

**Untersuchungen
zum atmosphärenchemischen Abbau
langkettiger Aldehyde**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
(Dr. rerum naturalium)
des
Fachbereiches 9 - Chemie
der
Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von
Heike Plagens
aus
Velbert

Mai 2001

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis Mai 2001 im Fachbereich 9 - Physikalische Chemie der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr. K. H. Becker angefertigt.

Referent: Prof. Dr. K. H. Becker

Korreferent: Prof. Dr. E. H. Fink

- Ich danke Herrn Prof. Dr. K. H. Becker für die freundliche Überlassung des Themas und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. E. H. Fink danke ich für die Übernahme des Korreferates und das Interesse an meiner Arbeit.
- Ganz besonders danken möchte Herrn Dr. I. Barnes sowohl für das weitreichende Interesse an meiner Arbeit als auch für die anregenden, intensiven und wertvollen Diskussionen.
- Mein aufrichtiger Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. T. Maurer und Herrn Dr. R. Bröske für das große Interesse an einigen Themenbereichen dieser Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft.
- Mein Dank gilt weiterhin allen Kolleginnen und Kollegen für die Unterstützung, sei es durch aufmunternde Worte, nützliche Ratschläge und Diskussionen oder einfaches Korrekturlesen, sowie den Mitarbeitern der Werkstatt für ihre schnelle und fachgerechte Hilfe bei technischen Problemen.
- Herrn Dipl. Ing. V. Kriesche, Herrn Dipl. Ing. W. Nelsen und Herrn R. Giese danke ich für die meist sofortige Hilfe bei kleineren und größeren technischen Notfällen in der Halle der Naturwissenschaften.
- Herrn Dipl. Ing. V. Kriesche und Herrn Dr. K. J. Brockmann möchte ich für die Konstruktion des Europäischen Photoreaktors in Valencia, Spanien, danken, ohne den ein großer Teil der Photolyseexperimente dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- Herrn Dr. K. Wirtz und den Mitarbeitern des analytischen Labors im CEAM, Valencia (Spanien) danke ich für ihre Unterstützung bei den Meßkampagnen im Europäischen Photoreaktor.
- Ich möchte Frau N. Thomas für ihre experimentelle Unterstützung im Rahmen eines Forschungspraktikums danken.
- Mein Dank gilt ebenfalls der TT-Runde, die allgemein einen großen Anteil zum angenehmen Arbeitsklima beigetragen hat.
- Besonders danken möchte ich Herrn Dipl. Chem. M. Spittler und Herrn Dipl. Chem. S. Schenk für die professionelle Unterstützung bei Soft- und Hardwareproblemen bei der Anfertigung dieser Arbeit.
- Ein besonders lieber Dank gilt Herrn Dr. F. M. Schmidt für jede denkbar mögliche Unterstützung zur rechten Zeit.
- Ein ganz besonders herzlicher Dank gilt Herrn W. Creutzburg und allen, die mich sonst noch in der Entscheidung für diesen Weg bestärkt haben.
- Meinen Eltern möchte ich für die Unterstützung während des gesamten Studiums danken.

Für Carsten

(„Schenky“)

in memoriam

Abstract

In this work bimolecular rate constants for the reactions of hexanal, heptanal, octanal and nonanal with OH and Cl radicals have been determined at (298 ± 2) K and (1000 ± 20) mbar. Additionally the Cl rate constant for butanal has been measured. The values obtained (in units of $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) are summarised in Table 1.

Table 1:

<i>aldehyde</i>	k_{OH}	k_{Cl}
butanal	-	$(2.21 \pm 0.16) \cdot 10^{-10}$
hexanal	$(2.71 \pm 0.20) \cdot 10^{-11}$	$(3.23 \pm 0.15) \cdot 10^{-10}$
heptanal	$(2.78 \pm 0.25) \cdot 10^{-11}$	$(3.53 \pm 0.10) \cdot 10^{-10}$
octanal	$(2.88 \pm 0.25) \cdot 10^{-11}$	$(4.34 \pm 0.20) \cdot 10^{-10}$
nonanal	$(2.88 \pm 0.20) \cdot 10^{-11}$	$(4.82 \pm 0.20) \cdot 10^{-10}$

Quantitative gas-phase UV absorption spectra of hexanal and heptanal have been measured. For octanal and nonanal qualitative UV absorption spectra have been obtained. The absorption maxima for all the compounds are around 295 nm. The UV absorption cross sections obtained at 295 nm are (in units of $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$): $(6.03 \pm 0.12) \cdot 10^{-20}$ for hexanal and $(6.85 \pm 0.25) \cdot 10^{-20}$ for heptanal.

The photolysis frequency of hexanal has been measured under natural light conditions in the **European Photoreactor (EUPHORE)** in Valencia, Spain. A value of $J = (1.81 \pm 0.10) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ was obtained for 40° N , a zenith angle of 16.9° and a sunny, cloudless sky. For these conditions this corresponds to an atmospheric photolytic lifetime of $\tau_{hv}(\text{hexanal}) = (15 \pm 1) \text{ h}$. An overall quantum yield of $\phi = (0.31 \pm 0.02)$ has been derived for photolysis under these conditions.

A product study of the photolysis of hexanal has been performed with different light sources. The experimental data show differences in the product distribution between the laboratory measurements and the outdoor smog chamber experiments.

The photolysis mechanism of hexanal consists of at least three main pathways:

- a radical channel (Norrish Typ I) leading to the formation of the 1-pentyl and the HCO radical
- two non-radical channels:
 - a) a Norrish Type II channel leading to the main products ethanal and 1-butene
 - b) a cyclisation which gives two isomeric cyclobutanols as products

The latter non-radical channel has been observed for the first time in this work. The relative importance of the different channels depends on the wavelength of the light source (see Table 2).

Table 2:

<i>hexanal photolysis</i>	<i>light sources</i>		
	<i>TUV-lamps $I_{max} = 254\text{ nm}$</i>	<i>TL12-lamps $I_{max} = 315\text{ nm}$</i>	<i>natural sunlight EUPHORE</i>
Norrish Type I (radical)	(37 ± 6) %	(23 ± 9) %	(2.6 ± 0.1) %
Norrish Type II (non-radical)	(65 ± 10) %	(73 ± 8) %	(62 ± 7) %
2 nd non-radical cyclisation channel	-	(4.0 ± 0.4) %	(36 ± 4) %

Under natural light conditions primary production of radicals seems to be of minor importance. Secondary radical formation is possible by the photolysis of the product ethanal.

A product study of the reaction of hexanal with OH radicals in the presence of NO_x has been performed. 1-Pentoxy and hexanoylperoxy radicals are important intermediates of the photo-oxidation. Reaction of the hexanoylperoxy radical forms an hexanoylperoxynitrate which is a reservoir for NO_x. Thus it can be of importance due to the transport of NO_x to clean air areas.

The results support that for the 1-pentoxy radical

- decomposition in HCHO and a 1-butyl radical is negligible
- reaction with O₂ occurs to ~ 35 % and leads to formation of pentanal
- the main channel is isomerisation (~ 65 %)
- a second isomerisation leads to formation of δ-hydroxypentanal.

Only the photolysis of aldehydic products such as pentanal can lead to radical formation. The fate of the multifunctional compound δ-hydroxipentanal is unknown and requires investigation.

The photolysis of *trans*-2-hexenal has been investigated. Photolysis results in a fast photoisomerisation to *cis*-2-hexenal. The photolyses of both compounds is slow. Further investigations are required to determine the photolysis products.

1	<i>Einleitung</i>	1
1.1	Langkettige Aldehyde und ihre Bedeutung für die Umwelt	1
1.2	Stand des Wissens	3
1.3	Ziel dieser Arbeit	9
2	<i>Experimentelles</i>	10
2.1	Photoreaktoren	10
2.1.1	1080 l-Reaktor	10
2.1.2	480 l-Reaktor	12
2.1.3	20 l-Reaktor	14
2.1.4	Der Europäische Photoreaktor (EUPHORE)	15
2.2	Durchführung und Auswertung	18
2.2.1	Allgemeines	18
2.2.2	UV-Spektren	20
2.2.3	Bestimmung der Photolysefrequenzen	21
2.2.4	Reaktionskinetik: Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	23
2.2.5	Produktanalysen	26
3	<i>Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten</i>	30
3.1	Reaktionen mit OH-Radikalen	32
3.1.1	Ergebnisse	32
3.1.2	Diskussion	36
3.2	Reaktionen mit Cl-Radikalen	42
3.2.1	Ergebnisse	42
3.2.2	Diskussion	45
4	<i>UV-Absorptionsspektren von Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal</i>	51
4.1	Ergebnisse	51
4.2	Diskussion	54
5	<i>Photolyse von Hexanal</i>	59
5.1	Photolyse von Hexanal im Europäischen Photoreaktor (EUPHORE)	59
5.1.1	Ergebnisse	60
5.2	Photolyse von Hexanal mit verschiedenen Quecksilber-Niederdrucklampen im 1080 l-Reaktor	68
5.2.1	Ergebnisse	69
5.3	Diskussion	71

6	<i>Produktanalyse der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen</i>	83
6.1	Produktanalyse ohne NO_x	83
6.2	Produktanalyse mit NO_x	84
6.2.1	Ergebnisse	84
6.2.2	Diskussion	91
7	<i>Chemie des 1-Pentoxiradikals in der Atmosphäre</i>	99
7.1	Photolyse von Pentyliodid in Abwesenheit von NO_x	99
7.1.1	Ergebnisse	99
7.1.2	Diskussion	102
7.2	Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x	111
7.2.1	Ergebnisse	111
7.2.2	Diskussion	118
8	<i>Photolyse von trans-2-Hexenal</i>	126
8.1	Bestimmung der Photolysefrequenz von trans-2-Hexenal im Europäischen Photoreaktor (EUPHORE)	126
8.2	Produktanalyse	127
8.3	Diskussion	132
9	<i>Zusammenfassung</i>	136
10	<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	139
11	<i>Experimentelle Parameter</i>	140
12	<i>Synthese von Methylnitrit</i>	143
13	<i>Absorptionsquerschnitte</i>	144
13.1	Hexanal	144
13.2	Heptanal	145
13.3	Oktanal	145
13.4	Nonanal	145
13.5	Pentyliodid	146
13.6	Trans-2-Hexenal	146
14	<i>Verwendete Chemikalien und Gase</i>	147
15	<i>Literaturverzeichnis</i>	148

1 Einleitung

1.1 Langkettige Aldehyde und ihre Bedeutung für die Umwelt

Die Kombination von flüchtigen, organischen Verbindungen (volatile organic compounds, VOCs), hohen Stickoxidkonzentrationen, Sonneneinstrahlung und Mangel an Luftdurchmischung in der Troposphäre führt zu erhöhter Bildung von Photooxidantien, insbesondere Ozon („Sommersmog“). Die anthropogene Gesamtemission an VOCs ohne Methan (NMHC) wird vom Umweltbundesamt für das Jahr 1997 mit 2135 kt angegeben [1]. Daran haben der Straßenverkehr (677 kt) und die Verwendung von Lösemitteln in Industrie, Gewerbe und Haushalt (1090 kt) den größten Anteil. Die globalen, biogenen NMHC-Emissionen werden auf 1150 Tg C/a geschätzt, wobei Isopren mit 44 % den Hauptanteil ausmacht [2].

Aliphatische Aldehyde, wie Hexanal und die längerkettigen Homologen, sowie auch die ungesättigte Verbindung *trans*-2-Hexenal gehören ebenfalls zu dieser Substanzklasse.

Als anthropogene Quellen dieser Verbindungen sind der Automobilverkehr, Zigarettenrauch und Kochen/Braten von Fleisch zu nennen [3] – [8].

Aliphatische und ungesättigte Aldehyde, wie Ethanal und Acrolein, werden zum Beispiel bei der Verbrennung von Dieselmotoren freigesetzt [3]. Es werden auch signifikante Konzentrationen langkettiger Aldehyde wie Heptanal, Oktanal und auch Dekanal im Stadtbereich gemessen [4], [5], [6].

In Untersuchungen von Zigarettenrauch herkömmlicher Zigaretten wurden über GC-Messungen verschiedene Carbonylverbindungen identifiziert, wobei als Hauptkomponente Ethanal (46 – 72 % einer Probe von 26 Zigarettenzügen) gefunden wurde, gefolgt von Hexanal an dritter Stelle und Oktanal an sechster Stelle [7].

Bei Messungen im Haus-/Wohnbereich in der Nähe von Kochstellen unterschiedlichster Art wurde ebenfalls Hexanal detektiert [8].

Biogene Quellen sind verschiedene Pflanzenarten. Bei Außenluftmessungen in einem Vorort von New Jersey wurde von Zhang et al. [9] eine maximale Konzentration von 1,8 ppb Hexanal mittels HPLC-Analytik nachgewiesen. Dies entsprach einem Anteil von 4,3 % an der gesamten VOC-Emission. Je nach Art der Pflanze können diese Emissionen auch in der Größenordnung der Emissionsstärke von Monoterpenen liegen, was 127 Tg C/a entspricht [2], [10].

Hexanal, Nonanal und *trans*-2-Hexenal wurden als Emissionen von Klee und Gras detektiert [11], [12]. Die nachgewiesene Menge an Hexanal machte an der Gesamtemission von Gras einen Anteil von 3 – 4 % aus. Bei Klee ist dieser Anteil mit < 0,1 % wesentlich kleiner [11].

Insbesondere bei Gras kann man die Emissionen von Hexanal und *trans*-2-Hexenal sogar riechen: auf einer frisch gemähten Wiese hat man den bekannten Geruch von „frisch gemähtem Gras“, der auf Emissionen von Hexanal und *trans*-2-Hexenal beruht und von frisch geschnittenen, beziehungsweise verwundeten Blattoberflächen herrührt [13], [14]. Die Emissionen von *trans*-2-Hexenal steigen im Vergleich zu ungeschnittenen Blattflächen deutlich an. 7 – 8 % der Gesamtemission von „verwundeten“ Pflanzenoberflächen sind *trans*-2-Hexenal. Daher stammt auch der Trivialname für diese Substanz: Blätteraldehyd. *Trans*-2-Hexenal wird auch als Aromastoff für zum Beispiel grünen Tee im großen Maßstab (50000 kg/a) industriell hergestellt [13]. Verbindungen dieser Art entstehen ebenfalls bei der atmosphärischen Photooxidation von aromatischen Substanzen [15].

Nonanal ist ein Bestandteil der Blätter und des Stammes von Weizen. Daher wird es während der Wachstums- und Gedeihungsperiode von Weizen emittiert [16].

Sauerstoffhaltige Verbindungen wie Aldehyde und Ketone sind auch Reaktionszwischenprodukte von anderen VOC's. So wurden die aliphatischen Aldehyde Hexanal bis Dekanal bei der Photooxidation von 1-Okten und 1-Deken in Aerosolproben gefunden [17].

Langkettige Aldehyde können einen bedeutenden Beitrag zum Radikalbudget der Troposphäre haben, da sie beim Abbau über Photolyse Radikalketten bilden können, die durch weitere Reaktionen troposphärisches Ozon und andere Photooxidantien bilden können [18], [19]. Für Aldehyde bis Pentanal ist die Photolyse bereits untersucht worden [20], [21], [22]. Aldehyde sind eine mögliche Quelle von HO_x in Tropfen oder Wolken [23]. Es wäre also möglich, daß auch langkettige Aldehyde zur Ozonbildung beitragen [21]. Das Radikalbudget der Troposphäre ist bisher noch nicht gut bekannt. Die Konzentrationen von HO₂ lassen sich zwar zufriedenstellend über Modelle beschreiben, aber die OH-Radikalkonzentration wird bei mittlerer NO_x-Konzentration um einen Faktor zwei zu hoch geschätzt [24]. Dies deutet darauf hin, daß der angenommene chemische Mechanismus zur Radikalbildung Lücken im Bereich der Abbauprodukte anthropogener und biogener Kohlenwasserstoffe aufweist. Somit sollten auch langkettige, aliphatische Aldehyde im Hinblick auf das Radikalbudget und die Ozonbildung in der Troposphäre auf ihre Abbaumechanismen und Produkte hin untersucht werden.

Ein weiterer Verlustprozeß der Aldehyde in der Atmosphäre ist die Reaktion mit OH-Radikalen. Die Reaktion mit NO₃-Radikalen in der Nacht spielt aufgrund der kleinen NO₃-Geschwindigkeitskonstanten eine eher untergeordnete Rolle [25]. In Küstenregionen und in der maritimen Grenzschicht können Aldehyde auch über Reaktion mit Cl-Atomen abgebaut werden, deren mittlere Konzentration dort mit $[Cl] \leq 1 \cdot 10^4$ Moleküle cm⁻³ geschätzt wird [26]. Für die mittlere Cl-Atomkonzentration in der Troposphäre wird $[Cl] \leq 1 \cdot 10^3$ Moleküle cm⁻³ angenommen [27], [28]. Somit sollte im allgemeinen die Reaktion mit Cl-Atomen als Verlustprozeß für Aldehyde eine untergeordnete Rolle spielen. Da die Reaktion von Cl-Atomen mit VOCs generell viel schneller ist als die mit OH-Radikalen, kann es in maritimen Regionen zu einem schnelleren Abbau der Aldehyde über Cl-Atome kommen, da das Verhältnis $k_{Cl}[Cl]/k_{OH}[OH]$ zugunsten der Cl-Reaktion ausfallen sollte.

1.2 Stand des Wissens

Die Photolyse als Verlustprozeß von Aldehyden in der Atmosphäre läuft nach dem Norrish Typ I (radikalisch) und Norrish Typ II (molekular) ab [29], [30]. Somit existieren zwei Photolysekanäle (siehe Abb. 1-1), wobei der nichtradikalische Kanal über einen Übergangszustand verläuft. Das dabei gebildete Enol reagiert dann über Keto-Enol-Tautomerie zu einem Aldehyd beziehungsweise einem Keton weiter (siehe Abb. 1-2).

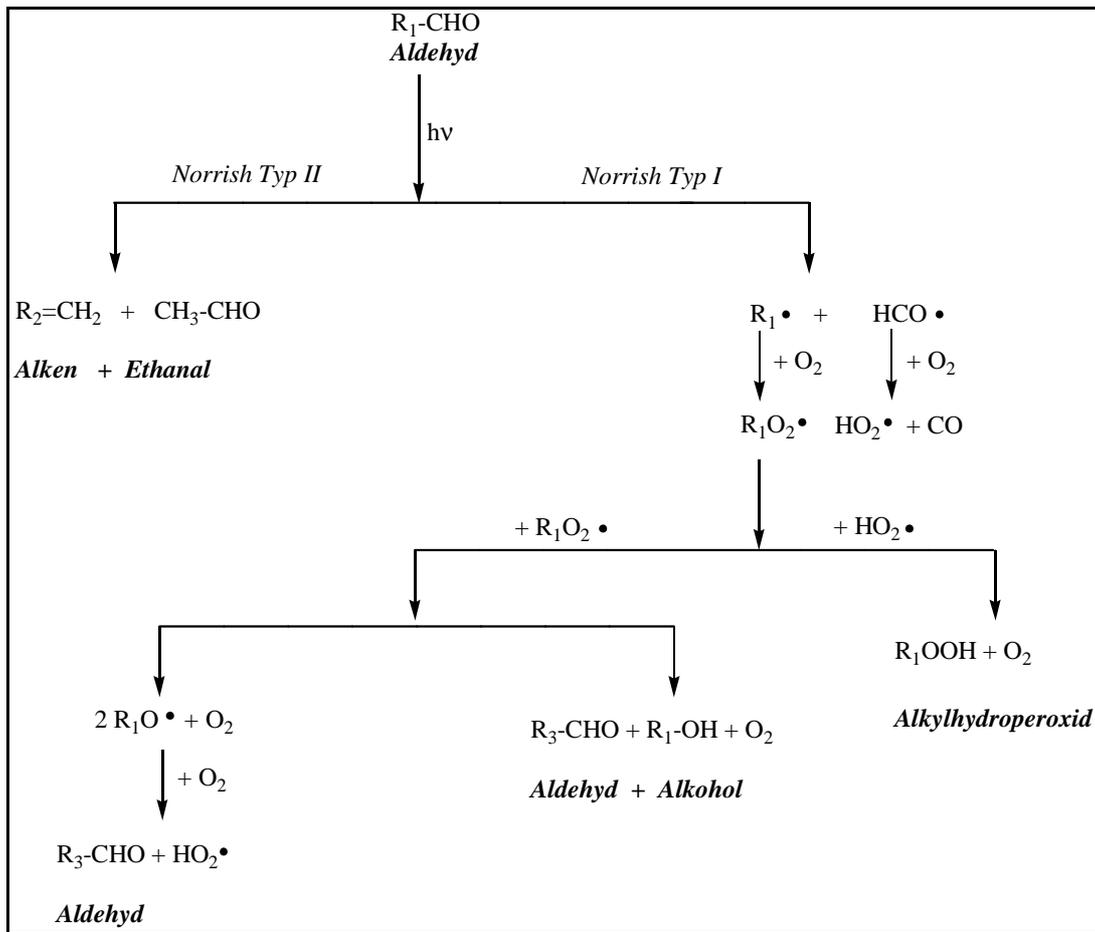


Abb. 1-1: Photolyse von Aldehyden nach dem radikalischen Norrish Typ I- und dem nicht-radikalischen Norrish Typ II-Mechanismus

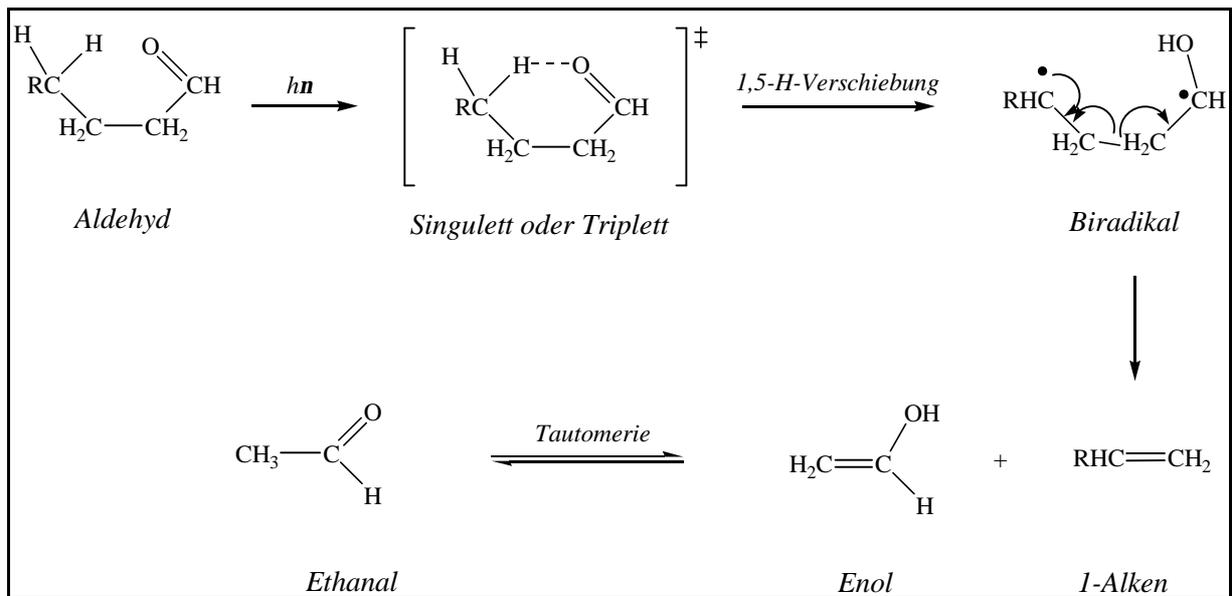


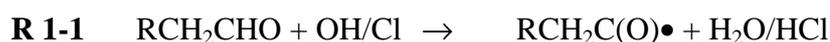
Abb. 1-2: Reaktionsweg des molekularen Norrish Typ II Photolysemechanismus' am Beispiel eines Aldehydes

Für kürzerkettige Aldehyde ist der radikalische Photolysekanal der Hauptabbauweg bei der Photolyse [31]. So wurden Untersuchungen von Acetaldehyd bis Butanal im Europäischen Photoreaktor (siehe Kapitel 2.1.4) durchgeführt, die zeigen, daß die Photolyse von C₂- bis C₄-Aldehyden unter atmosphärischen Bedingungen und natürlicher Lichteinstrahlung zu ungefähr 25 % nach dem nichtradikalischen Photolysekanal und zu 75 % nach dem radikalischen Photolysekanal abläuft [21]. Experimente zur Photolyse von Pentanal unter gleichen Bedingungen zeigen, daß scheinbar ab einer Kettenlänge von 5 C-Atomen der radikalische Photolysekanal an Bedeutung verliert und mehr als 60 % anderweitig reagieren [21], [22].

Die Reaktion mit OH-Radikalen ist ein weiterer, wichtiger Abbauweg für Aldehyde, da die bisher experimentell bestimmten OH-Geschwindigkeitskonstanten für Propanal bis Pentanal einige $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ groß sind und eine atmosphärische Lebensdauer gegenüber der Reaktion mit OH-Radikalen für eine durchschnittliche, über 24 h am Tag und über das ganze Jahr verteilte OH-Radikalkonzentration von $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ von 10 – 12 h ergeben [32], [33]. Im direkten Vergleich mit der Photolyse als Verlustprozeß ist die Reaktion mit OH-Radikalen der Hauptabbauweg für langkettige, aliphatische Aldehyde.

Die alleinige Kenntnis der kinetischen Daten aber reicht nicht aus, um eindeutige Aussagen über die Relevanz der Reaktion von Aldehyden mit OH-Radikalen in der Atmosphäre zu machen. Es ist ebenfalls notwendig, den Abbaumechanismus zu untersuchen, da die entstehenden Produkte auch von atmosphärenchemischer Bedeutung sein können. Dabei ist zu unterscheiden, ob die Reaktion in stark verschmutzter Luft (viel NO_x) oder in wenig belasteter Umgebung (wenig NO_x) stattfindet.

Der erste Reaktionsschritt beim Abbau mit OH- beziehungsweise Cl-Radikalen wird durch eine H-Abstraktion eingeleitet, die bevorzugt an der Aldehydgruppe stattfindet und zur Bildung des Acylradikals RCH₂C(O)• führt:



Dieses Acylradikal kann sehr schnell mit molekularem Sauerstoff unter Bildung eines Acylperoxiradikals RCH₂C(O)O₂• reagieren [34] (R 1-2).

Der thermische Zerfall von Acylradikalen in CO und ein Alkylnradikal ist bei T = (298 ± 2) K vernachlässigbar und ohne Bedeutung [35], [36].



Das gebildete Acylperoxiradikal reagiert in Gegenwart von NO zu einem Acyloxiradikal und NO₂:



Diese Reaktion führt zu einer Verstärkung der Ozonbildung durch die Photolyse des gebildeten NO₂ („Sommersmog“):



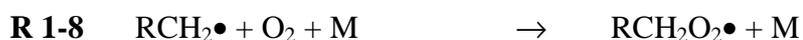
Das Acyloxiradikal kann nun in ein Alkyldradikal und CO₂ zerfallen:



Das Acylperoxyradikal kann ebenso NO₂ addieren und Peroxiacylnitrate bilden (zum Beispiel PAN: Peroxiacetylnitrat), die aufgrund ihrer Stabilität NO_x in Reinluftgebiete transportieren können [37], [38]:



Das in R 1-6 gebildete Alkyldradikal kann molekularen Sauerstoff addieren. Es wird ein Alkylperoxiradikal RCH₂O₂· gebildet, welches analog zu R 1-3 ebenfalls mit NO unter Bildung eines Alkoxiradikals RCH₂O· und NO₂ (R 1-9) reagieren und somit die Ozonbildung verstärken kann (R 1-4, R 1-5):



Aliphatische Aldehyde bilden 1-Alkoxiradikale, deren Chemie noch nicht gut bekannt ist. Das 1-Alkoxiradikal kann in HCHO und ein um eine CH₂-Gruppe kürzeres Alkylradikal zerfallen (R 1-10), mit O₂ zu einem Aldehyd reagieren (R 1-11) oder, je nach Kettenlänge, über einen ringförmigen Übergangszustand unter Bildung eines Hydroxialkylradikals isomerisieren (1,5-H-Verschiebung, Abb. 1-3, R 1-12):

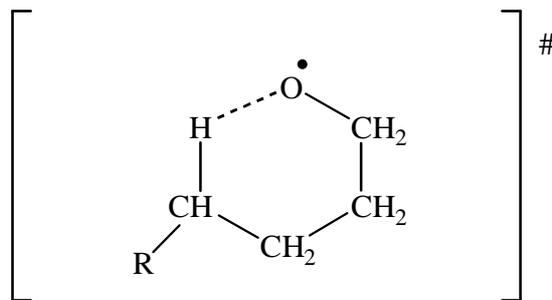


Abb. 1-3: Ringförmiger Übergangszustand bei der Isomerisierungsreaktion (1,5-H-Verschiebung) eines 1-Alkoxiradikals (R 1-12)



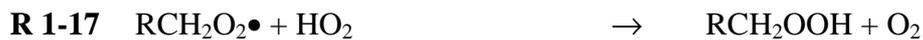
Diese Hydroxialkylradikale können, analog dem 1-Alkoxiradikal, ebenfalls O₂ addieren (R 1-13) und anschließend mit NO zu NO₂ und einem 1-Hydroxi-4-Alkoxiradikal weiterreagieren (R 1-14):



Das 1-Hydroxi-4-Alkoxiradikal kann ebenfalls über einen sechsgliedrigen Übergangszustand isomerisieren (1,5-H-Verschiebung, R 1-15) und über Reaktion mit O₂ einen δ-Hydroxialdehyd bilden (R 1-16).



In Gebieten mit geringen Konzentrationen an NO_x finden bevorzugt Reaktionen mit HO₂•- und CH₃O₂•-Radikalen statt, die zu den reaktiven Produkten wie Hydroperoxide oder Alkoxiradikale führen können:



Der Abbau über Cl-Atome sollte ebenso nach dem für die OH-Reaktion beschriebenen Mechanismen ablaufen, wobei der Angriff durch Cl-Radikale nicht ganz so selektiv an der -CHO-Gruppierung des Aldehydes erfolgt [39]. Aber im allgemeinen sind beide Abbauewege vergleichbar.

Die Chemie des Abbaus von langkettigen Aldehyden mit OH- beziehungsweise Cl-Radikalen ist noch nicht gut bekannt. Wichtig ist also die Produktanalyse der Reaktion von langkettigen Aldehyden mit OH-Radikalen im Hinblick auf mögliche Bildung von Radikalen und das Ozonbildungspotential der Aldehyde selbst.

1.3 Ziel dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Kinetik langkettiger, aliphatischer Aldehyde (Butanal, Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal) bezüglich ihrer Reaktionen mit den atmosphärenchemisch relevanten OH- und Cl-Radikalen und der Photolyse unter atmosphärischen Bedingungen. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und Photolysefrequenzen sind bisher größtenteils noch nicht bekannt. Ihre Kenntnis ist wichtig, um diese Reaktionswege für den Abbau langkettiger Aldehyde in der Atmosphäre bezüglich ihrer Bedeutung abschätzen zu können.

Die Produktanalyse der Verlustprozesse von langkettigen Aldehyden wurde anhand von Hexanal als Modellsubstanz durchgeführt und daraus Abbaumechanismen postuliert.

Bei der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen sollte das 1-Pentoxiradikal entstehen, dessen atmosphärenchemischer Abbau noch weitgehend unbekannt ist. Die Photolyse von Pentyliodid wurde ebenfalls zur Produktstudie des möglicherweise für die Chemie der Atmosphäre wichtigen 1-Pentoxiradikals verwendet, da sie zu 100 % das 1-Pentylradikal bildet, welches dann zu dem 1-Pentoxiradikal weiterreagiert. [40].

Die Photolyse von Hexanal sollte ebenfalls auf ihre Produkte untersucht werden, da die Photolyse von Aldehyden möglicherweise eine bedeutende Quelle für Radikale sein kann [30]. Dies könnte einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die Ozonbildung und somit das Ozonbildungspotential von aliphatischen Aldehyden haben. Die Photolysekanäle von langkettigen, aliphatischen Aldehyden sind bisher kaum untersucht worden.

Die Photolyse von *trans*-2-Hexenal als Modellverbindung für langkettige, ungesättigte Aldehyde und ihre Produkte sollte ebenfalls im Hinblick auf Radikal- und Ozonbildung untersucht werden. Auch hierzu sind bislang wenig experimentelle Daten verfügbar.

2 Experimentelles

2.1 Photoreaktoren

2.1.1 1080 l-Reaktor

Die meisten Experimente wurden in einem 1080 l-Reaktor durchgeführt. Der verwendete Reaktor besteht aus zwei je 3 m langen Quarzglaszylindern mit einem Durchmesser von 47 cm und einer Wandstärke von 5 mm. Durch die Verbindung der beiden Zylinder über einen emaillierten Flanschring mit Flachdichtungen aus Silikon erreicht der Reaktor eine Gesamtlänge von 6,2 m. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2-1 dargestellt.

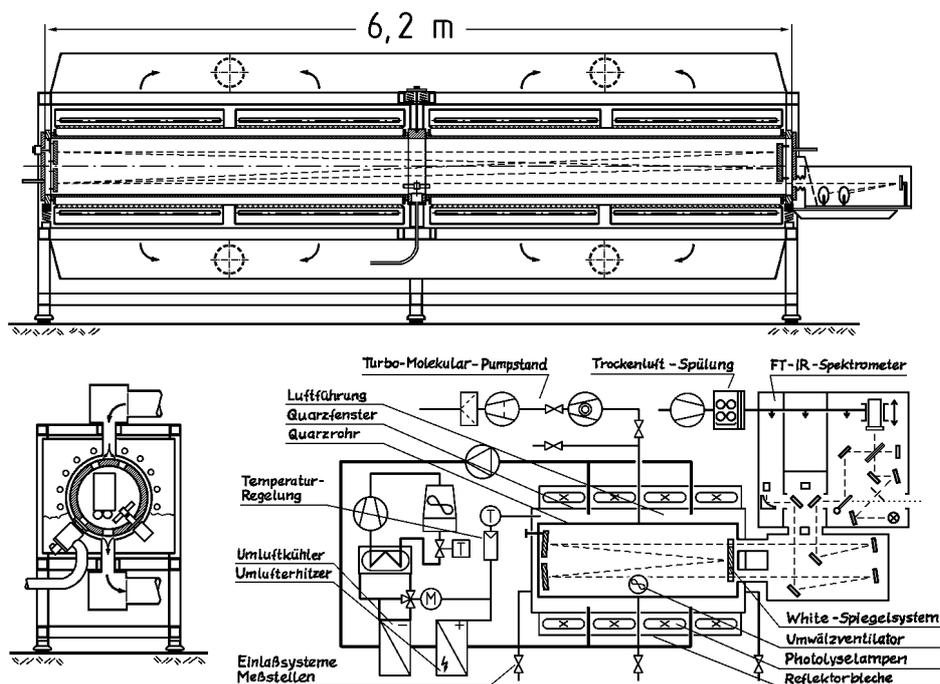


Abb. 2-1: Aufbau des 1080 l-Reaktors

Am Mittelflansch des Reaktors befindet sich ein Teflon-Radial-Ventilator, welcher über eine Magnetkupplung angetrieben wird und zur schnelleren Durchmischung der Substanzen im Reaktor dient. Der Reaktor kann über einen Turbomolekularpumpstand LEYBOLD-HERAEUS PT 450 C, der ebenfalls am Mittelflansch angebracht ist, auf ein Endvakuum von 10^{-3} mbar gebracht werden. Ebenfalls dort angebracht ist ein Thermoelement, das in den Reaktor hineinführt und dort die Temperatur mißt. Der Druck wird über kalibrierte Kapazitätsvakuummeter (MKS-Baratron) gemessen.

An den beiden Enden des Reaktors befinden sich emaillierte Flansche, an denen Gaseinlässe, Druckmeßgeräte, Ein- und Austrittsfenster (KBr-Fenster) für das FT-IR-Spektrometer und Öffnungen mit Septen angeschlossen sind. Über die Septen können die Substanzen mit entsprechenden Spritzen im Gasstrom in den Reaktor eingebracht werden. Die gasförmigen Substanzen werden mit einer Gasspritze, die flüssigen mit einer HPLC-Spritze in den Reaktor gebracht. Auch die Zugabe von Feststoffen in den Reaktor ist durch Verdampfen im Vakuum und Einleiten über einen Gasstrom möglich.

Um die Photolyse von Substanzen untersuchen zu können, sind um den Reaktor herum 32 superaktinische Fluoreszenzlampen (Philips TL05/40 W, $320 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) und 32 Quecksilber-Niederdrucklampen (Philips TUV/40 W, $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) angebracht. Um eine gleichmäßige Beleuchtung des Reaktors zu gewährleisten, sind beide Lampenarten wechselweise in 4 Segmente zu je 8 Lampen angeordnet und können paarweise oder gesamt geschaltet werden. Aluminiumbleche schirmen die Lampen nach außen hin ab.

Der Nachweis von Substanzen erfolgte über ein FT-IR-Spektrometer (Bruker IFS-88). Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit ist ein White-Spiegelsystem mit einer Basislänge von $(5,907 \pm 0,010) \text{ m}$ installiert, das den von der Lichtquelle (Globar) ausgehenden Strahl 82 mal reflektiert und so eine optische Weglänge von $(484,7 \pm 0,9) \text{ m}$ erreicht. Die Reflektivität der Spiegel wird durch eine aufgedampfte Goldschicht erhöht. Die Transferoptik, die das Spektrometer mit dem Reaktor verbindet, und auch das Spektrometer werden mit Trockenluft gespült. Die Detektion im Bereich von $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ erfolgt über einen MCT-Detektor (mercury/cadmium/tellurium), der zur Verbesserung des Signalrausch-Verhältnisses mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wird.

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgt über Transfer auf einen PC und dortige Bearbeitung mit der Spektroskopiesoftware OPUS der Firma Bruker.

2.1.2 480 l-Reaktor

Dieser Reaktor besteht aus Duranglas. Er hat ein Volumen von 480 l, eine Länge von 3 m und einen Innendurchmesser von 45 cm. Der Aufbau ist in Abb. 2-2 dargestellt. Er entspricht in etwa dem Aufbau des in Abb. 2-1 dargestellten 1080 l-Reaktors.

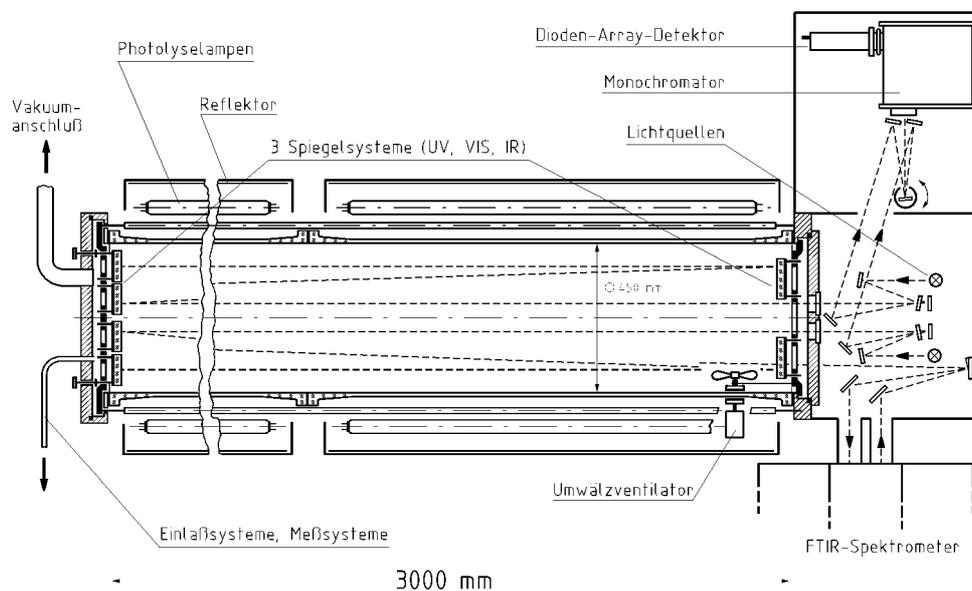


Abb. 2-2: Aufbau des 480 l-Reaktors

Auf einer Seite des Reaktors sind Aluminiumflansche angebracht, deren Öffnungen wieder zum Einbringen von Gasen beziehungsweise Flüssigkeiten und zum Anbringen von Vakuumsystemen genutzt werden. Auf einem der vorderen Flansche ist ein Ventilator mit magnetischer Kupplung angebracht, der zur besseren Durchmischung der Gase dient. Auf der gegenüberliegenden Reaktorseite sind außer den KBr-Ein- und Austrittsfenstern für den IR-Bereich auch Quarzfenster für den UV/VIS-Bereich angebracht. Dort befindet sich ebenfalls ein Gehäuse, in dem die Transfersysteme zum FT-IR- und zum Dioden-Array-Spektrometer enthalten sind.

Dieses Dioden-Array-Spektrometer besteht aus einem modifizierten 22 cm-Monochromator (SPEX Minimate) und einem Photodiodenarraydetektor (EG & G PAR 1412) mit einer spektralen Auflösung von 1 nm. Ein Gitter mit 1200 Linien/mm deckt 60 nm auf dem Diodenarray ab. Die Wellenlängenkalibrierung erfolgte anhand der Emissionslinien einer Quecksilber-Niederdrucklampe. Als UV-Lichtquelle dient eine Deuteriumlampe.

Das verwendete FT-IR-Spektrometer ist ein Nicolet Typ 520 mit MCT-Detektor und einer Auflösung von 1 cm^{-1} . Desweiteren enthält der Reaktor drei Langwegabsorptionssysteme mit White-Spiegelsystemen mit Basislängen von $(2,85 \pm 0,01) \text{ m}$ für das FT-IR-Spektrometer und $(2,773 \pm 0,010) \text{ m}$ für den UV-Bereich. Diese Spiegelsysteme werden mit 18, 10 und 10 Strahlendurchgängen betrieben. Hiermit werden, inklusive Transferweg zwischen Spektrometer und Reaktor von $(0,3 \pm 0,01) \text{ m}$, optische Weglängen von $(51,6 \pm 0,2) \text{ m}$ beziehungsweise $(28,8 \pm 0,1) \text{ m}$ für den IR-Bereich und $(28,03 \pm 0,1) \text{ m}$ für den UV-Bereich erreicht. Die Spiegel sind auf separaten Trägern direkt vor den Endflanschen angebracht und zur Erhöhung der Reflektivität gold- (IR-Bereich) beziehungsweise aluminiumbedampft (UV-Bereich).

32 superaktinische Fluoreszenzlampen (Philips TL05/40 W) sind rund um den Reaktor, nach außen hin abgeschirmt, angebracht.

Zur Evakuierung sind eine zweistufige Drehschieberpumpe mit einer Saugleistung von ungefähr $200 \text{ m}^3/\text{h}$ und zusätzlich eine Rootspumpe ($500 \text{ m}^3/\text{h}$) angeschlossen, die den Reaktor auf ein Endvakuum von 10^{-3} bar bringen.

2.1.3 20 l-Reaktor

Einige kinetische Messungen sind in einem 20 l-Reaktor aus Duranglas durchgeführt worden. Ein schematischer Aufbau befindet sich in Abb. 2-3.

