlando und Tyndall (1996) ausführlich gezeigt wird, beträgt das Verhältnis der Bindungsenergien der Bindungen X-ONO_2 und X-O 0,64 für $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ und 0,61 für $\text{X} = \text{Br}$. Mit den Bildungsenthalpien von IO , I und O läßt sich die Reaktionsenthalpie für die Dissoziation des IO und somit die X-O Bindungsenergie zu $228,6 \text{ kJ/mol}$ berechnen. Multipliziert man diesen Wert mit 0,64 bzw. 0,61, so ergibt sich für die I-ONO_2 -Bindungsenergie ein Mittelwert von $143 \pm 4 \text{ kJ/mol}$. Daraus erhält man mit den Bildungsenthalpien für I und NO_3 die Bildungsenthalpie von IONO_2 : $\Delta H_{\text{B}}^{\circ} (\text{IONO}_2) = 37,5 \pm 8,4 \text{ kJ/mol}$. Für die IO-NO_2 Bindungsenergie ergibt sich damit: $\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = 123,2 \pm 16,8 \text{ kJ/mol}$. Die beiden berechneten Werte für $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Diese wurden unter Berücksichtigung der in DeMore et al. (1997) angegebenen Fehlergrenzen für die Bildungsenthalpien von IO ($\pm 8,2 \text{ kJ/mol}$) und NO_3 ($\pm 4,2 \text{ kJ/mol}$) erhalten. In Tab. 12 sind zur Berechnung der Dissoziationskonstanten beide Werte für $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$ berücksichtigt.

Die Bildungsentropie für IONO_2 wurde durch einen Vergleich der Entropien von Iodverbindungen mit denen der entsprechenden Verbindungen des Broms abgeschätzt (DeMore et al. (1997)). Die Differenzen der Entropien betragen etwa $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Unter Berücksichtigung von $S^{\circ} (\text{BrONO}_2) = 320 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Orlando and Tyndall (1996)) wurde für $S^{\circ} (\text{IONO}_2)$ ein Wert von $(330 \pm 10) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen.

Die auf diesen Abschätzungen basierenden Werte für k_{dis} sind um 4 Größenordnungen kleiner als die in Tabelle 8 aufgeführten effektiven Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung k_{eff} für die Abnahme der IONO_2 -Konzentration.

Eine Unsicherheit von $\Delta S^\circ(\text{IONO}_2) = \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ führt zu einer Änderung von k_{dis} um lediglich einen Faktor 3,3. Die abgeschätzten Fehlergrenzen für $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ bewirken für $\Delta\Delta H^\circ_{\text{R}} = \pm 16,8 \text{ kJ/mol}$ eine Änderung von k_{dis} um einen Faktor 880. Der daraus resultierende maximale Wert für k_{dis} von $2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ist aber immer noch um mindestens einen Faktor 15 kleiner als die in Tab. 8 aufgeführten experimentellen Konstanten. Die Abweichungen zwischen dem abgeschätzten maximalen Wert für k_{dis} und den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{eff} für den Verlust von IONO_2 erhöhen sich für 500, 250 und 70 mbar auf einen Faktor 40 bzw. 185.

	K_{GI} [$\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1}$]	k_{rec} [$\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	k_{dis} [s^{-1}]	$\Delta H^\circ_{\text{B}} (298\text{K})$ [kJ mol^{-1}]	$S^\circ (298\text{K})$ [$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
FONO_2	4,7 (-6)	3,2 (-12)	6,3 (-7)	13 ¹⁾	293 ¹⁾
ClONO_2	1,2 (-8)	2,3 (-12)	1,9 (-4)	23 ¹⁾	310 ¹⁾
BrONO_2	1,1 (-7)	2,8 (-12)	2,6 (-5)	42,3 ²⁾	320 ²⁾
IONO_2	3,2 (-5)	3,5 (-12)	1,1 (-7)	29,3 ³⁾	330 ³⁾
IONO_2	1,2 (-6)	3,5 (-12)	3,0 (-6)	37,5 ³⁾	330 ³⁾

Tab. 12: Vergleich von K_{GI} , k_{rec} , k_{dis} , $\Delta H^\circ_{\text{B}} (298 \text{ K})$ und $S^\circ (298 \text{ K})$ für die Halogennitrate;

1,2(-8) $\equiv 1,2 \times 10^{-8}$; K_{GI} berechnet; k_{rec} : DeMore et al. (1997); $k_{\text{dis}} = k_{\text{rec}} / K_{\text{GI}}$; ¹⁾:

DeMore et al. (1997); ²⁾: Orlando und Tyndall (1996); ³⁾: diese Arbeit (siehe Text)

Es kann also davon ausgegangen werden, dass die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{eff} für den Verlust von IONO_2 nicht auf dessen thermischen Zerfall sondern auf Nebenreaktionen zurückzuführen sind.

Dieses Ergebnis wurde auch für das Verhalten von BrONO_2 erhalten. Die Photolyse ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) von Mischungen aus $1 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3} \text{ Br}_2$ und $3,2 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3} \text{ NO}_2$ in N_2 ($p = 990 \text{ mbar}$, $T = 296 \text{ K}$) führte zur Bildung von BrONO_2 . Darüberhinaus konnten die Reaktionsprodukte NO , N_2O_5 , BrNO_2 und BrNO nachgewiesen werden. Nach Beendigung der Photolyse erfolgte die Abnahme von BrONO_2 nach einer Kinetik 1. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{eff}} = 6,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist um 3 Größenordnungen größer als die Geschwindigkeitskonstante k_{dis} für den thermischen Zerfall des BrONO_2 . In der Arbeit von Orlando und Tyndall lag das Verhältnis von $k_{\text{eff}} : k_{\text{dis}}$ bei (1,8 - 1,9) : 1. Eine bimolekulare Selbstreaktion des BrONO_2 oder eine Reaktion mit NO_2 können als Ursache für den schnellen

Abbau des BrONO₂ ausgeschlossen werden. Orlando und Tyndall führten Experimente zur Bestimmung einer Wandkonstanten für BrONO₂ durch. Die Lebensdauer von BrONO₂ ($4 - 10 \times 10^{13}$ Moleküle cm⁻³) in Gegenwart von NO₂ (2×10^{15} Moleküle cm⁻³) betrug unter diesen Bedingungen 16 min (Orlando and Tyndall (1996)).

Das Zeitverhalten von ClONO₂ unterschied sich drastisch von dem der beiden anderen Halogen-nitrate. Für diese Experimente erfolgte die Darstellung des ClONO₂ *in situ* durch die Photolyse ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) von Mischungen aus OClO ($3,9 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻³) und NO₂ ($1,5 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻³) in N₂ ($p = 990 \text{ mbar}$, $T = 295 \text{ K}$). Die Photolysedauer betrug 40 s. Zu diesem Zeitpunkt war die Ausgangsmenge an NO₂ vollständig abgebaut. Die Abnahme von ClONO₂ im Dunkeln erfolgte nach einer Kinetik 1. Ordnung mit $k_{\text{eff1}} = 7,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Nach Zugabe von NO ($2,3 \times 10^{14}$ Moleküle cm⁻³) beschleunigte sich die Abnahme auf $k_{\text{eff2}} = 10,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die Differenz $\Delta k_{\text{eff}} = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ entspricht in etwa dem doppelten Wert der Zerfallskonstanten k_{dis} für ClONO₂. Das Verhältnis von $k_{\text{eff}} : k_{\text{dis}}$ variierte bei Knauth (1978a) je nach Versuchsbedingungen von 4,4 : 1 bis 1 : 1.

Die Messung der Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls von IONO₂ in der Gasphase konnte im Rahmen dieser Arbeit aus folgenden Gründen nicht durchgeführt werden:

- die Unreproduzierbarkeit der Experimente
- die sehr kurze Lebensdauer des IONO₂ unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen
- die sehr geringe Ausbeute an IONO₂ bei tieferen Temperaturen

3.4.5 Das UV-Spektrum von IONO₂

In Abb. 54 sind zwei IR-Spektren im Bereich von $1400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Das obere der beiden Spektren wurde nach 15 s Photolyse ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$) einer Mischung aus 1×10^{15} Moleküle cm⁻³ I₂ und 3×10^{15} Moleküle cm⁻³ NO₂ in 980 mbar N₂ bei 294 K erhalten. Die von NO₂/N₂O₄ und HNO₃ resultierenden Absorptionen wurden in beiden Spektren subtrahiert. Anhand ihrer charakteristischen Absorptionsbanden können die Reaktionsprodukte IONO₂, N₂O₅ und INO₂ identifiziert werden (Abb. 54, oberes Spektrum). Es sollte daher möglich sein, die UV-Absorption des IONO₂ nachzuweisen.

Das untere Spektrum in Abb. 54 wurde unter identischen Versuchsbedingungen bei der Photolyse im Bereich $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ erhalten. Unter diesen Bedingungen kann keine Photolyse von NO₂ und damit auch keine Bildung von IO und IONO₂ stattfinden. Anhand der Absorptionen kann INO₂ als Reaktionsprodukt identifiziert werden.

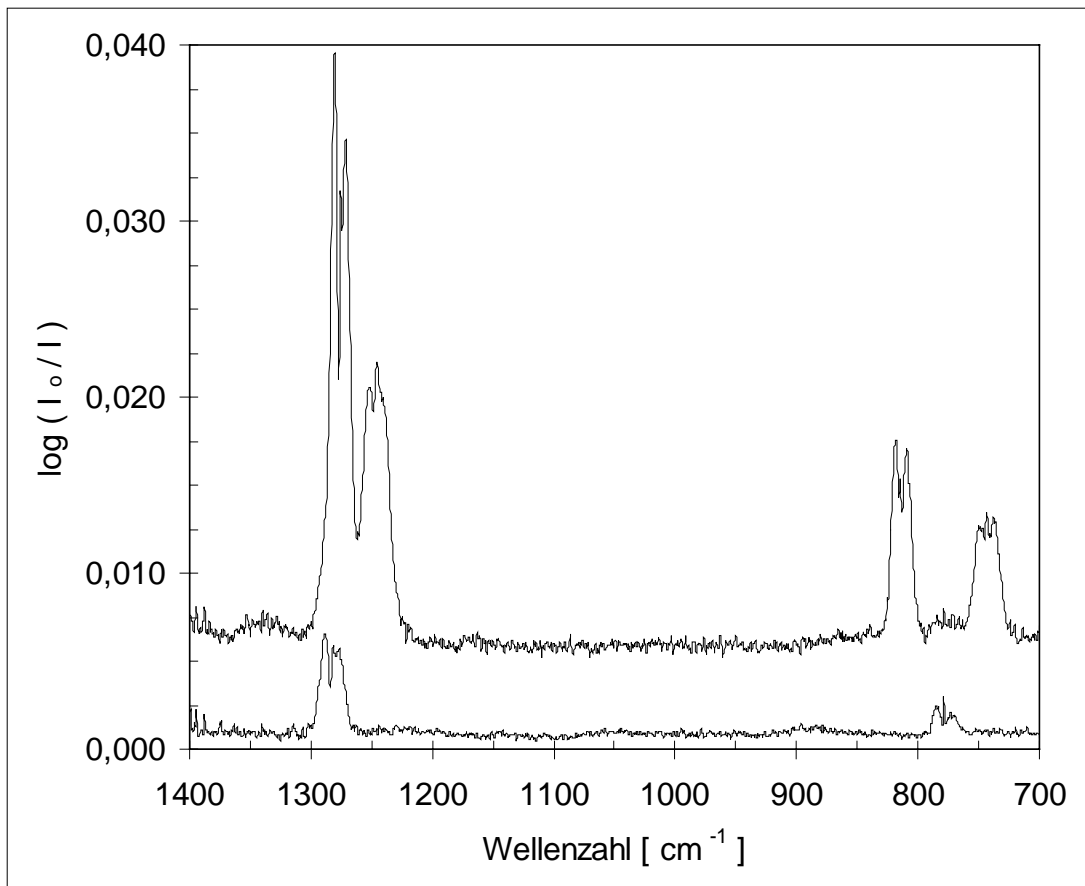


Abb. 54: IR-Produktspektren nach 15 s Photolyse einer I_2/NO_2 -Mischung; $T = 294 \text{ K}$, $p = 980 \text{ mbar}$, $M = N_2$; $[I_2]_0 = 1 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$, $[NO_2]_0 = 3 \times 10^{15} \text{ Moleküle cm}^{-3}$; oberes Spektrum ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$): $IONO_2$, N_2O_5 und INO_2 ; unteres Spektrum ($500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$): INO_2 ; beide Spektren nach Subtraktion der Absorptionen von NO_2/N_2O_4 und HNO_3

In Abb. 55 sind zwei UV-Spektren im Bereich von 230 - 300 nm dargestellt. Diese UV-Spektren wurden in den gleichen Experimenten wie die in Abb. 54 gezeigten IR-Spektren aufgenommen. Das obere der beiden Spektren wurde nach 15 s Photolyse im Bereich 300 - 500 nm gemessen. Das mittlere Spektrum zeigt die Absorption, die unter identischen Versuchsbedingungen bei der Photolyse im Bereich 500 - 700 nm erhalten wurde.