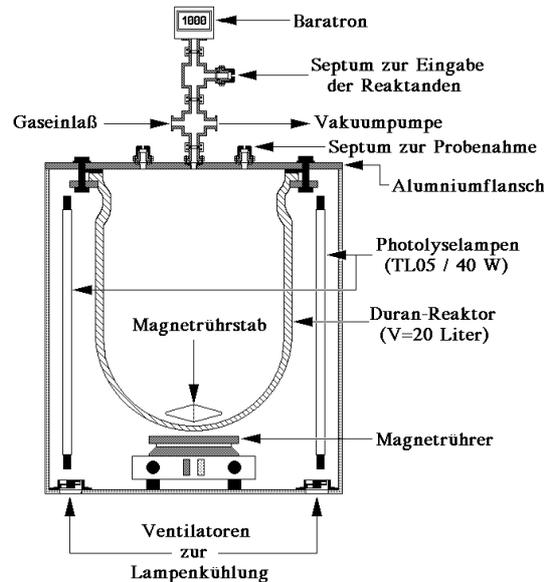


Abb. 2-3: Aufbau des 20 l-Reaktors

An einem teflonbeschichteten Aluminiumflansch befinden sich Gasein- und Gasauslaßventile, Septen zum Einspritzen flüssiger und gasförmiger Substanzen und ein 1000 mbar Kapazitätsvakuummeter. Probenahmen aus dem Reaktor zur Analyse der durchgeführten Messungen sind über ein Septum möglich. Ein teflonummantelter Magnetührfisch dient zur Durchmischung der Reagenzien. Vier superaktinische Fluoreszenzlampen (Philips TL05/40 W) sind um den Reaktor herum angebracht.

Ein Pumpsystem (zweistufige Sperrschiebervorpumpe, Leybold D 40 B, und zweistufige Wälzkolbenpumpe, Balzer WK 500) dient zur Evakuierung des Reaktors auf ungefähr 10^{-4} mbar.

Die Analyse der durchgeführten Experimente erfolgte über einen Gaschromatographen Hewlett Packard HP 5890 mit einer Säule des Typs Alltech AT 1701 (30 m, $1,2 \mu\text{m}$, ID $0,53 \text{ mm}$). Als Trägergas wurde Helium mit einem Fluß von 48 ml/min verwendet.

2.1.4 Der Europäische Photoreaktor (EUPHORE)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zur Bestimmung von Photolysefrequenzen und Photolyseprodukten unter natürlichen Lichtbedingungen im Europäischen Photoreaktor in Valencia, Spanien, durchgeführt [41], [42].

EUPHORE besteht aus zwei halbkugelförmigen Fluor-Ethen-Propen-Folien (FEP), die im Wellenlängenbereich $280 \text{ nm} < \lambda < 640 \text{ nm}$ mehr als 80 % des natürlichen Sonnenlichtes durchlassen und im folgenden als Kammer A und Kammer B bezeichnet werden. Für Dunkelexperimente lassen sich zwei Schutzhauben über die Kammern schieben. Diese Hauben dienen ebenfalls zum Schutz vor Wind und sonstigen Wetterbedingungen.

Die beiden Kammern haben ein Volumen von ungefähr 200 m^3 und einen Durchmesser von 9,2 m. Sie befinden sich auf Aluminiumplatten, die ebenfalls mit FEP-Folie bedeckt sind. Um eine Aufheizung durch das eingestrahlte Sonnenlicht größtenteils zu vermeiden, befindet sich unter der Folie eine Bodenkühlung.

Zur Spülung der Kammer wird getrocknete und gereinigte Außenluft über ein Einlaßventil am Boden eingeleitet und am oberen Ende der Kammer über ein Auslaßventil wieder herausgeleitet. Die Trocknung der vorgekühlten Außenluft erfolgt über Verwendung eines mit Molekularsieb gefüllten Adsorptionstrockners (Typ Zander KEA 1400). Die Reinigung von Stickoxiden (NO_x) und Nichtmethankohlenwasserstoffen (NMHC) erfolgt über einen Aktivkohlefilter. Kohlenmonoxid und Methan verbleiben in der Spülluft. Zur Durchmischung der Reagenzien sind zwei Ventilatoren installiert.

Zur Analyse der durchgeführten Experimente ist ein FT-IR-Spektrometer des Typs Nicolet Magna 550 mit einer optischen Weglänge von $(326,8 \pm 0,1) \text{ m}$ für Kammer A installiert. Der gleiche Spektrometertyp ist in Kammer B angebracht und erlangt mit Hilfe eines White-Spiegelsystems über eine Basilänge von 8,17 m eine optische Weglänge von $(553,5 \pm 0,1) \text{ m}$. Die hiermit aufgenommenen FT-IR-Spektren dienen zum Nachweis von Edukten und Produkten der untersuchten Photolysereaktionen.

Weiterhin standen zur Identifizierung von Kohlenwasserstoffen zwei Gaschromatographen zur Verfügung. Es handelte sich einmal um ein Fisons GC 8130-Gerät mit automatischer Probenahme und einer mittelpolaren Säule des Typs DB 624 (30 m, $1 \mu\text{m}$). Die getrennten Substanzen wurden durch die beiden in Reihe geschalteten Detektoren (Photoionisationsdetektor PID und Flammenionisationsdetektor FID) nachgewiesen.

Das andere GC-System ist ein Spurengasanalytator (Trace Gas Analyzer, TGA) der Firma Fisons Instruments mit einer mittelpolaren Säule des Typs DB-1 (30 m, 1 μm). Auch hier existiert ein automatisches Probenahmesystem, bei dem die Probe erst ein paar Minuten bei -120°C auf einem Adsorptionsröhrchen ausgefroren wird, um anschließend durch schnelles Aufheizen und Desorption auf die Säule aufgegeben zu werden. Der Nachweis erfolgt über einen Flammenionisationsdetektor (FID).

Eine HPLC-Anlage (High Performance Liquid Chromatography) zur Detektion von Carbonylverbindungen in Form ihrer Oxime ist ebenfalls vorhanden. Die Probenahme erfolgte mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) -Kartuschen.

Ein zweites HPLC-System zum Nachweis von Hydroperoxiden mittels Probenahme über eine Stripping-Coil und enzymatische Derivatisierung über Peroxidase steht zur Verfügung. Die Identifikation aller Produkte erfolgte über Referenzchromatogramme, die mit kalibrierten Standardlösungen erstellt wurden [43].

Für den Nachweis von Ozon im Bereich von 1 ppbV ($1 \text{ ppbV} = 2,47 \cdot 10^{10}$ Moleküle cm^{-3} bei 1000 mbar und 298 K) bis zu 2 ppm ($1 \text{ ppmV} = 2,47 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} bei 1000 mbar und 298 K) wurde ein Ozonmonitor (Monitor Labs ML 9810) verwendet.

Besonders wichtig für Photolyseexperimente ist die vorhandene Strahlungsintensität. Sie wurde mit einem Spektralradiometer (Bentham DTM 300) im Bereich von 290 – 520 nm gemessen.

In Abb. 2-4 ist Kammer A des Europäischen Photoreaktors abgebildet.

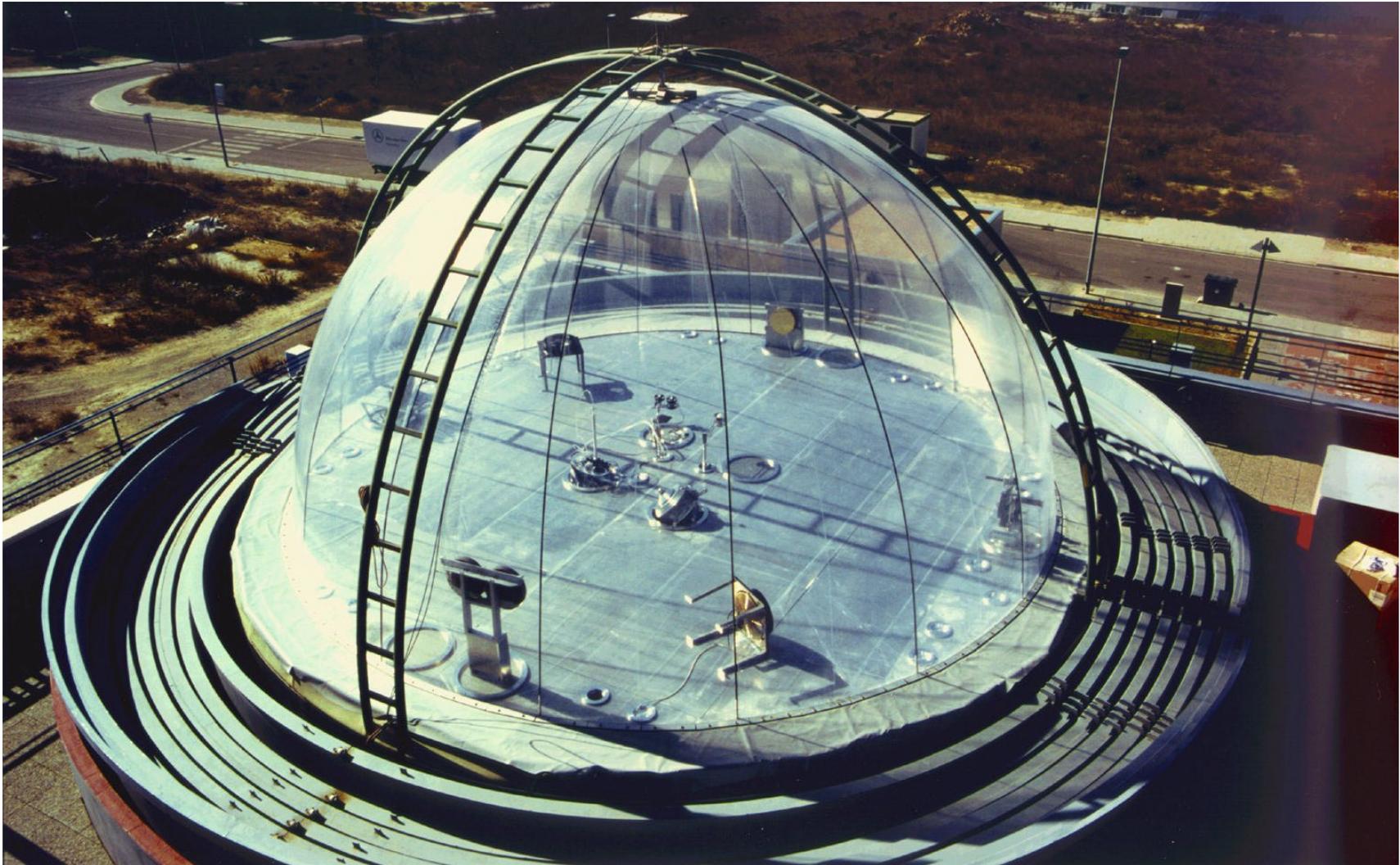


Abb. 2-4: Kammer A des Europäischen Photoreaktors

2.2 Durchführung und Auswertung

2.2.1 Allgemeines

Die Experimente in der Halle der Naturwissenschaften in Wuppertal wurden im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

Vor der Injektion der Reaktanden in den evakuierten Reaktor wurde der Rührer beziehungsweise Ventilator eingeschaltet. Die Zugabe der Reaktanden erfolgte üblicherweise durch Einspritzen durch ein Septum in die entsprechende Reaktionskammer mittels einer Gas- oder Flüssigkeitsspritze im Badgasstrom (N_2 oder synthetische Luft). Nach der Zugabe wurde mit dem entsprechenden Badgas auf (1000 ± 20) mbar aufgefüllt. Gearbeitet wurde bei Raumtemperatur $T = (298 \pm 2)$ K.

Für kinetische Messungen im 1080 l-Reaktor war es möglich, durch eine Temperierung den Reaktor konstant bei dieser Temperatur zu halten.

Bei Photolyseexperimenten war es notwendig, einen OH-Radikalfänger wie Cyclohexan oder 1,3-Butadien in den Reaktor zu geben, da durch Einschalten der Photolyselampen im Reaktor eventuell Substanzen von anderen Experimenten von den Reaktorwänden herunterkommen und möglicherweise OH-Radikale bilden. OH-Radikale können ebenfalls durch photolytischen Abbau der bei den Photolysemessungen entstehenden Produkte gebildet werden. Daher müssen diese Radikale abgefangen werden, damit der Abbau des Eduktes definitiv nur über Photolyse stattfindet.

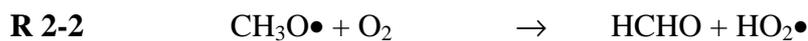
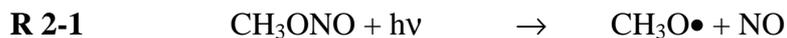
Der Rührer wurde üblicherweise 10 – 15 min nach Zugabe der Substanzen ausgeschaltet, da nach dieser Zeit eine gute Durchmischung gewährleistet ist.

Für die kinetischen Messungen mit Nonanal war es notwendig, die Durchmischungszeit auf 30 min zu erhöhen, da kleine Mengen der Substanz nach dem Einspritzen am Gaseinlaß herunterliefen und erst nach und nach in die Gasphase übergangen, was durch einen Siedepunkt von 93 °C bei 23 Torr verständlich erscheint. Nach 30 min langem Rühren war es möglich, die Anfangskonzentration zu bestimmen.

Nach Ausschalten des Rührers wurden über einen Zeitraum von 30 bis 45 min Spektren aufgenommen, um eventuelle Wandverluste des entsprechenden Eduktes zu beobachten.

Die Anfangskonzentrationen der vermessenen Aldehyde im 1080 l-Reaktor betragen für kinetische Messungen und Photolyseexperimente 2 – 3 ppmV. Im 480 l-Reaktor wurden wegen der kürzeren optischen Weglänge die Konzentrationen um einen Faktor 10 erhöht. Sie wurden durch Aufnahme eines Spektrums nach Ausschalten des Rührers und unmittelbar vor dem Start der Reaktion durch Einschalten der entsprechenden Lampen bestimmt. Während des Experimentes wurden in regelmäßigen Abständen weitere Spektren aufgenommen, bis die Reaktion abgebrochen werden konnte. Dies geschah üblicherweise durch Ausschalten der Photolyse Lampen. Danach wurde zur Bestimmung der Endkonzentration aller im Reaktor vorliegenden Substanzen noch einmal ein Spektrum aufgenommen.

Zur Erzeugung von OH-Radikalen für kinetische Messungen in den Reaktionskammern in Wuppertal wurde die Photolyse von Methylnitrit benutzt:



Bei dieser OH-Quelle ist es erforderlich, synthetische Luft als Badgas zu verwenden, da für diese Reaktionsfolge Sauerstoff benötigt wird. Desweiteren ist die Zugabe von Stickstoffmonoxid (NO) erforderlich, um Ozonbildung im System zu unterdrücken.

Zur Erzeugung von Cl-Atomen wurde die Photolyse im UV/VIS-Bereich von Chlor verwendet:



Die detaillierten, experimentellen Parametern zu den einzelnen Experimenten sind in Kapitel 11 in Tabellenform zu finden.

2.2.2 UV-Spektren

Die in dieser Arbeit gemessenen UV-Spektren wurden bei (298 ± 2) K und (1000 ± 20) mbar synthetischer Luft im 480 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.2) aufgenommen. Zu Beginn einer Meßreihe wurde der Reaktor mit synthetischer Luft auf (1000 ± 20) mbar aufgefüllt und ein FT-IR-Hintergrundspektrum aufgenommen. Für jedes UV-Spektrum, das aufgenommen werden sollte, wurde zuvor im mit synthetischer Luft gefüllten Reaktor eine Intensitätsverteilung I_0 im UV-Spektralbereich aufgenommen. Danach wurde der Reaktor evakuiert und eine definierte Menge der zu vermessenden Substanz mit einer HPLC-Spritze im Gasstrom in den Reaktor gegeben, auf (1000 ± 20) mbar aufgefüllt und wieder ein FT-IR-Spektrum und eine weitere Intensitätsverteilung (I) im UV-Spektralbereich aufgenommen. Anschließend wurde der Reaktor evakuiert. Die Berechnung der Absorption A erfolgte unter Verwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes (G 2-1):

$$\text{G 2-1} \quad A = \ln \left(\frac{I_0(I)}{I(I)} \right) = \sigma(\lambda) \cdot c \cdot d$$

mit I_0 = Lichtintensität ohne Substanz (Hintergrundintensität)

I = Lichtintensität mit zu vermessender Substanz

c = Konzentration [Moleküle cm^{-3}]

d = optische Weglänge = 2803 cm

$\sigma(\lambda)$ = Absorptionsquerschnitt [cm^2 Molekül $^{-1}$]

$c \cdot d$ = Optische Dichte [Moleküle cm^{-2}]

Es ist notwendig, für jede Intensitätsverteilung im UV-Spektralbereich den durch das thermische Rauschen des Diodenarrays (siehe Kapitel 2.1.2) bedingten Dunkelstrom zu messen und diesen von den gemessenen Intensitäten abzuziehen. Das Signal der D_2 -Lampe ist nicht stabil genug, um am Anfang der Meßreihe eine UV-Hintergrundintensitätsverteilung I_0 aufzunehmen und mit diesem I_0 über G 2-1 alle Extinktionen zu berechnen, wie es für das synchron mitlaufende FT-IR-Spektrometer möglich ist. Daher ist die ständige Überprüfung des Signals notwendig, um fehlerhafte Spektren zu vermeiden.

Die Konzentrationen der Substanzen in den einzelnen UV-Spektren wurden über zeitgleich aufgenommene FT-IR-Spektren ermittelt. Die entsprechenden FT-IR-Absorptionsquerschnitte wurden vorher im 480 l-Reaktor beziehungsweise im 1080 l-Reaktor bestimmt (siehe Kapitel 13).

Für jede Messung von I beziehungsweise I_0 im Bereich von 260 - 320 nm und 310 - 370 nm wurde bei einer Belichtungszeit von 6 s eine Intensitätsverteilung mit 10 scans (10 Intensitätsverteilungen) im UV-Spektralbereich und über einen Zeitraum von 60 s ein FT-IR-Spektrum mit 42 scans (42 Interferogramme) aufgenommen. Es wurden für alle Aldehyde die Bereiche von 260 - 320 nm und 310 - 370 nm vermessen. Diese zwei Bereiche wurden nach der Messung über G 2-1 in Absorptionen umgerechnet und die daraus für die einzelnen Teilbereiche resultierenden UV-Spektren zu einem Gesamtspektrum zusammengesetzt.

Für Hexanal wurden vier verschiedene Konzentrationen in den genannten Wellenlängenbereichen so vermessen, daß über das Lambert-Beersche Gesetz für alle 1024 Dioden eine lineare Regression durchgeführt werden konnte. Bei den Meßreihen für das Heptanal wurde eine Ein-Punkt-Kalibrierung über eine Konzentration durchgeführt.

2.2.3 Bestimmung der Photolysefrequenzen

Die Bestimmungen der Photolysefrequenzen erfolgten im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1) und im Europäischen Photoreaktor (EUPHORE) (siehe Kapitel 2.1.4).

Im Europäischen Photoreaktor konnte unter natürlichen Lichtbedingungen gemessen werden. Vor Beginn der eigentlichen Messung wurde die Kammerspülung, die zur Reinigung der Kammer über Nacht angeschaltet wurde, ausgeschaltet. Nachdem die Kammer sich auf einen leichten Überdruck (ungefähr 0,2 mbar über dem äußeren Luftdruck) eingestellt hatte, wurde ein FT-IR-Hintergrundspektrum mit 550 Interferogrammen aufgenommen. Danach wurden alle Meßprogramme der mitlaufenden Analytik (siehe Kapitel 2.1.4) gestartet.

Die Zugabe der Reaktanden erfolgte über ein Impinger-System. Flüssige wie gasförmige Substanzen wurden im leichten Gasstrom in die Kammer gebracht. SF_6 wurde als Inertgas zu jeder Kammermischung hinzugegeben, um über den Abfall der Konzentration die Leckrate der Kammer zu bestimmen. Dies ist möglich, da SF_6 unter den experimentellen Bedingungen chemisch stabil und somit ein Verlust nur über Kammerlecks möglich ist.

Die Bestimmung der Leckrate erfolgt über folgende Beziehung:

$$\text{G 2-2} \quad \ln\left(\frac{[\text{SF}_6]_{t=0}}{[\text{SF}_6]_t}\right) = k_L \cdot t$$

Bei der Auftragung von $\ln([\text{SF}_6]_{t=0}/[\text{SF}_6]_t)$ gegen die Zeit t ergibt sich aus der Steigung die Leckrate k_L als Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung.

Desweiteren wurde, neben dem eigentlichen Reaktanden, ein OH-Radikalfänger wie Cyclohexan oder Di-*n*-Butylether zugegeben, um ungefähr 90 – 95 % aller OH-Radikale abzufangen und somit eine Reaktion des Reaktanden mit diesen zu unterdrücken, um nur die reine Photolyse zu messen. Durch Zugabe geringer Mengen eines OH-Radikalfängers kann über dessen Konzentrationsabnahme die OH-Radikalkonzentration in der Kammer bestimmt und die Photolysefrequenz, wenn notwendig, entsprechend korrigieren werden (G 2-3). Nach 30 min Durchmischungszeit wurde das Photolyseexperiment gestartet. Nach Einschalten der Kammerkühlung wurde die Kammer durch Zurückfahren der äußeren Schutzhauben geöffnet.

Letztendlich wird die Konzentration der Edukte im Europäischen Photoreaktor durch die Photolyse, die Leckrate und, ohne OH-Radikalfänger, die Reaktion mit OH-Radikalen bestimmt. Die Bestimmung der reinen Photolysefrequenz J erfolgt über folgende Beziehung:

$$\text{G 2-3} \quad \ln\left(\frac{[\text{Edukt}]_{t=0}}{[\text{Edukt}]_t}\right) - (k_L + k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}]) \cdot t = J \cdot t$$

Dabei handelt es sich bei der Konzentration der OH-Radikale um die über den kompletten Zeitraum der Photolyse gemittelte, über den Abbau des OH-Radikalfängers bestimmte Konzentration an OH-Radikalen. Wenn die Reaktion mit OH-Radikalen vernachlässigbar ist, reduziert sich G 2-3 zu G 2-4:

$$\text{G 2-4} \quad \ln\left(\frac{[\text{Edukt}]_{t=0}}{[\text{Edukt}]_t}\right) - k_L \cdot t = J \cdot t$$

Aus den Steigungen der Auftragungen des natürlichen Logarithmus⁴ des Eduktes gegen die Zeit t von G 2-3 oder G 2-4 ergibt sich die Photolysefrequenz J . Die Photolyselebensdauer ergibt sich aus dem Kehrwert der Photolysefrequenz J .

$$\mathbf{G\ 2-5} \quad \tau_{hv} = 1/J$$

Die Photolyseexperimente im 1080 l-Reaktor wurden bei (298 ± 2) K und (1000 ± 20) mbar durchgeführt. Zu Anfang der Messung wurde der Reaktor mit einem Badgas (synthetische Luft) befüllt und ein FT-IR-Hintergrundspektrum aufgenommen. Anschließend wurde der Rührer im Reaktor eingeschaltet und die zu vermessende Substanz und ein OH-Radikalfänger (Cyclohexan oder 1,3-Butadien) in den Reaktor injiziert. Die Anfangskonzentration des Eduktes betrug üblicherweise 2,5 - 3,0 ppmV. Die Menge des OH-Radikalfängers betrug 9,6 beziehungsweise 28,8 ppmV. Nach 10 min Durchmischungszeit wurde die Photolyse durch Einschalten der entsprechenden Lampen gestartet. Es wurden FT-IR-Spektren mit 64 Interferogrammen pro Spektrum über einen Zeitraum von 20 - 30 min aufgenommen. Anschließend wurden die Experimente durch Ausschalten der Lampen beendet und ein Endspektrum aufgenommen.

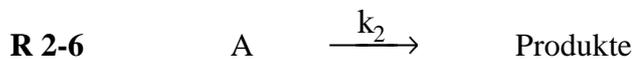
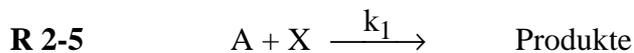
Die anschließende Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS von Bruker an einem PC.

2.2.4 Reaktionskinetik: Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Butanal, Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal mit OH- beziehungsweise Cl-Radikalen wurden Experimente im 1080 l- und im 20 l-Reaktor durchgeführt. Im 1080 l-Reaktor erfolgte die Analyse mittels FT-IR-Spektroskopie (siehe Kapitel 2.1.1) und im 20 l-Reaktor über Gaschromatographie (siehe Kapitel 2.1.3). Vor der eigentlichen Messung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten wurden Untersuchungen auf sonstige mögliche Verlustprozesse wie Wandraten und Photolyse durchgeführt, um eventuelle Korrekturen der Geschwindigkeitskonstanten durchführen zu können.

Die Messungen der Geschwindigkeitskonstanten wurden nach der Relativmethode [44] durchgeführt. Bei der Relativmethode wird der relative Abbau zweier Substanzen über Reaktion mit OH- beziehungsweise Cl-Radikalen verfolgt. Dabei handelt es sich bei der einen Verbindung um die zu vermessende Substanz (Aldehyd) und bei der anderen um eine Referenzsubstanz (*trans*-2-Buten und Methylvinylketon für die OH-, 1,3-Butadien für die Cl-Kinetik). Die OH- beziehungsweise Cl-Geschwindigkeitskonstante der Referenzsubstanz muß bekannt sein. Die Geschwindigkeitskonstanten der Referenzsubstanz und der zu vermessenden Verbindung sollten die gleiche Größenordnung haben. Beide Substanzen beziehungsweise ihre Produkte dürfen nicht miteinander reagieren. Neben OH- beziehungsweise Cl-Radikalen sollten keine anderen reaktiven Spezies im Reaktor vorhanden sein, die schnell mit VOCs reagieren. Verbindungen wie O(³P), RO•, RO₂• und andere sind während der Messung ebenfalls im Reaktor anwesend, reagieren aber langsam mit VOCs und haben somit keinen bedeutenden Einfluß auf die Abbauprozesse.

Für die Reaktion des Aldehydes A gilt:



mit k_1 = Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit OH- bzw. Cl-Radikalen

k_2 = Geschwindigkeitskonstante für Wandreaktion

k_3 = Geschwindigkeitskonstante für Photofragmentierung

X = OH-Radikale beziehungsweise Cl-Atome

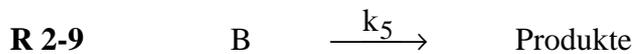
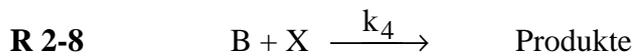
Die Ratengleichung des Aldehydes A ergibt sich somit zu:

$$\mathbf{G\ 2-6} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][X] + (k_2 + k_3)[A]$$

Durch Integration erhält man folgende Gleichung:

$$\mathbf{G\ 2-7} \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 \int_0^t [X] dt + (k_2 + k_3) (t - t_0)$$

Ebenso läßt sich die Reaktion der Referenzsubstanz B mit den Geschwindigkeitskonstanten k_4 und k_5 beschreiben:



mit k_4 = Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit OH- bzw. Cl-Radikalen
 k_5 = Geschwindigkeitskonstante für Wandreaktion
 X = OH-Radikale beziehungsweise Cl-Atome

Die Ratengleichung der Referenz B ergibt sich somit zu:

$$\mathbf{G\ 2-8} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_4[B][X] + k_5[B]$$

Durch Integration erhält man folgende Gleichung:

$$\mathbf{G\ 2-9} \quad \ln \frac{[B]_0}{[B]} = k_4 \int_0^t [X] dt + k_5 (t - t_0)$$

Das Verhältnis aus beiden Zeitgesetze kann gebildet werden, wobei der Integralterm entfällt.

$$\mathbf{G\ 2-10} \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]} - (k_2 + k_3) (t - t_0) = \frac{k_1}{k_4} \left[\ln \frac{[B]_0}{[B]} - k_5 (t - t_0) \right]$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 kann folglich bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstante k_4 der Referenzsubstanz sowie der Korrekturterme ($k_2 + k_3$) und k_5 durch Auftragung von $\ln([A]_0/[A])$ gegen $\ln([B]_0/[B])$ aus der Steigung bestimmt werden. Fallen die Korrekturterme ($k_2 + k_3$) und k_5 weg, reduziert sich die Formel auf folgende Gleichung G 2-11 und k_1 wird aus der Steigung $m = k_1/k_4$ bestimmt.

$$\text{G 2-11} \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{k_1}{k_4} \ln \frac{[B]_0}{[B]}$$

Die Lebensdauer der Substanz in Bezug auf die Reaktion mit OH- beziehungsweise Cl-Radikalen berechnet sich über G 2-12:

$$\text{G 2-12} \quad t(X) = \frac{1}{k_1[X]}$$

Die angegebenen Fehler entsprechen dem statistischen Fehler 2σ . Der Gesamtfehler wird mit 10 % abgeschätzt, wenn man alle möglichen Fehlerquellen bei der Durchführung und der Auswertung mit berücksichtigt.

2.2.5 Produktanalysen

Die Produktanalysen von Photolyse und OH-Abbau-Reaktionen wurden in allen in Kapitel 2.1 beschriebenen Reaktoren, außer dem 20 l-Reaktor, durchgeführt. Sie erfolgten unter Aufnahme von FT-IR-Spektren und unter Verwendung eines GC/MS-Gerätes HP GCQ Finigan MAT mit einer Vorsäule (1,5 m · 0,53 mm ID, MeSil desaktiviert) der Firma Alltech und einer Trennsäule (25 m · 0,2 mm ID · 0,33 μm d_f HP-%) der Firma Hewlett Packard und Helium als Trägergas bei (298 ± 2) K und (1000 ± 20) mbar. Das für die Analysen verwendete Temperaturprogramm des Gaschromatographen hatte eine Anfangstemperatur von 60 °C und wurde dann mit einer Heizrate von 5°C/min auf 100 °C aufgeheizt. Dann wurde mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 280 °C aufgeheizt und diese Temperatur über 5 min gehalten. Somit ergibt sich für den Gaschromatographen eine Gesamtanalysenzeit von 32 min. Das

Massenspektrometer wurde 3 min nach der Injektion gestartet. Die Ionenquelle hatte eine Temperatur von 200 °C, die Transferleitung wurde konstant bei 275 °C gehalten.

Die zu untersuchenden Reaktionen wurden solange über FT-IR-Spektroskopie verfolgt, bis maximal 25 - 30 % des Eduktes umgesetzt waren, um sicherzustellen, daß die Bildung von Sekundärprodukten vernachlässigbar ist. Die anschließende Auswertung erfolgte über Referenzspektren mit bekannten Konzentrationen. Sie wurden von den Produktspektren subtrahiert.

Die Proben für die GC/MS-Analyse, die nur zur Detektierung von Carbonylverbindungen angewendet werden kann, wurden in einem Impinger, der mit 10 ml Millipore-Wasser gefüllt war, gesammelt. Die Probenluft aus dem entsprechenden Reaktor wurde über einen Zeitraum von 15 min im 480 l-Reaktor und 30 min im 1080 l-Reaktor mit einem Fluß von 1 l/min durch das Millipore-Wasser im Impinger gezogen.

Die auf diese Art gesammelten Proben wurden mit 0,5 ml einer O-(2, 3, 4, 5, 6-Pentafluorbenzyl)-Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung (PFBHA-Lösung) in Millipore-Wasser (5mg/ml H₂O) und 1 Tropfen 32 %iger Salzsäure versetzt und über Nacht stengelassen. Am nächsten Tag wurde, nach Zugabe von weiteren 3 Tropfen 32 %iger Salzsäure, mit 1 ml *n*-Hexan ausgeschüttelt. Das abpipettierte *n*-Hexan wurde mit Na₂SO₄ versetzt, um eventuell vorhandenes Wasser zu binden. Diese Lösung wurde zur Analyse in ein GC/MS-Gerät injiziert. Das übliche Injektionsvolumen betrug 1 beziehungsweise 2 µl.

Die Derivatisierung mit PFBHA erfolgte über Oximbildung. Diese Reaktion ist in Abb. 2-5 dargestellt.

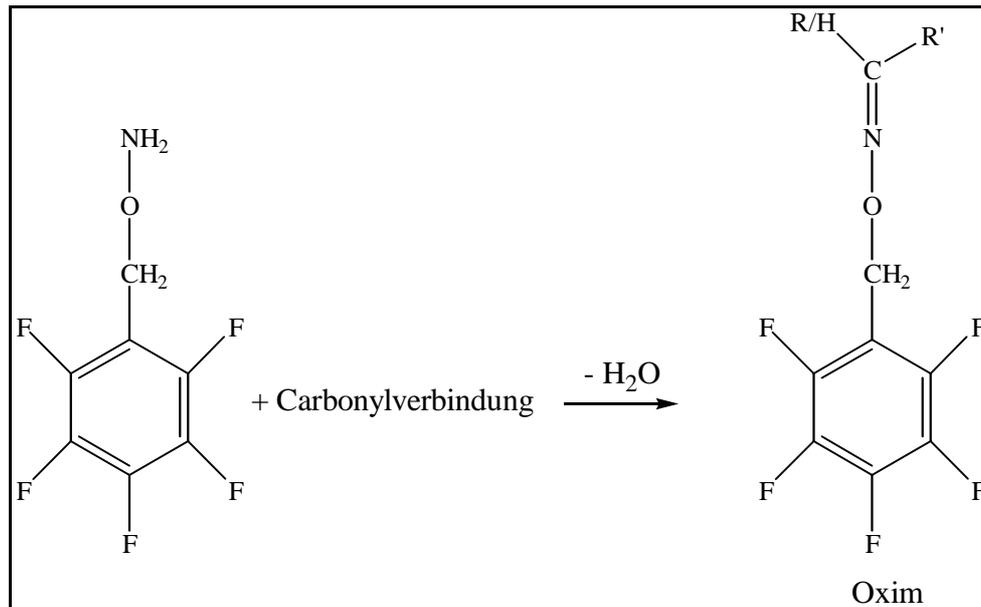


Abb. 2-5: Derivatisierungsreaktion des Reagenzes PFBHA mit einer Carbonylverbindung für die GC/MS-Analytik (Oximbildung aus einem Hydroxylamin)

Die Massen der Peaks im Massenspektrum errechnen sich aus der Masse des Reagenzes $M = 213 - 2$ (2 H-Atome) + $M(\text{Carbonylverbindung}) + m/z(\text{Ion})$. Die Analyse am GC/MS-Gerät wurde mittels chemischer Ionisation über Methan (CH_4) durchgeführt. In der Ionenquelle entstehen die für diese Arbeit wichtigen Ionen wie H^+ ($m/z = 1$), CH_5^+ ($m/z = 17$) und C_2H_5^+ ($m/z = 29$) mit $m/z = \text{Verhältnis Masse/Ladung des Teilchens}$. Aufgrund der Doppelbindung im gebildeten Derivat entstehen zwei Isomere (*trans*- und *cis*-Oxim). Daher erhält man für jede derivatisierte Carbonylverbindung im Chromatogramm zwei Peaks.

Die Konzentrationen der über FT-IR-Spektroskopie identifizierten Produkte wurden gegen den Umsatz des Eduktes aufgetragen und aus der Steigung die molaren Ausbeuten für jedes Produkt bestimmt:

$$\mathbf{G\ 2-13} \quad [\text{Produkt}] [\text{ppbV}] = m \cdot \Delta [\text{Edukt}] [\text{ppbV}]$$

mit $m = \text{molare Ausbeute des Produktes}$

Geht man von der Konzentration des Produkts und Edukts bezogen auf den Kohlenstoffgehalt aus, erhält man aus der Steigung die Kohlenstoffausbeute (G 2-14):

$$\mathbf{G\ 2-14} \quad [\text{Produkt}] [\text{ppbC}] = c \cdot \Delta [\text{Edukt}] [\text{ppbC}]$$

mit $c =$ Kohlenstoffausbeute des Produktes

Die Fehler der Produktausbeuten wurden als zweifache Standardabweichung 2σ der Steigungen m und c angegeben. Wenn Konzentrationsbestimmungen über nur ein FT-IR-Spektrum erfolgten, ergab sich der Fehler der Ausbeuten durch den Subtraktionsfehler.

3 Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte mittels Relativkinetik (siehe Kapitel 2.2.4) [44] im 1080 l-Reaktor mit Hilfe von FT-IR-Analytik (siehe Kapitel 2.1.1) und im 20 l-Reaktor unter Verwendung eines Gaschromatographen (siehe Kapitel 2.1.3). Die experimentellen Parameter für alle kinetischen Messungen sind in Tabelle 11-2 (siehe Kapitel 11) aufgeführt.

In beiden Reaktoren mußte jeweils überprüft werden, ob Verlustprozesse wie Wandreaktion und Photolyse für die entsprechende Reaktion von Bedeutung oder zu vernachlässigen sind (siehe Kapitel 2.2.1). Die Wandreaktion wurde vor der Durchführung jedes Experimentes neu bestimmt, da sich durch andere Experimente der Zustand der Reaktorwand ändern konnte. Für den 1080 l-Reaktor wurde nur für Nonanal ein signifikanter Wandverlust gemessen: ($k_{\text{Nonanal(Wand)}} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Für die anderen zu vermessenden Aldehyde (Hexanal, Heptanal und Oktanal) ist die Wandreaktion im 1080 l-Reaktor zu vernachlässigen. Photolyse durch die verwendeten Lampen (Philips TL05/40 W, $320 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) wurde für Oktanal und Nonanal festgestellt ($J_{\text{Oktanal(1080 l-Reaktor)}} = 1,89 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $J_{\text{Nonanal(1080 l-Reaktor)}} = 2,88 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Im 20 l-Reaktor wurde für keinen der dort vermessenen Aldehyde (Hexanal, Heptanal und Oktanal) eine Wandreaktion gemessen, dafür waren Verlustprozesse aufgrund von Photolyse durch die verwendeten Lampen (Philips TL05/40 W) für Heptanal und Oktanal zu verzeichnen ($J_{\text{Heptanal(20 l-Reaktor)}} = 7,03 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $J_{\text{Oktanal(20 l-Reaktor)}} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). In Abb. 3-1 ist exemplarisch die kinetische Auftragung des photolytischen Abbaus von Oktanal in Gegenwart eines OH-Fängers, der im großen Überschuß vorlag (ungefähr 2000 ppmV Cyclohexan), dargestellt.

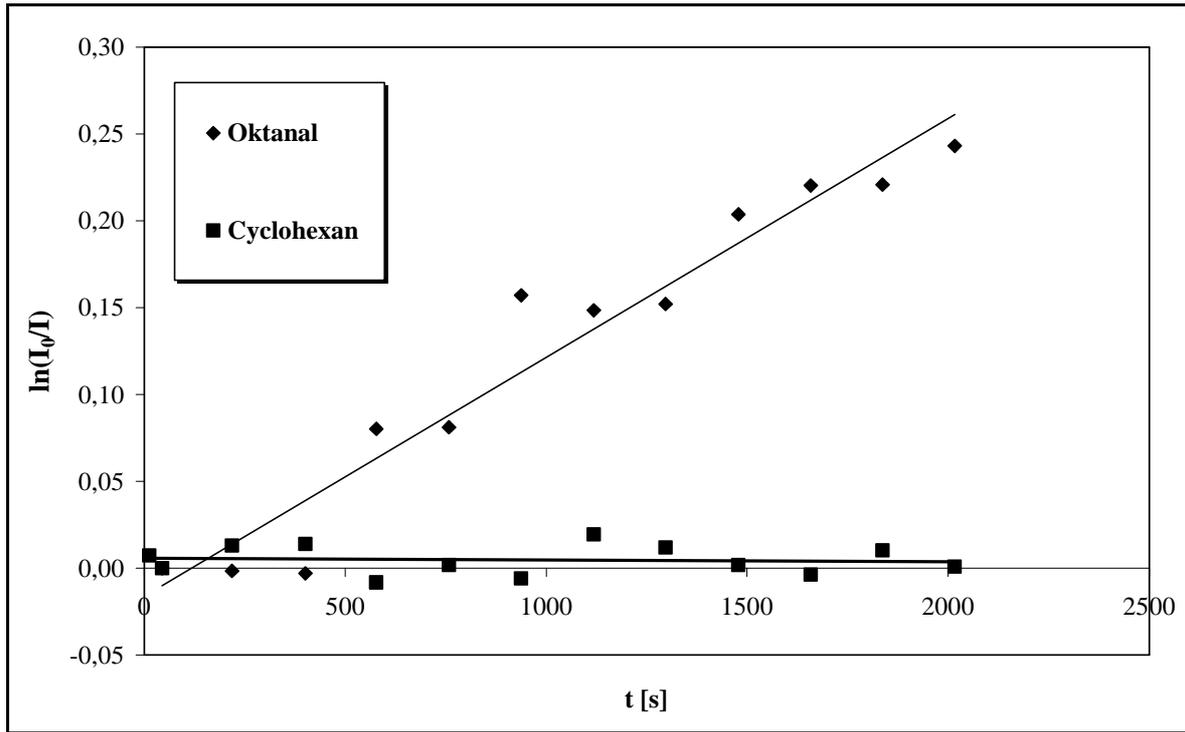


Abb. 3-1: Photolyserate von Oktanal im 20 l-Reaktor in Gegenwart des OH-Fängers Cyclohexan

Nonanal konnte aufgrund der GC-Analytik im 20 l-Reaktor nicht vermessen werden, da zur Probenahme eine Gasspritze mit einem Volumen von 1 ml verwendet wurde, an deren innerer Oberfläche das Nonanal aufgrund seiner langen Kohlenstoffkette adsorbierte. Somit war es unmöglich, reproduzierbar zu injizieren.

3.1 Reaktionen mit OH-Radikalen

3.1.1 Ergebnisse

Die OH-Geschwindigkeitskonstanten wurden mit zwei verschiedenen Methoden untersucht, da die Auswertung der FT-IR-Spektren bezüglich des Abbaus des entsprechenden Aldehydes nicht ganz einfach war. Von Beginn der Messung an waren neben dem Edukt (Aldehyd) auch noch andere Verbindungen wie *trans*-2-Buten, Methylnitrit, NO etc. im Spektrum vorhanden und im Laufe des Experimentes sind Produkte entstanden, die teilweise im Spektrum zu sehen sind und die Spektrensubtraktion durch Überlagerung mit zur Auswertung verwendeten Absorptionsbanden stören können.

Zur Überprüfung der über die FT-IR-Methode erhaltenen Werte wurden die OH-Geschwindigkeitskonstanten für Hexanal, Heptanal und Oktanal mittels Gaschromatographie in einer weiteren Versuchsreihe bestimmt. Die OH-Geschwindigkeitskonstante von Nonanal konnte aufgrund von experimentellen Schwierigkeiten bei der Probenahme nicht gemessen und somit nicht verglichen werden (siehe Kapitel 2.2.4). Es liegt also im Falle des Nonanal nur der erhaltene FT-IR-Meßwert vor.

Die Experimente im temperierbaren 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1) wurden in (1000 ± 20) mbar synthetischer Luft und bei (298 ± 2) K durchgeführt. Es wurden die OH-Geschwindigkeitskonstanten für Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal mittels FT-IR-Spektroskopie und Relativkinetik [44] (siehe Kapitel 2.2.4) bestimmt. Als Referenzsubstanz wurde *trans*-2-Buten verwendet. Als OH-Quelle diente die Photolyse von Methylnitrit in Gegenwart von NO. Die kinetischen Auftragungen sind in Abb. 3-2 und Abb. 3-3 dargestellt.