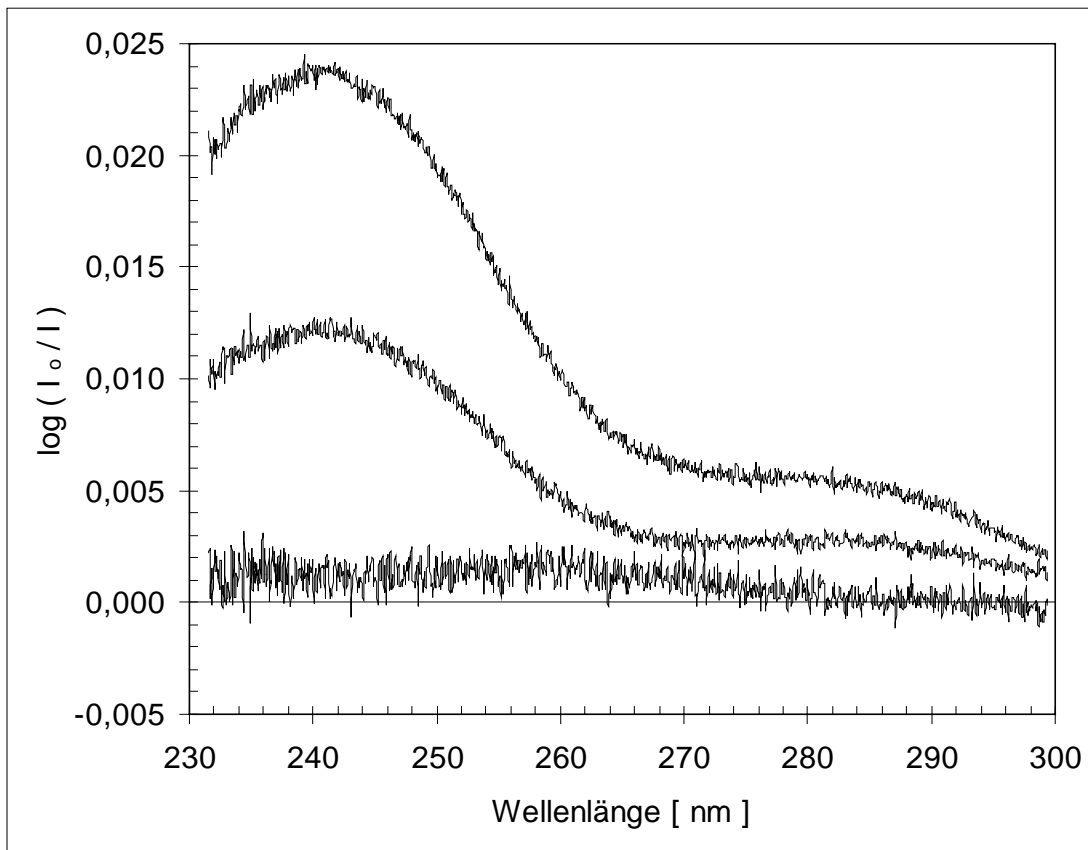


Abb. 55: UV-Produktspektren; gleiche Experimente wie in Abb. 54; oberes Spektrum (A): Photolyse im Bereich 300 - 500 nm; mittleres Spektrum (B): Photolyse im Bereich 500 - 700 nm; unteres Spektrum: A - 1,85xB

Die Absorption in dem mittleren Spektrum ist nur der Verbindung INO_2 zuzuordnen. In dem oberen Spektrum resultiert die Absorption aus Anteilen der Einzelabsorptionen der Verbindungen INO_2 , N_2O_5 und IONO_2 . Die Ähnlichkeit des oberen mit dem mittleren Absorptionsspektrum zeigt, dass auch das Produktspektrum der kurzwelligen Photolyse im Wesentlichen aus der von INO_2 herrührenden Absorption besteht. Das Verhältnis der INO_2 -Ausbeute in den UV-Spektren (Abb. 55) entspricht nicht dem Verhältnis der INO_2 -Absorptionen in den IR-Spektren (Abb. 54). Dies ist jedoch kein Zeichen für eine unterschiedliche Herkunft der Absorptionen in den Produktspektren der kurzwelligen und der langwelligen Photolyse, da sich UV- und IR-Nachweis nicht exakt synchronisieren lassen.

Die aus der zeitlichen Änderung der UV-Absorption bestimmte Halbwertszeit des INO_2 nach der Beendigung der Photolyse beträgt $\tau_{1/2} = 2 - 3$ s. Diese Abnahme ist deutlich schneller als die mit einer Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 17$ s ablaufende Abnahme der dem IONO_2 zugeordneten IR-Absorption. Auch aus diesem Grund kann die Absorption des oberen Spektrums in Abb. 55 nicht

nur dem IONO₂ zugeordnet werden. Der Grund für die höhere INO₂-Ausbeute in dem Experiment mit der Photolyse im Bereich $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ liegt in der größeren Effizienz der Produktion der I-Atome. Neben der schnellen Reaktion von O-Atomen mit I₂ ist auch die Photolyse von I₂ selbst als Quelle von I-Atomen zu berücksichtigen.

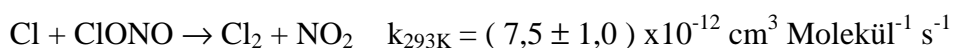
Da in dem IR-Spektrum der Reaktionsprodukte der kurzwelligen Photolyse (Abb. 54) IONO₂ und N₂O₅ als Reaktionsprodukte identifiziert werden konnten, sollte die Restabsorption des UV-Produktspektrums (unteres Spektrum in Abb. 55) eine Überlagerung aus den UV-Absorptionen dieser beiden Verbindungen darstellen. Der von der UV-Absorption des N₂O₅ stammende Anteil an der Restabsorption wurde unter Berücksichtigung der Absorptionsquerschnitte von Harwood et al. (1998) berechnet; er nimmt von 1×10^{-3} bei 230 nm auf $0,1 \times 10^{-3}$ bei 248 nm ab. Die danach verbleibende Absorption mit einem Maximum von etwa 0,001 bei 260 nm ist zu klein, um sie dem IONO₂ zuordnen zu können.

4. Zusammenfassung

Da die in der Literatur beschriebenen kinetischen und spektroskopischen Eigenschaften der Nitrylhalogenide, Halogennitrite und Halogennitrate unvollständig und teilweise widersprüchlich sind, sollten im Rahmen dieser Arbeit ausgewählte Reaktionen und UV-Spektren der Verbindungen XONO und XNO₂ (X = Cl, Br und I) sowie von IONO₂ untersucht werden.

Bei der Photolyse von Mischungen aus Cl₂ und NO₂ im Wellenlängenbereich 300 bis 500 nm führt die Rekombination von Cl-Atomen mit NO₂ zur Bildung von ClONO und ClNO₂. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Produktausbeuten von 87 % ClONO gegenüber 13 % ClNO₂ stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Niki et al. (1978) (ClONO \geq 80 % und ClNO₂ \leq 20 %) und Leu (1984) (ClONO \geq 75 % und ClNO₂ \leq 25 %). Nach Beendigung der Photolyse konnte eine Umwandlung von ClONO in ClNO₂ und NO₂ nachgewiesen werden. Die experimentellen Konzentrations-Zeit-Profile für NO₂, ClONO und ClNO₂ lassen sich sowohl für die Photolysephase als auch für das Verhalten nach Beendigung der Photolyse sehr gut mit Simulationsrechnungen in Einklang bringen. In dem dazu verwendeten Reaktionsmechanismus sind gegenüber den Literaturdaten folgende Erweiterungen beziehungsweise Änderungen notwendig:

1.) Die Einführung der Reaktion von Cl-Atomen mit ClONO



2.) Die heterogene Umwandlung von ClONO in ClNO₂ und NO₂



3.) Die Änderung des Verzweungsverhältnisses für die Rekombination von Cl-Atomen mit NO₂ zu ClONO (2b) und ClNO₂ (2a) von 81 : 19 auf 85 : 15

Bei der Photolyse von Br₂ in Gegenwart von NO₂ im Wellenlängenbereich 500 bis 700 nm führt die Rekombination von Br-Atomen mit NO₂ zur Bildung von BrNO₂. Die Geschwindigkeitskonstante für den thermischen Zerfall von BrNO₂ bei 298 K und 1 atm synthetischer Luft wurde in Anwesenheit von CH₃CHO beziehungsweise *trans*-2-Buten als Br-Radikalfänger bestimmt. Der ermittelte Wert von $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ stellt eine sichere obere Grenze für die Dissoziationskonstante k_{-7a} des BrNO₂ dar und steht in guter Übereinstimmung mit den zu tieferen Temperaturen hin extrapolierten Daten von Frenzel et al. (1996). Der von Kreutter et al. (1991) vorgeschlagene Wert von $k_{-7a} = 1,2 \text{ s}^{-1}$ ist dagegen um mehrere Größenordnungen größer als diese obere Grenze. Diese Abweichung kann dadurch erklärt werden, dass bei der Rekombination von Br-Atomen mit NO₂ als Hauptprodukt das Isomere BrONO gebildet wird



welches aufgrund seiner gegenüber BrNO₂ größeren thermischen Instabilität eine deutlich geringere Lebensdauer besitzt. Gestützt wird diese Argumentation durch eine theoretische Arbeit von Lee (1996) über die thermische Stabilität der drei möglichen BrONO-Isomeren.

Die in DeMore et al. (1997) und Atkinson et al. (1997) vorgeschlagenen Parameter für die Rekombination von Br-Atomen mit NO₂ sollten danach der Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (7a) und (7b) entsprechen, wobei das genaue Verzweungsverhältnis k_{7a} / k_{7b} bislang noch unbekannt ist. Eine Abschätzung mittels Simulationsrechnungen liefert eine Produktausbeute von 92,5 % BrONO und 7,5 % BrNO₂.

Bei der Photolyse von Mischungen aus I₂ und NO₂ in N₂ im Wellenlängenbereich von 500 bis 700 nm konnte ausschließlich INO₂ als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Das im Rahmen dieser Arbeit erstmalig gemessene UV-Absorptionsspektrum des INO₂ zeigt drei Maxima bei 242, 280 und 345 nm. Mit den aus der NO₂-Massenbilanz abgeschätzten oberen Grenzen für

die UV-Absorptionsquerschnitte wurde für den 1. Juli, 12 h und 50°N eine photolytische Lebensdauer von $\tau = 6$ min berechnet. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit des INO_2 nach Beendigung der Photolyse von $\tau_{1/2} = 2 - 3$ s konnte eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von INO_2 mit NO nicht durchgeführt werden.

Die Darstellung von IONO_2 erfolgte durch die Photolyse von Mischungen aus I_2 und NO_2 in N_2 im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm. Nebenreaktionen führen zur Bildung der Produkte N_2O_5 und INO_2 .

Für die Zeitabhängigkeit der IONO_2 -Konzentration während und nach Beendigung der Photolyse wurde kein reproduzierbares Verhalten gefunden. Aufgrund dieser Tatsache und der kurzen Lebensdauer des IONO_2 konnte dessen thermischer Zerfall nicht bestimmt werden. Für die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Abnahme der IONO_2 -Konzentrationen nach einer Kinetik 1.Ordnung war unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine Abhängigkeit von der NO-Konzentration nachweisbar.

Bei der verwendeten Darstellungsmethode des IONO_2 läßt sich die Bildung von INO_2 nicht vermeiden. Der von INO_2 herrührende Anteil an der Gesamtabsorption des Produktgemisches im UV-Spektralbereich ließ sich nicht spektral subtrahieren. Aus diesem Grund konnte das UV-Absorptionsspektrum des IONO_2 im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante der in der Literatur beschriebenen Reaktion von ClNO_2 mit NO wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Das Ergebnis weicht von den Daten von Wilkins et al. (1974) ab, steht jedoch in sehr gutem Einklang mit den Daten von Freiling et al. (1952). und Knauth (1978 b). Die Reaktion von ClONO mit NO verläuft um eine Größenordnung schneller. Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tab. 13 zusammengefaßt. Die Kinetik der Reaktion von BrNO_2 mit NO wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmt. Die entsprechende Reaktion für INO_2 konnte aufgrund der kurzen Lebensdauer des INO_2 nicht gemessen werden. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit NO nimmt in der Reihenfolge ClNO_2 , ClONO und BrNO_2 zu.