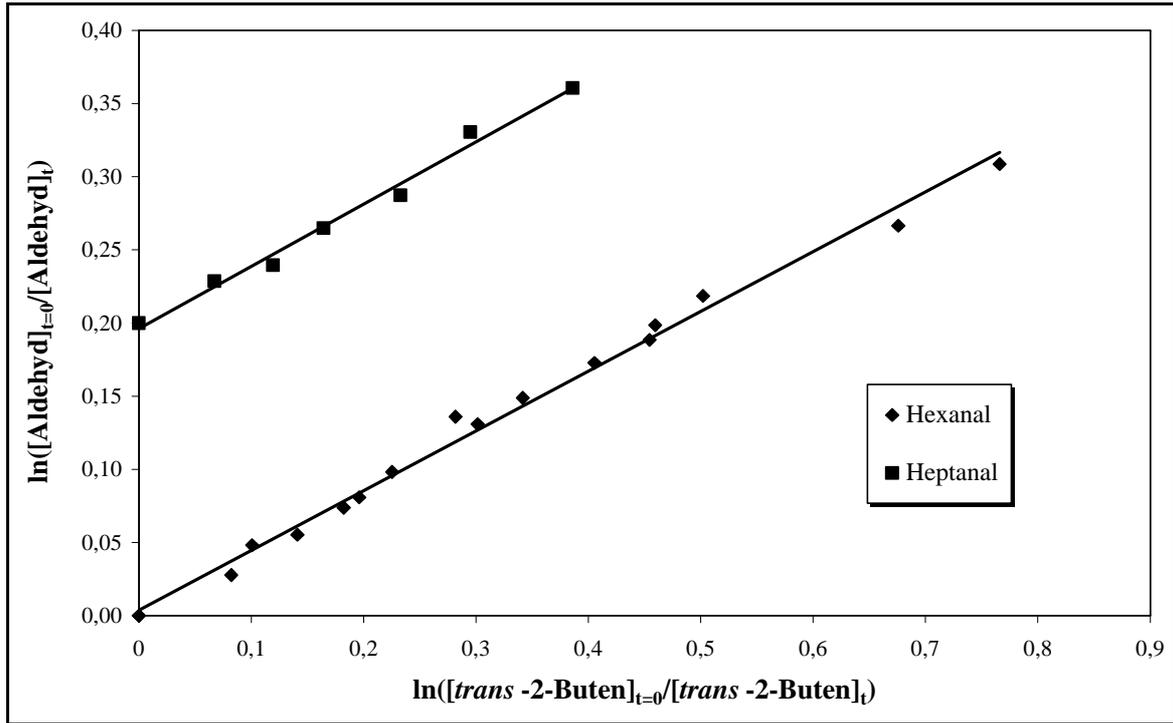


Abb. 3-2: Kinetische Auftragung nach G 2-11 der Reaktion von Hexanal und Heptanal mit OH-Radikalen und *trans*-2-Buten als Referenzsubstanz. Die Werte für Heptanal sind der Übersichtlichkeit halber um 0,2 auf der y-Achse verschoben

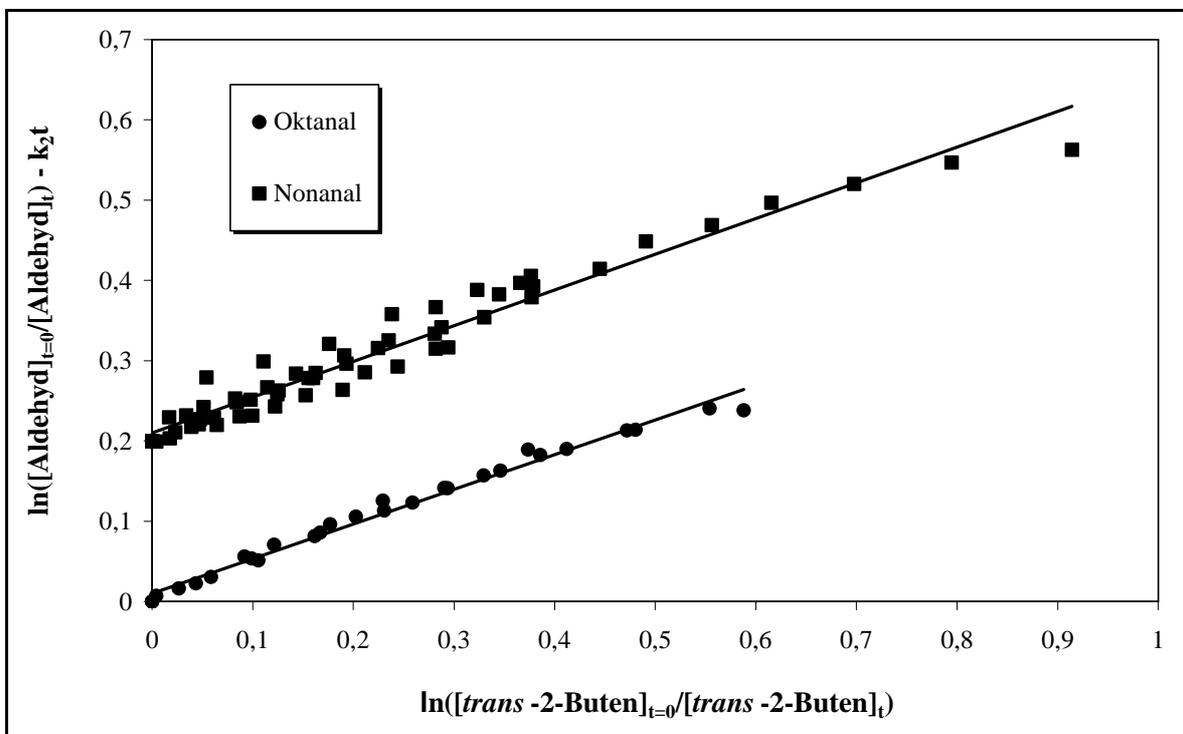


Abb. 3-3: Kinetische Auftragung nach G 2-10 der Reaktion von Oktanal und Nonanal mit OH-Radikalen und *trans*-2-Buten als Referenzsubstanz. Die Werte für Nonanal sind der Übersichtlichkeit halber um 0,2 auf der x-Achse verschoben

Die Experimente im 20 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.3) wurden ebenfalls bei (1000 ± 20) mbar und (298 ± 2) K durchgeführt. Es wurden die OH-Geschwindigkeitskonstanten von Hexanal, Heptanal und Oktanal mittels Relativkinetik und GC-Analytik bestimmt. Als Referenzsubstanz diente Methylvinylketon. Als OH-Quelle wurde die Photolyse von Methylnitrit in Gegenwart von NO verwendet (siehe Kapitel 2.2.1). Die kinetischen Auftragungen sind in Abb. 3-4 und Abb. 3-5 dargestellt.

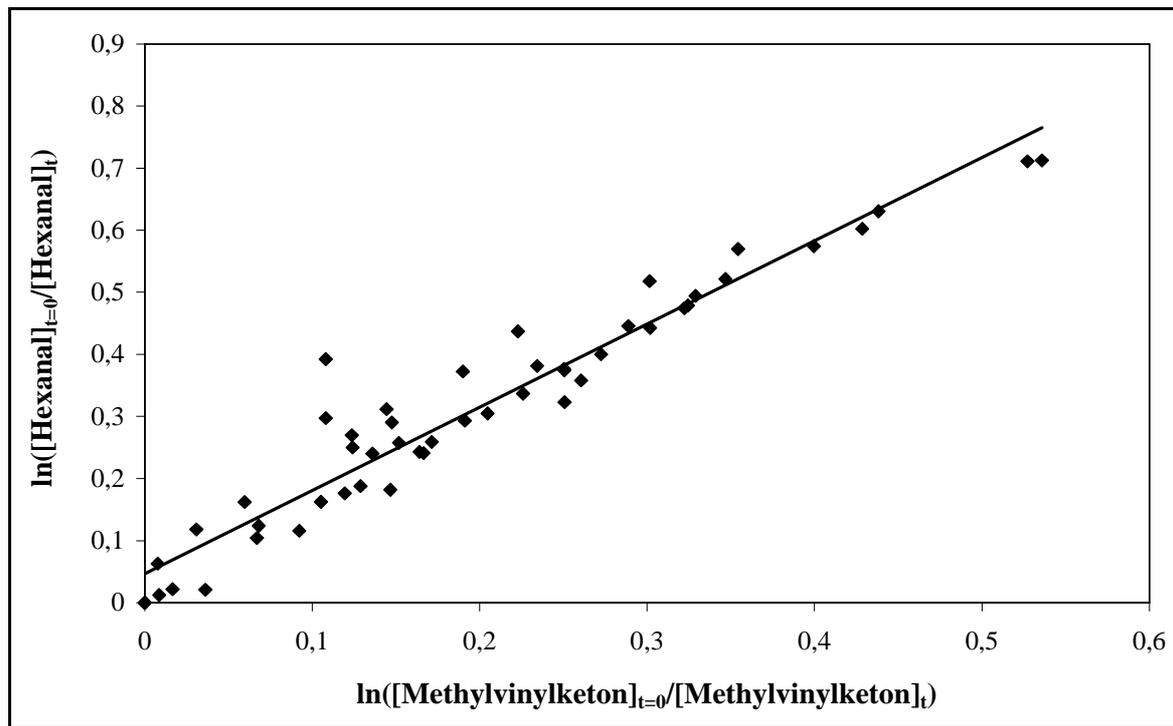


Abb. 3-4: Kinetische Auftragung nach G 2-11 der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen und Methylvinylketon als Referenzsubstanz (GC-Daten)

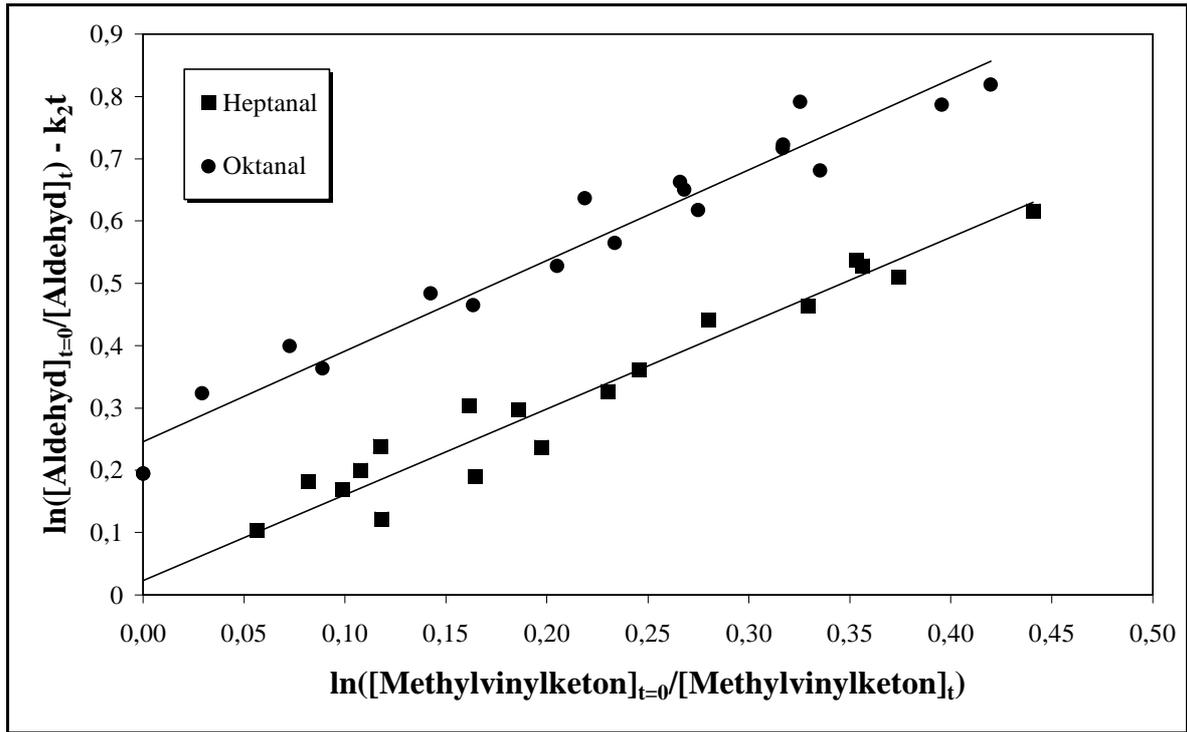


Abb. 3-5: Kinetische Auftragung nach G 2-10 der Reaktion von Heptanal und Oktanal mit OH-Radikalen und Methylvinylketon als Referenzsubstanz (GC-Daten). Die Werte für Oktanal sind der Übersichtlichkeit halber um 0,2 auf der y-Achse verschoben

Die aus den Auftragungen in Abb. 3-2 - Abb. 3-5 resultierenden Steigungen und OH-Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3-1 zusammengefaßt.

Tabelle 3-1: Steigungen und die daraus berechneten OH-Geschwindigkeitskonstanten k_{OH} für Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal, gemessen mit verschiedenen Analysemethoden und unterschiedlichen Referenzen. Der angegebene Fehler ist die zweifache Standardabweichung (2σ).

Substanz	Referenz	Methode	$k(\text{Substanz})/k(\text{Referenz})$	k_{OH} $10^{-11} [\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}]$
Hexanal	<i>trans</i> -2-Buten ^a	FT-IR	$0,408 \pm 0,009$	$2,61 \pm 0,20$
	Methylvinylketon ^b	GC	$1,361 \pm 0,045$	$2,80 \pm 0,20$
Heptanal	<i>trans</i> -2-Buten ^a	FT-IR	$0,425 \pm 0,021$	$2,72 \pm 0,30$
	Methylvinylketon ^b	GC	$1,377 \pm 0,067$	$2,84 \pm 0,20$
Oktanal	<i>trans</i> -2-Buten ^a	FT-IR	$0,433 \pm 0,010$	$2,77 \pm 0,30$
	Methylvinylketon ^b	GC	$1,455 \pm 0,075$	$3,00 \pm 0,20$
Nonanal	<i>trans</i> -2-Buten ^a	FT-IR	$0,450 \pm 0,031$	$2,88 \pm 0,20$

^a $k_{\text{OH}} = 6,40 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [45]; ^b $k_{\text{OH}} = 2,06 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [46]

3.1.2 Diskussion

Die Werte der gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten nehmen von Hexanal bis Nonanal geringfügig zu. Dieser Trend ist mit beiden Meßmethoden zu beobachten (siehe Tabelle 3-1). Für die Ergebnisse dieser Arbeit ist festzustellen, daß beide Meßverfahren innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbare OH-Geschwindigkeitskonstanten liefern, wobei die Gaschromatographie höhere Werte liefert als die FT-IR-Spektroskopie. Sie stimmen aber innerhalb von 10 % gut überein. Daher wird für diese Werte in Tabelle 3-2 der Mittelwert angegeben. Die angegebenen Fehler sind die zweifache Standardabweichung. Der geschätzte Fehler der Messungen, der alle möglichen Fehlerquellen der eigentlichen Messungen und der Auswertung mit einbezieht, wird mit 10 % angenommen. Tabelle 3-2 (siehe Seite 39) zeigt einen Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen, gemittelten OH-Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten und berechneten Werten.

Für die OH-Geschwindigkeitskonstanten von Heptanal, Oktanal und Nonanal gibt es keine Literaturdaten zum Vergleich. Sie wurden erstmalig mit zwei verschiedenen Meßmethoden in dieser Arbeit bestimmt [47].

Die Berechnung erfolgt über die Structure-Activity-Relationship (SAR), die eine Art Inkrementenrechnung für OH-Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene organische Verbindungen darstellt [48], [49]. Man fängt an einem Ende der Substanz an und berechnet für jedes C-Atom in Abhängigkeit seiner direkten Nachbar-C-Atome beziehungsweise -Gruppen eine OH-Geschwindigkeitskonstante, wobei für primäre, sekundäre und tertiäre C-Atome verschiedene Faktoren (k_{prim} , k_{sek} und k_{tert}) benutzt werden.

$$\begin{aligned}k(\text{CH}_3 - \text{X}) &= k_{\text{prim}} \cdot F(\text{X}) \\k(\text{X} - \text{CH}_2 - \text{Y}) &= k_{\text{sek}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \\k(\text{X} - \text{CH} - \text{Y}, - \text{Z}) &= k_{\text{tert}} \cdot F(\text{X}) \cdot F(\text{Y}) \cdot F(\text{Z})\end{aligned}$$

$F(\text{X})$, $F(\text{Y})$ und $F(\text{Z})$ sind die entsprechenden Substituentenfaktoren für die unterschiedlichen Substituenten X, Y und Z. Die OH-Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen C-Atome für 298 K haben folgende Werte:

$$\begin{aligned}k_{\text{prim}} &= 0,136 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_{\text{sek}} &= 0,934 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_{\text{tert}} &= 1,94 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Für die Substituenten wurden folgende Werte verwendet [48], wobei der Faktor für die CH_3 -Gruppe per Definition gleich 1 gesetzt wird:

$$\begin{aligned}F(\text{CH}_3) &= 1 \\F(\text{CH}_2) &= F(\text{CH}) = 1,23 \\F(\text{CHO}) &= 0,75 \\F(=\text{O}) &= 8,7 \\F(\text{CH}_2\text{CO}) &= 3,9\end{aligned}$$

Als Beispiel sei hier die OH-Geschwindigkeitskonstantenberechnung für Hexanal aufgeführt. Für die längerkettigen in dieser Arbeit vermessenen Aldehyde bis Nonanal unterscheidet sich die Berechnung nur durch Zfügung einer $-\text{CH}_2$ -Gruppe in der Kohlenstoffkette, also durch eine einmalige Addition des Produktes $k_{\text{sek}} \cdot F(\text{CH}_2) \cdot F(\text{CH}_2)$.

$$\begin{aligned} k_{\text{Hexanal+OH}} = & k_{\text{prim}} \cdot F(\text{CH}_2) + k_{\text{sek}} \cdot F(\text{CH}_3) \cdot F(\text{CH}_2) + k_{\text{sek}} \cdot F(\text{CH}_2) \cdot F(\text{CH}_2) + \\ & k_{\text{sek}} \cdot F(\text{CH}_2) \cdot F(\text{CH}_2\text{CO}) + k_{\text{sek}} \cdot F(\text{CH}_2) \cdot F(\text{CHO}) + \\ & k_{\text{tert}} \cdot F(\text{CH}_2) \cdot F(=\text{O}) \text{ [cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}] = 2,88 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle 3-2: Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten für $\geq C_3$ -Aldehyde und der SAR-Methode mit k_{OH} in 10^{-11} [$\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$] [48], [49]. Der angegebene Fehler für die gemessenen Werte dieser Arbeit ist die zweifache Standardabweichung 2σ .

Substanz	Diese Arbeit	Literaturdaten	SAR
Propanal	-	3,06 (Morris and Niki, [50]) ^{1,7}	2,20
	-	2,22 ± 0,09 (Niki et al., [51]) ^{2,7}	
	-	1,94 ± 0,15 (Kerr and Sheppard, [52]) ^{3,7}	
	-	1,80 ± 0,21 (Audley et al., [53]) ^{3,7}	
	-	1,71 ± 0,24 (Semmes et al., [54]) ^{4,6}	
	-	2,02 ± 0,14 (Papagni et al., [46]) ^{3,7}	
Butanal	-	2,52 ± 0,06 (Kerr and Sheppard, [52]) ^{3,7}	2,54
	-	2,56 ± 0,32 (Audley et al., [53]) ^{3,7}	
	-	2,06 ± 0,30 (Semmes et al., [54]) ^{4,6}	
	-	2,47 ± 0,15 (Papagni et al., [46]) ^{3,7}	
Pentanal	-	2,60 ± 0,30 (Kerr and Sheppard, [52]) ^{3,7}	2,74
	-	1,39 ± 0,18 (Audley et al., [53]) ^{3,7}	
	-	2,69 ± 0,40 (Semmes et al., [54]) ^{4,7}	
	-	2,99 ± 0,19 (Papagni et al., [46]) ^{3,7}	
	-	2,8 ± 0,2 (Thévenet et al., [55]) ^{5,6}	
Hexanal	2,71 ± 0,20	3,17 ± 0,15 (Papagni et al., [46]) ^{3,7}	2,88
Heptanal	2,78 ± 0,25	-	3,03
Oktanal	2,88 ± 0,25	-	3,17
Nonanal	2,88 ± 0,20	-	3,31

¹Massenspektrometrie, ²FT-IR, ³Gaschromatographie, ⁴Resonanzfluoreszenz, ⁵LIF, ⁶Absolutmethode,

⁷Relativmethode

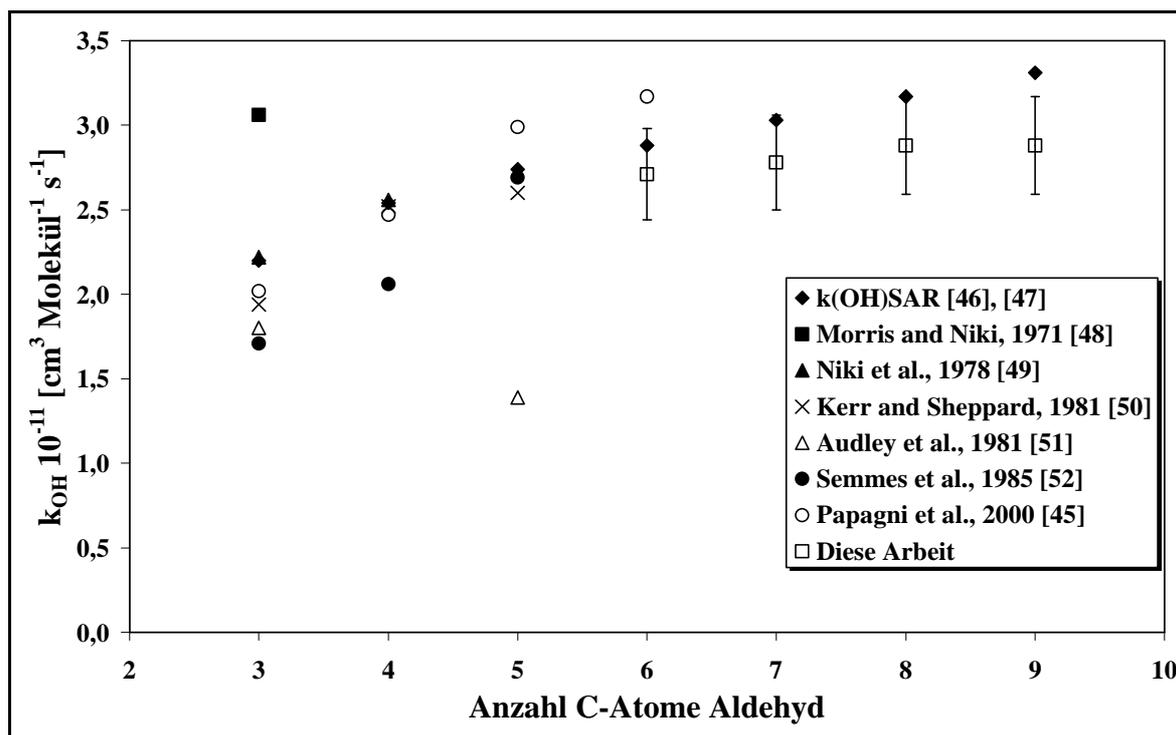


Abb. 3-6: Auftragung der berechneten und der experimentell bestimmten OH-Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Anzahl der C-Atome der aliphatischen Aldehyde bis C_9 . Die Fehlerbalken resultieren aus dem geschätzten Gesamtfehler von 10 %

Die gemittelte OH-Geschwindigkeitskonstante für Hexanal ist ungefähr 20 % kleiner als der von Papagni et al. [46] mittels Gaschromatographie und Relativmethode bestimmte Wert. Der in dieser Arbeit mittels Gaschromatographie bestimmte Wert stimmt gut mit dem von Papagni et al. [46] gemessenen überein. Papagni et al. [46] haben zur Probenahme für den Gaschromatographen Tenax-TA Festabsorber-Kartuschen verwendet, während in dieser Arbeit die Probenahme mit einer 1 ml Gasspritze manuell erfolgte (siehe Kapitel 2.2.4).

Die FT-IR-Messungen erfordern keine Probenahme und sind somit quasi berührungslos. Dafür ist die Spektrenauswertung nicht ganz einfach (siehe Kapitel 3.1.1). Bei diesen Experimenten ist also die Auswertung der FT-IR-Spektren die Hauptfehlerquelle. Der Wert für Hexanal stimmt gut mit dem Literaturwert von Papagni et al. [46] und dem abgeschätzten Wert überein.

Im Vergleich mit den berechneten SAR-Werten kann man sagen, daß die in dieser Arbeit gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten 10 – 13 % niedriger sind als die über SAR abgeschätzten, wobei die Differenz mit der Kettenlänge zunimmt. Die SAR-Werte sagen einen Anstieg in der Geschwindigkeitskonstanten des C₆-Aldehydes Hexanal zum C₉-Aldehyd Nonanal von $2,88 \cdot 10^{-11}$ zu $3,31 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ voraus. Die gemessenen Werte steigen von $2,71 \cdot 10^{-11}$ für Hexanal bis $2,88 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Oktanal beziehungsweise Nonanal an.

Die Tatsache, daß sich die beiden Werte für Oktanal und Nonanal nicht unterscheiden, liegt daran, daß die Messungen nicht genau genug sind, um eine eindeutige Aussage über den Trend im Verlauf der OH-Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Kettenlänge bei langkettigen Aldehyden machen zu können. Es ist aber zu erkennen, daß ein Anstieg der OH-Geschwindigkeitskonstanten um nur 6 % erfolgt, wohingegen der nach der SAR-Methode berechnete Anstieg 12 % betragen sollte.

Abb. 3-6 zeigt, daß die experimentell bestimmten Werte dieser Arbeit und die der vorhandenen Literatur mit den nach der SAR-Methode berechneten gut übereinstimmen. Die Werte von Morris und Niki [50] für Propanal und von Audley et al. [53] für Pentanal weichen stark von dem zu erwartenden Verlauf ab. Die große Abweichung des von Audley et al. [53] für Pentanal gemessenen Wertes der OH-Geschwindigkeitskonstanten liegt in der komplexen Meßmethode (Fluß-System) [53] begründet. Sie verwendeten als OH-Quelle die heterogene Reaktion von H₂O₂ mit NO₂. Gemessen wurde die Unterdrückung der Reaktion von OH mit CO unter Bildung von CO₂ durch die Konkurrenzreaktion von OH mit dem entsprechenden Aldehyd. Aufgrund der Komplexizität des Meßsystems erscheint diese Methode leicht anfällig für mögliche Fehlerquellen.

Für die große Abweichung des Wertes für Propanal von Morris und Niki [50] wird von den Autoren keine mögliche Fehlerquelle angegeben. Die Messung dieser Geschwindigkeitskonstante wurde aber von Niki et al. 1978 wiederholt [51] und ergibt einen Wert, der mit den anderen für Propanal gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten gut übereinstimmt (siehe Abb. 3-6, Seite 40).

Auf jeden Fall ist der zu erwartende Anstieg der OH-Geschwindigkeitskonstanten für langkettige, aliphatische Aldehyde gering. Für die in dieser Arbeit gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten liegen die Werte aber in guter Übereinstimmung sowohl mit den mittels SAR berechneten als auch mit experimentell ermittelten Literaturwerten und werden

somit als verlässlich angesehen.

Nimmt man einen Durchschnitt über 24 h am Tag und über das ganze Jahr verteilt von $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ [32], [33], ergibt sich eine atmosphärische, chemische Lebensdauer $\tau_{\text{OH}} = 10 \text{ h}$ für Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal. Die OH-Lebensdauern betragen weniger als einen Tag. Somit wird der überwiegende Teil der aliphatischen Aldehyde in der Nähe der Quellen über OH-Radikale abgebaut. Diese geringe Lebensdauer weist daraufhin, daß es sich bei der Reaktion von langkettigen, aliphatischen Aldehyden mit OH-Radikalen um den wichtigsten atmosphärischen Abbauprozess handelt. Die Photolyse dieser Aldehyde unter atmosphärischen Bedingungen ($\tau_{\text{hv}}(\text{Hexanal}) = (15 \pm 1) \text{ h}$, siehe Kapitel 5.1.1) ist im Vergleich zur OH-Reaktion als Verlustprozess unwichtiger. Der Vergleich mit der Reaktion mit NO_3 -Radikalen in der Nacht ($k_{\text{Hexanal}}(\text{NO}_3) = (1,73 \pm 0,18) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\tau_{\text{Hexanal}}(\text{NO}_3) = 1,3 \text{ d}$ mit $[\text{NO}_3] = 5,0 \cdot 10^8 \text{ Moleküle cm}^{-3}$, [25]) zeigt, daß die NO_3 -Reaktion aufgrund der geringen Geschwindigkeitskonstanten vernachlässigbar ist. Dies kann für alle längerkettigen Aldehyde angenommen werden, da auch diese Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge nur geringfügig größer werden und somit diese Werte in der gleichen Größenordnung liegen sollten.

3.2 Reaktionen mit Cl-Radikalen

3.2.1 Ergebnisse

Die Experimente für Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal im temperierbaren 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1) wurden in $(1000 \pm 20) \text{ mbar}$ synthetischer Luft und bei $(298 \pm 2) \text{ K}$ durchgeführt. Die Cl-Geschwindigkeitskonstante für Butanal wurde unter gleichen Bedingungen im 480 l-Reaktor gemessen. Die Cl-Geschwindigkeitskonstanten wurden mittels FT-IR-Spektroskopie und Relativkinetik (siehe Kapitel 2.2.4) ermittelt [44]. Als Referenzsubstanz wurde 1,3-Butadien verwendet. Als Quelle für die Cl-Atome diente die Photolyse von Chlor (siehe Kapitel 2.2.1). Die kinetischen Auftragungen sind in den Abb. 3-7 - Abb. 3-9 dargestellt. Die daraus resultierenden Steigungen und Cl-Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3-3 zusammengefaßt.

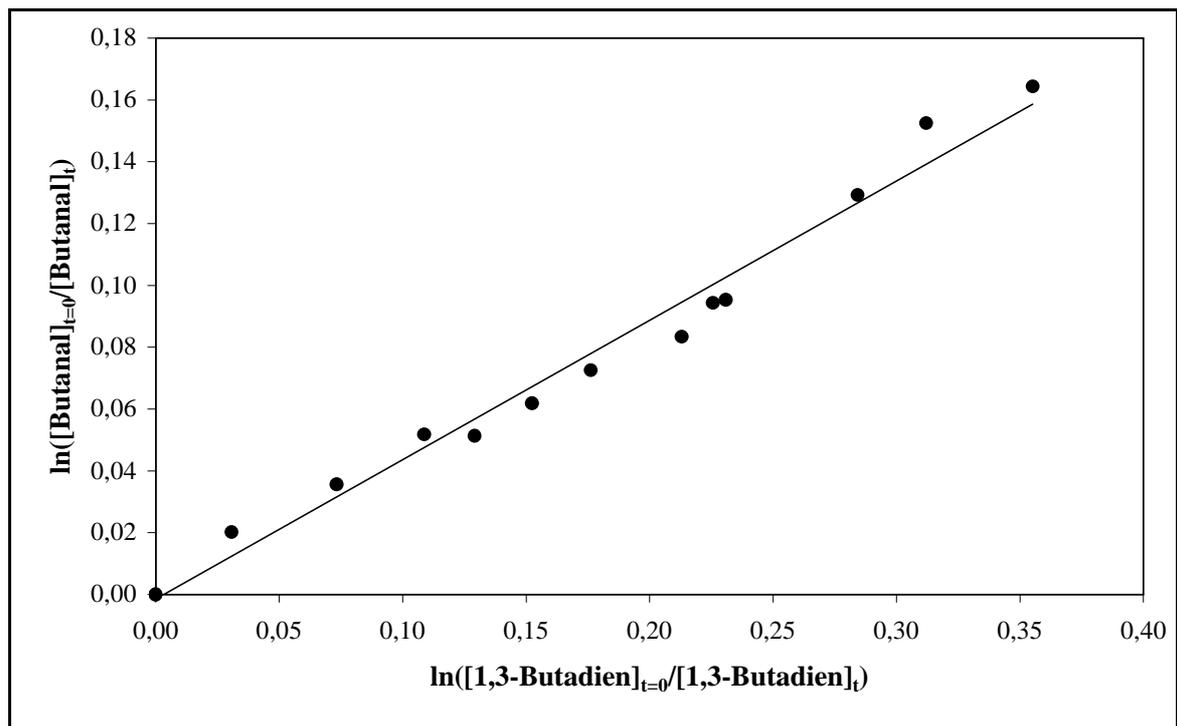


Abb. 3-7: Kinetische Auftragung nach G 2-11 der Reaktion von Butanal mit Cl-Radikalen und 1,3-Butadien als Referenzsubstanz (FT-IR-Daten)

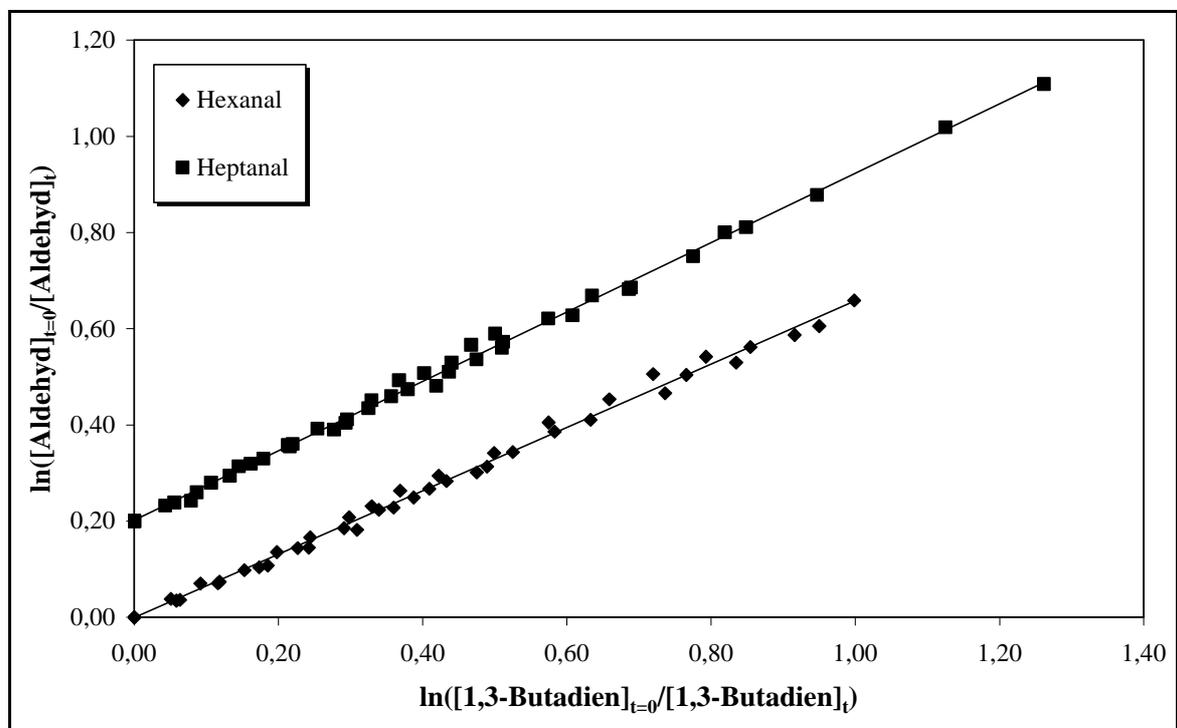


Abb. 3-8: Kinetische Auftragung nach G 2-11 der Reaktion von Hexanal und Heptanal mit Cl-Radikalen und 1,3-Butadien als Referenzsubstanz (FT-IR-Daten). Die Werte für Heptanal sind der Übersichtlichkeit halber um 0,2 auf der y-Achse verschoben

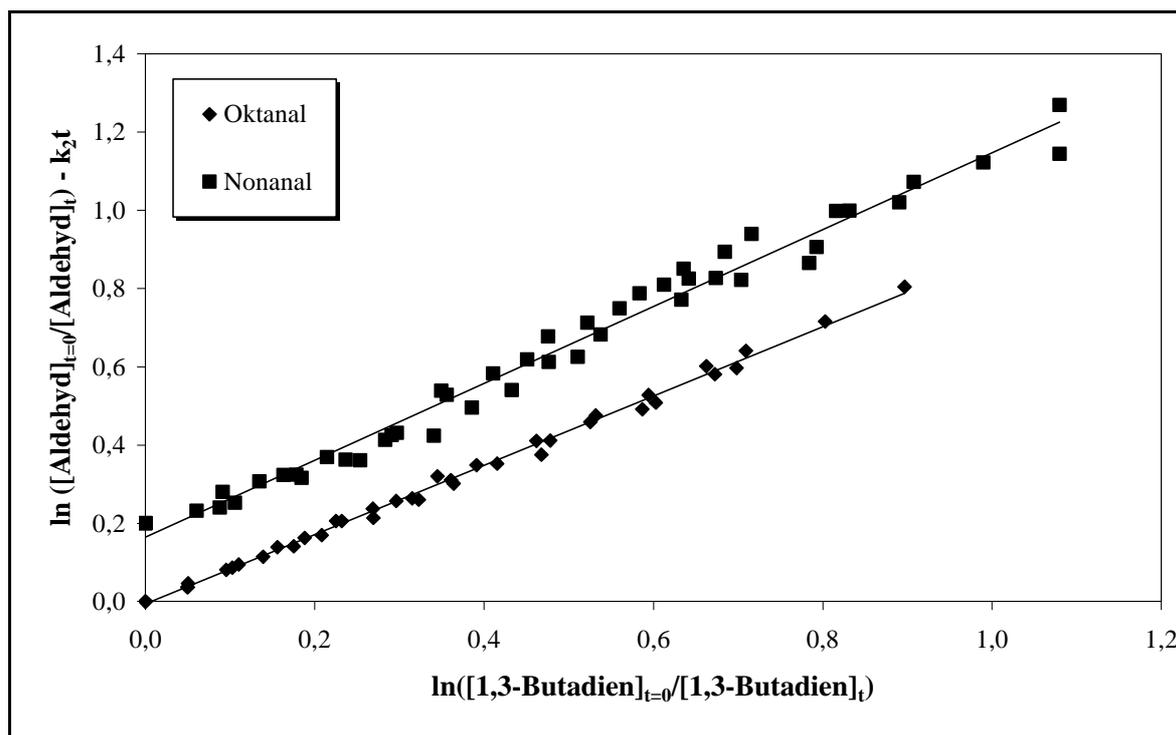


Abb. 3-9: Kinetische Auftragung nach G 2-10 der Reaktion von Oktanal und Nonanal mit Cl-Radikalen und 1,3-Butadien als Referenzsubstanz (FT-IR-Daten). Die Werte für Nonanal sind der Übersichtlichkeit halber um 0,2 auf der y-Achse verschoben

Tabelle 3-3: Steigungen und die daraus berechneten Cl-Geschwindigkeitskonstanten k_{Cl} für Butanal, Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal, gemessen mit FT-IR-Spektroskopie und 1,3-Butadien als Referenzsubstanz ($k_{1,3\text{-Butadien}+Cl} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [31]). Der angegebene Fehler ist die zweifache Standardabweichung (2σ).

Substanz	$k(\text{Substanz})/k(\text{Referenz})$	$k_{Cl} 10^{-10} [\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
Butanal	$0,451 \pm 0,018$	$2,21 \pm 0,16$
Hexanal	$0,659 \pm 0,007$	$3,23 \pm 0,15$
Heptanal	$0,721 \pm 0,006$	$3,53 \pm 0,10$
Oktanal	$0,885 \pm 0,008$	$4,34 \pm 0,20$
Nonanal	$0,983 \pm 0,019$	$4,82 \pm 0,20$

3.2.2 Diskussion

In Tabelle 3-3 ist eindeutig zu erkennen, daß die Werte der Cl-Geschwindigkeitskonstanten tendenziell mit zunehmender Kettenlänge des aliphatischen Aldehydes zunehmen. Aufgrund fehlender Literaturdaten bezüglich der Cl-Geschwindigkeitskonstanten für Butanal und der C₆- bis C₉-Aldehyde ist ein Literaturvergleich nicht möglich. Diese Geschwindigkeitskonstanten sind zum ersten Mal experimentell bestimmt worden [47]. In Tabelle 3-4 findet ein Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten und nach SAR abgeschätzten Werten statt. Die hier verwendete SAR-Methode von Aschmann und Atkinson [39] gilt für die Reaktion von Cl-Radikalen mit Alkanen.

Tabelle 3-4: Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Cl-Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten aliphatischer Aldehyde und über SAR [39] abgeschätzte Werte mit k_{Cl} in 10^{-10} [$\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$]

Substanz	Diese Arbeit	SAR	Literaturdaten
HCHO	-	-	$0,73 \pm 0,06$ (Atkinson et al. [45])
Ethanal	-	$0,99 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,15$ (Atkinson et al. [45])
Propanal	-	$1,50 \pm 0,06$	$1,40 \pm 0,30$ (Thévenet et al. [55])
Butanal	$2,21 \pm 0,16$	$2,02 \pm 0,06$	-
Pentanal	-	$2,54 \pm 0,06$	$2,60 \pm 0,30$ (Thévenet et al. [55])
Hexanal	$3,23 \pm 0,15$	$3,06 \pm 0,06$	-
Heptanal	$3,53 \pm 0,12$	$3,58 \pm 0,06$	-
Oktanal	$4,34 \pm 0,20$	$4,10 \pm 0,06$	-
Nonanal	$4,82 \pm 0,20$	$4,62 \pm 0,06$	-

Die Methode von Aschmann und Atkinson [39] wird zur Berechnung von Cl-Geschwindigkeitskonstanten für Aldehyde benutzt, indem das Aldehydmolekül in zwei Teile, die aliphatische Kohlenstoffkette und die Aldehydgruppe –CHO, getrennt wird, und diese zuerst separat voneinander betrachtet werden. Mit den nun folgenden Faktoren und Substituenten werden die Cl-Geschwindigkeitskonstanten für die aliphatische Kette berechnet [39].

$$\begin{aligned}
 k(\text{CH}_3 - \text{X}) &= 3,32 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} &= k_{\text{prim}} \\
 k(\text{X} - \text{CH}_2 - \text{Y}) &= 8,34 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} &= k_{\text{sek}} \\
 k(\text{X} - \text{CH} - \text{Y}, - \text{Z}) &= 6,09 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} &= k_{\text{tert}} \\
 F(\text{CH}_3) &= 1 \\
 F(\text{CH}_2, > \text{CH} -, > \text{C} <) &= 0,79
 \end{aligned}$$

Für die Aldehydgruppe wird angenommen, daß sie genauso schnell wie HCHO mit Cl-Radikalen reagiert ($k_{\text{Cl}} = (7,30 \pm 0,06) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [45]). Die Cl-Geschwindigkeitskonstante für HCHO wird mit dem Faktor $F(-\text{CH}_2 -, > \text{CH} -, > \text{C} <) = 0,79$ multipliziert, da sie in Nachbarstellung zu einer CH_2 -Gruppe steht, und das Produkt addiert. Der Multiplikationsfaktor für die Aldehydgruppe $-\text{CHO}$ wird dem Faktor für die $-\text{CH}_2$ -Gruppe gleichgesetzt. Somit wird die Annahme gemacht, daß die Aldehydgruppe den gleichen Beitrag zu der Reaktivität des Moleküls liefert wie die CH_2 -Gruppe.

Der auf diese Weise berechnete Wert wird zu der berechneten Cl-Geschwindigkeitskonstanten der aliphatischen Kohlenstoffkette addiert, und es ergibt sich aus dieser Summe die berechnete Cl-Geschwindigkeitskonstante für den entsprechenden Aldehyd.

Als Beispiel sei die Berechnung der Cl-Geschwindigkeitskonstanten für Hexanal genannt:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{G\ 3-1} \quad k_{\text{Hexanal+Cl}} &= k_{\text{prim}} \cdot F(\text{CH}_2) + k_{\text{sek}} \cdot F(\text{CH}_3) \cdot F(\text{CH}_2) + \\
 & k_{\text{sek}} \cdot F(\text{CH}_2) \cdot F(\text{CH}_2) + k_{\text{sek}} F(\text{CH}_2) \cdot F(\text{CH}_2) + \\
 & k_{\text{sek}} \cdot F(\text{CH}_2) \cdot F(\text{CHO}) + \\
 & (7,30 \pm 0,06) \cdot 10^{-11} \cdot F(\text{CH}_2) [\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}] \\
 &= (3,06 \pm 0,06) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Diese Art der Abschätzung gibt für Hexanal bis Nonanal Werte, die 3 - 5 % von den gemessenen Daten abweichen. Nur im Falle des Butanals weicht der geschätzte Wert um 9 % ab. Die experimentell bestimmten Cl-Geschwindigkeitskonstanten stimmen also sehr gut mit den nach der SAR-Methode von Aschmann und Atkinson [39] berechneten Werten überein.

Im Vergleich zu dieser Methode wird noch eine zweite Möglichkeit zur Abschätzung der Cl-Geschwindigkeitskonstanten von Aldehyden getestet. Dabei wurde über die gemessenen Cl-Geschwindigkeitskonstanten ein Faktor $F(\text{CHO})$ berechnet, der den Beitrag der $-\text{CHO}$ -Gruppe zu der Reaktivität des Moleküls angeben soll. Dazu wurde G 3-1 nach $F(\text{CHO})$ umgestellt und für $k_{\text{Aldehyd}+\text{Cl}}$ der experimentell bestimmte Wert eingesetzt. Die anderen benötigten Faktoren und Geschwindigkeitskonstanten wurden der Literatur [39] entnommen und eingesetzt. Die für $F(\text{CHO})$ ermittelten Werte für Propanal bis Nonanal sind in Tabelle 3-5 aufgeführt.

Tabelle 3-5: Abschätzung des Einflusses der Aldehydgruppe $-\text{CHO}$ beziehungsweise von $F(\text{CHO})$ über die experimentell bestimmten Chlorgeschwindigkeitskonstanten für langkettige Aldehyde. Der angegebene Fehler entspricht der mittleren Abweichung der einzelnen Werte vom Mittelwert

Substanz	$F(\text{CHO})$
Propanal	0,85
Butanal	1,08
Pentanal	0,88
Hexanal	1,18
Heptanal	0,71
Oktanal	1,15
Nonanal	1,09
Mittelwert	$(0,99 \pm 0,15)$

Der für $F(\text{CHO})$ bestimmte Wert von $(0,99 \pm 0,15)$ liegt knapp unter 1. Das bedeutet, daß die Aldehydgruppe ungefähr den gleichen Beitrag zur Reaktivität des Moleküls leistet wie die CH_3 -Gruppe. Dieser Wert erscheint ein wenig zu hoch, ist aber im Rahmen des angegebenen Fehlers vertrauenswürdig.

Wenn man nun den Faktor $F(\text{CHO}) = (0,99 \pm 0,15)$ zur Abschätzung der Cl-Geschwindigkeitskonstanten aliphatischer Aldehyde nach der SAR-Methode benutzt, ergeben sich Werte, die besser mit den gemessenen Werten zusammenpassen (siehe Tabelle 3-6). Somit scheint die Aldehydgruppe weniger zu der Reaktivität des gesamten Moleküls gegenüber Cl-Radikalen beizutragen als die CH_2 -Gruppe.

Ebenso scheint diese Art der Abschätzung für Cl-Geschwindigkeitskonstanten von aliphatischen Aldehyden besser geeignet zu sein als die mittels SAR-Methode für die Reaktion von Alkanen mit Cl-Radikalen von Aschmann und Atkinson [39].

Tabelle 3-6: Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Cl-Geschwindigkeitskonstanten mit über SAR abgeschätzten Werten mit k_{Cl} in $10^{-10} [\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}]$ [39], *berechnet mit $F(\text{CHO}) = F(-\text{CH}_2-) = 0,79$; ** berechnet mit $F(\text{CHO}) = (0,99 \pm 0,15)$ (siehe Tabelle 3-5)

Substanz	Diese Arbeit	SAR*	SAR**
Butanal	$2,21 \pm 0,16$	$2,02 \pm 0,06$	$2,16 \pm 0,21$
Hexanal	$3,23 \pm 0,15$	$3,06 \pm 0,06$	$3,23 \pm 0,21$
Heptanal	$3,53 \pm 0,12$	$3,58 \pm 0,06$	$3,72 \pm 0,21$
Oktanal	$4,34 \pm 0,20$	$4,10 \pm 0,06$	$4,25 \pm 0,21$
Nonanal	$4,82 \pm 0,20$	$4,62 \pm 0,06$	$4,76 \pm 0,21$

Im allgemeinen erwartet man auch bei den Cl- wie bei den OH-Geschwindigkeitskonstanten (siehe Kapitel 3.1) einen Anstieg der Werte mit steigender Kohlenstoffkettenlänge.

Ein Vergleich aller Werte zeigt, daß die Cl-Geschwindigkeitskonstanten für HCHO und Ethanal gleich sind und danach die Werte zunehmen (siehe Tabelle 3-4). Abb. 3-11 zeigt, daß die Cl-Geschwindigkeitskonstanten der aliphatischen Aldehyde annähernd linear mit der Kohlenstoffkettenlänge zunehmen. Dieser Verlauf ist auch bei den Alkanen zu verzeichnen, was nicht weiter verwunderlich ist, da mit zunehmender Kettenlänge der Anteil der -CHO-Gruppe an der Reaktivität des gesamten Moleküls immer kleiner wird [39]. Entscheidend ist der Beitrag der Methylengruppen, deren Anzahl mit zunehmender Kettenlänge steigt.

Dieser Unterschied zu den OH-Geschwindigkeitskonstanten und ihrer Abhängigkeit von der Kettenlänge des Aldehyds resultiert daher, daß die Cl-Radikale weniger selektiv sind als die OH-Radikale. Für das Hexanal wurde zum Beispiel nach der SAR-Methode eine Selektivität des OH-Angriffs an der -CHO-Gruppe von 72 % berechnet. Für den Cl-Angriff berechnet sich über SAR für die H-Abstraktion an der Aldehydgruppe nur eine Selektivität von 20 %.

Der Angriff des Cl-Atoms an den CH₂-Gruppen beträgt im Durchschnitt 18 %, die Methylgruppe am Anfang des Moleküls wird zu 8 % angegriffen.

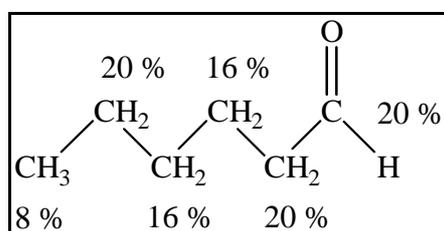


Abb. 3-10: Angriff des Cl-Radikals an das Hexanal

Somit ist für langkettige, aliphatische Aldehyde aufgrund der geringeren Selektivität des Cl-Radikals ein schnellerer Anstieg der Cl-Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu den entsprechenden OH-Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge zu erwarten. Die erstmals in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Butanal, Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal mit Cl-Radikalen werden somit als vertrauenswürdig angesehen.

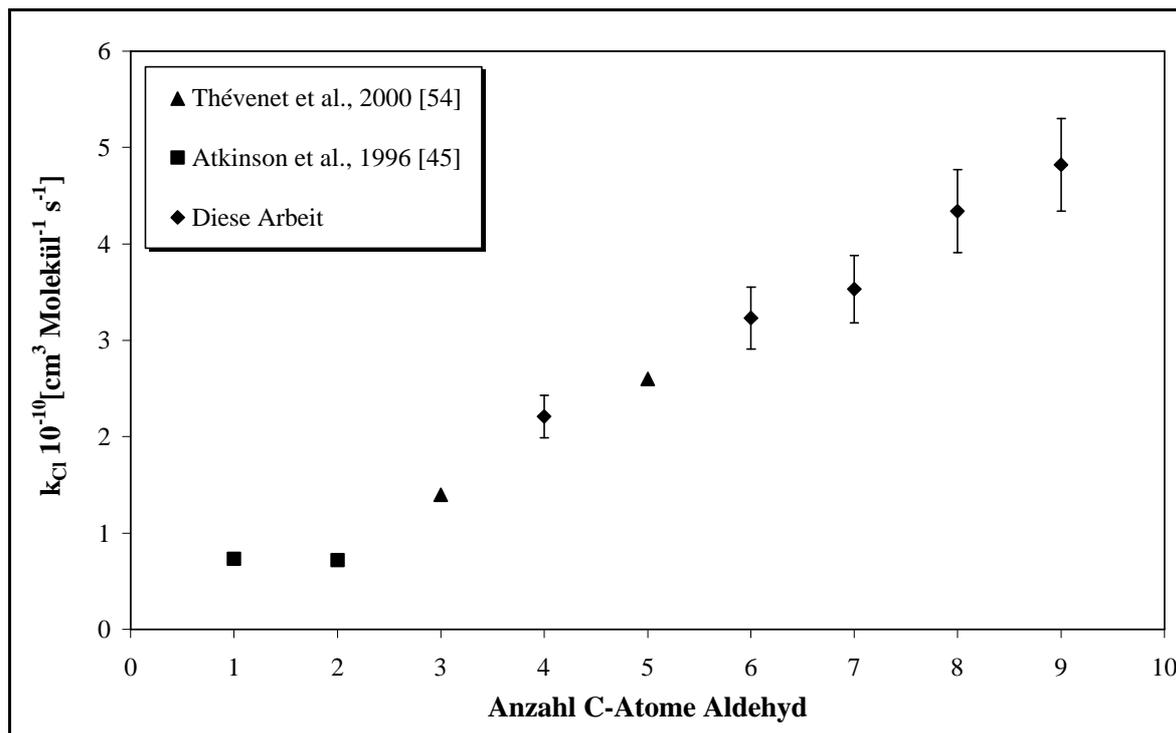


Abb. 3-11: Auftragung der berechneten und der experimentell bestimmten Cl-Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Anzahl der C-Atome der aliphatischen Aldehyde bis C₉. Die Fehlerbalken resultieren aus dem geschätzten Gesamtfehler von 10 %.

Die Lebensdauern τ_{Cl} für langkettige, aliphatische Aldehyde können abgeschätzt werden, indem eine Cl-Radikalkonzentration von $10^3 - 10^5$ Moleküle cm^{-3} für die maritime Grenzschicht angenommen wird [56], [57], [58], [59], [60], [61]. Man erhält eine Lebensdauer τ_{Cl} in einem Bereich von Stunden bis zu Tagen: $\tau_{\text{Hexanal}+Cl} = 9 \text{ h bis } 36 \text{ d}$ und $\tau_{\text{Nonanal}+Cl} = 6 \text{ h bis } 24 \text{ d}$. Es hängt also sehr stark davon ab, welche atmosphärische Cl-Konzentration angenommen wird, und, im Vergleich mit der Reaktion über OH-Radikale, auch vom Verhältnis $k_{Cl}[Cl]/k_{OH}[OH]$, wie wichtig diese Reaktion für den atmosphärischen Abbau langkettiger, aliphatischer Aldehyde ist.

4 UV-Absorptionsspektren von Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal

4.1 Ergebnisse

Die Gasphasen-UV-Absorptionsspektren von Hexanal wurden, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, im 480 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.2) aufgenommen. Abb. 4-1 zeigt das Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum von Hexanal im Wellenlängenbereich von 260 – 360 nm.



Abb. 4-1: Quantitatives Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum von Hexanal

Die UV-Absorptionsquerschnitte von Hexanal wurden über eine 4-Punkt-Kalibrierung bestimmt, d. h. es wurden 4 verschiedene Konzentrationen von Hexanal in den Reaktor gegeben (15,0 ppmV, 18,8 ppmV, 22,5 ppmV und 30,0 ppmV) und jeweils in zwei Wellenlängenbereichen vermessen. Die Berechnung der Konzentrationen erfolgte über zeitgleich aufgenommene FT-IR-Spektren, die unter Verwendung des FT-IR-Absorptionsquerschnittes von $(2,69 \pm 0,14) \cdot 10^{-19}$ cm² Molekül⁻¹ bei 1700 cm⁻¹ (siehe Kapitel 13.1) kalibriert wurden. Die

Auftragung der Extinktion bei der entsprechenden UV-Wellenlänge gegen die optische Dichte in $[\text{Moleküle cm}^{-2}]$, die sich aus den FT-IR-Spektren berechnen lässt, ergibt den UV-Absorptionsquerschnitt für die entsprechende Wellenlänge.

Für Hexanal ergibt sich ein Absorptionsmaximum bei 294,8 nm mit einem Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{\text{max}} = (6,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$. Der angegebene Fehler wurde über die zweifache Standardabweichung 2σ der Steigung der entsprechenden linearen Regression berechnet.

Das Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum von Heptanal wurde ebenfalls im 480 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.2.2) aufgenommen.

Dabei handelt es sich um eine 1-Punkt-Kalibrierung, d. h. es wurden nur für eine Konzentration zwei Wellenlängenbereiche von 260 - 320 nm und 310 - 370 nm vermessen und zu einem Gesamtspektrum zusammengesetzt. Der angegebene Fehler für diesen UV-Absorptionsquerschnitt resultiert aus dem Fehler des verwendeten FT-IR-Querschnitts bei 1746 cm^{-1} zur Berechnung der Konzentration im 480 l-Reaktor (siehe Kapitel 13). Abb. 4-2 zeigt das Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum von Heptanal im Wellenlängenbereich von 260 - 360 nm.

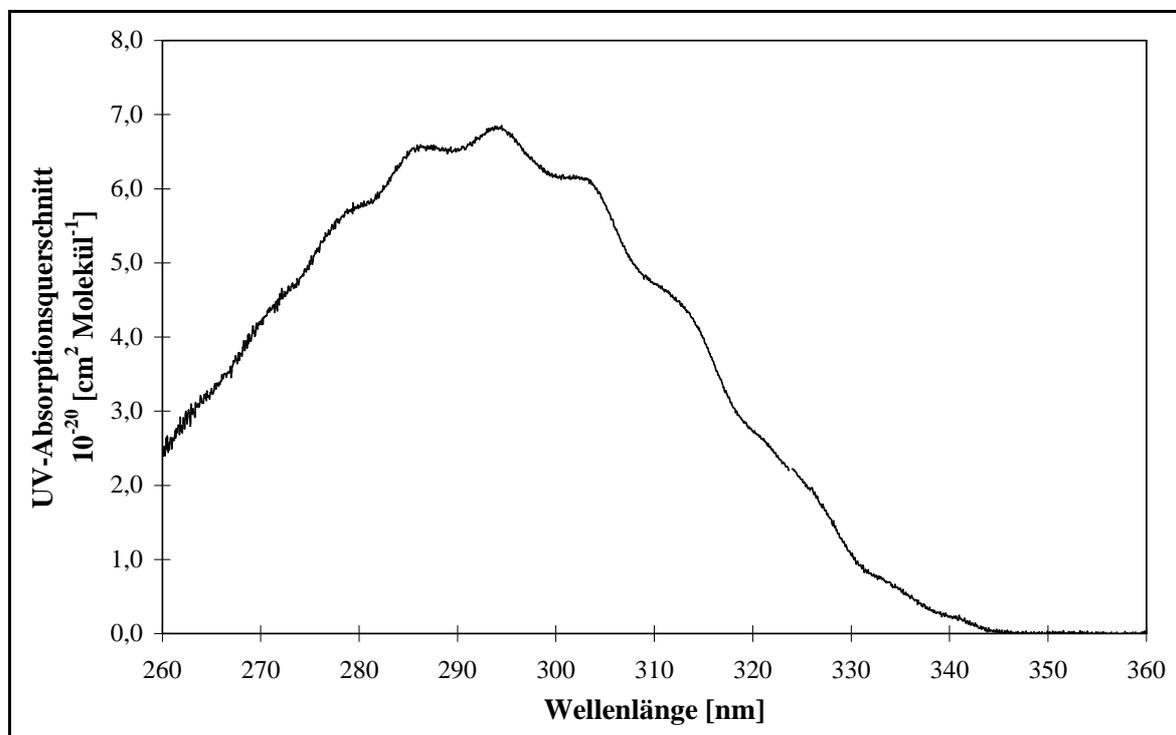


Abb. 4-2: Quantitatives Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum von Heptanal

Für Heptanal ergibt sich ein Absorptionsmaximum bei 294,5 nm mit einem UV-Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{\max} = (6,85 \pm 0,25) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$. Der Fehler ergibt sich aus der zweifachen Standardabweichung des verwendeten FT-IR-Absorptionsquerschnittes von $(1,63 \pm 0,06) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ bei 1746 cm^{-1} (siehe Kapitel 13.2) zur Berechnung der Konzentration von Heptanal ($c = 35,9 \text{ ppmV}$).

Zur quantitativen Bestimmung der Gasphasen-UV-Absorptionsquerschnitte von Oktanal und Nonanal wurden ebenfalls Experimente im 480 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.2) durchgeführt. Leider können aufgrund von Schwankungen im Signal der D₂-Lampe nur qualitative UV-Absorptionsspektren für Oktanal und Nonanal im Wellenlängenbereich von 260 – 360 nm angegeben werden (siehe Abb. 4-3 und Abb. 4-4).

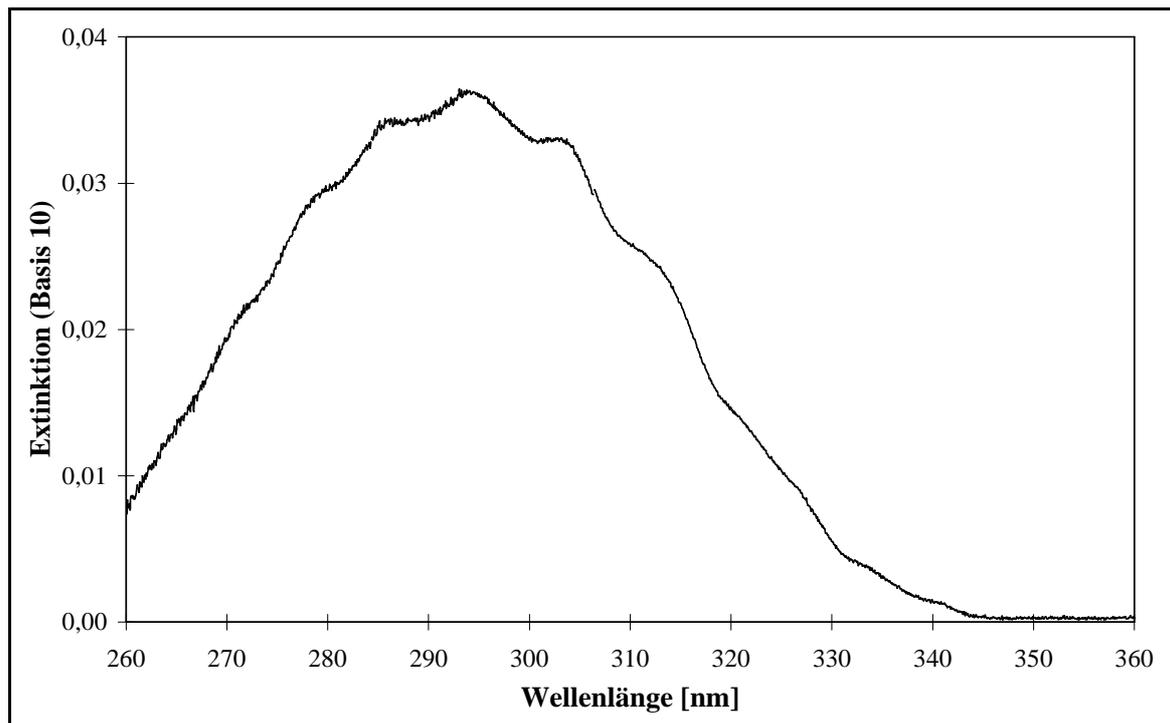


Abb. 4-3: Qualitatives Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum von Oktanal

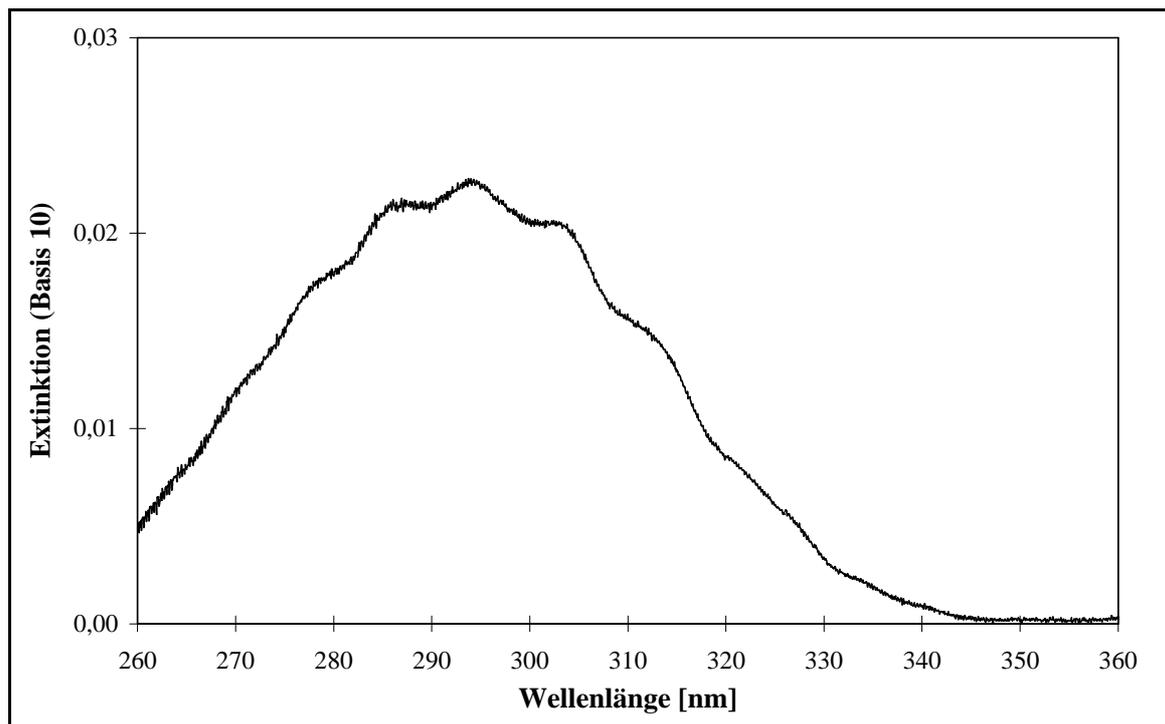


Abb. 4-4: Qualitatives Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum von Nonanal

Für Oktanal ergibt sich ein Absorptionsmaximum bei 294,1 nm und für Nonanal ein Absorptionsmaximum bei 293,7 nm. Diese liegen somit im gleichen Bereich wie die von Hexanal und Heptanal.

Alle vermessenen Gasphasen-UV-Absorptionsspektren zeigen dieselbe Form und liegen im Wellenlängenbereich von 260 – 360 nm.

4.2 Diskussion

Der verbotene und daher wenig intensive ($n-\pi^*$)-Übergang [62] entspricht den UV-Absorptionsmaxima der vermessenen aliphatischen Aldehyde im Bereich von 295 nm.

Die Lage der UV-Absorptionsmaxima von Hexanal (294,8 nm) und Heptanal (294,5 nm) und die UV-Absorptionsquerschnitte von $\sigma_{\max} = (6,03 \pm 0,12) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ für Hexanal und $\sigma_{\max} = (6,85 \pm 0,25) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ für Heptanal sind denen der kürzerkettigen, homologen Verbindungen Butanal ($\sigma_{\max}(294 \text{ nm}) = (6,17 \pm 0,03) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$, [63])

und Pentanal ($\sigma_{\max}(295 \text{ nm}) = (6,56 \pm 0,17) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$, [20]) sehr ähnlich (siehe Tabelle 4-1). Dieses Ergebnis kann für die UV-Absorptionsspektren der aliphatischen Aldehyde erwartet werden, da der dipolverbotene $n-\pi^*$ -Übergang nicht sehr stark von der Kohlenstoffkettenlänge des aliphatischen Kohlenwasserstoffrestes abhängen sollte [62].

Somit sollte sich im Bereich der Kettenlänge von C_4 nach C_9 nicht sehr viel an der Lage des Absorptionsmaximums und dem dazugehörigen Absorptionsquerschnitt ändern.

Das Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum von Hexanal ist in dieser Arbeit zum ersten Mal gemessen worden [64]. Die Gasphasen-UV-Absorptionsquerschnitte von Hexanal wurden zu einem späteren Zeitpunkt ebenfalls von Theloke et al. [65] bestimmt, die im Rahmen dieser Messung auch die Gasphasen-UV-Absorptionsspektren von Heptanal, Oktanal und Nonanal untersuchten. Sie fanden, daß sich ab Pentanal keine deutliche Änderung der UV-Absorptionsquerschnitte für länger-kettige, aliphatische Aldehyde ergibt (siehe Tabelle 4-1). Der UV-Absorptionsquerschnitt von Hexanal weicht von dem von Theloke et al. [65] gemessenen um 4,5 % ab und stimmt somit sehr gut überein. Der in dieser Arbeit gemessene Wert für Heptanal weicht um fast 9 % von dem von Theloke et al. [65] gemessenen ab. Leider werden von Theloke et al. [65] für ihre gemessenen UV-Absorptionsquerschnitte keine Fehlergrenzen angegeben.

Tabelle 4-1: Vergleich der UV-Absorptionsquerschnitte langkettiger Aldehyde mit Literaturdaten

Aldehyd	$\sigma \cdot 10^{-20}$ [cm ² Molekül ⁻¹]	λ_{\max} [nm]	Literatur
Ethanal	4,90	289	[65]
Propanal	5,80	292	[65]
Butanal	6,10	295	[65]
	(6,17 ± 0,03)	294	[63]
Pentanal	6,30	295	[65]
	(6,56 ± 0,17)	295	[20]
Hexanal	6,30	295	[65]
	(6,03 ± 0,12)	294,8	Diese Arbeit
Heptanal	6,30	295	[65]
	(6,85 ± 0,25)	294,5	Diese Arbeit
Oktanal	6,30	295	[65]
Nonanal	6,30	295	[65]

Eventuelle Schwankungen im Signal der D₂-Lampe, die trotz ständiger Überprüfung durch die Aufnahme von Hintergrundintensitätsverteilungen I₀ nicht bemerkt wurden, sind vermutlich dafür verantwortlich, daß für Oktanal und Nonanal nur qualitative Werte erhalten wurden. Möglich ist, daß während der gesamten Meßreihe das Signal nicht konstant war, da alle zwei vermessenen Teilbereiche der UV-Absorptionsspektren von Oktanal (siehe Abb. 4-3) und Nonanal (siehe Abb. 4-4) die gleiche Abweichung der Extinktion aufweisen. Somit kann davon ausgegangen werden, daß ein systematischer Fehler, der mit großer Wahrscheinlichkeit in der Unsicherheit des Meßsystems liegt, zu der Abweichung der Werte für Oktanal und Nonanal geführt hat.

Die Bestimmung der Konzentrationen kann nicht als Fehlerquelle angenommen werden, da die FT-IR-Kalibrierung von Oktanal und Nonanal als wenig fehlerbehaftet angenommen wird.

Die Absorptionen aller vermessenen Aldehyde liegen noch teilweise im troposphärisch relevanten Photolysebereich von $\lambda > 290$ nm. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die Photolyse als Verlustprozeß für langkettige, aliphatische Aldehyde unter atmosphärischen Bedingungen eine Rolle spielen kann.

Mit den in dieser Arbeit experimentell bestimmten UV-Absorptionsquerschnitten von Hexanal und Heptanal kann die obere Grenze der Photolysefrequenz J berechnet werden:

$$\text{G 4-1} \quad J [\text{s}^{-1}] = \sum \sigma(\lambda) \gamma(\lambda) \phi(\lambda) \Delta\lambda,$$

wobei $\sigma(\lambda)$ [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$] der Absorptionsquerschnitt, gemittelt über ein Wellenlängenintervall $\Delta \lambda$ [nm] zentriert auf ein λ [nm], $\phi(\lambda)$ die primäre Quantenausbeute und $\gamma(\lambda)$ der aktinische Fluß [Photonen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] sind. Die Berechnungen wurden mit den bei Finlayson-Pitts and Pitts [66] gegebenen Daten für den aktinischen Fluß für einen Zenitwinkel von $16,9^\circ$, einen Breitengrad von 40° und für den 1. Juli, 12:00 und unter der Annahme $\phi(\lambda) = 1$ durchgeführt (siehe Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: Berechnung der atmosphärischen Photolysefrequenz von Hexanal und Heptanal mit $\sigma(\lambda)$ in 10^{-20} [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$], $\gamma(\lambda)$ in [Photonen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$], einer Quantenausbeute $\phi(\lambda) = 1$ und $\Delta \lambda$ beziehungsweise λ in [nm], [66]

$\Delta \lambda$	Zentrum λ	$\gamma(\lambda)$	$\sigma(\lambda)_{\text{Hexanal}}$	$J [\text{s}^{-1}]_{\text{Hexanal}}$	$\sigma(\lambda)_{\text{Heptanal}}$	$J [\text{s}^{-1}]_{\text{Heptanal}}$
290-295	292,5	$2,99 \cdot 10^{10}$	6,00	$1,80 \cdot 10^{-9}$	7,33	$2,01 \cdot 10^{-9}$
295-300	297,5	$3,14 \cdot 10^{12}$	5,70	$1,79 \cdot 10^{-7}$	7,03	$2,01 \cdot 10^{-7}$
300-305	302,5	$3,35 \cdot 10^{13}$	5,40	$1,81 \cdot 10^{-6}$	6,65	$2,04 \cdot 10^{-6}$
305-310	307,5	$1,24 \cdot 10^{14}$	5,39	$6,70 \cdot 10^{-6}$	5,61	$6,38 \cdot 10^{-6}$
310-315	312,5	$2,87 \cdot 10^{14}$	3,84	$1,10 \cdot 10^{-5}$	4,84	$1,27 \cdot 10^{-5}$
315-320	317,5	$4,02 \cdot 10^{14}$	2,74	$1,10 \cdot 10^{-5}$	3,56	$1,31 \cdot 10^{-5}$
320-325	322,5	$5,08 \cdot 10^{14}$	2,01	$1,02 \cdot 10^{-5}$	2,61	$1,21 \cdot 10^{-5}$
325-330	327,5	$7,34 \cdot 10^{14}$	1,26	$9,23 \cdot 10^{-6}$	1,76	$1,18 \cdot 10^{-5}$
330-335	332,5	$7,79 \cdot 10^{14}$	0,69	$5,34 \cdot 10^{-6}$	0,86	$6,11 \cdot 10^{-6}$
335-340	337,5	$7,72 \cdot 10^{14}$	0,32	$2,49 \cdot 10^{-6}$	0,41	$2,92 \cdot 10^{-6}$
340-345	342,5	$8,33 \cdot 10^{14}$	0,13	$1,06 \cdot 10^{-6}$	0,13	$9,99 \cdot 10^{-7}$

Mit den in dieser Arbeit gemessenen UV-Absorptionsquerschnitten berechnen sich die in Tabelle 4-3 aufgeführten Photolysefrequenzen von Hexanal und Heptanal als obere Grenzen für J. Dies führt zu einer atmosphärischen Lebensdauer von ≥ 4 h für beide Verbindungen.

Tabelle 4-3: Die aus den UV-Absorptionsquerschnitten berechneten Photolysefrequenzen von Hexanal und Heptanal für einen Zenitwinkel von $16,9^\circ$, einen nördlichen Breitengrad von 40° und den 1. Juli, 12:00 und daraus berechnete Lebensdauern

	Hexanal	Heptanal
Photolysefrequenz	$5,91 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$	$6,83 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$
Lebensdauer	≥ 4 h	≥ 4 h

Die von Theloke et al. [65] ermittelten Werte für die Photolyselebensdauern von Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal liegen ebenfalls im Bereich von 4 h. Somit kann davon ausgegangen werden, daß für alle längerkettigen Aldehyde Hexanal bis Nonanal eine ähnliche Photolyselebensdauer besteht. Die in Tabelle 4-3 berechneten Lebensdauern beziehen sich auf den 1. Juli, 12:00 und eine maximale Quantenausbeute. Die berechneten Lebensdauern sind also Werte für maximale Photolyse. Über das ganze Jahr verteilt werden die Lebensdauern in Abhängigkeit von Quantenausbeuten, aktinischen Flüssen und Zenitwinkeln aufgrund unterschiedlicher, troposphärischer Photolysebedingungen größer sein und sich der für die OH-Reaktion ($\tau_{\text{OH}} = 10$ h, siehe Kapitel 3.1.2) annähern.

5 Photolyse von Hexanal

5.1 Photolyse von Hexanal im Europäischen Photoreaktor (EUPHORE)

Die Photolysefrequenz von Hexanal wurde im Europäischen Photoreaktor (siehe Kapitel 2.1.4) unter natürlichen Lichtbedingungen untersucht. Es wurden 3 Experimente im Juni/Juli 1998 bei klarem Himmel und sonnigem Wetter in Valencia, Spanien, durchgeführt. Das Photolyseexperiment am 27.06.1998 wurde in Kammer A unter Zugabe von Cyclohexan als OH-Radikalfänger, die anderen beiden in Kammer B unter Verwendung von *Di-n*-Butylether (01.07.1998) und Cyclohexan (03.07.1998) als OH-Radikalfänger beziehungsweise -indikator durchgeführt. Die am 03.07.1998 verwendete Menge von 2,9 ppmV an Cyclohexan als OH-Radikalfänger sollte 90 % der möglicherweise entstehenden OH-Radikale abfangen. Eine Übersicht über die experimentellen Bedingungen ist in Tabelle 5-1 gegeben.

Tabelle 5-1: Experimentelle Bedingungen der Photolyseexperimente im Europäischen Photoreaktor im Juni/Juli 1998 in Valencia, Spanien

Datum	27.06.1998	01.07.1998	03.07.1998
Kammer	A	B	B
[Hexanal] _{t=0} [ppbV]	467	933	1050
OH-Radikalfänger beziehungsweise -indikator, [ppbV]	Cyclohexan, 111	<i>Di-n</i> -Butylether, 90	Cyclohexan, 2900
Licht- und Wetter- bedingungen	sonnig, klarer Himmel	sonnig, klarer Himmel, windig	sonnig, klarer Himmel
T [K]	307 ± 2	304,0 ± 2,2	304,0 ± 1,7
Öffnen der Kammer (GMT)	8:49	9:25	8:30
Schließen der Kammer (GMT)	16:01	13:35	14:25

5.1.1 Ergebnisse

Die Photolysefrequenzen von Hexanal sind in Abb. 5-1 dargestellt. Sie mußten um die über den SF_6 -Verlust bestimmten Leckraten korrigiert werden. Die Korrektur mit OH-Reaktion entfällt, da kein signifikanter Abbau des zugegebenen OH-Indikators zu beobachten war.

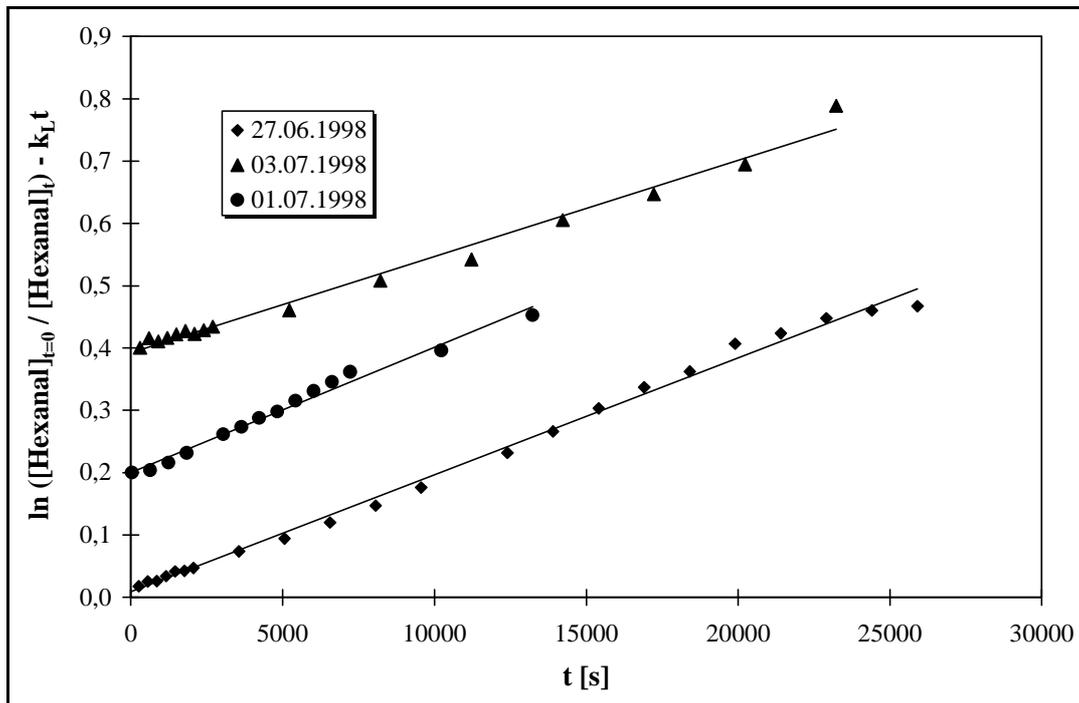


Abb. 5-1: Auftragung nach G 2-4 zur Bestimmung der Photolysefrequenzen von Hexanal. Die Werte vom 01.07.1998 und 03.07.1998 sind jeweils der Übersichtlichkeit halber um 0,2 beziehungsweise 0,4 auf der y-Achse nach oben verschoben (FT-IR-Daten)

Die erhaltenen Daten für die Leckraten und die Photolysefrequenzen sind in Tabelle 5-2 aufgeführt.

Tabelle 5-2: Photolysefrequenzen von Hexanal und NO₂ und Leckraten, gemessen im Europäischen Photoreaktor (Valencia, Spanien), Einheiten [s⁻¹]. Die angegebenen Fehler entsprechen der zweifachen Standardabweichung 2 σ.

Datum	J(NO ₂) · 10 ⁻³	J(Hexanal) · 10 ⁻⁵	Leckrate
27.06.1998, Kammer A			
Filterbandradiantmeter	8,10 ± 0,84	-	-
FT-IR-Spektrometer	-	1,88 ± 0,06	8,6 · 10 ⁻⁶
GC/FID	-	2,10 ± 0,08	-
01.07.1998, Kammer B			
Filterbandradiantmeter	8,30 ± 0,87	-	-
FT-IR-Spektrometer	-	2,01 ± 0,14	5,81 · 10 ⁻⁶
GC/FID	-	1,78 ± 0,28	-
GC/PID	-	1,23 ± 0,06	-
TGA	-	1,36 ± 0,08	-
03.07.1998, Kammer B			
Filterbandradiantmeter	8,70 ± 0,64	-	-
FT-IR-Spektrometer	-	1,54 ± 0,09	1,55 · 10 ⁻⁵ ab 11:17 (GMT): 1,16 · 10 ⁻⁵
GC/PID	-	1,40 ± 0,05	-
TGA	-	1,38 ± 0,09	-
Mittelwert Filterbandradiantmeter	8,37 ± 0,78	-	-
Mittelwert FT-IR-Spektrometer	-	1,81 ± 0,10	-

FT-IR = Fourier-Transform-Infrarot, GC = Gaschromatographie, FID = Flammenionisationsdetektor, PID = Photoionisationsdetektor, TGA = Spurengasanalytator

Die im Europäischen Photoreaktor gemessene Photolysefrequenz J für Hexanal beträgt $(1,81 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Dabei handelt es sich um den Mittelwert der FT-IR-Daten für die drei Meßtage. Die mittels GC und TGA bestimmten Werte der Photolysefrequenzen in Tabelle 5-2 sind teilweise kleiner als die, die über die Auswertung der FT-IR-Daten resultieren. Dies läßt sich über eventuelle Wandverluste des Eduktes Hexanal in der Probenahmeleitung der entsprechenden Analysegeräte erklären, die für langkettige Kohlenwasserstoffe nicht ganz auszuschließen sind. Da diese Wandverluste scheinbar keine eindeutige Systematik aufweisen, werden die aus diesen Analysengeräten resultierenden Photolysefrequenzen für Hexanal als nicht vertrauenswürdig angesehen und somit nicht zur Berechnung des Mittelwertes für J verwendet.

Die aus dem Mittelwert resultierende Photolyselebensdauer für diese experimentellen Bedingungen (40° N , Zenitwinkel $16,9^\circ$, sonniger Himmel) für Hexanal beträgt: $\tau_{\text{hv}}(\text{Hexanal}) = (15 \pm 1) \text{ h}$ (G 2-5). Die Quantenausbeute berechnet sich aus dem Verhältnis der gemessenen Photolysefrequenz zu der mittels UV-Absorptionsquerschnitt von Hexanal berechneten Photolysefrequenz nach G 5-1 zu $\phi = (0,31 \pm 0,02)$.

$$\text{G 5-1} \quad \phi_{\text{Hexanal}} = \frac{J_{\text{exp.}}}{J_{\text{theoret.}}}$$

Die Fehler für die Lebensdauer τ_{hv} und die Quantenausbeute ϕ berechnen sich aus dem Fehler der Photolysefrequenz J .

Um weitere Aussagen über die Relevanz der Photolyse von Hexanal als Verlustprozeß unter atmosphärischen Bedingungen machen zu können, ist es notwendig, die dabei entstehenden Produkte zu untersuchen und einen Photolysemechanismus aufzustellen.

Die Produktanalyse im Europäischen Photoreaktor erfolgte mittels FT-IR-Spektroskopie, Spurengasanalysator (Trace Gas Analyzer, TGA), GC- und HPLC-Analytik (siehe Kapitel 2.1.4).

1-Buten, H_2O_2 , Hydroximethylhydroperoxid (HMHP), Pentanal und alle analogen kürzerkettigen, aliphatischen Aldehyde konnten als Produkte nachgewiesen werden. Die Ausbeuten und Analysenmethoden sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt. Die H_2O_2 -Konzentration durchläuft an beiden Meßtagen zwischen 12:00 und 13:00 GMT ein Maximum von 4 - 5 ppbV.

Abb. 5-2 zeigt eine Konzentrations-Zeitrauftragung der Photolyse von Hexanal am 03.07.1998 im Europäischen Photoreaktor.