NO +...	$\Delta H_{R,298K}^{\circ}$ [kJ mol ⁻¹]	k_{298K} [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	A [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	E_A [kJ mol ⁻¹]	Literatur
ClNO ₂	-17,9	1,2x10 ⁻¹⁷	1,5x10 ⁻¹²	29,2 ± 3,4	diese Arbeit
ClNO ₂	-17,9	1,2x10 ⁻¹⁷	1,4x10 ⁻¹²	28,9 ± 1,3	Freiling et al. (1952)
ClNO ₂	-17,9	2,1x10 ⁻¹⁷	2,3x10 ⁻¹²	28,8 ± 1,3	Wilkins et al. (1974)
ClONO	-59,7	1,4x10 ⁻¹⁶	7,5x10 ⁻¹²	26,9 ± 0,7	diese Arbeit
BrNO ₂	-18 ± 6	1,7x10 ⁻¹⁵	2,3x10 ⁻¹²	17,8 ± 2,1	diese Arbeit
INO ₂	3,9				

Tab. 13: Vergleich der kinetischen und thermodynamischen Daten für die Reaktion $XNO_2 + NO \rightarrow XNO + NO_2$ ($X = Cl, Br, I$), $\Delta H_{R,298K}^{\circ}$ aus DeMore et al. (1997), $\Delta H_{R,298K}^{\circ}$ für BrNO₂ siehe Kap. 3.2.2

In Tab. 14 werden die thermischen Lebensdauern für die Moleküle ClNO₂, ClONO, BrNO₂ und INO₂ miteinander verglichen. Die Lebensdauern bezüglich der Reaktion mit NO beziehen sich auf 298 K und ein NO-Mischungsverhältnis von 1ppb. Der thermische Zerfall wurde für 1 atm und 298 K berechnet. Die photolytische Lebensdauer gilt für den 1. Juli, 12 h und 50°N.

	τ_{X+NO} [min]	τ_{dis} [min]	τ_{hv} [min]
ClNO ₂	5,6x10 ⁴	4x10 ⁸	51
ClONO	4839	< 12	4,5
BrNO ₂	399	< 33	3,3
INO ₂		0,007	2,3 ± 1,7

Tab. 14: Vergleich der Lebensdauern von ClNO₂, ClONO, BrNO₂ und INO₂ bezüglich der Reaktion mit NO (τ_{X+NO}), dem thermischen Zerfall (τ_{dis}) und der Photolyse (τ_{hv}); τ_{hv} für 1. Juli, 12 h, 50° N

Hohe Konzentrationen an Nitylhalogeniden und ClONO sind in der marinen Troposphäre zu erwarten. In diesen Regionen liegt die NO-Konzentration unterhalb von 1 ppb. Daher stellt die

Photolyse die wichtigste Senke für Nitrylhalogenide und ClONO dar. Bei fehlender Sonneneinstrahlung ist für ClONO, BrNO₂ und INO₂ der thermische Zerfall als atmosphärenchemische Senke von größerer Bedeutung als die Reaktion mit NO.

Heterogene Reaktionen auf Seesalzaerosolen können ebenfalls eine Senke für Halogennitrite und Nitrylhalogenide darstellen. Die Lebensdauer von ClNO₂ in Gegenwart einer 10⁻³ molaren Br⁻-Lösung beträgt nach einer Abschätzung von Fickert et al. (1998) 10 – 100 Tage. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Lebensdauer von ClNO₂ bezüglich dessen Reaktion mit NO. Weitere Daten über Lebensdauern von Halogennitriten und Nitrylhalogeniden in Gegenwart wässriger Lösungen von Halogeniden sind in der Literatur nicht beschrieben.

5. Literatur

Abbatt, J.P.D., Toohey, D.W., Fenter, F.F., Stevens, P.S., Brune, W.H., and Anderson, J.G.
Kinetics and mechanism of $X + \text{ClNO} \rightarrow \text{XCl} + \text{NO}$ ($X = \text{Cl, F, Br, OH, O, N}$) from 220 to 450
K. Correlation of reactivity and activation energy with electron affinity of X
J. Phys. Chem. **93**,1022-1029 (1989)

Anderson, L.C., and Fahey, D.W.
Studies with ClONO_2 : thermal dissociation rate and catalytic conversion to NO using an NO/O_3
chemiluminescence detector
J. Phys. Chem. **94**, 644-652 (1990)

Ariya, P.A., Jobson, B.T., Sander, R., Niki, H., Harris, G.W., Hopper, J.F., and Anlauf, K.G
Measurements of $\text{C}_2 - \text{C}_7$ hydrocarbons during the polar sunrise experiment 1994: further
evidence for halogen chemistry in the troposphere
J. Geophys. Res. **103**, 13169-13180 (1998)

Ariya, P.A., Niki, H., Harris, G.W., Anlauf, K.G., and Worthy, D.E.J.
Polar sunrise experiment 1995: hydrocarbon measurements and tropospheric Cl- and Br-atoms
chemistry
Atmos. Environ. **33**, 931-938 (1999)

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, Jr., R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J., and Troe, J.
Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV.
J. Phys. Chem. Ref. Data **26**, 521-1011 (1997)

Barnes, I., Bastian, V., Becker, K.H., Fink, E.H., Klein, T., Kriesche, V., Nelson, W., Reimer, A.,
Zabel, F.
BMFT-Projekt UC/FKW23, Abschlußbericht 1984, Hrsg. GSF München, BPT-Bericht 11/84,
ISSN 0176/0777

Barnes, I., Becker, K.H., and Starcke, J.

Fourier-Transform IR spectroscopic observation of gaseous Nitrosyl Iodine, Nitryl Iodine, and Iodine Nitrate

J. Phys. Chem. **95**, 9736-9740 (1991)

Barnes, I., Becker, K.H., and Starcke, J.

FTIR spectroscopic observation of gaseous HOI

Chem. Phys. Let. **196**, 578-582 (1992)

Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J., and Rasmussen, R.A.

Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower arctic atmosphere
Nature **334**, 138-141 (1988)

Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Hart, W.R.

Polar sunrise experiment 1992 (PSE 1992). Preface

J. Geophys. Res. **99**, 25313-25314 (1994)

Bedjanian, Y., Poulet, G., and Le Bras, G.

Low-pressure study of the reactions of Br atoms with alkenes. 1. Reaction with propene

J. Phys. Chem. **102**, 5867-5875 (1998)

Behnke, W., Scheer, V., and Zetzsch, C.

Production of BrNO₂, Br₂ and ClNO₂ from the reaction between sea-spray aerosol and N₂O₅

J. Aerosol. Sci. **S25**, 277-278 (1994)

Behnke, W., George, C., Scheer, V., and Zetzsch, C.

Production and decay of ClNO₂ from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: bulk and aerosol experiments

J. Geophys. Res. **102**, 3795-3804 (1997)

Bernitt, D.L., Miller, R.H., and Hisatsune, I.C.

Infrared spectra of isotopic nitryl halides

Spectrochim. Acta **23A**, 237-248 (1967)

Bierbach, A., Barnes, I., and Becker, K.H.

Rate coefficients for the gas-phase reactions of bromine radicals with a series of alkenes, dienes, and aromatic hydrocarbons at 298 ± 2 K

Int. J. Chem. Kinet. **28**, 565-577 (1996)

Bierbach, A., Barnes, I., and Becker, K.H.

FT-IR product study of the gas-phase Br-initiated oxidation of *trans*-2-butene under atmospheric conditions between 246 and 298 K

Tellus **49B**, 566-582 (1997)

Bierbach, A.

persönliche Mitteilung (1998)

Bottenheim, J.W., Barrie, L.A., Atlas, E., Heidt, L.E., Niki, H., Rasmussen, R.A., and Shepson, P.B.

Depletion of lower tropospheric ozone during arctic spring

J. Geophys. Res. **95**, 18555-18568 (1990)

Burkholder, J.B., Talukdar, R.K., and Ravishankara, A.R.

Temperature dependence of the ClONO₂ UV absorption

Geophys. Res. Lett. **21**, 585-588 (1994)

Burkholder, J.B., Ravishankara, A.R., and Solomon, S.

UV/visible and IR absorption cross sections of BrONO₂

J. Geophys. Res. **100**, 16793-16800 (1995)

Burkholder, J.B., and Orlando, J.J.

Rate coefficient upper limits for the BrONO₂ and ClONO₂ + O₃ reactions

Geophys. Res. Lett. **25**, 3567-3569 (1998)

Caloz, F., Seisel, S., Fenter, F.F., and Rossi, M.J.

Reactivity of BrNO₂ and ClNO₂ with solid alkali salt substrates

J. Phys. Chem. A **102**, 7470-7479 (1998)

Chambers, R.M., Heard, R.C., and Wayne, R.P.

Inorganic gas-phase reactions of the nitrate radical: $I_2 + NO_3$ and $I + NO_3$

J. Phys. Chem. **96**, 3321-3331 (1992)

Chang, J.S., Baldwin, A.C., and Golden, D.M.

An explanation of the preferential formation of less stable isomers in three-body reactions: $Cl + NO_2 + M$; $ClO + NO_2 + M$

J. Chem. Phys. **71**, 2021-2024 (1979)

Clyne, M.A.A., and White, I.F. (1974)

zitiert in Watson, R.T. (1977)

Davidson, J.A., Cantrell, C.A., Shetter, R.E., McDaniel, A.H., and Calvert, J.G.

Absolute infrared cross sections for $ClONO_2$ at 296 and 223 K

J. Geophys. Res. **92**, 10921-10925 (1987)

Daykin, E.P., and Wine, P.H.

Kinetics of the reactions of IO radicals with NO and NO_2

J. Phys. Chem. **94**, 4528-4535 (1990)

DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., and Molina, M.J.

Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling

JPL publication 97-4; Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California 1997

Deuflhard, P., and Nowak, U.

Efficient numerical simulation and identification of large chemical reaction systems

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90**, 940-946 (1986)

Fan, S.-M., and Jacob, D.J.

Surface ozone depletion in arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols

Nature **359**, 522-524 (1992)

Fenter, F.F., Caloz, F., and Rossi, M.J.

Heterogeneous kinetics of N_2O_5 uptake on salt, with a systematic study of the role of surface presentation (for N_2O_5 and HNO_3)

J. Phys. Chem. **100**, 1008-1019 (1996)

Feuerhahn, M., Minkwitz, R., and Engelhardt, U.

On the formation of nitryl bromide and nitryl iodide and the infrared spectra of the matrix isolated molecules

J. Mol. Spectrosc. **77**, 429-439 (1979)

Fickert, S., Helleis, F., Adams, J.W., Moortgat, G.K., and Crowley, J.N.

Reactive uptake of ClNO_2 on aqueous bromide solutions

J. Phys. Chem. **102**, 10689-10696 (1998)

Finlayson-Pitts, B.J.

Reaction of NO_2 with NaCl and atmospheric implications of NOCl formation

Nature **306**, 676-677 (1983)

Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts, Jr., J.N.

Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques

John Wiley & Sons, New York, 1986

Finlayson-Pitts, B.J., and Johnson, S.N.

The reaction of NO_2 with NaBr : possible source of BrNO in polluted marine atmospheres

Atmos. Environ. **22**, 1107-1112 (1988)

Finlayson-Pitts, B.J., Ezell, M.J., and Pitts, Jr., J.N.

Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N_2O_5 and ClONO_2

Nature **337**, 241-244 (1989 a)

- Finlayson-Pitts, B.J., Livingston, F.E., and Berko, H.N.
Synthesis and identification by infrared spectroscopy of gaseous nitryl bromide, BrNO₂
J. Phys. Chem. **93**, 4397-4400 (1989 b)
- Finlayson-Pitts, B.J., Livingston, F.E., and Berko, H.N.
Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the Arctic spring
Nature **343**, 622-625 (1990)
- Freiling, E.C., Johnston, H.S., and Ogg, Jr., R.A.
The kinetics of the fast gas-phase reaction between nitryl chloride and nitric oxide
J. Chem. Phys. **20**, 327-330 (1952)
- Frenzel, A., Scheer, V., Behnke, W., and Zetzsch, C.
Synthesis and Mid-IR absorption cross sections of BrNO₂
J. Phys. Chem. **100**, 16447-16450 (1996)
- Frenzel, A., Scheer, V., Sikorski, R., George, Ch., Behnke, W., and Zetzsch, C.
Heterogeneous interconversion reactions of BrNO₂, ClNO₂, Br₂ and Cl₂
J. Phys. Chem. **102**, 1329-1337 (1998)
- Ganske, J.A., Berko, H.N., and Finlayson-Pitts, B.J.
Absorption cross sections for gaseous ClNO₂ and Cl₂ at 298 K: Potential organic oxidant source
in the marine troposphere
J. Geophys. Res. **97**, 7651-7656 (1992)
- George, C., Ponche, J.L., Mirabel, Ph., Behnke, W., Scheer, V., and Zetzsch, C.
Study of the uptake of N₂O₅ by water and NaCl solutions
J. Phys. Chem. **98**, 8780-8784 (1994)
- George, C., Behnke, W., Scheer, V., Zetzsch, C., Magi, L., Ponche, J.L., and Mirabel, Ph.
Fate of ClNO₂ over aqueous solutions containing iodide
Geophys. Res. Lett. **22**, 1505-1508 (1995)

Grimley, A.J., and Houston, P.L.