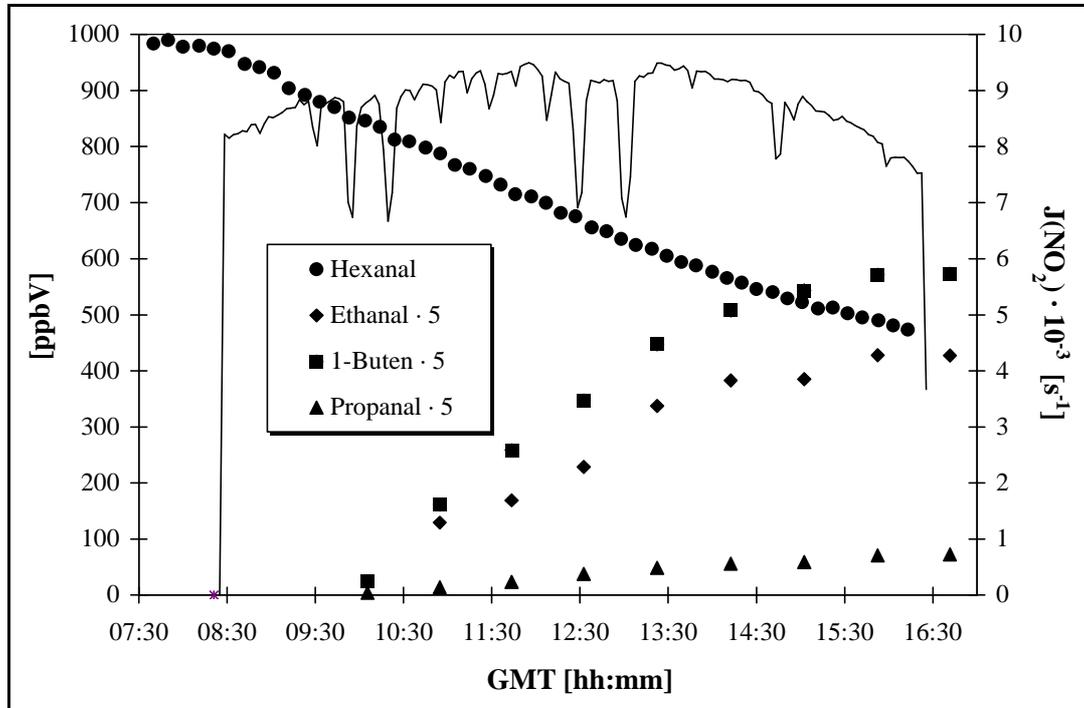


Abb. 5-2: Konzentrations-Zeitverlauf der Hexanal-Photolyse am 03.07.1998 im Europäischen Photoreaktor. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf von $J(\text{NO}_2)$ und läßt erkennen, wann Kammer B geöffnet und geschlossen wurde

Tabelle 5-3: Gemessene Mol- und Kohlenstoffausbeuten der Produkte der Photolyse von Hexanal im Europäischen Photoreaktor, Valencia (Spanien) unter natürlichen Lichtbedingungen im Juli 1998. Die angegebenen Fehler entsprechen der zweifachen Standardabweichung 2σ .

Substanz	01.07.1998			03.07.1998		
	FT-IR-Spektrometer	TGA	HPLC	FT-IR-Spektrometer	TGA	HPLC
1-Buten	(63 ± 5) mol% (42 ± 3) %C	(56 ± 2) mol% (37 ± 2) %C	-	(53 ± 3) mol% (35 ± 2) %C	(55 ± 4) mol% (36 ± 3) %C	-
HCHO	-	-	(1,5 ± 0,2) mol% (0,20 ± 0,04) %C	-	-	(2,9 ± 0,3) mol% (0,5 ± 0,1) %C
Σ:Ethanal+Ethenol	-	(79 ± 17) mol% (26 ± 6) %C	(84 ± 10) mol% (28 ± 3) %C	-	(62 ± 6) mol% (21 ± 2) %C	(73 ± 9) mol% (24 ± 3) %C
Propanal	-	(6,0 ± 0,4) mol% (3,0 ± 0,2) %C	(1,4 ± 0,1) mol% (0,7 ± 0,1) %C	-	(6,0 ± 0,4) mol% (3,0 ± 0,2) %C	(1,3 ± 0,1) mol% (0,7 ± 0,1) %C
Butanal	-	-	(0,6 ± 0,1) mol% (0,4 ± 0,1) %C	-	-	-
Pentanal	-	(4,7 ± 0,7) mol% (3,5 ± 0,2) %C	(1,5 ± 0,3) mol% (1,2 ± 0,2) %C	-	(2,3 ± 0,4) mol% (1,7 ± 0,1) %C	(1,2 ± 0,2) mol% (1,0 ± 0,2) %C
Σ mol%	(148 ± 18) mol%			(130 ± 15) mol%		
S %C	(71 ± 8) %C			(62 ± 6) %C		

FT-IR = Fourier-Transform-Infrarot, TGA = Spurengasanalyser, HPLC = Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie

Die Ausbeuten für jedes einzelne Analysenverfahren ergeben sich aus der Auftragung nach den G 2-13 und G 2-14 (siehe Kapitel 2.2.5) über die Steigungen der Geraden. In den Abb. 5-3 und Abb. 5-4 sind die Auftragungen der Produkte 1-Buten, Ethanal und Propanal zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeuten nach G 2-14 exemplarisch dargestellt. Über die daraus resultierenden Kohlenstoff- und Molausbeuten werden die Mittelwerte der Ausbeuten der einzelnen Meßverfahren gebildet. Die Addition dieser Mittelwerte führt zu einem Gesamtwert der Kohlenstoff- und Molausbeute für jeden einzelnen Meßtag. Zur Erklärung der in den Abbildungsbeschriftungen verwendeten Abkürzungen wird auf das Abkürzungsverzeichnis auf Seite 139 verwiesen.

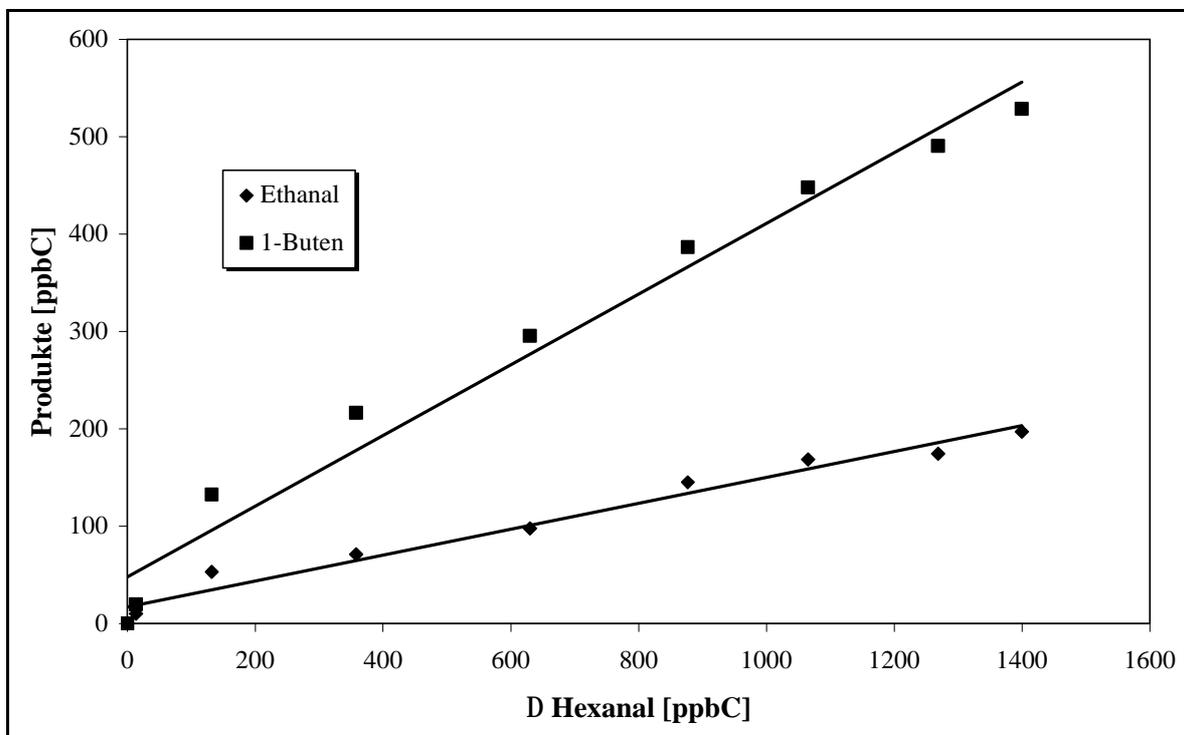


Abb. 5-3: Auftragung nach G 2-14 zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeute von 1-Buten und Ethanal der Hexanal-Photolyse am 03.07.1998 im Europäischen Photoreaktor (TGA-Daten)

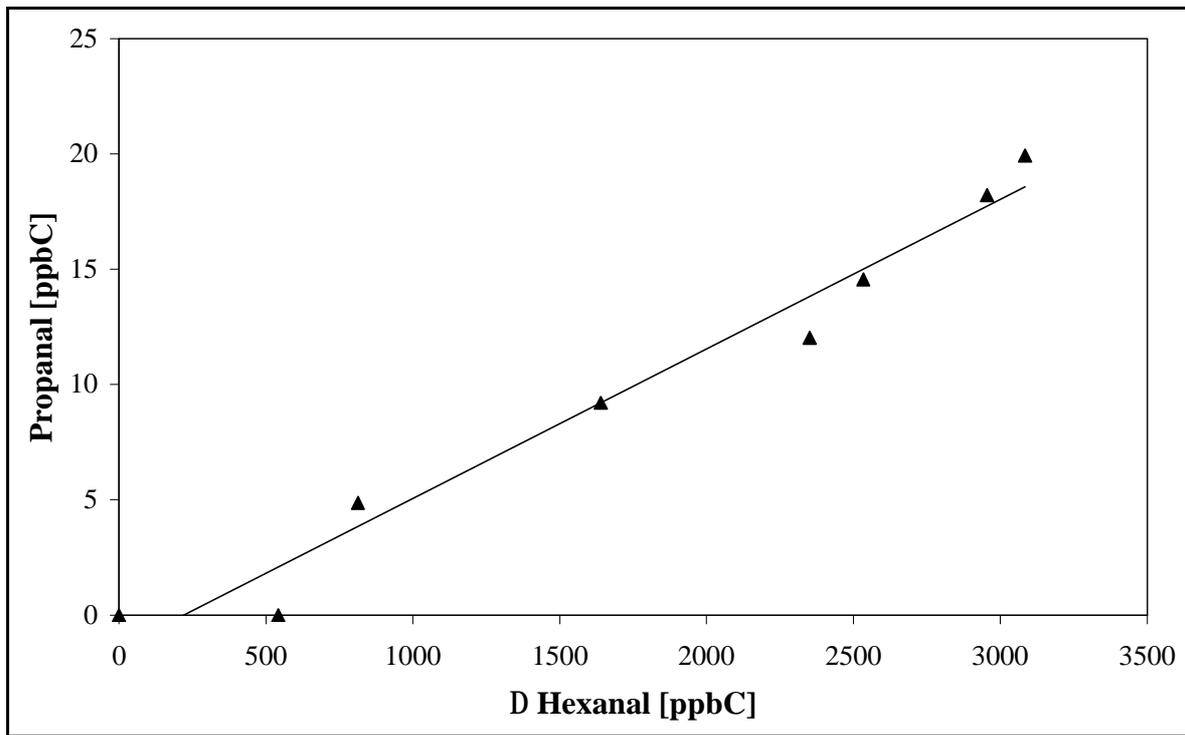


Abb. 5-4: Auftragung nach G 2-14 zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeute von Propanal am 03.07.1998 im Europäischen Photoreaktor (HPLC-Daten)

Am 27.06.1998 wurden über FT-IR-Spektroskopie 1-Buten und HCHO als Produkte nachgewiesen. Die Produktausbeuten wurden ebenfalls über Auftragung nach G 2-14 aus den Steigungen der Geraden erhalten (siehe Abb. 5-5 und Abb. 5-6). Die Ausbeute für 1-Buten betrug, in Übereinstimmung mit den für die anderen beiden Meßtage in Tabelle 5-3 aufgeführten Ausbeuten, 62 mol% (41 %C). Für HCHO wurde eine Ausbeute von 6 mol% (1 %C) ermittelt.

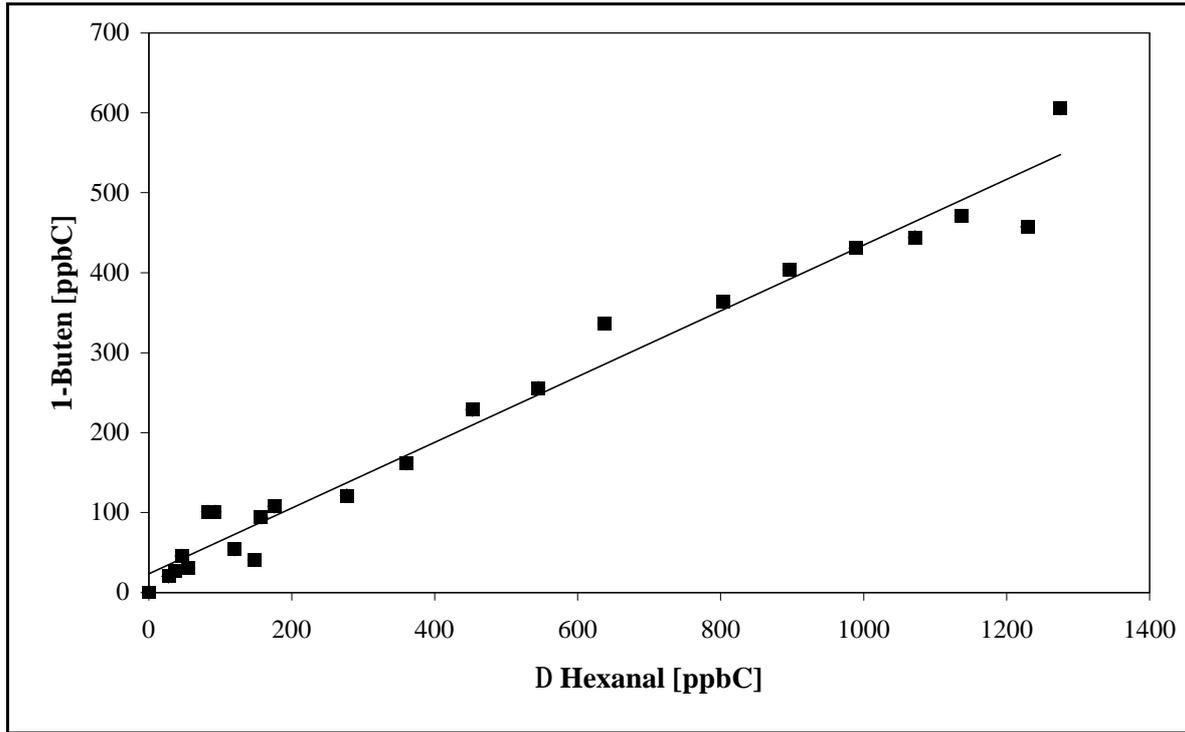


Abb. 5-5: Auftragung nach G 2-14 zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeute von 1-Buten am 27.06.1998 im Europäischen Photoreaktor (FT-IR-Daten)

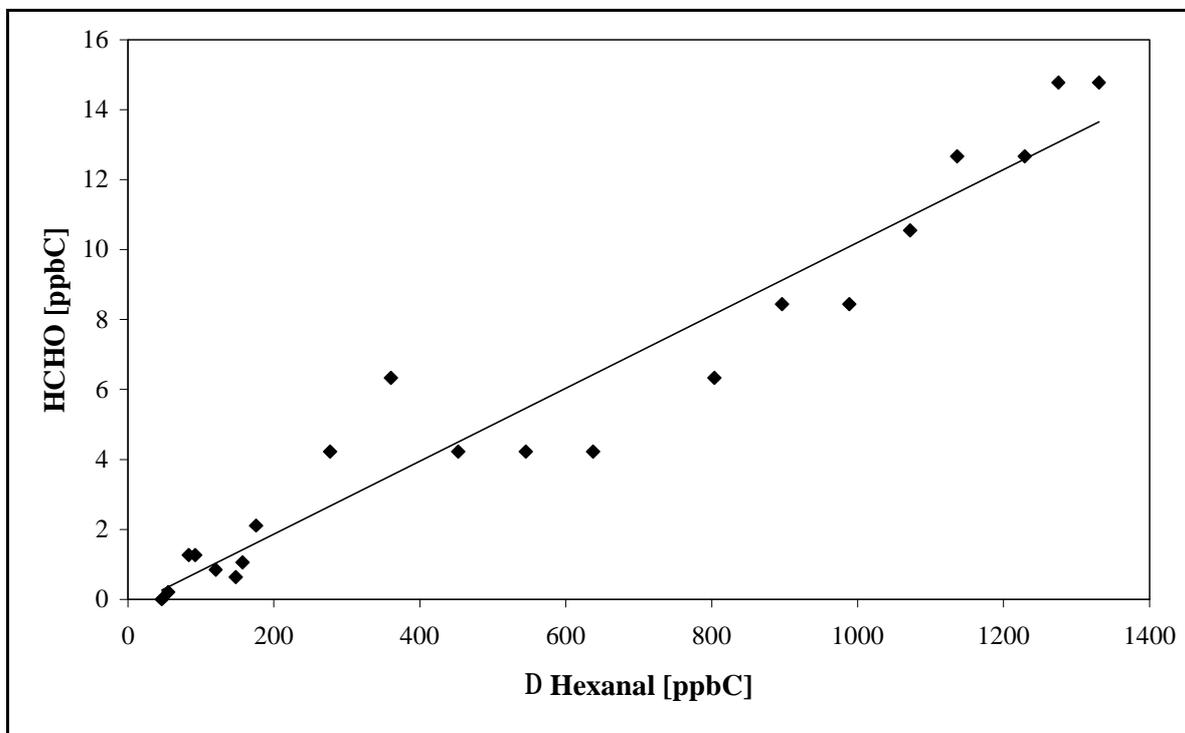


Abb. 5-6: Auftragung nach G 2-14 zur Bestimmung der Kohlenstoffausbeute von HCHO am 27.06.1998 im Europäischen Photoreaktor (FT-IR-Daten)

Am 01.07.1998 wurden nur 2 HPLC-Proben des Reaktionsgemisches genommen. Somit wurde der Quotient aus den Ausbeuten der am Ende der Reaktion vorliegenden Konzentration der Produkte und der umgesetzten Menge an Hexanal berechnet, da mit zwei Meßpunkten keine sinnvolle Auftragung nach G 2-13 und G 2-14 möglich ist. Am 03.07.1998 sind die Ausbeuten im Vergleich zum 01.07.1998 im allgemeinen kleiner und Butanal wurde mittels HPLC-Analyse gar nicht detektiert.

Die HPLC-Daten liefern für die nachgewiesenen Aldehyde ab einer Kettenlänge von drei C-Atomen im Vergleich mit den TGA-Daten kleinere Konzentrationen beziehungsweise Ausbeuten (siehe Tabelle 5-3, Seite 64). Über private Kommunikation [43] bezüglich dieses Aspekts wurde die Information erhalten, daß die Effizienz des Probenahmeverfahrens und der Analysenmethode optimiert worden sei und sich jeweils auf 100 % beliefe. Dennoch scheinen die mittels HPLC-Analytik erhaltenen Daten für quantitative Analysen nicht wirklich vertrauenswürdig.

Mit Hilfe der Gaschromatographie (GC/PID) wurden zwei weitere Substanzen als Produkte nachgewiesen. Es wurden zwei Peaks im Chromatogramm bei 8,4 und 9,5 min detektiert, die keinem der zu erwartenden Produkte der beiden bekannten Photolysekanäle zugeordnet und auch nicht quantifiziert werden konnten (siehe Abb. 5-9).

Für alle identifizierten Produkte wurde eine Korrektur mit der entsprechenden Leckrate durchgeführt. Eine Korrektur bezüglich der Photolyse oder OH-Reaktion der als Produkte nachgewiesenen Aldehyde war nicht notwendig.

5.2 Photolyse von Hexanal mit verschiedenen Quecksilber-Niederdrucklampen im 1080 I-Reaktor

Die Photolyse von Hexanal wurde im 1080 I-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1) bei einem Totaldruck von (1000 ± 20) mbar synthetischer Luft und (298 ± 2) K unter Verwendung von verschiedenen Quecksilber-Niederdrucklampen (32 Philips TUV/40 W, $\lambda_{\max} = 254$ nm und Philips 24 TL12/40 W, $\lambda_{\max} = 315$ nm) untersucht. Hexanal zeigte im 1080 I-Reaktor keine Wandreaktion.

5.2.1 Ergebnisse

Als Hauptprodukte der Photolyse von Hexanal mit verschiedenen Quecksilber-Niederdrucklampen TUV und TL12 wurden 1-Buten, Pentanal, Ethanal und CO identifiziert. Desweiteren wurden geringe Mengen HCHO und Ethenol nachgewiesen. Die Ausbeuten dieser Verbindungen sind in Tabelle 5-4 zusammengefaßt. Sie wurden über die Auftragungen nach G 2-13 und G 2-14 aus den Steigungen der Geraden erhalten. Eine Korrektur mit OH-Reaktion und Photolyse war nicht notwendig, da der bei der Photolyse mit den TUV-Lampen zugegebene OH-Indikator keine signifikante Abnahme zeigte und die Geraden keinen Knick in ihrem Verlauf zeigten, der auf eine Sekundärabbaureaktion über Reaktion mit OH-Radikalen hindeutet. Bei der Photolyse mit den TL12-Lampen wurde auf die Zugabe eines OH-Indikators verzichtet, da zuvor Photolyseexperimente mit und ohne OH-Indikator mit denselben Lampen und anderen langkettigen Aldehyden wie zum Beispiel Oktanal keinen bedeutenden Unterschied im Abbau des Eduktes zeigten. Zusätzliche Experimente, bei denen der Reaktor mit synthetischer Luft befüllt wurde und anschließend die TL12-Lampen angeschaltete wurden, zeigten ebenfalls, daß durch Einschalten der Lampen keine Substanzen von der Wand des Reaktors herunterkamen, die gegebenenfalls OH-Radikale hätten bilden können. Somit wurde davon ausgegangen, daß der Reaktor für die Meßperiode mit den TL12-Lampen als „sauber“ angesehen werden kann.

Der große Fehler von $\pm 50\%$ für Ethenol und Pentanal wird angenommen, da nur kleine Mengen an Ethenol gebildet wurden und Pentanal durch Überlagerung mit den Absorptionsbanden des Hexanals schwer durch Subtraktion zu bestimmen ist. Da das Hexanal im Überschuß vorliegt und zuerst aus dem Produktspektrum subtrahiert wurde, ist es ebenso möglich, daß eine geringe Menge des Pentanals zusammen mit dem Hexanal subtrahiert wurde und somit die Ausbeute an Pentanal zu gering ausfällt.

Die Ausbeute für Ethanal ergibt sich aus der Summe der Ausbeuten für Ethenol und Ethanal, da sich durch eine Keto-Enol-Tautomerie ein Gleichgewicht einstellt. In Abb. 5-7 ist der typische Verlauf des Keto-Enol-Gleichgewichts für die Photolyse von Hexanal mit den TL12-Lampen dargestellt.

Der Gesamtfehler ergibt sich aus der Summe der Fehler aller identifizierten Produkte und wird als der maximale Fehler angenommen.

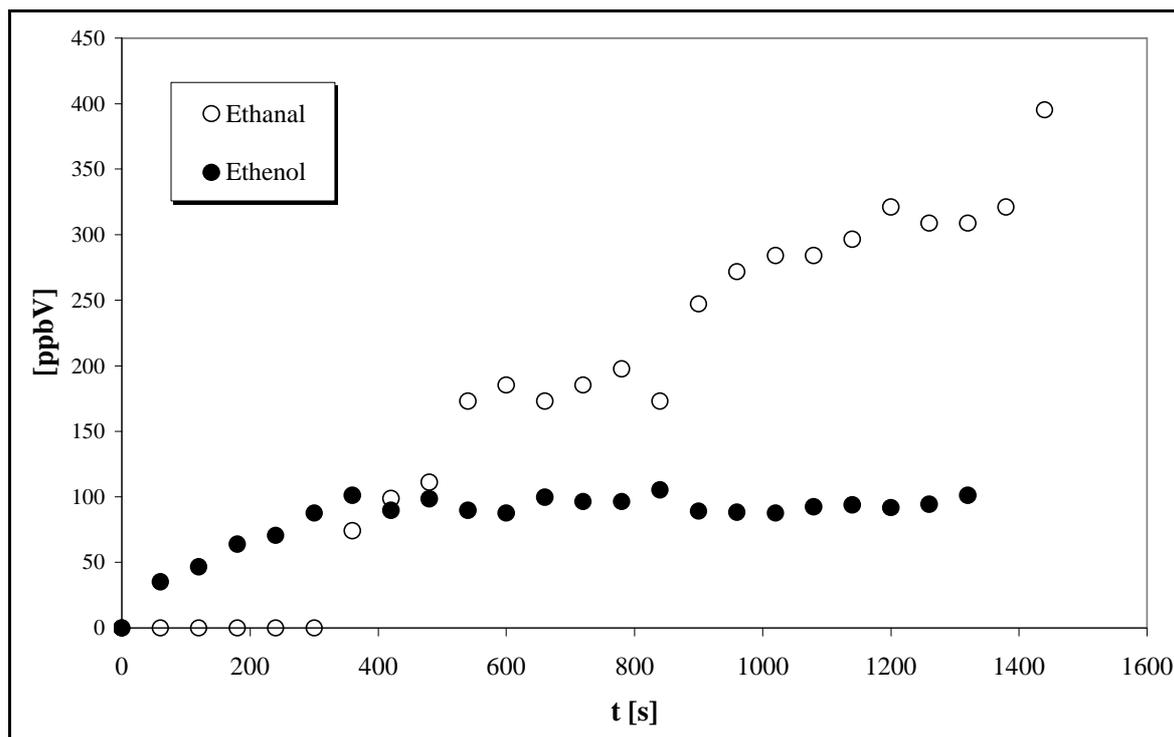


Abb. 5-7: Konzentrations-Zeitrauftragung des Keto-Enol-Gleichgewichts von Ethanal und Ethenol bei der Photolyse von Hexanal mit 24 Quecksilber-Niederdrucklampen (Philips TL12/40 W, $\lambda_{\max} = 315$ nm) im 1080 l-Reaktor

Tabelle 5-4: Gemessene Mol- und Kohlenstoffausbeuten der Photolyse von Hexanal mit Quecksilber-Niederdrucklampen (Philips TUV und Philips TL12) im 1080 l-Reaktor. Die angegebenen Fehler beinhalten den statistischen Fehler 2σ . Für Pentanal und Ethenol wird ein Fehler von ± 50 % angenommen.

Substanz	Philips TUV/40 W $\lambda_{\max} = 254$ nm		Philips TL12/40 W $\lambda_{\max} = 315$ nm	
	mol%	%C	mol%	%C
1-Buten	66 ± 7	43 ± 5	$67,7 \pm 2,6$	$45,1 \pm 2,7$
CO	157 ± 7	26 ± 1	$43,7 \pm 1,8$	$7,3 \pm 0,5$
Σ :Ethanal+Ethenol	53 ± 10	18 ± 4	68 ± 13	27 ± 5
Pentanal	13 ± 6	11 ± 5	19 ± 9	16 ± 8
HCHO	24 ± 3	4 ± 1	$3,0 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,1$
Σ	313 ± 33	102 ± 16	202 ± 22	96 ± 12

5.3 Diskussion

Die aus der im Europäischen Photoreaktor gemessenen Photolysefrequenz $J = (1,81 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ berechnete Lebensdauer von $(15 \pm 1) \text{ h}$ läßt darauf schließen, daß die Photolyse neben dem Abbau über OH-Radikale unter diesen gegebenen experimentellen Bedingungen ein relevanter Verlustprozeß für Hexanal ist. Der direkte Vergleich mit dem Abbau von Hexanal über OH-Radikale ($\tau_{\text{OH}}(\text{Hexanal}) = 10 \text{ h}$ mit $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$, siehe Kapitel 3.1.2) zeigt aber, daß die OH-Reaktion die Hauptsenke für Hexanal ist. Somit wird generell die Photolyse als Verlustprozeß für langkettige, aliphatische Aldehyde unter atmosphärischen Bedingungen neben der OH-Reaktion nur eine kleinere Rolle spielen.

Ein Vergleich der Photolysefrequenzen von aliphatischen Aldehyden, gemessen im Europäischen Photoreaktor, ist in Tabelle 5-5 aufgezeigt.

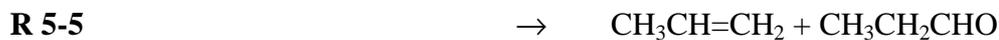
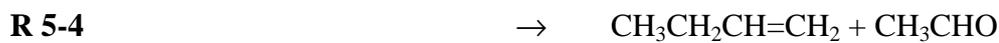
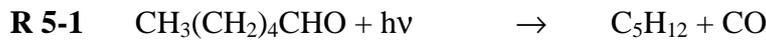
Tabelle 5-5: Vergleich der experimentell bestimmten Photolysefrequenzen aliphatischer Aldehyde im Europäischen Photoreaktor, [21], [67] und daraus abgeleitete Quantenausbeuten

Aldehyd	J(EUPHORE) [s^{-1}]	J(NO_2) [s^{-1}]	Zenitwinkel	ϕ
HCHO	$5,8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
Ethanal	$(2,9 \pm 2,7) \cdot 10^{-6}$	$10,7 \cdot 10^{-3}$	20°	$0,06 \pm 0,10$
Propanal	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	28°	$0,28 \pm 0,04$
Butanal	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	29°	$0,22 \pm 0,04$
Pentanal	$(1,49 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	27°	$0,30 \pm 0,02$
Hexanal (Diese Arbeit)	$(1,81 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$16,9^\circ$	$0,31 \pm 0,02$

Die Werte der Photolysefrequenzen in Tabelle 5-5 lassen sich direkt über die Werte für J(NO_2) vergleichen, da diese Daten die bei den Photolyseexperimenten vorhandenen Lichtverhältnisse angeben. Die Photolysefrequenzen von Propanal bis Hexanal befinden sich für ähnliche Lichtbedingungen im Bereich von $(1 - 2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Auch die Werte der Quantenausbeuten liegen für diese vier aliphatischen Aldehyde alle bei einem Wert zwischen 0,2 und 0,3. Insofern erscheint der für Hexanal gemessene Wert der Photolysefrequenz bei den gegebenen Photolysebedingungen (40° N , Zenitwinkel $16,9^\circ$, Juni/Juli, sonniger, klarer Himmel) akzeptabel.

Photolyse von Hexanal

Die identifizierten Produkte, die in Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 aufgezählt sind, deuten darauf hin, daß die Photolyse von Hexanal nach dem in Abb. 1-1 (siehe Kapitel 1.2, Seite 3) dargestellten Mechanismus abläuft. Es können folgende Reaktionen stattfinden:



In dieser Arbeit konnte kein Hinweis auf die Bildung von *n*-Pentan gefunden werden. Somit wird R 5-1 als wichtiger Photolysekanal für Hexanal ausgeschlossen. Ebenso wird R 5-3 als vernachlässigbar angesehen. Das dort gebildete Hexanoylradikal würde mit O₂ zu einem Hexanoylperoxiradikal reagieren und anschließend, in Abwesenheit von NO_x, Selbstreaktionen und Reaktionen mit anderen Peroxiradikalen unter Bildung von Alkoholen, Hydroperoxiden und anderen reaktiven Verbindungen eingehen. Verbindungen dieser Art konnten ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Der Photolysemechanismus von Hexanal unter natürlichen Lichtbedingungen im Europäischen Photoreaktor sowie mit Quecksilber-Niederdrucklampen TUV und TL12 findet zu 60 - 70 % C nach dem molekularen Kanal (R 5-4) statt.

Über diesen Photolysekanal werden 1-Buten und Ethanal im Verhältnis 1:1 gebildet. Das Ethanal durchläuft dabei den Übergangszustand des Ethenols (siehe Abb. 5-8) und läuft über eine Keto-Enol-Tautomerie in ein Gleichgewicht hinein. Dabei liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Ethanals. Dies zeigt auch der Konzentrations-Zeitverlauf von Ethanal und Ethenol am Beispiel der Photolyse von Hexanal mit den TL12-Lampen, der in Abb. 5-7 dargestellt ist.

Photolyse von Hexanal

Das Ethanal kann anschließend auch photolysiert werden und wird somit dem Gleichgewicht entzogen. Das führt zu einer Neubildung aus dem vorliegenden Ethenol, welches während der gesamten Reaktion in etwa dieselbe Konzentration aufweist. Der detaillierte Mechanismus des molekularen Photolysekanals R 5-4 über den Verlauf der Keto-Enol-Tautomerie ist in Abb. 5-8 dargestellt.

Die Photolyse von Ethanal bildet hauptsächlich über den radikalischen Kanal zwei Radikale, $\text{HCO}\bullet$ und $\text{CH}_3\bullet$. Das HCO -Radikal wiederum führt durch Reaktion mit O_2 zur Bildung von CO und $\text{HO}_2\bullet$. Das Methylradikal reagiert ebenfalls mit O_2 und bildet ein Methylperoxyradikal. Somit wird durch das Ethanal, als eines der Hauptprodukte bei der Photolyse von Hexanal, sekundär das Radikalbudget der Atmosphäre erhöht.

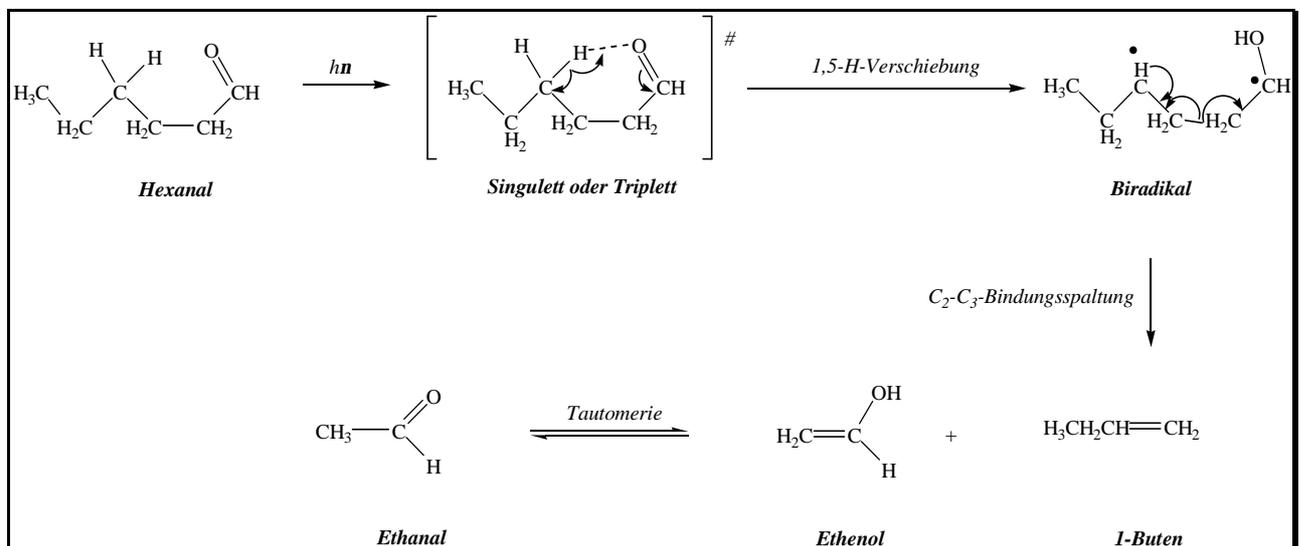


Abb. 5-8: Bildung von 1-Buten und Ethanal über den molekularen Photolysekanal von Hexanal

HCHO entsteht über den nichtradikalischen Reaktionskanal R 5-6 durch $\text{C}_1 - \text{C}_2$ -Bindungsspaltung. HCHO wird photolysiert und kann über R 5-7 Radikale bilden.



Die gebildeten Mengen an HCHO sind gering. Das zweite, über diese Reaktion entstehende Produkt 1-Penten konnte nicht nachgewiesen werden. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die C₁-C₂-Bindungsspaltung über den molekularen Photolysekanal im Vergleich zu der C₂-C₃-Bindungsspaltung und die daraus folgende Radikalbildung über die Photolyse von HCHO eine untergeordnete Rolle spielen.

Geringe Mengen an Propanal können ebenfalls analog über diesen nichtradikalischen Reaktionszweig entstehen (R 5-5). Die geringe Menge an nachgewiesenem Propanal (2,0 ± 0,2) %C und das Fehlen von 1-Propen zeigen, daß die mögliche Spaltung der C₃-C₄-Bindung gegenüber der C₂-C₃-Spaltung (siehe Abb. 5-8) ebenfalls vernachlässigbar ist.

Der Norrish Typ I-Photolysekanal (R 5-2) läuft radikalisch ab. Beim Vergleich der Produktausbeuten der Photolysen mit unterschiedlichen Lampen ist festzustellen, daß die Ausbeuten des radikalischen Photolysekanals mit zunehmender Wellenlänge abnehmen.

Bei der Photolyse mit den TUV-Lampen findet der radikalische Kanal zu (37 ± 6) %C statt. Die Bestrahlung mit längeren Wellenlängen (TL12-Lampen) führt dazu, daß nur noch (23 ± 9) %C an Produktausbeuten für diesen Kanal nachgewiesen werden können. Bei der Photolyse unter atmosphärennahen Bedingungen im Europäischen Photoreaktor sind für diesen Kanal nur (2,6 ± 0,2) %C an Produktausbeuten in Form von Pentanal zu finden (siehe Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Photolysekanäle von Hexanal in Abhängigkeit der Lichtquelle

Hexanal- Photolyse	Lichtquellen		
	TUV-Lampen $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$	TL12-Lampen $\lambda_{\max} = 315 \text{ nm}$	Natürliches Sonnenlicht EUPHORE
radikalischer Kanal	(37 ± 6) %C	(23 ± 9) %C	(2,6 ± 0,1) %C
molekularer Kanal	(65 ± 10) %C	(73 ± 8) %C	(62 ± 7) %C
möglicher dritter, molekularer Photolysekanal (siehe Abb. 5-13)	-	(4,0 ± 0,4) %C	(36 ± 4) %C

Im allgemeinen kann der radikalische Anteil des Abbaus über Photolyse von Hexanal an der Menge des gebildeten CO abgeschätzt werden. Dieses sollte, nachdem R 5-1 und R 5-3 als für die Photolyse von Hexanal unbedeutende Reaktionen ausgeschlossen wurden, über R 5-2 gebildet werden. Die CO-Ausbeuten werden ebenfalls mit steigender Wellenlänge kleiner.

Über den radikalischen Kanal kommt es bei der Photolyse mit den TUV- und TL12-Lampen im 1080 l-Reaktor zur Bildung des 1-Pentylperoxiradikals. Dieses führt über Selbstreaktion einerseits mit einem Anteil von 60 %C zu Pentanal und 1-Pentanol, die im Verhältnis 1:1 entstehen. Andererseits wird über den Weg des 1-Pentoxiradikals zu 40 % das HO₂-Radikal und ebenfalls Pentanal gebildet. Dieses Verzweigungsverhältnis beruht auf in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bezüglich der Photolyse von Pentyliodid in Abwesenheit von NO_x und deren Produktanalyse (siehe Kapitel 7.1, Seite 99). Pentanal wurde zu einem Anteil von (7 ± 3) %C (TUV-Lampen) und (10 ± 5) %C (TL12-Lampen) als Produkt für diesen Reaktionszweig identifiziert, 1-Pentanol konnte nicht eindeutig im Spektrum nachgewiesen werden. Da es aber auch, wie Pentanal, zu gleichen Teilen entstehen sollte und dies für die durchgeführten Photolyseexperimente einer maximalen Konzentration von etwa 40 ppbV entspricht, bewegt man sich mit dem FT-IR-Spektrometer in diesem Konzentrationsbereich unterhalb der Nachweisgrenze für diese Verbindung, so daß ein Nachweis nicht möglich ist.

Für die Reaktion des 1-Pentylperoxiradikals mit einem HO₂-Radikal zu Pentylhydroperoxid konnte in dieser Arbeit kein Hinweis gefunden werden. Somit wird die Bildung von Pentylhydroperoxid über die Reaktion des 1-Pentylperoxiradikals mit HO₂ auch unter natürlichen Lichtbedingungen als vernachlässigbar angesehen. Es wird angenommen, daß die Selbstreaktion des 1-Pentylperoxiradikals in dem vorhandenen Reaktionssystem überwiegt, da man auch aufgrund der Anfangskonzentration von Hexanal davon ausgehen kann, daß das entsprechende RO₂-Radikal in größeren Mengen vorliegt als das HO₂-Radikal.

Bei der Photolyse im Europäischen Photoreaktor wurde mit Hilfe des CO-Monitors kein CO nachgewiesen, das auf einen radikalischen Kanal hindeutet. Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Nachweis geringer Mengen CO im Europäischen Photoreaktor nicht möglich ist, da durch die verwendete Spülluft eine CO-Hintergrundkonzentration von [CO] = 2,73 ppmV vorhanden ist [68]. Unter natürlichen Lichtbedingungen entstehen geringe Mengen an Wasserstoffperoxid.

Dies bedeutet, daß sich wenige HO₂-Radikale gebildet haben, da H₂O₂ über folgenden Reaktionsweg gebildet wird:



Der einzige Hinweis auf eine radikalische Reaktion in diesem Photolysesystem ist die Bildung geringer Mengen an Pentanal. Dies bedeutet, daß der radikalische Photolysekanal für Hexanal unter natürlichen Lichtbedingungen kaum stattfindet. Unter der Annahme, daß der radikalische und der molekulare Photolysekanal die einzigen relevanten Reaktionskanäle für die Photolyse von Hexanal sind, sollte sich somit der Anteil der molekularen Reaktion entsprechend erhöhen. Auch das kann anhand der Produktverteilung nicht bestätigt werden. Der Anteil des nichtradikalischen Kanals ist für alle Experimente mit verschiedenen Lichtquellen innerhalb der Fehlergrenzen mit einem Anteil von 60 – 70 %C gleich.

Cronin und Zhu [20] untersuchten 1998 die Photolyse von Pentanal im Wellenlängenbereich von 280 – 330 nm unter anderem im Hinblick auf die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute zur Bildung des HCO-Radikals. Sie fanden heraus, daß bei $\lambda < 290$ nm und $\lambda > 320$ nm die Quantenausbeute einen Wert $\phi(\text{HCO}) < 0,1$ annimmt. Im Bereich von 290 – 320 nm erhielten sie leicht schwankende Werte von $\phi(\text{HCO}) = 0,10 - 0,15$ und einen Maximalwert von 0,2 bei 315 nm. Cronin und Zhu [20] kamen durch diese Abhängigkeit der photolytischen Bildung von HCO• von der Wellenlänge zu der Schlußfolgerung, daß der nichtradikalische Photolysekanal für Pentanal zu längeren Wellenlängen hin auf Kosten des radikalischen Kanals zunimmt.

Der Hauptweg des nichtradikalischen Reaktionsweges bei der Photolyse aliphatischer Aldehyde ist auch in dieser Arbeit die Bildung von Ethanal und einem 1-Alken, das um 2 C-Atome in der Kettenlänge kürzer ist als der photolysierte Aldehyd.

Die Photolyse von Pentanal im Europäischen Photoreaktor [67] brachte ebenfalls Ergebnisse, die mit denen der Photolyse von Hexanal in dieser Arbeit vergleichbar sind. Der molekulare Reaktionsweg zeigte eine molare Ausbeute von (60 ± 8) mol% für 1-Propen.

Für den radikalischen Kanal der Pentanal-Photolyse ergab sich eine Obergrenze von 20 %C. Dies entspricht den gemessenen Werten für $\phi(\text{HCO})$ von Cronin und Zhu [20] für die Photolyse von Pentanal. Der fehlende Kohlenstoff, in etwa 20 %C, wurde der Bildung von *cis*- und *trans*-2-Methylcyclobutanol zugeschrieben, die über GC/PID in Form von zwei Peaks bei einer Retentionszeit von 4 und 5 min und entsprechenden Referenzen identifiziert wurden. Eine Quantifizierung war aber nicht möglich [67].

Die Bildung eines cyclischen Alkohols ist im Falle der Hexanal-Photolyse unter natürlichen Lichtbedingungen ebenfalls möglich, da sich entsprechend über einen sechsgliedrigen Übergangszustand ein 2-Ethylcyclobutanol bilden könnte (siehe Abb. 5-13). Im GC/PID wurden bei einer Retentionszeit von 8,4 und 9,5 min zwei Produkte, die zu gleichen Teilen entstehen, nachgewiesen. Dies könnte ein Hinweis auf die Bildung von *cis*- und *trans*-2-Ethylcyclobutanol sein, da sich die Retentionszeiten der beiden Peaks im GC/PID, wie auch die der beiden Isomere für 2-Methylcyclobutanol, in etwa um 1 min unterscheiden, aber aufgrund der längeren Kette bei einer späteren Retentionszeit eluiert werden (siehe Abb. 5-9).

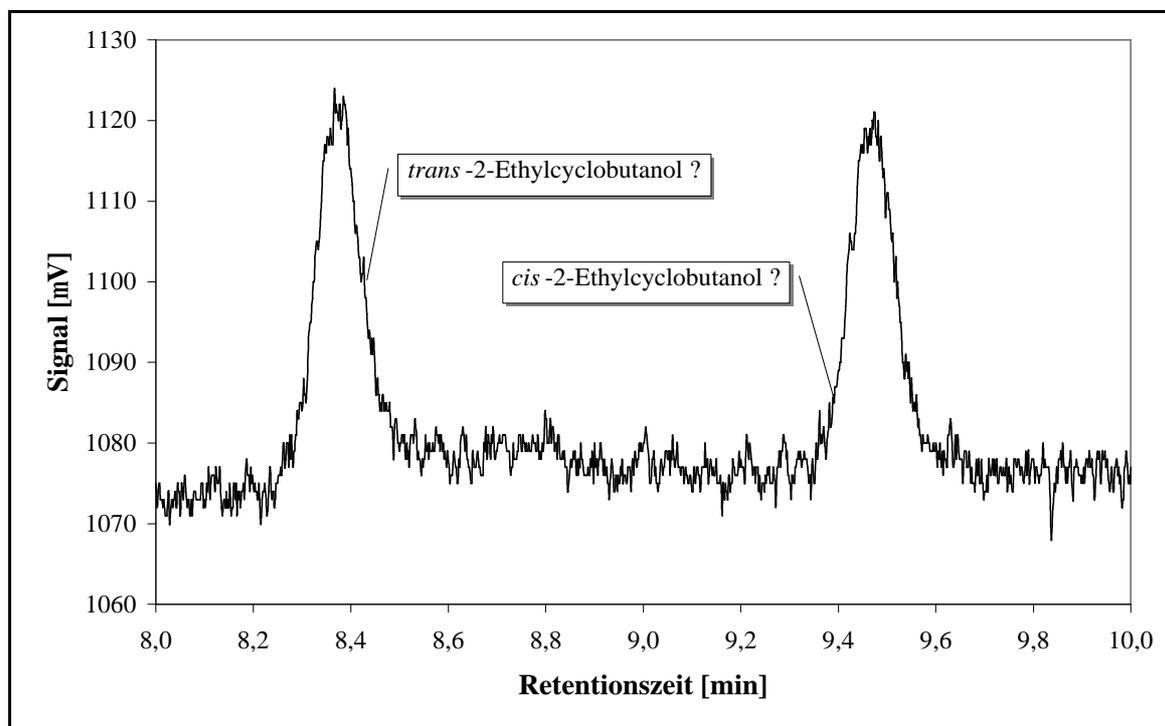


Abb. 5-9: Chromatogramm des GC/PID der Photolyse von Hexanal am 03.07.1998 im Europäischen Photoreaktor mit Produktpeaks bei den Retentionszeiten 8,4 und 9,5 min, die ein Hinweis auf die Verbindungen *trans*- und *cis*-2-Ethylcyclobutanol sein können

Da sich die Gesamtkohlenstoffausbeute für die in dieser Arbeit mit den TL12-Lampen durchgeführten Experimente auf $(96 \pm 12) \%C$ (siehe Tabelle 5-4, Seite 70) beläuft, kann dieser mögliche dritte Photolysekanal, der in Abb. 5-13 dargestellt ist, im Laborexperiment mit diesen Lampen nur zu $(4,0 \pm 0,4) \%C$ stattfinden. In Abb. 5-10 ist die Strahlungsverteilung der TL12-Lampen im Vergleich mit der eines im Juni 1998 um 12:00 GMT im Europäischen Photoreaktor (Valencia, Spanien) mittels Spektralradiantmeter gemessenen Sonnenspektrums (Abb. 5-11) dargestellt.

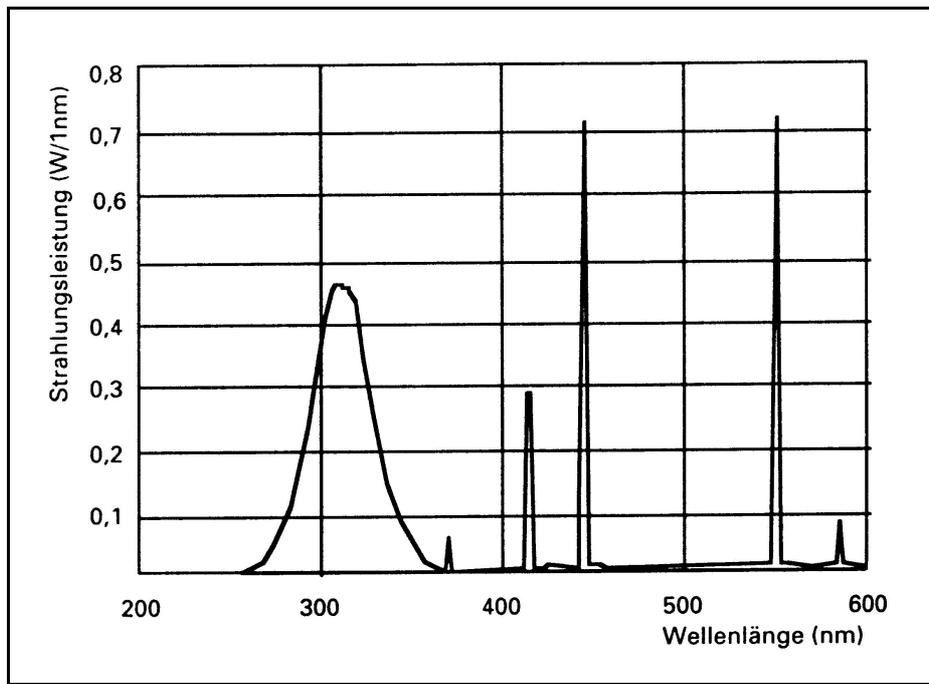


Abb. 5-10: Spektrale Strahlungsflußverteilung der TL 40W/12-Lampen

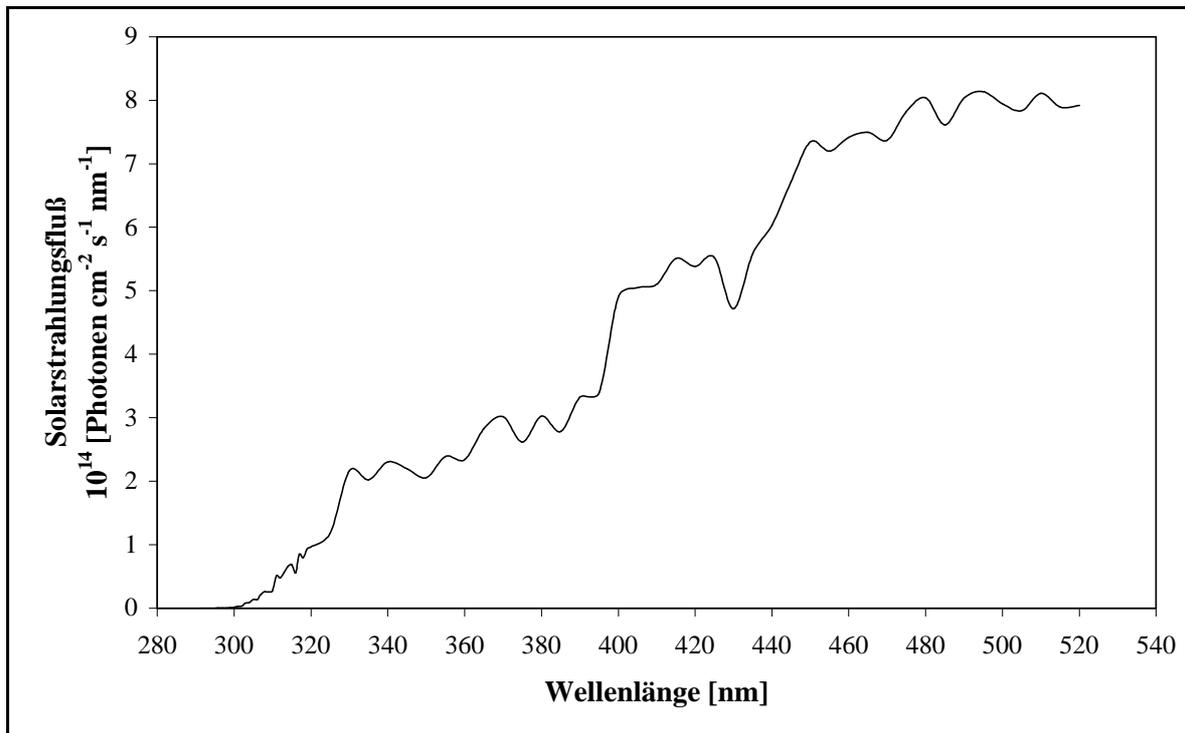


Abb. 5-11: Sonnenspektrum im Juni 1998 12:00 GMT in Valencia, Spanien (EUPHORE) [22]

Der Vergleich der Strahlungsverteilung der TL12-Lampen mit der Strahlung der Sonne zeigt, daß die TL12-Lampen deutlich auch Wellenlängenbereiche unterhalb 300 nm emittieren. Die natürliche Strahlung der Sonne reicht nur bis ungefähr 300 nm. Sie weist zudem eine andere Form und eine höhere Intensität der Strahlung auf als künstliche Lichtquellen (Abb. 5-12).

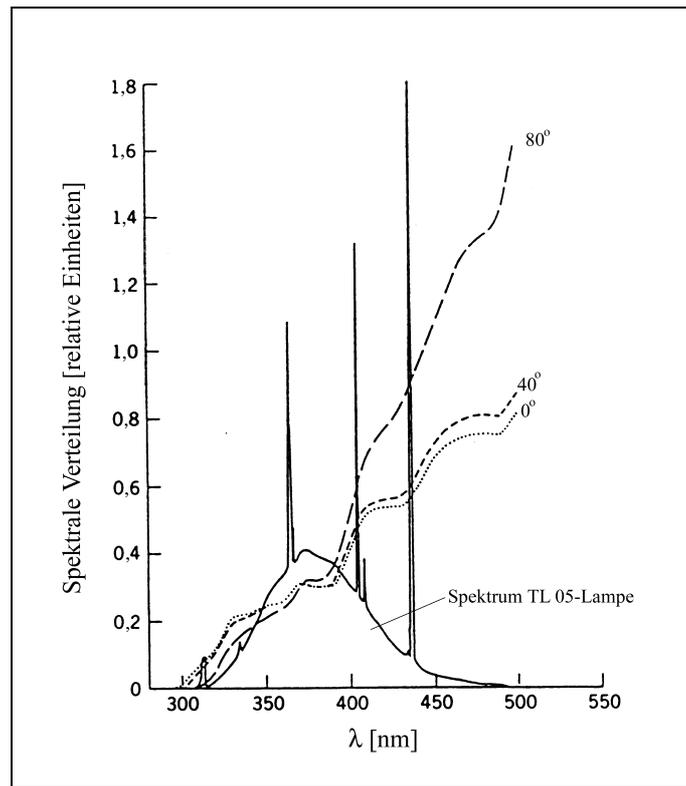


Abb. 5-12: Relative spektrale Verteilung für die solare Strahlung (Sonnenspektrum) für die Zenitwinkel 0°, 40° und 80° [69] im Vergleich mit einer künstlichen Lichtquelle (TL05-Lampe)

Dies ist eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche Produktverteilung der Photolyseexperimente unter natürlichen Lichtbedingungen im Europäischen Photoreaktor und Laborexperimenten mit künstlichen Lichtquellen. Das bedeutet, daß unbedingt Experimente unter natürlichen Lichtbedingungen erforderlich sind, um die Bedeutung der Photolyse von Aldehyden für die Atmosphäre zu untersuchen, da zum Beispiel die Laborexperimente in dieser Arbeit andere Produktverteilungen ergeben, die sich unter atmosphärischen Bedingungen nicht bestätigen lassen.

Photolyse von Hexanal

Dies zeigen nicht nur die in dieser Arbeit im Europäischen Photoreaktor durchgeführten Photolyseexperimente von Hexanal. Für die Photolyse von Pentanal wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten [67].

Der mögliche dritte Photolysekanal von Hexanal ist in Abb. 5-13 dargestellt.

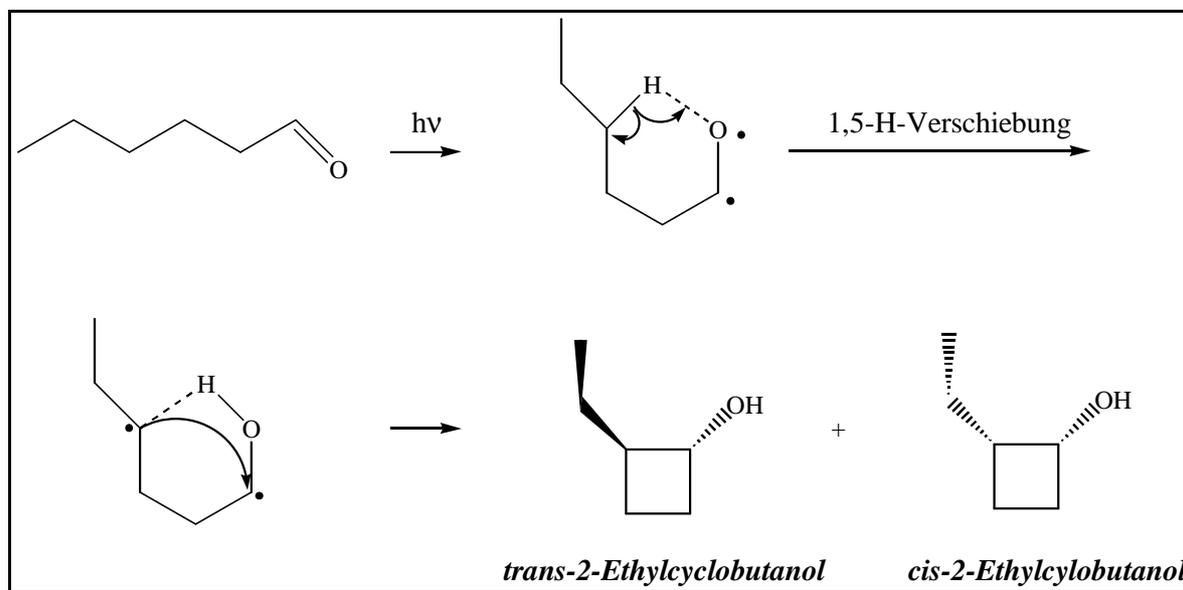


Abb. 5-13: Möglicher dritter, molekularer Photolysekanal für die Photolyse langkettiger, aliphatischer Aldehyde unter Bildung von cyclischen Alkoholen am Beispiel des Hexanals

Der in Abb. 5-13 dargestellte Photolysemechanismus ist eine Reaktion, die ebenfalls einen nichtradikalischen Kanal darstellt.

Im Vergleich mit anderen Photolyseexperimenten von kürzerkettigen, aliphatischen Aldehyden unter natürlichen Lichtbedingungen im Europäischen Photoreaktor ist festzustellen, daß der radikalische Photolysekanal mit steigender Kettenlänge unwichtiger wird.

Im Vergleich mit unterschiedlichen Lichtbedingungen scheint bei längeren Wellenlängen die Bildung von stabilen Molekülen bevorzugt stattzufinden (siehe Tabelle 5-6).

In der Literatur sind bisher kaum Produktanalysen für die Photolyse von langkettigen Aldehyden gemessen worden. Weitere Produktanalysen für der Photolyse von langkettigen, aliphatischen Aldehyden $\geq C_5$ unter atmosphärischen Bedingungen sind also notwendig.

In Abb. 5-14 ist der mögliche Photolysemechanismus von Hexanal mit den in dieser Arbeit experimentell bestimmten Kohlenstoffausbeuten (%C) in Abhängigkeit der Lichtbedingungen dargestellt.

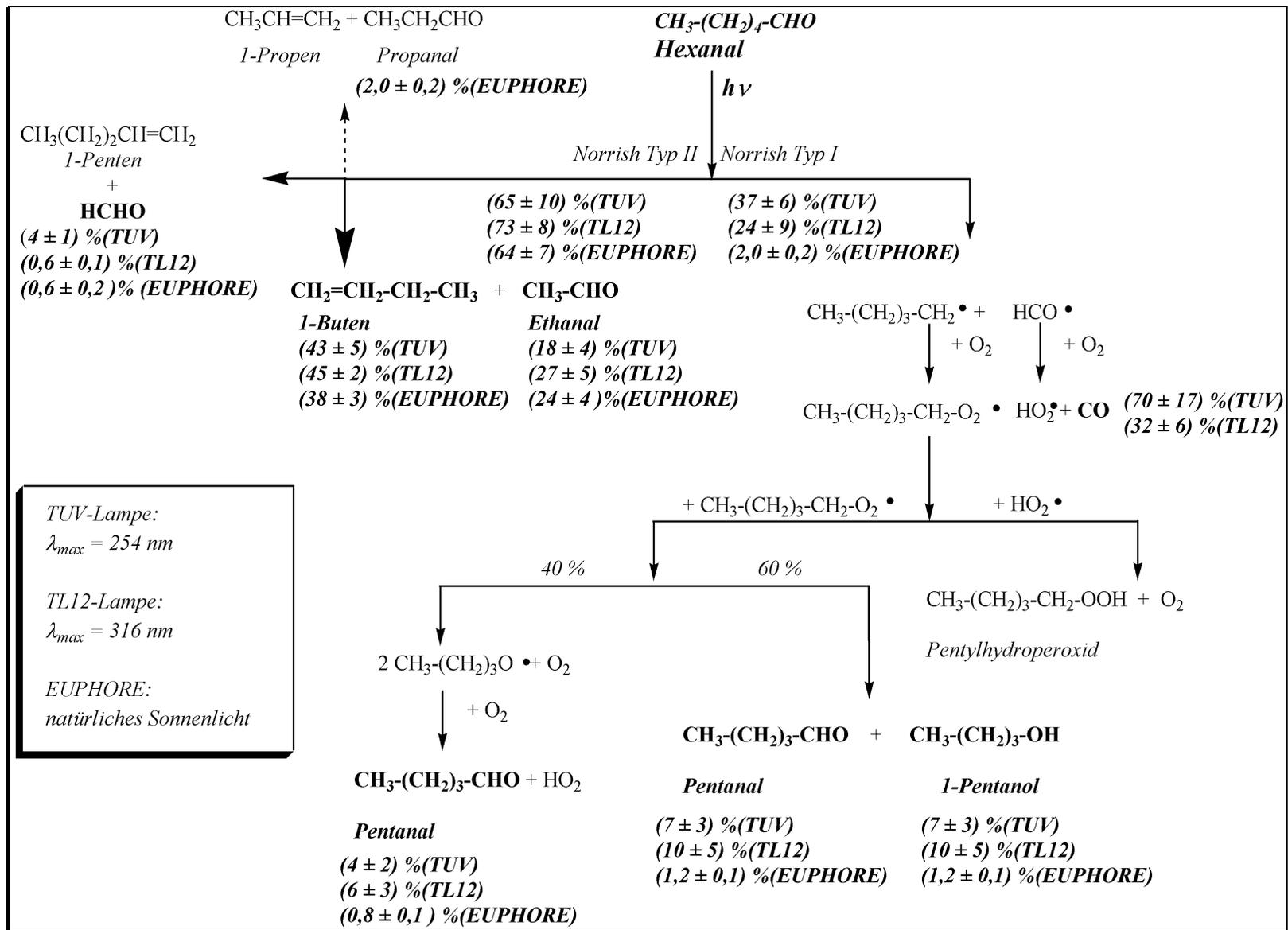


Abb. 5-14: Postulierter Photolysemechanismus von Hexanal in Abhängigkeit der Lichtquelle. Die angegebenen Produktausbeuten sind die in dieser Arbeit bestimmten Kohlenstoffausbeuten für die einzelnen Produkte in %C angegeben.

Bedeutung der nachgewiesenen Produkte für die Atmosphäre

Langkettige, aliphatische Aldehyde $\geq C_5$ scheinen in der Atmosphäre durch Photolyse vergleichsweise wenig Radikale zu bilden. Die über den nichtradikalischen Photolysekanal entstehenden Produkte Ethanal und HCHO tragen allerdings durch ihre Photolyse zur Bildung von Radikalen bei. Sie bilden Radikale wie $H\bullet$, $HCO\bullet$ und $CH_3\bullet$, die mit Luftsauerstoff zur Bildung von $HO_2\bullet$ und $CH_3O_2\bullet$ führen. Da die Photolysefrequenz von den Lichtbedingungen abhängig ist, kann die Bildung von Ozon über diese Radikale in der Nähe der Emissionsquellen oder auch erst nach Ferntransport stattfinden. Bei der Photolyse von langkettigen, aliphatischen Aldehyden ab einer Kettenlänge von 5 C-Atomen mit natürlichem Sonnenlicht scheint eine signifikante Bildung von Radikalen nicht primär, sondern sekundär über die Photolyse der Produkte zu erfolgen.

1-Buten ist ebenfalls ein reaktives Hauptprodukt des molekularen Photolysekanals von Hexanal. Es kann über OH-Radikale ($k_{1\text{-Buten}+\text{OH}} = 3,14 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [70]) als Hauptsenke in der Nähe der Quellen ($\tau_{\text{OH}} = 9 \text{ h}$, mit $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$, [70]) abgebaut werden.

Somit entsteht aus der Photolyse von Hexanal unter atmosphärischen Bedingungen mit Ethanal und 1-Buten als Hauptabbauprodukte ein neues Reaktionssystem, das reaktiver ist als die Ausgangsverbindung und sekundär zu erhöhter Radikalbildung führt. Die Photolyse von Hexanal scheint hingegen primär keinen großen Beitrag zum Radikalbudget der Atmosphäre zu liefern.

Der Hinweis auf einen möglichen dritten molekularen Photolysekanal unterstützt dieses Ergebnis. Die beiden als mögliche Produkte dieses Photolysekanals in Frage kommenden cyclischen Alkohole *trans*- und *cis*-2-Ethylcyclobutanol sollten in weiteren Arbeiten auf ihre Abbaumöglichkeiten und –mechanismen untersucht werden, um ihren Beitrag zur Chemie der Atmosphäre zu klären.

6 Produktanalyse der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen

6.1 Produktanalyse ohne NO_x

Die experimentelle Durchführung der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen ohne NO_x war nicht möglich, weil keine geeignete OH-Quelle zur Verfügung stand. Die Photolyse von H₂O₂ mit den TUV-Lampen hätte zu einer schnellen Photolyse von Hexanal geführt. Somit wäre nicht eindeutig gewesen, welcher der Hauptabbauweg im Experiment gewesen wäre und aus welchem Kanal die identifizierten Produkte resultieren.

Eine andere Alternative ist eine Dunkelquelle für OH-Radikale, wie zum Beispiel die Ozonolyse von Alkenen. Absorptionen dieser Verbindungen hätten im FT-IR-Spektrum gestört und die Identifizierung der Produkte erschwert.

Auch die Reaktion mit Chloratomen anstatt von OH-Radikalen konnte nicht angewandt werden, da diese Reaktion nicht selektiv genug ist, um den wichtigsten Angriff des OH-Radikals an die CHO-Gruppe zu untersuchen, der mit einer Wahrscheinlichkeit von 77 % stattfinden sollte. Mit den in dieser Arbeit bestimmten OH- und Cl-Geschwindigkeitskonstanten (siehe Kapitel 3) läßt sich über die SAR-Methode der prozentuale Anteil des Angriffs beider Radikale an die Kohlenstoffkette des Hexanals berechnen. Ein Vergleich des Angriffs von OH- und Cl-Radikalen an das Hexanal ist in Abb. 6-1 dargestellt.

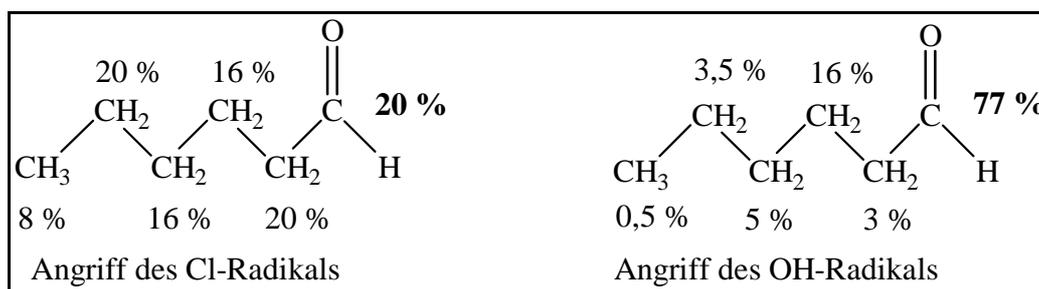


Abb. 6-1: Vergleich des prozentualen Angriffs von Cl- und OH-Radikalen an der Kohlenstoffkette des Hexanals

Der zweitwichtigste Angriff der OH-Radikale an das Hexanal verläuft über die H-Abstraktion am zur Aldehydgruppe γ -ständigen C-Atom, da beim Angriff des OH-Radikals ein siebengliedriger Übergangszustand entstehen kann. Er sollte zu 16 % stattfinden. Fünfgliedrige Übergangszustände durch Angriff eines OH-Radikals wurden bereits in einer früheren Arbeit von Thüner et al. [71] beim Abbau von symmetrischen Acetalen und Ethern beobachtet. Dieser Abbaumechanismus kann über die Experimente in dieser Arbeit nicht geklärt werden.

6.2 Produktanalyse mit NO_x

6.2.1 Ergebnisse

Der Abbau von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x wurde im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1) und im 480 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.2) bei einem Totaldruck von (1000 ± 20) mbar synthetischer Luft und einer Temperatur von $T = (298 \pm 2)$ K untersucht. Nach Beendigung der Reaktion wurde zur Produktanalyse jeweils eine Probe für eine GC/MS-Analyse genommen (siehe Kapitel 2.2.5). Als OH-Quelle wurde die Photolyse von MeONO in Gegenwart von NO verwendet.

Ein Konzentrations-Zeitverlauf der Edukte und Produkte ist in Abb. 6-2 dargestellt. Die nachgewiesenen Produkte sind Hexanoylnitrat, 1-Pentylnitrat, Pentanal und δ -Hydroxipentanal (siehe Tabelle 6-1).

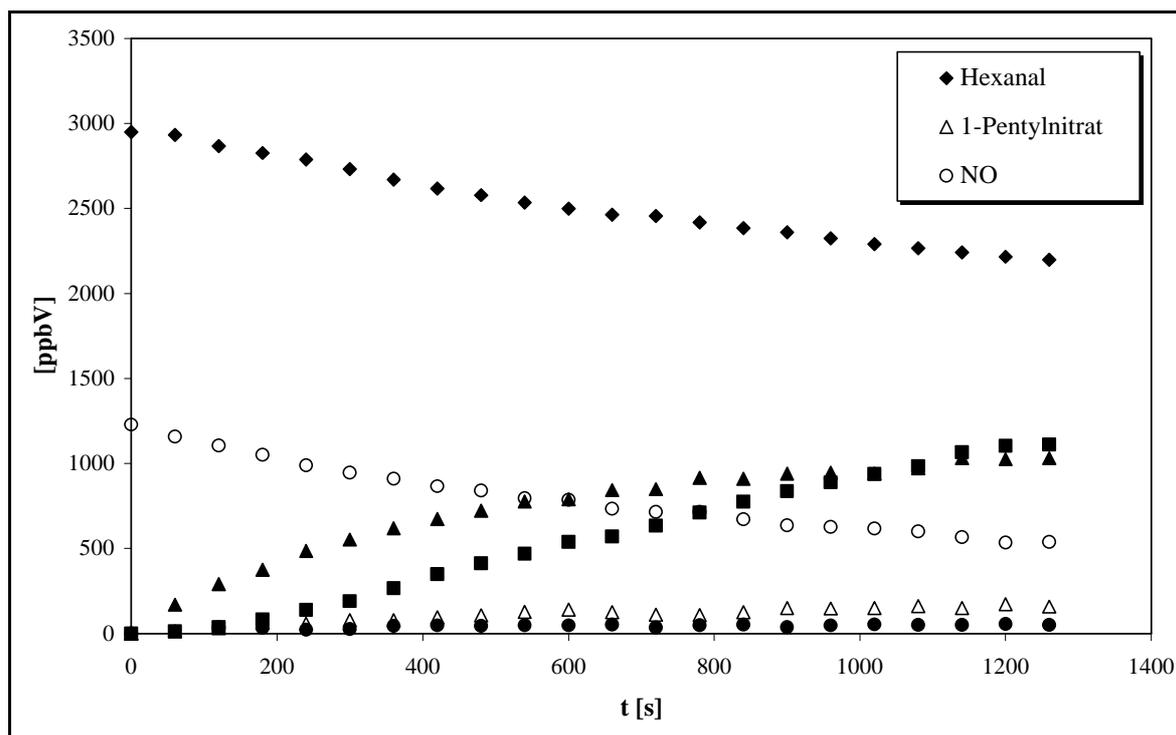


Abb. 6-2: Konzentrations-Zeitprofil des Abbaus von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x im 1080 l-Reaktor, $\blacklozenge = [\text{NO}_2]$, $\blacktriangle = \Sigma [\delta\text{-Hydroxipentanal} + \text{Pentanal}]$, $\circ = [\text{Hexanoylperoxinitrat}] \cdot 6$

Tabelle 6-1: Mol- und Kohlenstoffausbeuten der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x (Hexanal/MeONO/NO-Gemisch) im 1080 l- und im 480 l-Reaktor. Die angegebenen Fehler sind die statistischen 2σ .

Substanz	mol%		%C	
	480 l-Reaktor	1080 l-Reaktor	480 l-Reaktor	1080 l-Reaktor
Σ : (δ -Hydroxipentanal + Pentanal)	28 ± 8	33 ± 19	23 ± 7	27 ± 16
1-Pentylnitrat	23 ± 9	28 ± 4	20 ± 8	23 ± 3
Hexanoylperoxinitrat	43 ± 4	31 ± 1	43 ± 4	31 ± 1
Σ	94 ± 21	92 ± 24	86 ± 19	81 ± 20

Die Produktausbeuten ergeben sich aus den Auftragungen nach G 2-13 und G 2-14 über die Steigungen der Geraden (siehe Abb. 6-3).

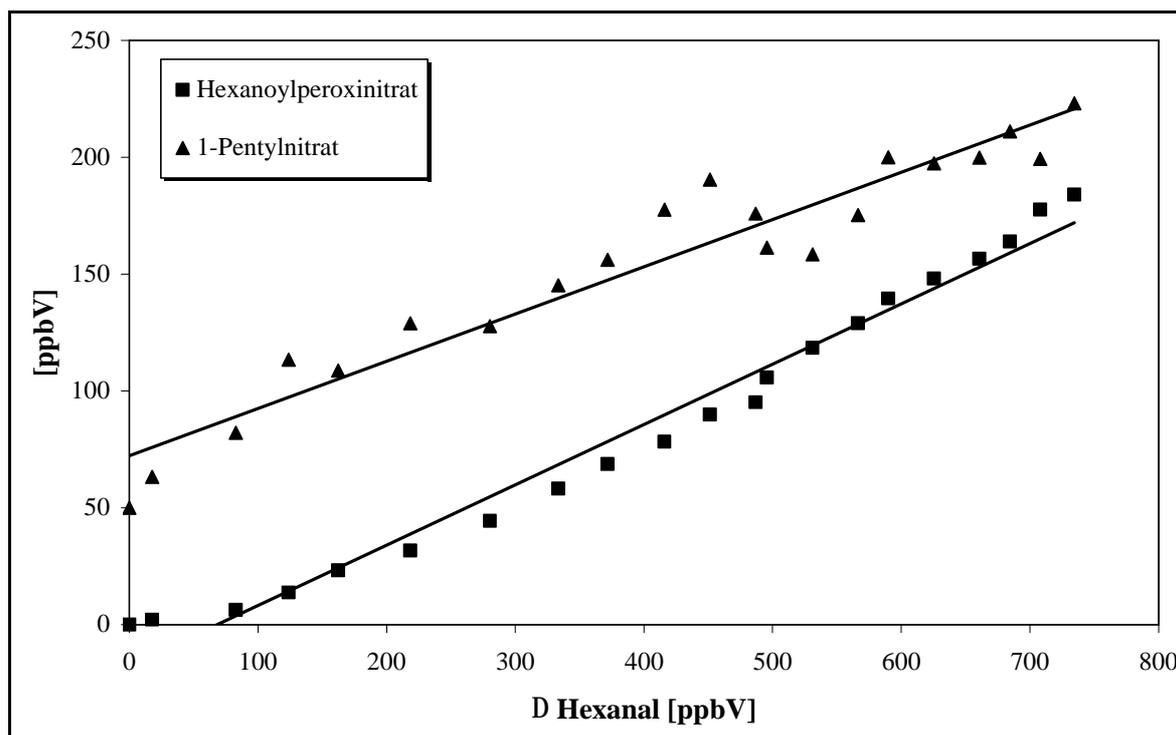


Abb. 6-3: Auftragung nach G 2-13 zur Bestimmung der molaren Ausbeute von 1-Pentylnitrat und Hexanoylperoxinitrat der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x im 1080 l-Reaktor. Zur Übersichtlichkeit wurde das 1-Pentylnitrat um 50 ppbV auf der y-Achse nach oben verschoben

Die Ausbeuten für 1-Pentylnitrat wurden mit Hilfe des FT-IR-Absorptionsquerschnittes von Isobutylnitrat bei 1656 cm^{-1} geschätzt [72].

Das Hexanoylperoxinitrat wurde anhand seiner FT-IR-Absorptionsbanden identifiziert (siehe Abb. 6-4), die beinahe identisch sind mit denen des Pentanoylperoxinitrates [36]. Mittels eines kalibrierten Referenzspektrums von Pentanoylperoxinitrat wurde die Ausbeute bestimmt [36].

Die Auswertung der FT-IR-Spektren hinsichtlich der Verbindungen δ -Hydroxipentanal und Pentanal war schwierig, da das Edukt Hexanal bei fast identischen Wellenzahlen im Infrarot absorbiert. Daher ergibt sich ein großer Fehler für die Ausbeuten von δ -Hydroxipentanal und Pentanal, die ebenfalls aufgrund überlappender Absorptionsbanden nicht im FT-IR-Spektrum voneinander getrennt werden können (siehe Abb. 6-4). δ -Hydroxipentanal und Pentanal wurden daher mittels GC/MS-Analytik identifiziert (siehe Abb. 6-5 - Abb. 6-11).

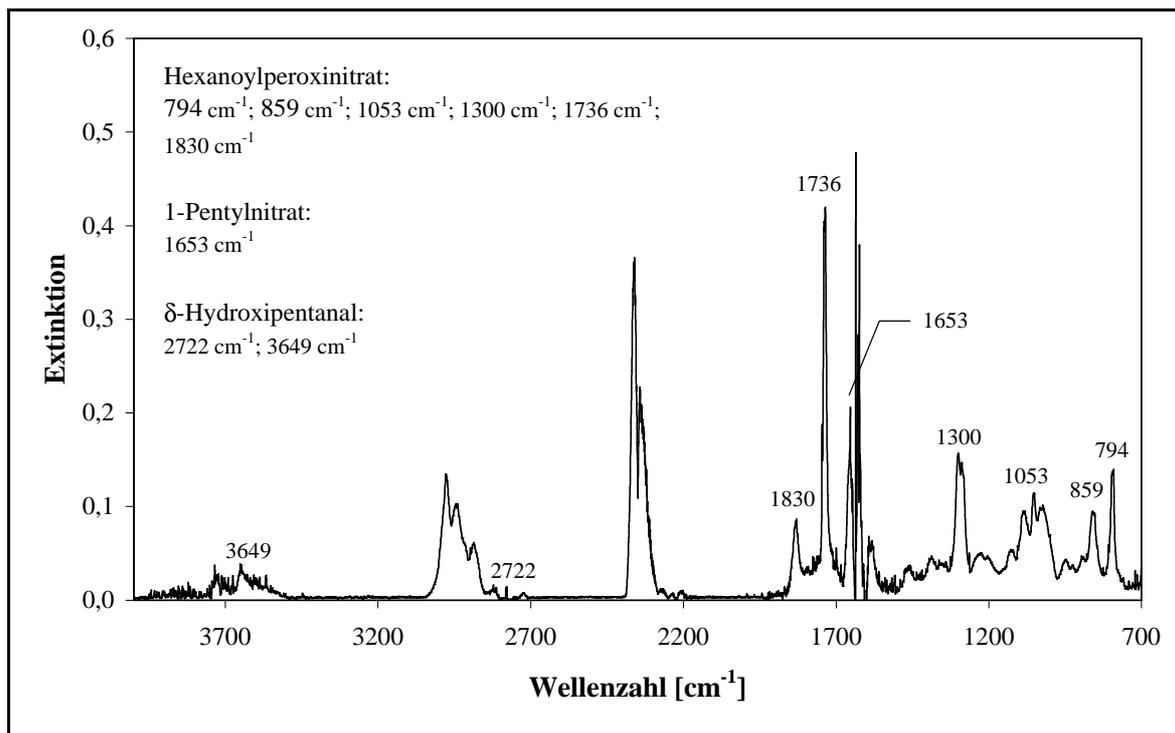


Abb. 6-4: Restspektrum der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft (MeONO/NO als OH-Quelle) im 1080 l-Reaktor

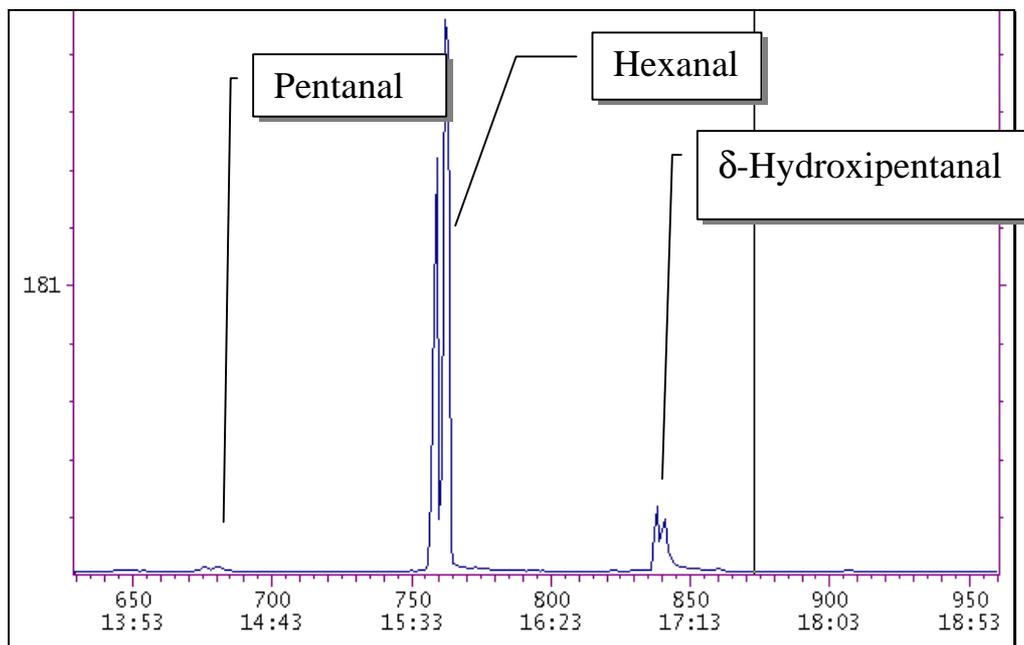


Abb. 6-5: Gaschromatogramm (Signalintensität gegen Retentionszeit) einer Probe der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft (MeONO/NO als OH-Quelle) im 480 l-Reaktor

Die Derivatisierung von Pentanal mit PFBHA ergibt ein Oxim mit der Masse $M = 281$ (siehe Abb. 6-6).

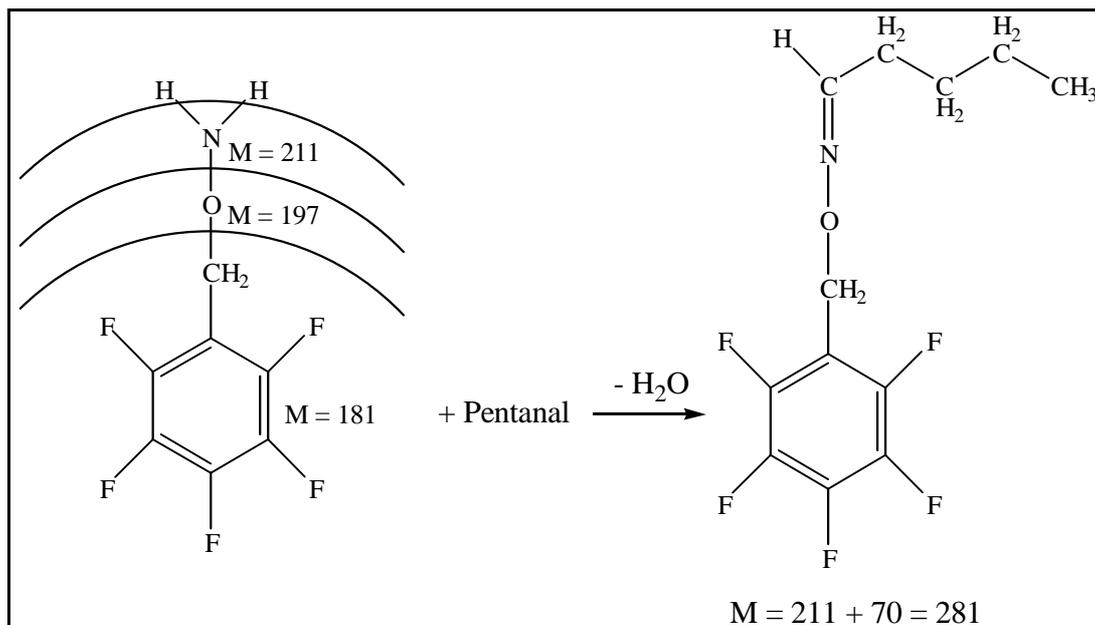


Abb. 6-6: Oximbildung aus PFBHA und Pentanal

Durch anschließende Protonierung mit den durch chemische Ionisation von Methan entstandenen Ionen H^+ ($m/z = 1$) und C_2H_5^+ ($m/z = 29$) ergeben sich die Massenpeaks von $m/z = 282$ und $m/z = 310$ im Massenspektrum (siehe Abb. 6-7 und Abb. 6-8).