The photochemistry of nitrosyl halides: The $X + \text{NOX} \rightarrow X_2 + \text{NO}(v)$ reaction ($X=\text{Cl,Br}$)

J. Chem. Phys. **72**, 1471-1475 (1980)

Harwood, M.H., and Jones, R.L.

Temperature dependent ultraviolet-visible absorption cross sections of NO_2 and N_2O_4 : Low-temperature measurements of the equilibrium constant for $2 \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

J. Geophys. Res. **99**, 22955-22964 (1994)

Harwood, M. H., Burkholder, J. B., and Ravishankara, A. R.

Photodissociation of BrONO_2 and N_2O_5 : quantum yields for NO_3 production at 248, 308, and 325.5 nm

J. Phys. Chem. **102**, 1309-1317 (1998)

Hausmann, M., and Platt, U.

Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high arctic during polar sunrise experiment 1992

J. Geophys. Res. **99**, 25399-25413 (1994)

Hippler, H., Luu, S.H., Teitelbaum, H., and Troe, J.

Flash photolysis study of the NO-catalyzed recombination of bromine atoms

Int. J. Chem. Kinet. **10**, 155-169 (1978)

Holmes, J.R., O'Brian, R.J., Crabtree, J.H., Hecht, T.A., and Seinfeld, J.H.

Measurement of ultraviolet radiation intensity in photochemical smog studies

Environ. Sci. Tech. **7**, 519-523 (1973)

Houel, N., and van den Bergh, H.

BrNO - Thermodynamic properties, the ultraviolet/vis spectrum, and the kinetics of its formation

Int. J. Chem. Kinet. **9**, 867-874 (1977)

Hubinger, S., and Nee, J.B.

Absorption spectra of Cl₂, Br₂ and BrCl between 190 and 600 nm

J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **86**, 1-7 (1995)

Illies, A.J., and Takacs, G.A.

Gas phase ultra-violet photoabsorption cross-sections for nitrosyl chloride and nitryl chloride

J. Photochem. **6**, 35-42 (1976)

Janowski, B., Knauth, H.-D., und Martin, H.

Chlornitrit, ein metastabiles Zwischenprodukt der Reaktion von Dichlormonoxid mit Nitrosylchlorid

Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **81**, 1262-1270 (1977)

Jobson, B.T., Niki, H., Yokouchi, Y., Bottenheim, J., Hopper, F., and Leitch, R.

Measurements of C₂ - C₆ hydrocarbons during the polar sunrise 1992 experiment: evidence for Cl atom and Br atom chemistry

J. Geophys. Res. **99**, 25355-25368 (1994)

Kawashima, Y., Takeo, H., and Matsumura, C.

Microwave spectrum of cis chlorine nitrite, ClONO

Chem. Phys. Lett. **63**, 119-122 (1979)

Knauth, H.-D.

Über den thermischen Zerfall von ClONO₂ in Gegenwart von NO, ClNO und N₂

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 212-216 (1978 a)

Knauth, H.-D.

Über die Reaktion von NO und ClNO mit ClONO₂ in der Gasphase (Teil 2)

Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 428-435 (1978 b)

Kreutter, K.D., Nicovich, J.M., and Wine, P.H.

Kinetics and thermochemistry of the Br (²P_{3/2}) + NO₂ association reaction

J. Phys. Chem. **95**, 4020-4028 (1991); J. Phys. Chem. **96**, 7146 (1992)

Lee, T.J.

Ab Initio Characterization of ClNO₂, *cis*-ClONO, and *trans*-ClONO

J. Phys. Chem. **98**, 111-115 (1994)

Lee, T.J.

Characterization of BrNO₂, *cis*-BrONO, and *trans*-BrONO. Implications for atmospheric chemistry

J. Phys. Chem. **100**, 19847-19852 (1996)

Leu, M.-T.

Kinetics of the Reaction Cl + NO₂ + M

Int. J. Chem. Kinet. **16**, 1311-1319 (1984)

Leu, M.-T., Timonen, R.S., Keyser, L.F., and Yung, Y.L.

Heterogeneous reactions of HNO₃(g) + NaCl(s) → HCl(g) + NaNO₃(s) and N₂O₅(g) + NaCl(s) → ClNO₂(g) + NaNO₃(s)

J. Phys. Chem. **99**, 13203-13212 (1995)

Livingston, F.E., and Finlayson-Pitts, B.J.

The reaction of gaseous N₂O₅ with solid NaCl at 298 K: estimated lower limit to the reaction probability and its potential role in tropospheric and stratospheric chemistry

Geophys. Res. Lett. **18**, 17-20 (1991)

McConnell, J.C., Henderson, G.S., Barrie, L., Bottenheim, J., Niki, H., Langford, C.H., and Templeton, E.M.J.

Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion

Nature **355**, 150-152 (1992)

Melen, F., and Herman, M.

Vibrational bands of H_xN_yO_z Molecules

J. Phys. Chem. Ref. Data **21**, 831-881 (1992)

Mellouki, A., Poulet, G., and LeBras G.

Upper limit of the rate constants for the reactions of N_2O_5 with OH, HO_2 , Cl, and ClO at 293 K
J. Geophys. Res. **92**, 4217-4221 (1987)

Mellouki, A., Laverdet, G., Jourdain, J.L., and Poulet, G.

Kinetics of the reactions $\text{Br} + \text{NO}_2 + \text{M}$ and $\text{I} + \text{NO}_2 + \text{M}$
Int. J. Chem. Kinet. **21**, 1161-1172 (1989)

Molina, L.T., and Molina, M.J.

Ultraviolet Absorption Spectrum of Chlorine Nitrite, ClONO
Geophys. Res. Lett. **4**, 83-86 (1977)

Mozurkewich, M.