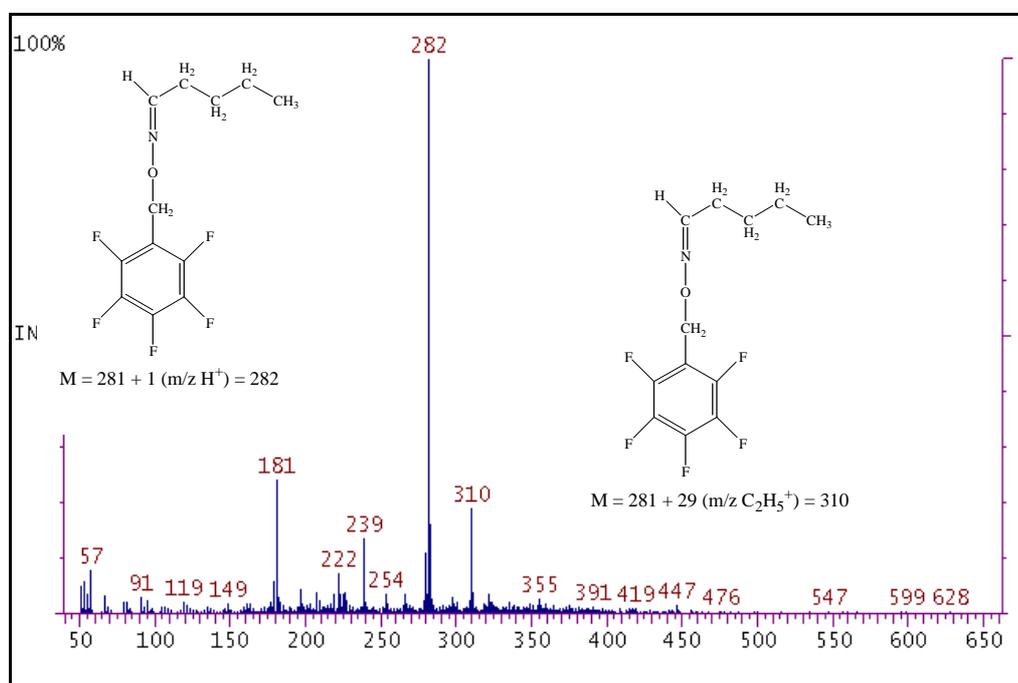


Abb. 6-7: Massenspektrum von Pentanal bei der Retentionszeit 14:18 min als Produkt der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft (MeONO/NO als OH-Quelle) im 480 l-Reaktor mit $M + 1$ ($m/z \text{ H}^+$) = 282 und $M + 29$ ($m/z \text{ C}_2\text{H}_5^+$) = 310

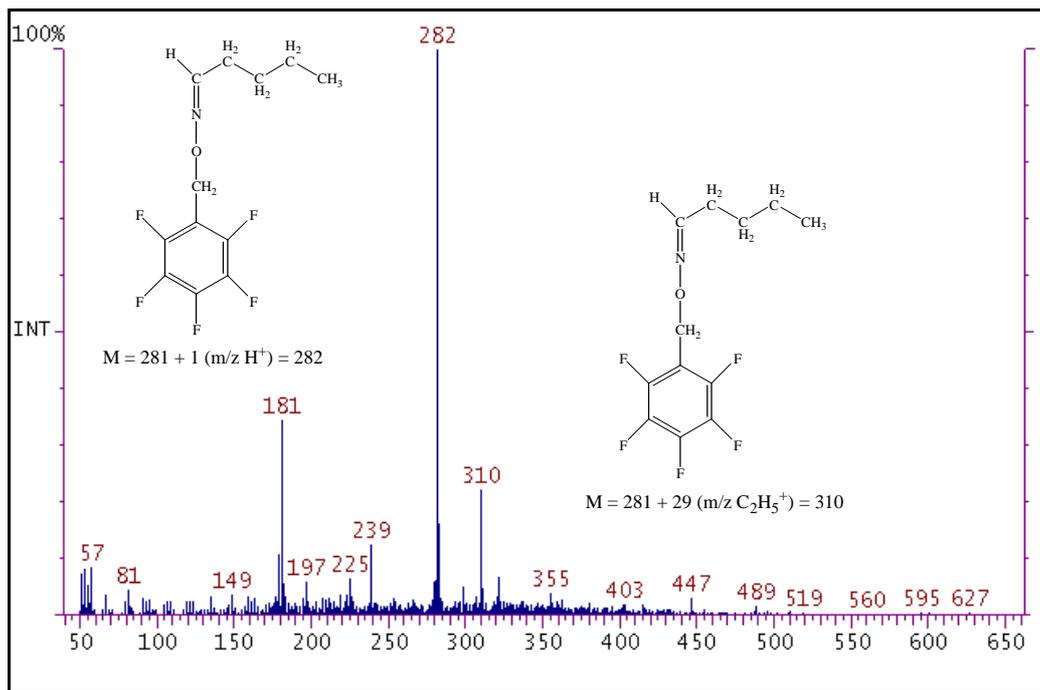


Abb. 6-8: Massenspektrum von Pentanal bei der Retentionszeit 14:23 min als Produkt der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft (MeONO/NO als OH-Quelle) im 480 l-Reaktor mit $M + 1$ (m/z (H^+)) = 282 und $M + 29$ (m/z (C_2H_5^+)) = 310

In Abb. 6-9 ist die Derivatisierung von δ -Hydroxipentanal mit PFBHA dargestellt. Sie ergibt zwei unterschiedliche Oxime mit den Massen $M = 297$ und, unter Abspaltung von Wasser, $M = 279$. Anschließend erfolgt die Protonierung mit H^+ (siehe Abb. 6-10 und Abb. 6-11).

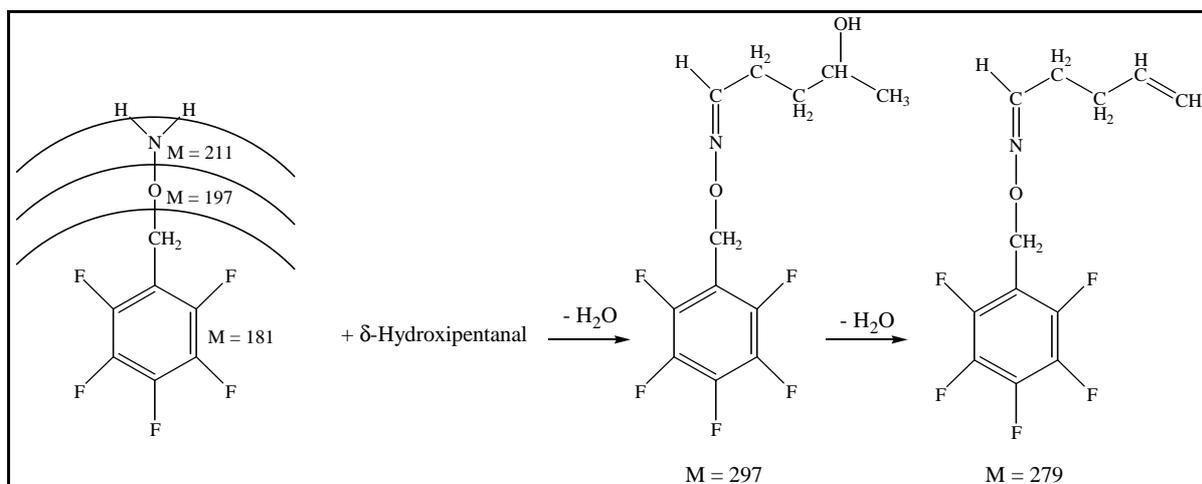


Abb. 6-9: Oximbildung aus PFBHA und δ -Hydroxipentanal. Der Massenpeak $M = 279$ zeigt die Abspaltung von H_2O unter Bildung einer Doppelbindung

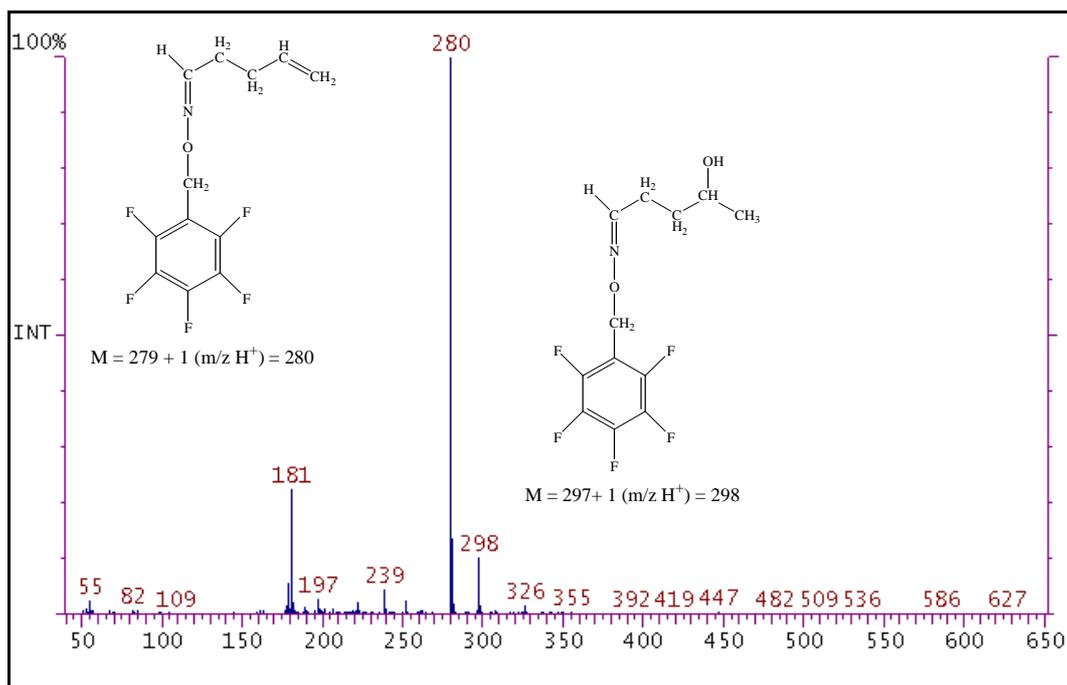


Abb. 6-10: Massenspektrum von δ -Hydroxipentanal bei der Retentionszeit 17:01 min als Produkt der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft (MeONO/NO als OH-Quelle) im 480 l-Reaktor mit $M + 1$ (m/z (H^+)) - 18 (M (H_2O)) = 280 und $M + 1$ (m/z (H^+)) = 298

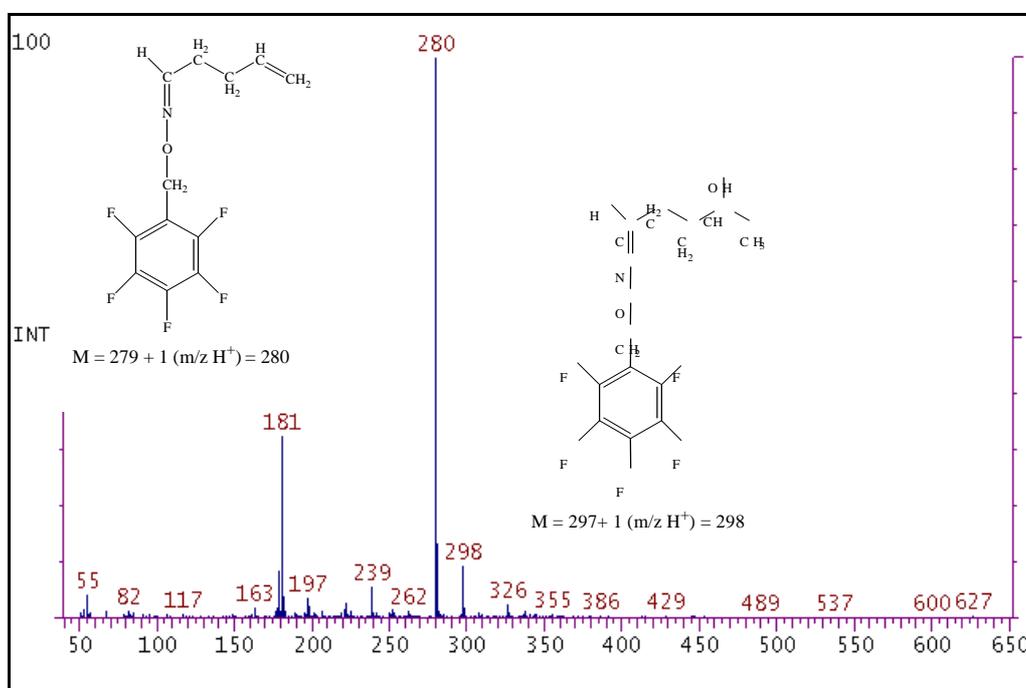
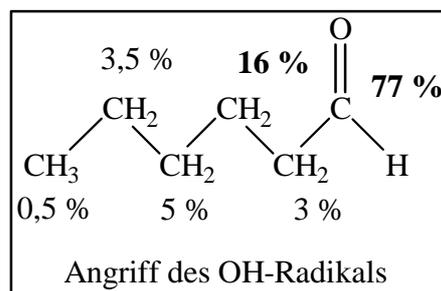


Abb. 6-11: Massenspektrum von δ -Hydroxipentanal bei der Retentionszeit 17:04 min als Produkt der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft (MeONO/NO als OH-Quelle) im 480 l-Reaktor mit $M + 1$ (m/z (H^+)) - 18 (M (H_2O)) = 280 und $M + 1$ (m/z (H^+)) = 298

6.2.2 Diskussion

Der erste Schritt der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen ist eine H-Abstraktion, die zu 77 % an der Aldehydgruppe stattfinden sollte. Dies berechnet sich über die SAR-Methode unter Einbeziehung der in dieser Arbeit gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten für Hexanal (siehe Kapitel 6.1). Es bildet sich ein *Hexanoylradikal* (R 6-1).



Der postulierte Mechanismus für den Abbau von Hexanal in Anwesenheit von NO_x ist in Abb. 6-14 (siehe Seite 99) dargestellt.

Reaktionskanäle des Hexanoylradikals

Das Hexanoylradikal kann über verschiedene Reaktionen weiterreagieren:



Experimentell wurde kein Hinweis auf die Zerfallsreaktion des Hexanoylradikals (R 6-2) gefunden.

Für dieses Verzweungsverhältnis in der Literatur empfohlene Geschwindigkeitskonstanten ergeben für das Pentanoylradikal unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen mit $k(\text{R 6-2}) < 700 \text{ s}^{-1}$ [36] beziehungsweise $k(\text{R 6-2}) = 8,9722 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ [73] und $k(\text{R 6-3}) = (3,2 \pm 2,0) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [74] mit $[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ (20,5 % molekularer Sauerstoff in synthetischer Luft) für die Reaktion mit O_2 einen Anteil an der Gesamtreaktion des Pentanoylradikals von annähernd 100 %.

Unter der Annahme, daß diese Werte für das Hexanoylradikal gleich sind, stimmen diese Abschätzungen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit überein.

Über Addition von O₂ an das Hexanoylradikal (R 6-3) wird das *Hexanoylperoxiradikal* gebildet.

Reaktionskanäle des Hexanoylperoxiradikals

Das Hexanoylperoxiradikal kann über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Das gebildete Hexanoylperoxiradikal reagiert in Anwesenheit von NO₂ zu dem Hexanoylperoxinitrat (R 6-4). Die in dieser Arbeit für das verwendete Reaktionssystem bestimmte Kohlenstoffausbeute für das Hexanoylperoxinitrat ergibt einen Anteil an der Gesamtreaktion des Hexanoylperoxiradikals von (37 ± 3) %.

Die übrigen 63 % dieses Radikals reagieren folglich über R 6-5 mit NO zu einem Hexanoyloxiradikal und NO₂.

Das Hexanoyloxiradikal zerfällt unter Bildung von CO₂ und einem 1-Pentylradikal (R 6-6).



Das 1-Pentylradikal addiert O₂ und bildet das *1-Pentylperoxiradikal* (R 6-7).



Reaktionskanäle des 1-Pentylperoxiradikals

Neben der Reaktion mit NO₂ kann das über R 6-7 gebildete 1-Pentylperoxiradikal auch über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Die in dieser Arbeit gemessene, gemittelte Kohlenstoffausbeute des 1-Pentylnitrites ergibt, daß (35 ± 10) % über R 6-8 reagieren. Die übrigen 65 % bilden somit über R 6-9 das 1-Pentoxiradikal.

Im Vergleich mit früheren Arbeiten von Atkinson et al. [75] erscheinen die Ausbeuten an 1-Pentylnitrat hoch. Atkinson et al. [75] zeigten, daß die Gesamtpentylnitrat ausbeute, die das 1-Pentylnitrat beinhaltet, bei der Photooxidation von *n*-Pentan in einem MeONO-NO-Luft-System relativ zu der umgesetzten Menge an *n*-Pentan einen Wert von (0,129 ± 0,019) ergibt. Die hohe Ausbeute an 1-Pentylnitrat bei der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in dieser Arbeit läßt darauf schließen, daß es sich hier um die Summe aller gebildeten Pentylnitrate handelt, die auch die Bildung von 2-Pentylnitrat aus dem Angriff des OH-Radikals in γ -Stellung zur Aldehydgruppe beinhaltet.

Die von Hein et al. [78] für die Reaktionen R 6-8 und R 6-9 geschätzten Geschwindigkeitskonstanten ($k(\text{R 6-8})[\text{M}] = 1,1 \cdot 10^{-14}$ und $k(\text{R 6-9}) = 4,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ergeben, daß 100 % zur Bildung des 1-Pentoxiradikals führen. Diese Abschätzungen stimmen nicht mit dem in dieser Arbeit experimentell bestimmten Verzweungsverhältnis von R 6-8/R 6-9 überein. Für diese Arbeit ergibt sich ein Verhältnis der Reaktionsraten von R 6-8/R 6-9 von 0,54.

Reaktionskanäle des 1-Pentoxiradikals

Das in R 6-9 gebildete 1-Pentoxiradikal kann über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Die Isomerisierung R 6-12 ist eine sogenannte 1,5-H-Verschiebung, die über einen sechsgliedrigen Übergangszustand abläuft (siehe Abb. 6-12).

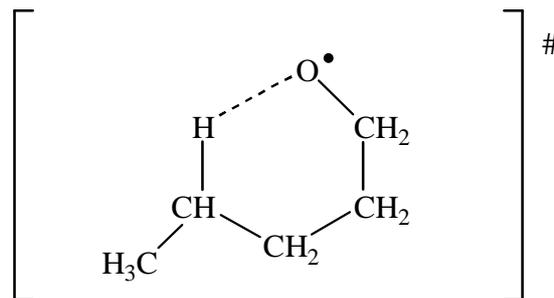


Abb. 6-12: Sechsgliedriger Übergangszustand bei der Isomerisierungsreaktion (1,5-H-Verschiebung, R 6-12) des 1-Pentoxiradikals

Die Kohlenstoffausbeute von HCHO für den Anteil des Zerfallskanals (R 6-10) für das 1-Pentoxiradikal kann in diesem Reaktionssystem nicht bestimmt werden, da bei der verwendeten OH-Quelle MeONO/NO in synthetischer Luft über R 2-2 (siehe Kapitel 2.2.4, Seite 19) ebenfalls HCHO entsteht.

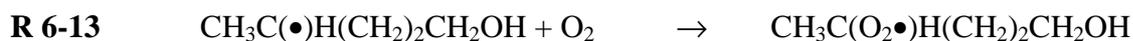
Die in Kapitel 7.1.1 bei der Reaktion des 1-Pentoxiradikals in Abwesenheit von NO_x ermittelte Kohlenstoffausbeute von HCHO mit $(0,3 \pm 0,1) \%$ zeigt aber, daß die Zerfallsreaktion des 1-Pentoxiradikals (R 6-10) zu HCHO und dem 1-Butylradikal als vernachlässigbar anzusehen ist.

Über die ebenso in Kapitel 7.1.1 erhaltene Produktausbeute von Pentanal ergibt sich, daß das 1-Pentoxiradikal mit O₂ zu (34 ± 2) % zu Pentanal und HO₂ (R 6-11) reagiert.

Diese experimentell bestimmten Produktausbeuten von Pentanal und HCHO ergeben, daß in den Isomerisierungskanal R 6-12 (65,2 ± 4,0) % des 1-Pentoxiradikals fließen. Somit ist die Isomerisierungsreaktion der Hauptabbauweg des 1-Pentoxiradikals. Für die ausführliche Diskussion dieses Verzweignungsverhältnisses des 1-Pentoxiradikals wird auf Kapitel 7.1.2 verwiesen.

Da in diesem Reaktionssystem nur die Summe der Ausbeuten von Pentanal und δ-Hydroxipentanal bestimmt werden konnte, kann daraus anhand dieses Verzweignungsverhältnisses eine maximale Kohlenstoffausbeute für Pentanal bezogen auf den Umsatz an Hexanal von ungefähr (9,5 ± 6,0) % geschätzt werden.

Das über die Isomerisierungsreaktion R 6-12 gebildete 1-Hydroxi-4-Pentylradikal reagiert über die Addition von O₂ zu einem *1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikal* (R 6-13).



Reaktionskanäle des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals

Das 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikal kann über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Bei den Experimenten dieser Arbeit wurde kein Hinweis auf die Bildung von 1-Hydroxipentyl-4-Peroxinitrat gefunden. Dies bedeutet, daß entweder so geringe Mengen gebildet wurden, daß sie mit FT-IR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden konnten oder aber daß die Absorptionsbanden mit denen des in R 6-4 gebildeten Hexanoylperoxinitrates überlappen. Es wird davon ausgegangen, daß R 6-15 zu vernachlässigen ist.

Reaktionskanäle des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals

Das in R 6-14 gebildete 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikal kann ebenfalls über verschiedene Reaktionswege weiterreagieren.



Da in diesem Reaktionssystem kein Hinweis auf die Bildung von 3-Acetyl-1-Propanol über R 6-17 gefunden wurde, wird diese Reaktion des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals als vernachlässigbar angesehen.

Das 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikal kann ebenfalls eine Isomerisierung (1,5-H-Verschiebung) über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (siehe Abb. 6-13) zu einem 1,4-Dihydroxi-1-Pentylradikal eingehen (R 6-16).

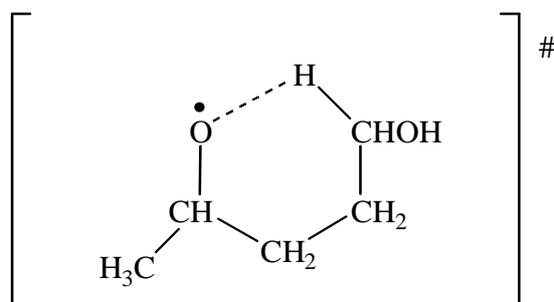
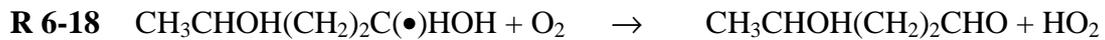


Abb. 6-13: Sechsgliedriger Übergangszustand bei der Isomerisierungsreaktion (1,5-H-Verschiebung, R 6-16) des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals

Das gebildete 1,4-Dihydroxi-1-Pentylradikal reagiert mit O₂ zu dem ebenfalls in dieser Arbeit nachgewiesenen δ-Hydroxipentanal (R 6-18).



Über die in Kapitel 7.1.1 präsentierten Produktausbeuten wird angenommen, daß (65,2 ± 4,0) % des 1-Hydroxi-4-Pentylradikals über R 6-16 abreagieren. Die Kohlenstoffausbeute für das δ-Hydroxipentanal bezogen auf den Umsatz an Hexanal kann somit mit maximal (18,3 ± 7,0) % abgeschätzt werden.

Das verwendete Reaktionsgemisch Hexanal/MeONO/NO_x bringt erste eindeutige Hinweise auf den möglichen Abbaumechanismus von Hexanal mit OH-Radikalen über die Zwischenstufe des 1-Pentoxiradikals in Gegenwart von NO_x (siehe Abb. 6-14).

Im folgenden Kapitel 7 wird der Abbau des 1-Pentoxiradikals in Abwesenheit und in Gegenwart von NO_x im Hinblick auf sein Verzweigungsverhältnis und damit auch auf den OH-Abbaumechanismus von Hexanal mit und ohne NO_x untersucht. Die Diskussion der Bedeutung der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen über die Zwischenstufe des 1-Pentoxiradikals für die Atmosphäre findet in Kapitel 7 statt.

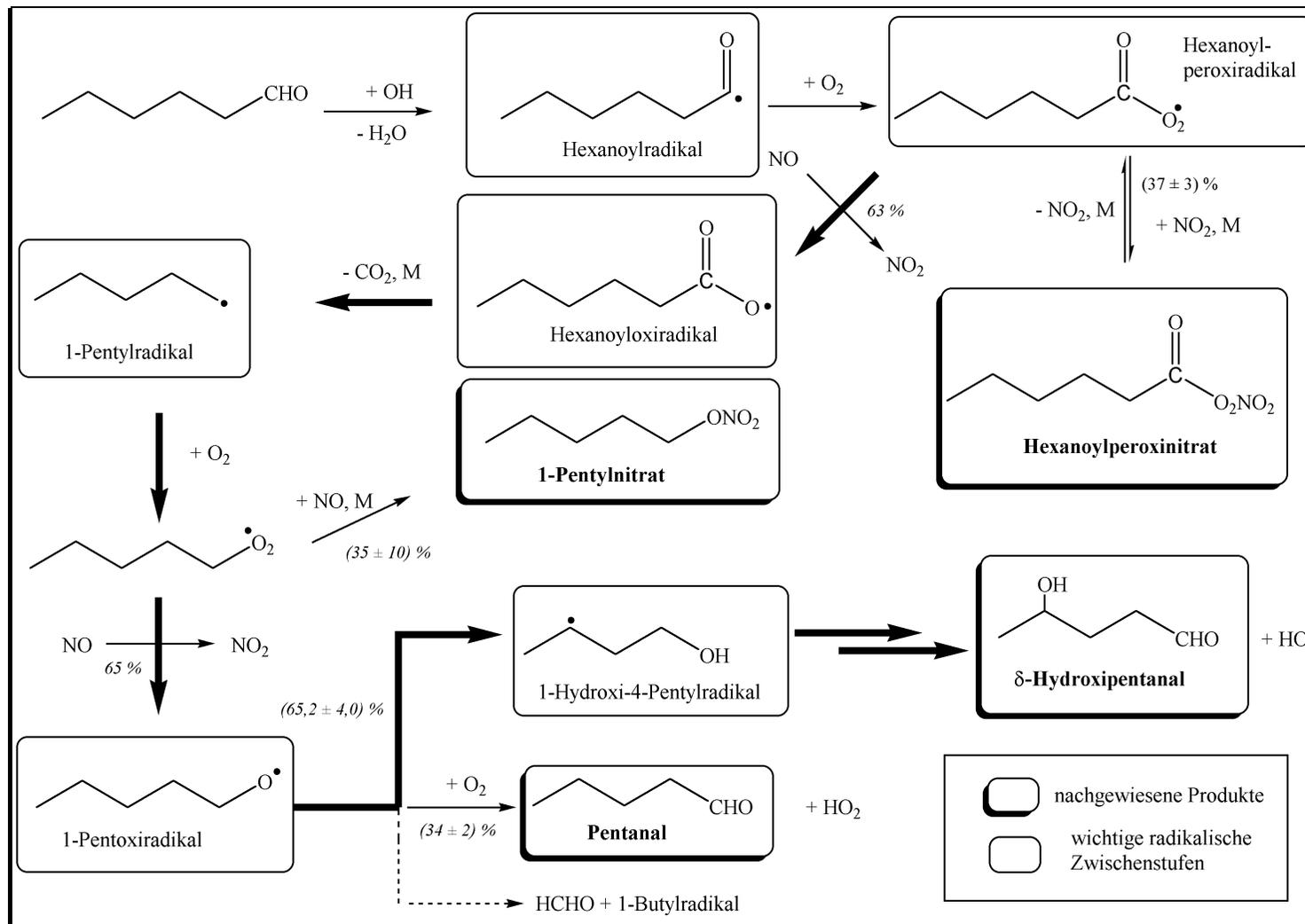
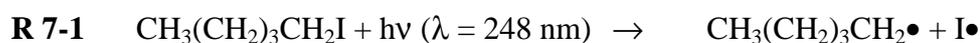


Abb. 6-14: Möglicher Abbaumechanismus von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x. Die Pfeilstärke gibt die Wichtigkeit der jeweiligen Reaktionen an

7 Chemie des 1-Pentoxiradikals in der Atmosphäre

Ross und Johnston [40] entdeckten 1995, daß bei primären Alkyljodiden (C_2 - C_8) bei Lichteinstrahlung mit einer Wellenlänge $\lambda = 248$ nm die C-I-Bindungsspaltung zu 100 % unter Bildung eines Alkylradikals und eines Iodatoms stattfindet. Für diese Wellenlänge ist das die einzige zu erwartende Primärreaktion.

Bei der Photolyse von Pentyljodid entsteht das 1-Pentylradikal (R 7-1), das im weiteren Reaktionsverlauf das 1-Pentoxiradikal bildet, dessen chemischer Abbau mit und ohne NO_x noch nicht gut bekannt ist.



7.1 Photolyse von Pentyljodid in Abwesenheit von NO_x

Die Photolyse von Pentyljodid wurde im 480 l- (siehe Kapitel 2.1.2) und im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1) bei einem Totaldruck von (1000 ± 20) mbar synthetischer Luft und einer Temperatur von (298 ± 2) K unter Verwendung von Quecksilber-Niederdrucklampen (Philips TUV/40 W, $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm) untersucht.

7.1.1 Ergebnisse

Als Produkte der Photolyse von Pentyljodid ohne NO_x wurden Pentanal, 1-Pentanol, 3-Acetyl-1-Propanol und δ -Hydroxipentanal identifiziert. Die in beiden Reaktoren gemessenen Produktausbeuten lieferten reproduzierbare Ergebnisse. Die gemittelten Werte sind in Tabelle 7-1 aufgeführt.

Tabelle 7-1: Gemessene Mol- und Kohlenstoffausbeuten der Photolyse von Pentyliodid in Abwesenheit von NO_x mit 1, 6 und 8 Quecksilber-Niederdrucklampen (Philips TUV/40 W, $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) im 480 l- und 1080 l-Reaktor.

Substanz	mol%	%C
Pentanal	44 ± 3	44 ± 3
1-Pentanol	31 ± 5	31 ± 5
3-Acetyl-1-Propanol	8 ± 4	8 ± 4
HCHO	$1,0 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$
δ -Hydroxipentanal	$5,0 \pm 2,5$	$5,0 \pm 2,5$
1,4-Pentandiol	qualitativ	qualitativ
Σ	89 ± 15	88 ± 15

Die Produktausbeuten für Pentanal, 1-Pentanol, HCHO und δ -Hydroxipentanal wurden durch Auftragungen nach G 2-13 und G 2-14 erhalten. Die Fehler ergeben sich aus dem statistischen Fehler 2σ , der aus den Steigungen der Geraden resultiert. Eine exemplarische Auftragung ist in Abb. 7-1 dargestellt.

Der Fehler für 3-Acetyl-1-Propanol wird mit mindestens $\pm 50 \%$ angenommen, da die Konzentration aus dem Endspektrum durch Subtraktion eines Referenzspektrums bestimmt wurde, dessen Unsicherheit mit $\pm 50 \%$ angegeben wurde [76].

Als weiteres Produkt konnte δ -Hydroxipentanal identifiziert werden. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte über den Vergleich des FT-IR-Absorptionsspektrums von Pentanal mit dem vorhandenen Restspektrum, da das FT-IR-Spektrum von δ -Hydroxipentanal sich nur durch eine geringfügige Verschiebung der Wellenzahlen und eine zusätzliche Absorption im Bereich der OH-Schwingung bei ungefähr 3649 cm^{-1} unterscheidet (siehe Abb. 7-2). Die Bestimmung der Produktausbeute erfolgte über die integrierte Bandenstärke von Pentanal bei $1661 - 1842 \text{ cm}^{-1}$ mit $\sigma = (8,04 \pm 0,80) \cdot 10^{-18} \text{ cm Molekül}^{-1}$ [76].

Die Gesamtkohlenstoffausbeute der Photolyse von Pentyliodid mit Quecksilber-Niederdrucklampen beträgt $(88 \pm 15) \%$. Der Gesamtfehler ergibt sich aus der Addition der in Tabelle 7-1 für die einzelnen Produkte angegebenen Fehler und ist der maximale Fehler, der angenommen werden kann.

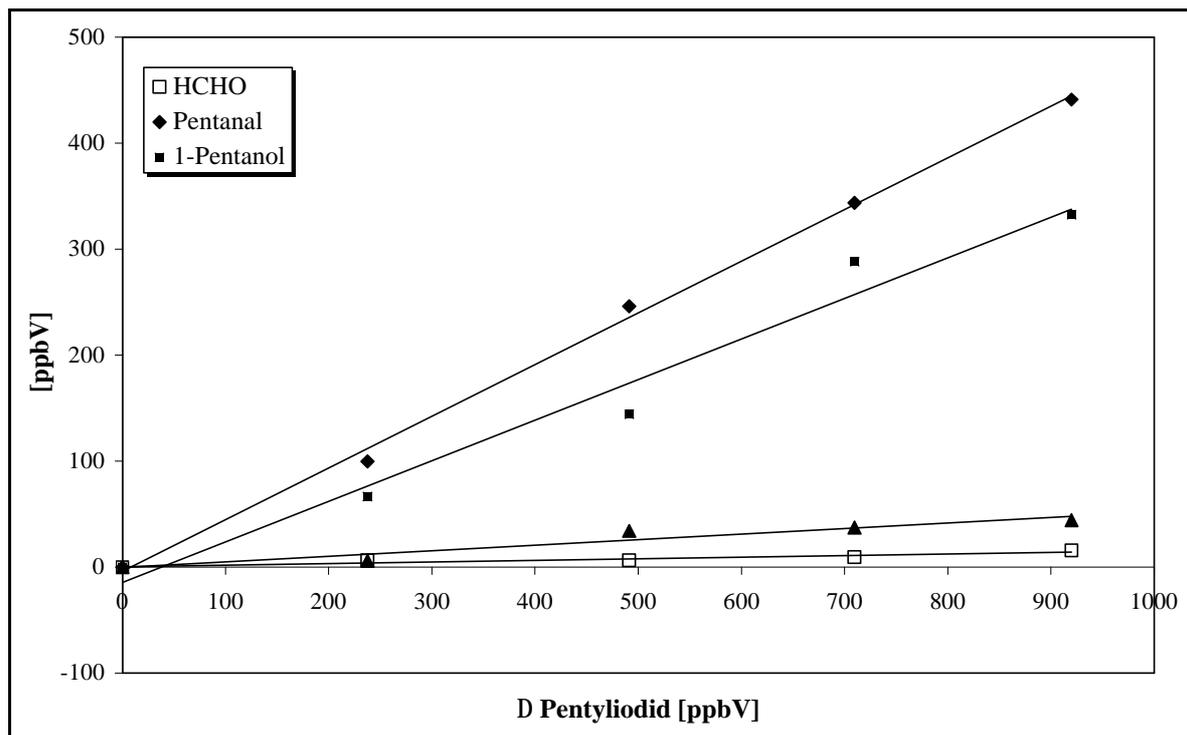


Abb. 7-1: Auftragung nach G 2-13 zur Bestimmung der molaren Ausbeute von Pentanal, 1-Pentanol, δ -Hydroxipentanal (?) und HCHO bei der Photolyse von Pentylidid in Abwesenheit von NO_x im 1080 l-Reaktor

Abb. 7-2 zeigt typische FT-IR-Spektren der Photolyse von Pentylidid in Abwesenheit von NO_x .

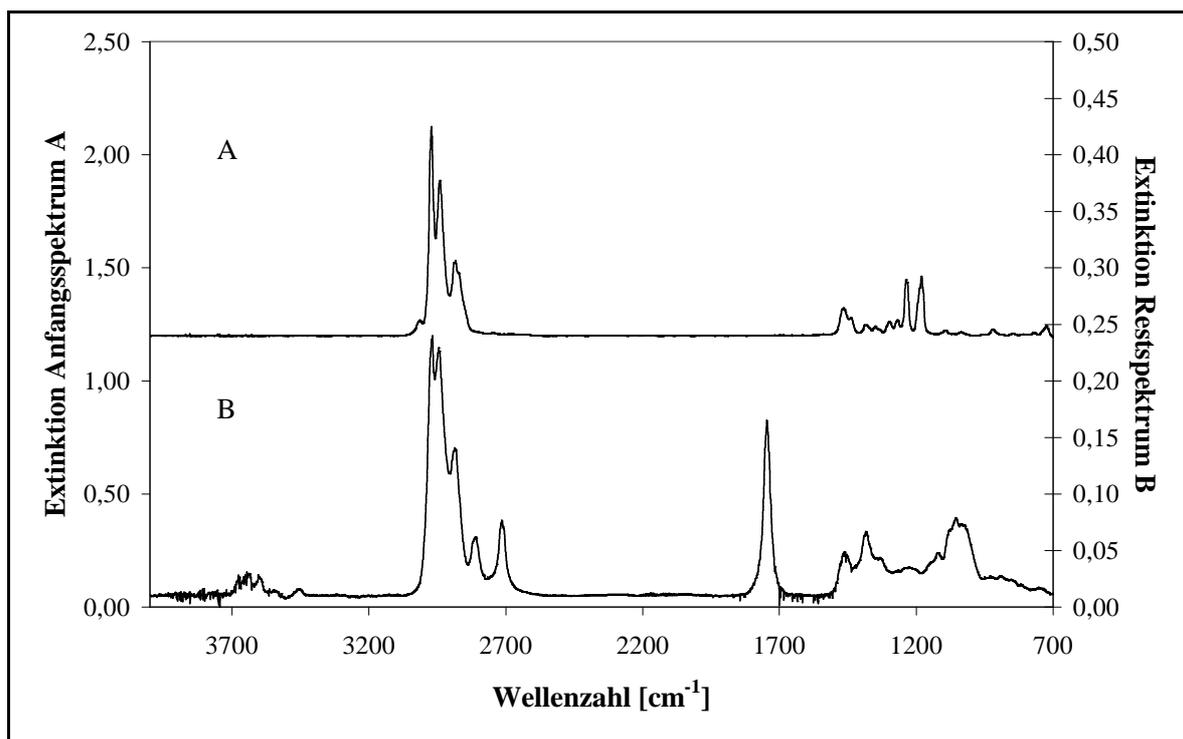
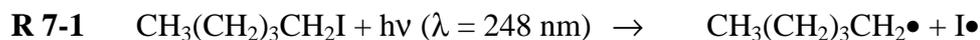


Abb. 7-2: FT-IR-Spektren der Photolyse von Pentyliodid in Abwesenheit von NO_x mit 6 Quecksilber-Niederdrucklampen im 1080 l-Reaktor mit 2,73 ppmV Pentyliodid bei (1000 ± 20) mbar SL und $T = (298 \pm 2)$ K, A = Anfangsspektrum mit Pentyliodid und B = Restspektrum = Anfangsspektrum ohne Pentyliodid

7.1.2 Diskussion

Bei der Photolyse von Pentyliodid mit Quecksilber-Niederdrucklampen entsteht über R 7-1 das 1-Pentylradikal [40].



Das 1-Pentylradikal reagiert mit Sauerstoff zu einem *1-Pentylperoxiradikal* (R 6-7). Der postulierte Mechanismus für den chemischen Abbau des 1-Pentylperoxiradikal in Abwesenheit von NO_x ist in Abb. 7-5 (siehe Seite 109) dargestellt und basiert auf der in dieser Arbeit erhaltenen Produktausbeuten.

Reaktionskanäle des 1-Pentylperoxiradikals

Das über R 6-7 gebildete 1-Pentylperoxiradikal kann über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Da keine Bildung von Pentylhydroperoxid in dieser Arbeit nachgewiesen wurde, wird die Reaktion des 1-Pentylperoxiradikals mit HO₂ (R 7-2) als vernachlässigbar angesehen.

Über die Kohlenstoffausbeuten von Pentanal und 1-Pentanol wird der Anteil der Selbstreaktion des 1-Pentylperoxiradikals (R 7-3) zu (62 ± 7) % bestimmt. Die beiden Produkte entstehen im Verhältnis 1:1.

Die zweite Selbstreaktion des 1-Pentylperoxiradikals unter Bildung eines 1-Pentoxiradikals (R 7-4) hat einen Anteil von (38 ± 1) % an der Gesamtreaktion des 1-Pentylperoxiradikals, da R 7-2 vernachlässigbar ist.

Von Boyd et al. [77] wurden Geschwindigkeitskonstanten für die drei obigen Reaktionen $k(\text{R 7-2}) = 1,8 \cdot 10^{-11}$ und $k(\text{R 7-3}) = k(\text{R 7-4}) = (3,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt. In dem in dieser Arbeit untersuchten Reaktionssystem ist die Konzentration an HO₂ so gering, daß trotz der hohen abgeschätzten Geschwindigkeitskonstante R 7-2 kein Hinweis auf eine Bildung von Pentylhydroperoxid zu finden ist.

Über die in dieser Arbeit durchgeführte Produktanalyse ergibt sich für die beiden Hauptreaktionswege R 7-3 und R 7-4 ein Verhältnis der Reaktionsraten von 0,61. Nach der Abschätzung von Boyd et al. [77] sollten diese beiden Kanäle zu gleichen Teilen ablaufen. Die Produktausbeuten für Pentanal und 1-Pentanol zeigen, daß R 7-3 überwiegt.

Reaktionskanäle des 1-Pentoxiradikals

Das in R 7-4 gebildete 1-Pentoxiradikal kann über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Die in dieser Arbeit experimentell bestimmte Kohlenstoffausbeute von HCHO führt für die Zerfallsreaktion des 1-Pentoxiradikals (R 6-10) zu HCHO und dem 1-Butylradikal zu einem Anteil an der Gesamtreaktion von $(0,8 \pm 0,3) \%$. Die Dissoziation des 1-Pentoxiradikals ist somit als vernachlässigbar anzusehen.

Die in dieser Arbeit gemessenen Ausbeuten von Pentanal ergeben für das 1-Pentoxiradikal einen Anteil von $(34 \pm 2) \%$ für die Reaktion mit O_2 (R 6-11).

Die in dieser Arbeit erhaltenen Produktausbeuten von Pentanal und HCHO ergeben, daß die Isomerisierung (R 6-12) mit $(65,2 \pm 4,0) \%$ den Hauptreaktionskanal des 1-Pentoxiradikals darstellt. Es handelt sich hierbei um eine sogenannte 1,5-H-Verschiebung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (siehe Abb. 7-3).

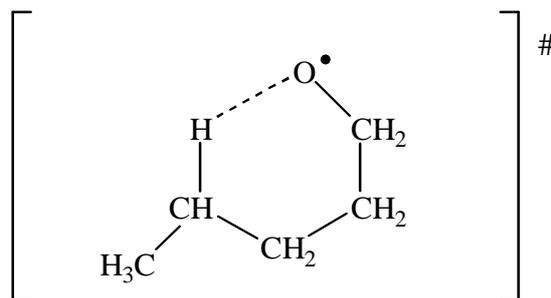


Abb. 7-3: Sechsgliedriger Übergangszustand der Isomerisierungsreaktion (1,5-H-Verschiebung) des 1-Pentoxiradikals (R 6-12)

Für die verschiedenen Reaktionskanäle wurden in der Literatur Abschätzungen durchgeführt. Diese sind in Tabelle 7-2 zusammengefaßt.