Mechanism for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions
J. Geophys. Res. **100**, 14199-14207 (1995)

Nelson, H.H., and Johnston, H.S.

Kinetics of the Reaction of Cl with ClNO and ClNO₂ and the Photochemistry of ClNO₂
J. Phys. Chem. **85**, 3891-3896 (1981)

Nicovich, J.M., Shackelford, C.J., and Wine, P.H.

Kinetics of the $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{CHO}$ photochemical chain reaction
J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **51**, 141-153 (1990)

Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., and Breitenbach, L.P.

Fourier Transform IR Spectroscopic Observation of Chlorine Nitrite, ClONO, Formed via $\text{Cl} + \text{NO}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{ClONO} (+\text{M})$
Chem. Phys. Lett. **59**, 78-79 (1978)

Oltmans, S.J., and Komhyr, W.D.

Surface ozone distributions and variations from 1973 - 1984 measurements at the NOAA geophysical monitoring for climate change baseline observations

J. Geophys. Res. **91**, 1174-1180 (1986)

Orlando, J.J., and Tyndall, G.S.

Rate coefficients for the thermal decomposition of BrONO₂ and the heat of formation of BrONO₂

J. Phys. Chem. **100**, 19398-19405 (1996)

Patrick, R., and Golden, D.M.

Third-Order Rate Constants of Atmospheric Importance

Int. J. Chem. Kinet. **15**, 1189-1227 (1983)

Ramacher, B., Rudolph, J., and Koppmann, R.

Hydrocarbon measurements during tropospheric ozone depletion events: evidence for halogen atom chemistry

J. Geophys. Res. **104**, 3633-3653 (1999)

Ravishankara, A.R., Smith, G.J., and Davis, D.D.

A Kinetics Study of the Reaction of Cl with NO₂

Int. J. Chem. Kinet. **20**, 811-814 (1988)

Ryason, R., and Wilson, M.K.

Vibrational spectrum and structure of nitryl chloride

J. Chem. Phys. **22**, 2000-2003 (1954)

Sander, R., and Crutzen, P.J.

Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea

J. Geophys. Res. **101**, 9121-9138 (1996)

Sander, S.P

Temperature dependence of the NO₃ absorption spectrum

J. Phys. Chem. **90**, 4135-4142 (1986)

Scheffler, D., Grothe, H., Willner, H., Frenzel, A., and Zetzsch, C.

Properties of pure nitryl bromide. Thermal behavior, UV/VIS and FTIR spectra, and photoisomerization to *trans*-BrONO in an Argon matrix

Inorg. Chem. **36**, 335-338 (1997)

Schmeisser, M., und Brändle, K.

Halogennitrate und ihre Reaktionen

Angew. Chem. **11**, 388-393 (1961)

Schönle, G., Knauth, H. D., and Schindler, R. N.

Pressure dependence of the exchange reaction between ClONO₂ and ¹⁵NO₂

J. Phys. Chem. **83**, 3297-3302 (1979)

Schroeder, W.H., and Urone, P.

Formation of nitrosyl chloride from salt particles in air

Environ. Sci. Technol. **8**, 756-758 (1974)

Schweitzer, F., Mirabel, P., and George, C.

Multiphase chemistry of N₂O₅, ClNO₂ and BrNO₂

J. Phys. Chem. **102**, 3942-3952 (1998)

Seeley, J.V., Jayne, J.T., and Molina, M.J.

Kinetic studies of chlorine atom reactions using the turbulent flow tube technique

J. Phys. Chem. **100**, 4019-4025 (1996)

Siebert, H.

Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie

Springer Verlag; Berlin-Heidelberg (1966)

- Solberg, S., Schmidbauer, N., Semb, A., Stordal, F., and Hov, O.
Boundary-layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic in spring
J. Atmos. Chem. **23**, 301-332 (1996)
- Sturges, W.T., and Barrie, L.A.
Chlorine, bromine and iodine in arctic aerosols
Atmos. Environ. **22**, 1179-1194 (1988)
- Tellinghuisen, J.
Resolution of the visible-infrared absorption spectrum of I₂ into three contributing transitions
J. Chem. Phys. **58**, 2821-2834 (1973)
- Tevault, D.E.
Matrix reactions of bromine atoms and NO₂ molecules
J. Phys. Chem. **83**, 2217-2221 (1979)
- Timonen, R.S., Seetula, J.A., and Gutman, D.
Kinetics of the reactions of alkyl radicals (CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇, and *t*-C₄H₉) with molecular bromine
J. Phys. Chem. **94**, 3005-3008 (1990)
- Timonen, R.S., Seetula, J.A., Niiranen, J., and Gutman, D.
Kinetics of the reactions of halogenated methyl radicals with molecular bromine
J. Phys. Chem. **95**, 4009-4014 (1991)
- Van den Bergh, H., and Troe, J.
Kinetic and thermodynamic properties of INO and INO₂ intermediate complexes in iodine recombination
J. Chem. Phys. **64**, 736-742 (1976)
- Vikis, A.C., and MacFarlane, R.
Reaction of iodine with ozone in the gas phase
J. Phys. Chem. **89**, 812-815 (1985)

Vogt, R., Crutzen, P.J., and Sander R.

A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer

Nature **383**, 327-330 (1996)

Wängberg, I., Etzkorn, T., Barnes, I., Platt, U., and Becker, K.H.

Absolute determination of the temperature behavior of the $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + (\text{M}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M})$ equilibrium

J. Phys. Chem. **101**, 9694-9698 (1997)

Watson, R.T.

Rate constants for reactions of ClO_x of atmospheric interest

J. Phys. Chem. Ref. Data **6**, 871-917 (1977)

Wilkins, Jr., R.A., Dodge, M.C., and Hisatsune, I.C.

Kinetics of nitric oxide catalyzed decomposition of nitryl chloride and its related nitrogen isotope exchange reactions

J. Phys. Chem. **78**, 2073-2076 (1974)

Wilson, W.W., and Christie, K.O.

Bromine nitrates

Inorg. Chem. **26**, 1573-1580 (1987)

Yarwood, G., and Niki, H. (1991)

zitiert als private Mitteilung in Kreutter et al. (1991)

Zahniser, M.S., Chang, J.S., and Kaufman, F.

Chlorine nitrate: kinetics of formation by $\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M}$ and of reaction with OH

J. Chem. Phys. **67**, 997-1003 (1977)