Tabelle 7-2: Geschätzte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionskanäle des 1-Pentoxiradikals

	Hein et al. [78]	Somnitz und Zellner [79]	Atkinson [80]
k (R 6-10) [s ⁻¹]	-	2,61	-
k (R 6-11) [cm ³ Molekül ⁻¹ s ⁻¹]	≤ 1 · 10 ⁻¹³	-	9,5 · 10 ⁻¹⁵
k (R 6-12) [s ⁻¹]	≥ 1 · 10 ⁵	2,0 · 10 ⁶	-

Die von Somnitz und Zellner [79] berechneten Werte wurden für einen Druck $p = 1$ bar und $T = 300$ K angegeben. Diese Werte zeigen, daß die Zerfallsreaktion (R 6-10) gegenüber der Isomerisierung (R 6-12) für das 1-Pentoxiradikal vernachlässigbar ist. Mit den Abschätzungen von Hein et al. [78] und Atkinson [80] für dieses Verzweigungsverhältnis von R 6-10 und R 6-11 ergibt sich mit einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{18}$ Moleküle cm⁻³ (20,5 % molekularer Sauerstoff in synthetischer Luft) ebenfalls ein Anteil der Isomerisierung von annähernd 100 %.

Diese Abschätzungen stimmen sehr gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

Mit der oben genannten Sauerstoffkonzentration berechnet sich aus den Abschätzungen von Hein et al. [78] ein Verhältnis der Reaktionsraten R 6-11/R 6-12 von 5. Verglichen mit den Ergebnissen dieser Arbeit (R 6-11/R 6-12 = 0,52) ist dieser Wert einen Faktor zehn zu hoch.

Mit der von Somnitz und Zellner [79] berechneten Geschwindigkeitskonstante für die Isomerisierung (R 6-12) ergibt sich, daß die Reaktion des 1-Pentoxiradikals mit O₂ zu 20 % ablaufen sollte. Tendenziell stimmt dieser Wert gut mit dem Ergebnis dieser Arbeit von (34 ± 2) % überein.

Bei der Berechnung des Verzweigungsverhältnisses R 6-11/R 6-12 über die empfohlenen Werte von Hein et al. [78] und Somnitz und Zellner [79] mit einer Sauerstoffkonzentration $[O_2] = 5 \cdot 10^{18}$ Moleküle cm^{-3} ergibt sich ein Anteil der Reaktion mit O_2 (R 6-11) von nur 3 %. Dies kann mit den Experimenten dieser Arbeit nicht bestätigt werden und erscheint zu klein.

Mit den Abschätzungen von Atkinson [80] und Hein et al. [78] ergibt sich für den Anteil der Reaktion mit O_2 an der Gesamtreaktion des 1-Pentoxiradikals ein Anteil von 32 %. Dieser Wert stimmt exzellent mit dem in dieser Arbeit über die experimentell bestimmten Kohlenstoffausbeuten von Pentanal erhaltenen Wert von (34 ± 2) % überein.

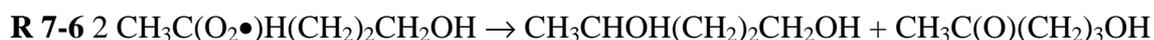
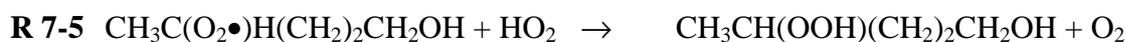
Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Verzweigungsverhältnisse des 1-Pentoxiradikals werden somit als vertrauenswürdig angesehen.

Das bei der Isomerisierung (R 6-12) gebildete 1-Hydroxi-4-Pentylradikal reagiert mit O_2 (R 6-13) unter Bildung eines *1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals*.



Reaktionskanäle des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals

Für das 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikal ergeben sich wiederum verschiedene Reaktionsmöglichkeiten:



Da keine Bildung von δ -Hydroperoxi-1-Pentanol in dieser Arbeit nachgewiesen wurde, wird die Reaktion des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals mit HO_2 (R 7-5) als vernachlässigbar angesehen.

Über die in dieser Arbeit gemessenen Kohlenstoffausbeute von 3-Acetyl-1-Propanol kann der Anteil der Selbstreaktion des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals (R 7-6) mit (24 ± 12) % abgeschätzt werden, da die beiden in diesem Reaktionskanal gebildeten Produkte, 3-Acetyl-1-Propanol und 1,4-Pentandiol, im Verhältnis 1:1 entstehen.

Die zweite mögliche Selbstreaktion (R 7-7) bildet ein *1-Hydroxi-4-Pentoxiradikal* und hat einen Anteil von (76 ± 38) % an der Gesamtreaktion des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals.

Von Boyd et al. [77] wurden Geschwindigkeitskonstanten für das 2-Pentylperoxiradikal $k(\text{R 7-5}) = 1,8 \cdot 10^{-11}$ und $k(\text{R 7-6}) = k(\text{R 7-7}) = (3,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt. Diese können zur Abschätzung des Verzweigungsverhältnisses des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals verwendet werden, da sich beide Radikale nur in der OH-Gruppe am δ -C-Atom unterscheiden.

In diesem untersuchten Reaktionssystem ist die Konzentration an HO_2 so gering, daß trotz der hohen abgeschätzten Geschwindigkeitskonstante R 7-5 kein Hinweis auf eine Bildung von Pentylhydroperoxid zu finden ist.

Nach der Abschätzung von Boyd et al. [77] sollten die beiden Reaktionkanäle R 7-6 und R 7-7 zu gleichen Teilen ablaufen. Diese Abschätzung stimmt mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit nicht überein.

Reaktionskanäle des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals

Das in R 7-7 gebildete 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikal kann ebenfalls über verschiedene Reaktionswege weiterreagieren.



Das bei der Isomerisierung des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals (R 6-16, 1,5-H-Verschiebung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, siehe Abb. 7-4) gebildete 1,4-Dihydroxi-1-Pentylradikal reagiert mit O_2 (R 6-17) zu dem in dieser Arbeit experimentell nachgewiesenen Produkt δ -Hydroxipentanal.

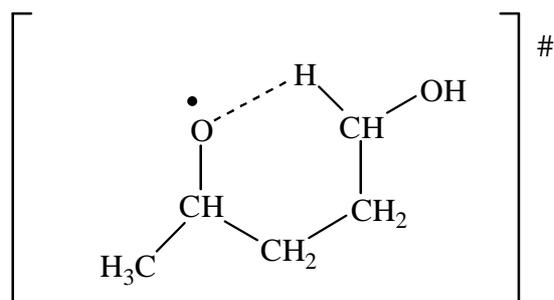
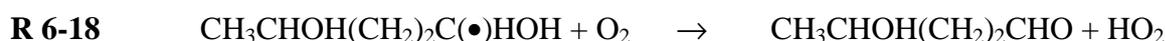


Abb. 7-4: Sechsgliedriger Übergangszustand der Isomerisierungsreaktion (1,5-H-Verschiebung) des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals (R 6-16)



Bei der Reaktion des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals mit O_2 (R 6-17) kann ebenfalls das in dieser Arbeit nachgewiesene Produkt 3-Acetyl-1-Propanol gebildet werden. In Kapitel 7.2 wurde bei den Experimenten zur Produktausbeute des 1-Pentoxiradikals in Gegenwart von NO_x kein Hinweis auf die Bildung von 3-Acetyl-1-Propanol als Produkt gefunden. Somit kann der Reaktionskanal R 6-17 als vernachlässigbar angesehen werden. Die Isomerisierungsreaktion des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals R 6-16 findet also zu 100 % statt.

Mit den von Hein et al. [78] abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten $k(\text{R 6-16}) = 3,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und $k(\text{R 6-17}) = 8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wird mit einer Sauerstoffkonzentration $[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle cm}^{-3}$ (20,5 % molekularer Sauerstoff in synthetischer Luft) ein Anteil für die Isomerisierungsreaktion (R 6-16) von 89 % erhalten. Dies würde bedeuten, daß die Bildung des 3-Acetyl-1-Propanols über den Reaktionskanal R 6-17 zu 11 % abläuft. Dies kann im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden.

Im Hinblick auf den Mechanismus für die Chemie des 1-Pentylradikals in Abwesenheit von NO_x kann mit der über die Photolyse von Pentyliodid in dieser Arbeit durchgeführten Produktanalyse der Abbaumechanismus ausgehend vom 1-Pentylperoxiradikal postuliert werden (siehe Abb. 7-5).

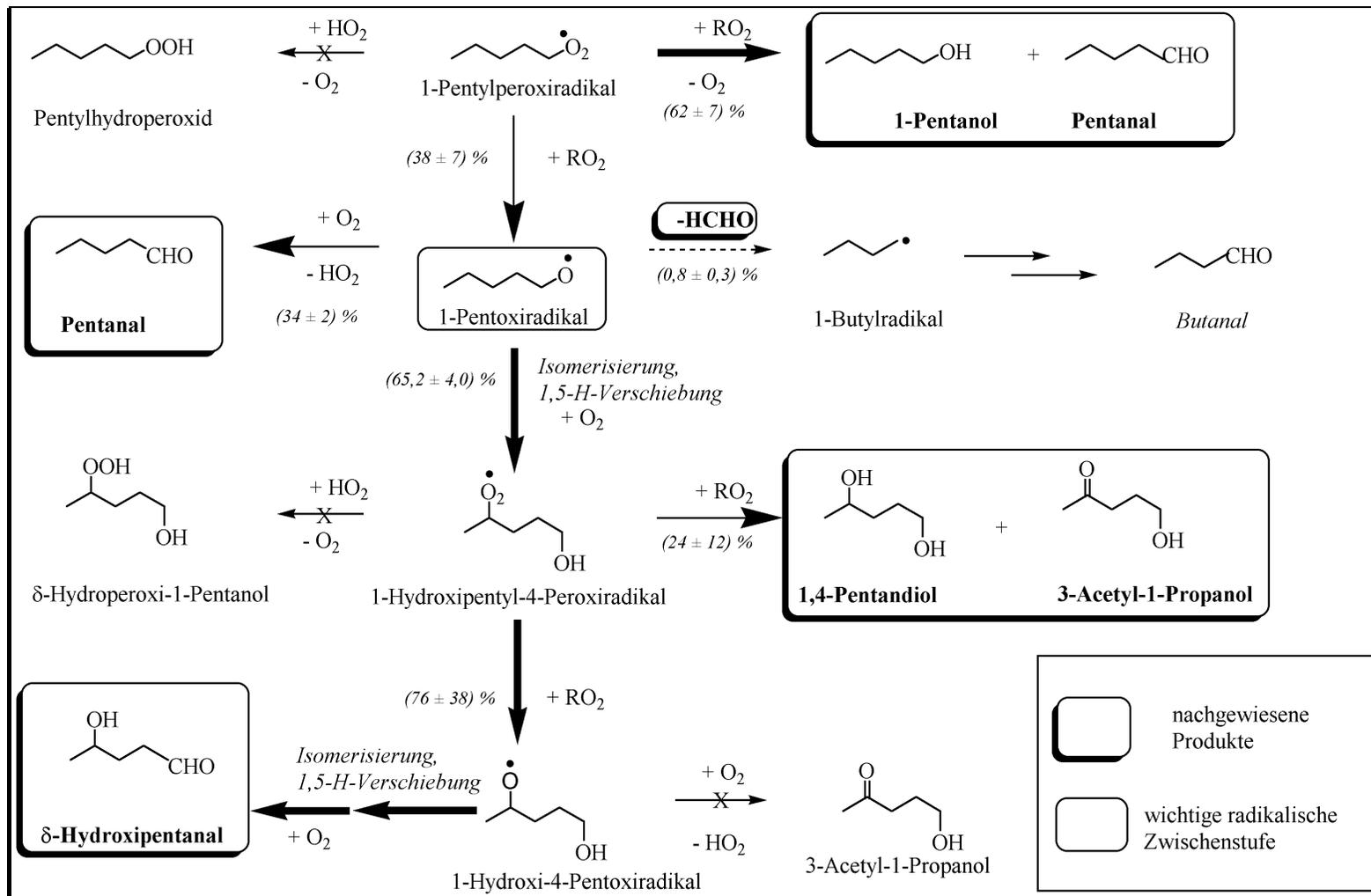


Abb. 7-5: Postulierter Mechanismus des 1-Pentylperoxiradikals in Abwesenheit von NO_x . Die Pfeilstärke gibt die Wichtigkeit der jeweiligen Reaktionen wieder

Bedeutung der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Abwesenheit von NO_x über die Zwischenstufe des 1-Pentoxiradikals für die Atmosphäre

Das bei der Reaktion des 1-Pentoxiradikals mit O₂ in Abwesenheit von NO_x entstehende Pentanal kann, analog dem Hexanal, über OH-Radikale abgebaut werden. Die mit der von Semmes et al. [54] gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstante von $k = (2,69 \pm 0,40) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmte OH-Lebensdauer liegt in der gleichen Größenordnung wie die des Hexanals ($\tau_{\text{OH}} = 10 \text{ h}$ mit $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$). Dies bedeutet, daß auch für Pentanal die OH-Reaktion die wichtigste Senke ist. Der Abbau sollte somit in der Nähe der Emissionsquellen erfolgen. Die Photolyse von Pentanal unter atmosphärischen Bedingungen ist für die Bildung von Photoxidantien nur bedingt von Bedeutung (siehe Kapitel 5.3, [67]). Es können aber Propen und Ethanal gebildet werden. Ethanal kann über Photolyse Radikale wie CH₃• und HCO• bilden, die im weiteren Reaktionsverlauf die Ozonbildung erhöhen. Propen kann über Ozonolyse ebenfalls zu verstärkter Bildung von Radikalen führen. Da die atmosphärische Photolyselebensdauer von den Lichtbedingungen abhängt, kann diese sekundäre Radikalbildung regional oder auch erst nach Transport in andere Gebiete erfolgen.

Für das δ -Hydroxipentanal wird ein ähnliches Verhalten angenommen, da es sich in der Struktur nur durch eine OH-Gruppe vom Pentanal unterscheidet. Über die SAR-Methode [48] wurde $k_{\delta\text{-Hydroxipentanal}+\text{OH}} = 4,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert ist fast um einen Faktor zwei größer als die OH-Geschwindigkeitskonstante für Pentanal. Somit werden die OH-Lebensdauer ($\tau_{\text{OH}} = 6,5 \text{ h}$) und die Wahrscheinlichkeit des Ferntransportes kleiner. Der Mechanismus für diese Reaktion ist noch nicht bekannt. Der Photolysemechanismus des δ -Hydroxipentanal ist derzeit ebenfalls unklar. Es kann aber angenommen werden, daß diese Verbindung sich analog dem Pentanal verhält und hauptsächlich über Sekundärprozesse Radikale bildet.

Die atmosphärische Bedeutung der in geringeren Ausbeuten gebildeten Produkte 3-Acetyl-1-Propanol und 1,4-Pentandiol ist noch weitgehend unklar und bedarf weiterer kinetischer und mechanistischer Studien.

7.2 Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x

Die Photolyse von Pentyliodid mit NO_x wurde im 480 l- (siehe Kapitel 2.1.2) und im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1) bei einem Totaldruck von (1000 ± 20) mbar und einer Temperatur von (298 ± 2) K unter Verwendung von Quecksilber-Niederdrucklampen (Philips TUV/40 W, λ_{max} = 254 nm) untersucht.

7.2.1 Ergebnisse

Als Produkte der Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x wurden δ-Hydroxipentanal, Pentanal, 1-Pentylnitrat und HCHO nachgewiesen. Die erhaltenen Produktausbeuten sind in Tabelle 7-3 zusammengefaßt.

Tabelle 7-3: Gemessene Mol- und Kohlenstoffausbeuten der Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe TUV im 480 l- und 1080 l-Reaktor. Die Fehler sind statistisch mit 2σ angegeben.

Substanz	mol%	%C
Σ: (δ-Hydroxipentanal + Pentanal)	44 ± 4	44 ± 4
1-Pentylnitrat	18 ± 1	18 ± 1
1-Hydroxipentyl-4-peroxinitrat	qualitativ	qualitativ
HCHO	2,3 ± 0,3	0,6 ± 0,1
Σ	64 ± 5	63 ± 6

Die Produktausbeuten ergeben sich durch Auftragung nach G 2-13 und G 2-14 aus den Steigungen der Geraden. Die Ausbeuten für 1-Pentylnitrat wurden anhand der Absorption bei 1653 cm⁻¹ mittels eines FT-IR-Absorptionsquerschnittes von Isobutylnitrat für eine für Alkyl-nitrate typische Absorption bei 1656 cm⁻¹ geschätzt [72]. Ein Produktspektrum, das durch Subtraktion des Anfangsspektrums vom Endspektrum resultiert, ist in Abb. 7-6 dargestellt.

Die Quantifizierung des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxinitrates war nicht möglich.

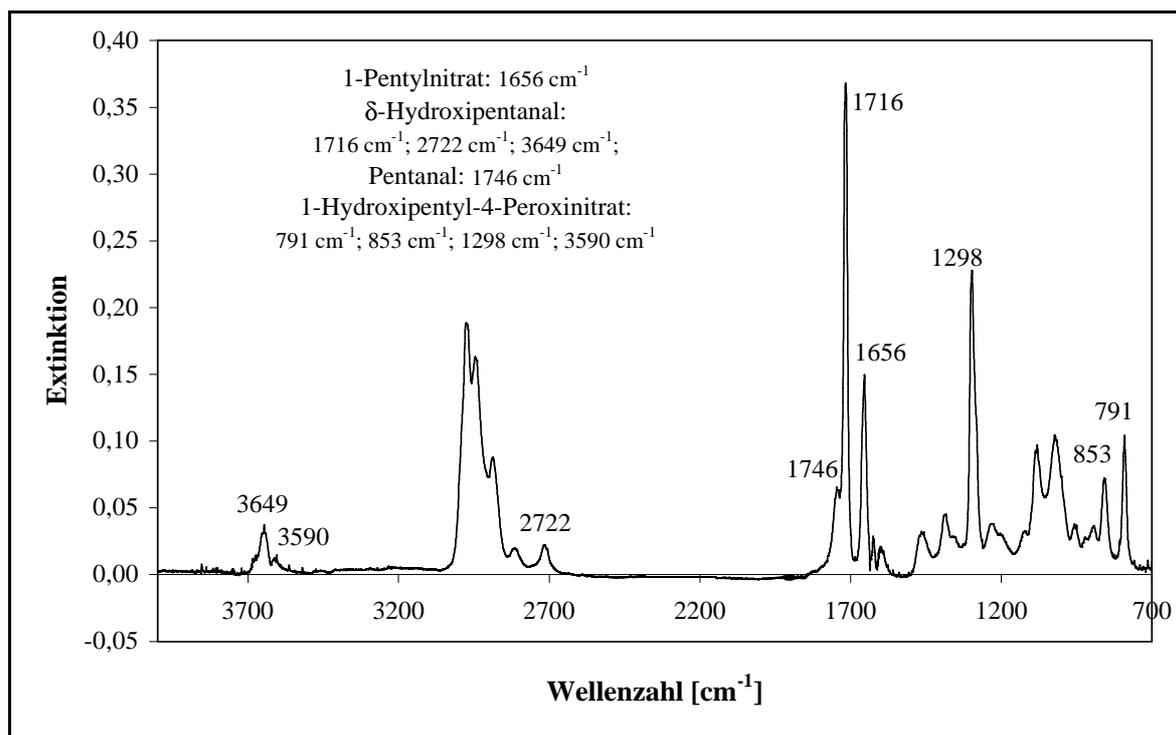


Abb. 7-6: Restspektrum der Photolyse von Pentyliodid mit 1 Quecksilber-Niederdrucklampe im 1080 l-Reaktor mit 2,84 ppmV Pentyliodid und 1,2 ppmV NO_x bei (1000 ± 20) mbar und $T = (298 \pm 2)$ K in synthetischer Luft

δ -Hydroxipentanal und Pentanal können im FT-IR-Spektrum nicht unterschieden werden, da sie sich in ihrer Struktur nur durch eine OH-Gruppe unterscheiden. Die Quantifizierung beider Substanzen wurde durch Integration der FT-IR-Absorptionsbande bei 2722 cm^{-1} durchgeführt. Die Berechnung der Konzentration der Summe beider Produkte erfolgte mittels der integrierten FT-IR-Bandenstärke für Pentanal [76]. Die Identifizierung der beiden Aldehyde δ -Hydroxipentanal und Pentanal erfolgte über GC/MS-Analyse. Abb. 7-7 zeigt ein Chromatogramm einer mittels Impinger aus dem 1080 l-Reaktor entnommenen Probe. In Abb. 7-8 – Abb. 7-11 sind die zugehörigen Massenspektren dargestellt.

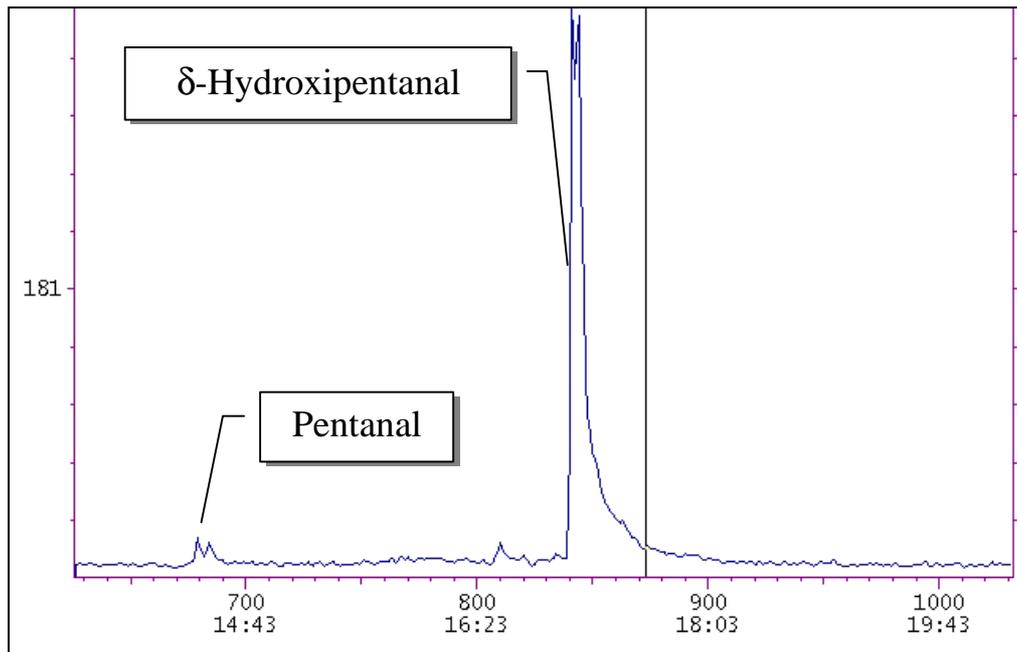


Abb. 7-7: Gaschromatogramm (Signalintensität gegen Retentionszeit) einer Probe der Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft

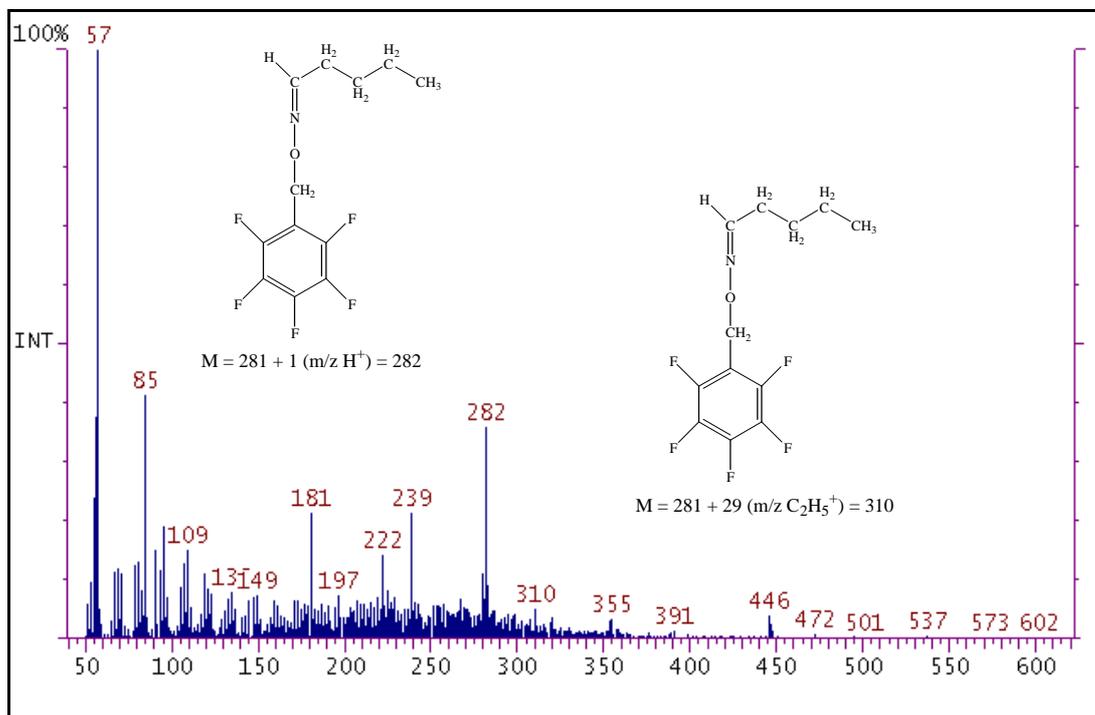


Abb. 7-8: Massenspektrum von Pentanal bei der Retentionszeit 14:22 min der Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x mit $M + 1$ (m/z (H^+)) = 282 und $M + 29$ (m/z (C_2H_5^+)) = 310

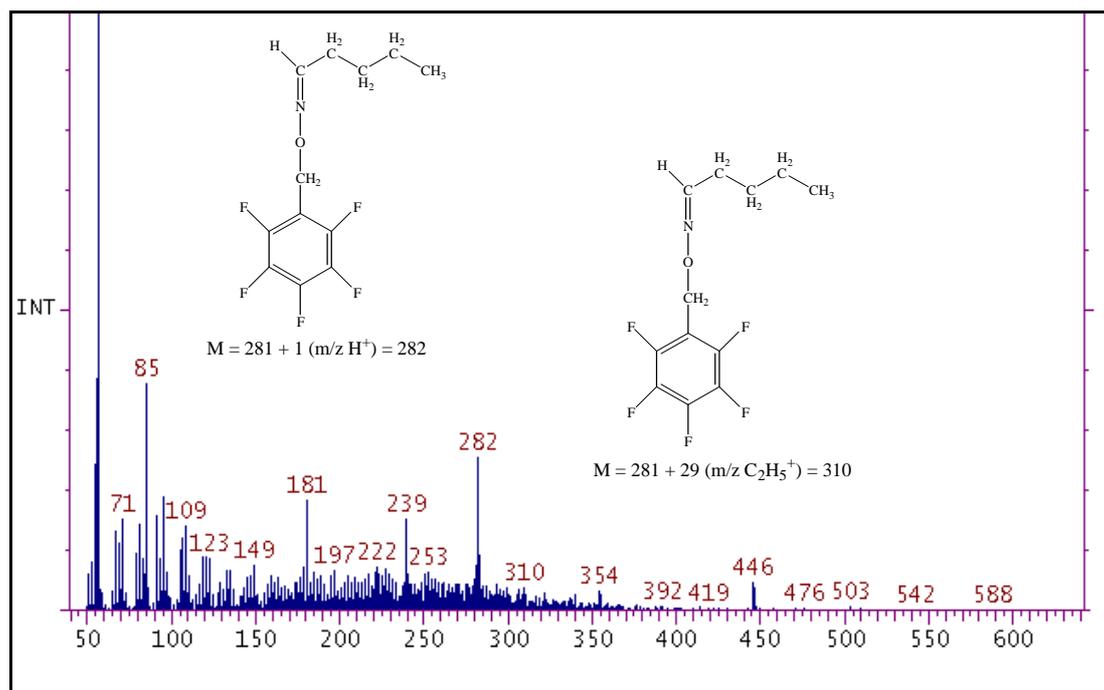


Abb. 7-9: Massenspektrum von Pentanal bei der Retentionszeit 14:27 min der Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft mit $M + 1$ (m/z (H^+)) = 282 und $M + 29$ (m/z ($C_2H_5^+$)) = 310

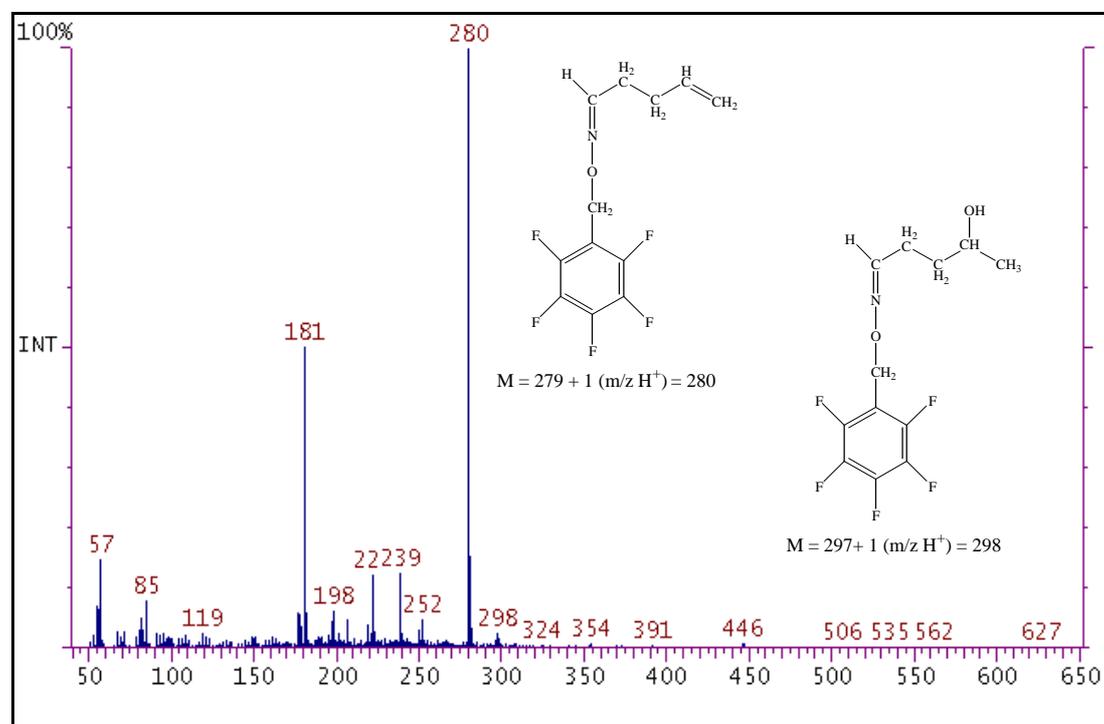


Abb. 7-10: Massenspektrum von δ -Hydroxypentanal bei der Retentionszeit 17:04 min der Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft mit $M + 1$ (m/z (H^+)) - 18 (M (H_2O)) = 280 und $M + 1$ (m/z (H^+)) = 298

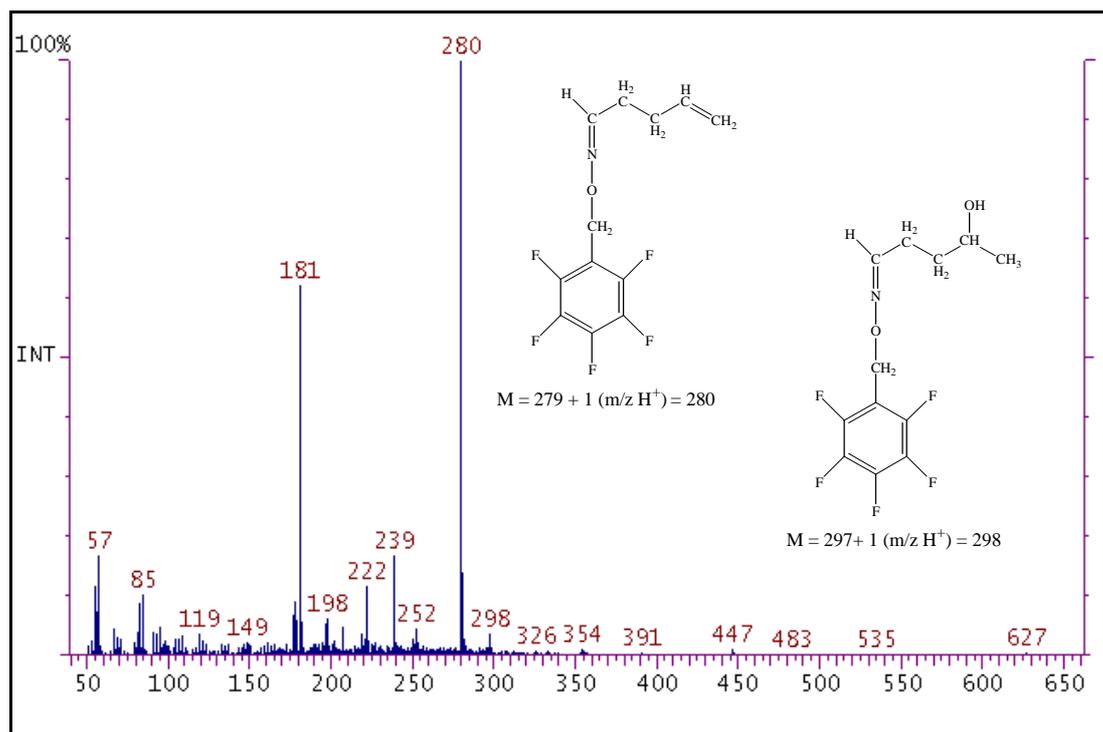


Abb. 7-11: Massenspektrum von δ -Hydroxipentanal bei der Retentionszeit 17:07 min der Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft mit $M + 1 (m/z (H^+)) = 18$ ($M (H_2O) = 280$ und $M + 1 (m/z (H^+)) = 298$)

Abb. 7-7 zeigt, daß bei 14:22, 14:27, 17:04 und 17:07 min Doppelpeaks zu sehen sind. Die beiden Peaks bei ungefähr 14 min entsprechen dem Pentanal. Mit Hilfe einer Standardlösung konnte diese Zuordnung eindeutig erfolgen, da die Retentionszeiten und die beiden Massenpeaks im Massenspektrum $M + 1 (m/z = (H^+)) = 282$ und $M + 29 (m/z = (C_2H_5^+)) = 310$ übereinstimmten.

Die Peaks bei ungefähr 17 min können im Vergleich mit denen bei ungefähr 14 min aufgrund ihrer Peakhöhe als Hauptprodukte der Reaktion bestimmt werden (siehe Abb. 7-7). Zur Identifikation dieser Peaks bei 17:04 und 17:07 min mit den Massenpeaks $m/z = 280$ und $m/z = 298$ erfolgte ebenfalls ein Vergleich mit einem Standard. Die für diese beiden Massenpeaks in Frage kommenden Produkte sind 3-Acetyl-1-Propanol, welches über R 7-6 und R 6-17 (siehe Kapitel 7.1.2, Seiten 106 und 107) entstehen kann, und δ -Hydroxipentanal (R 6-18, siehe Kapitel 7.1.2, Seite 107 und R 6-18, siehe Kapitel 6.2.2, Seite 97). Beide haben die molare Masse $M = 102 \text{ g mol}^{-1}$.

Der Standard des 3-Acetyl-1-Propanols ergab zwar Massenpeaks von $m/z = 280$ und $m/z = 298$ (siehe Abb. 7-13 und Abb. 7-14), aber die Retentionszeiten von 17:09 und 17:20 min stimmten nicht mit denen des nachgewiesenen Hauptproduktes überein (siehe Abb. 7-12). Zudem konnte diese Substanz anhand eines kalibrierten Referenzspektrums von 3-Acetyl-1-Propanol nicht in den FT-IR-Spektren nachgewiesen werden.

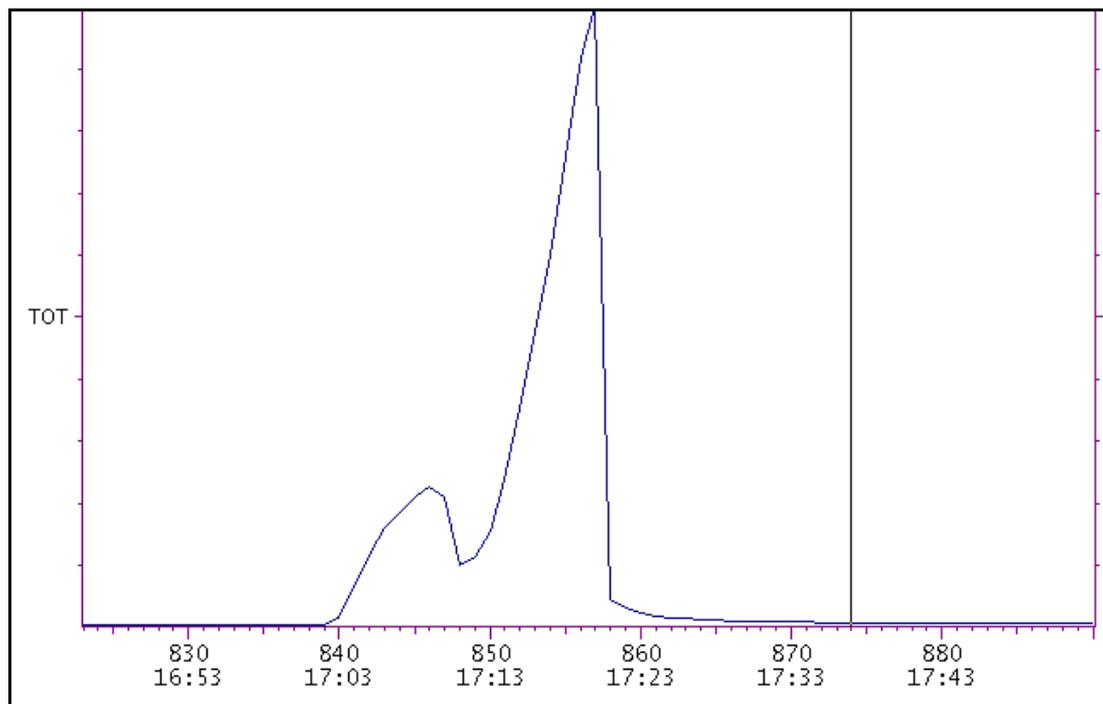


Abb. 7-12: Gaschromatogramm (Signalintensität gegen Retentionszeit) des Standards von 3-Acetyl-1-Propanol

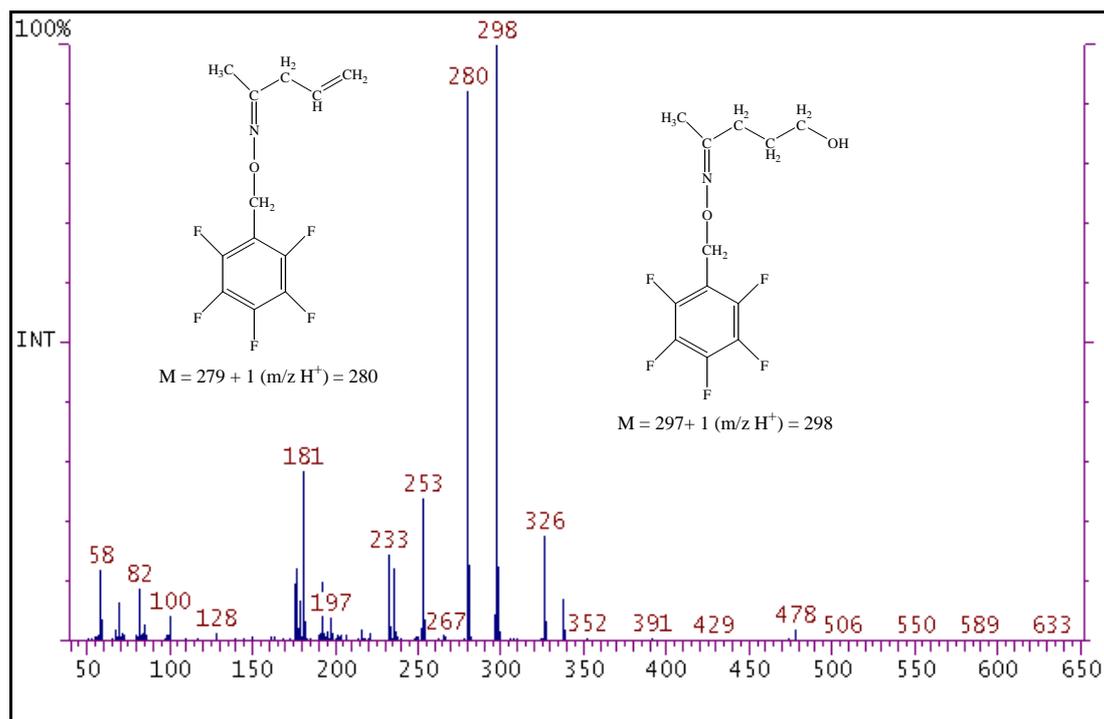


Abb. 7-13: Massenspektrum des Standards von 3-Acetyl-1-Propanol bei einer Retentionszeit von 17:09 min mit $M + 1 (m/z (H^+)) - 18 (M (H_2O)) = 280$ und $M + 1 (m/z (H^+)) = 298$

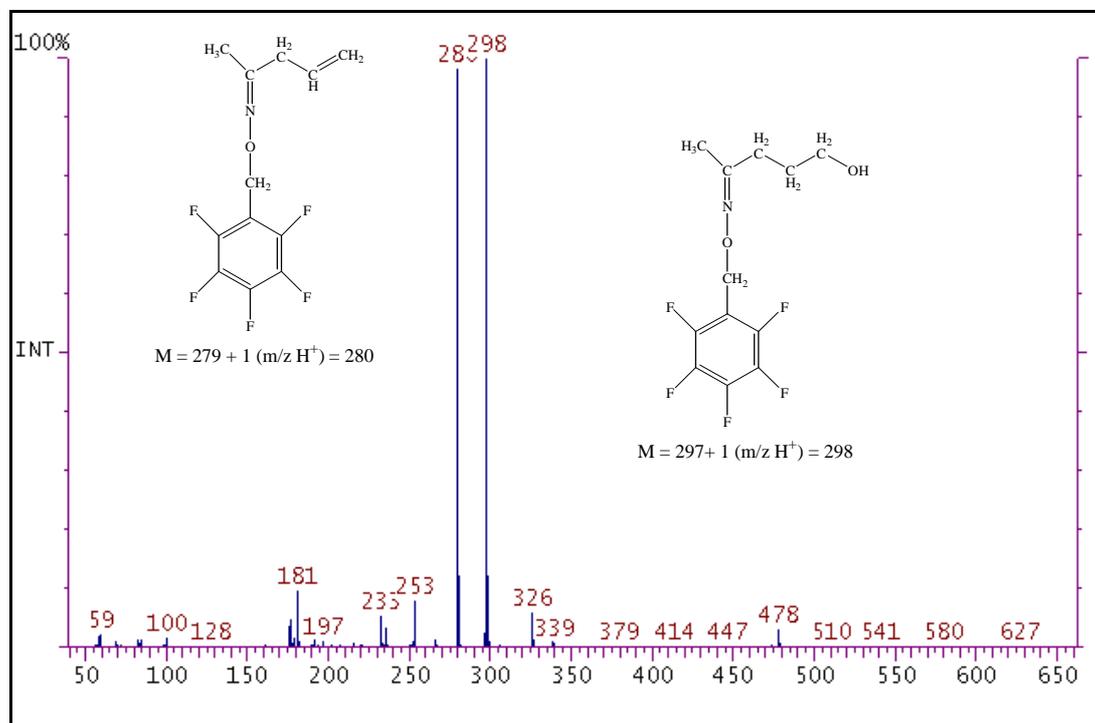
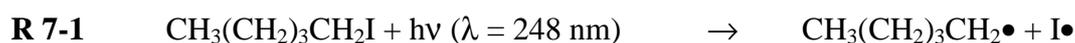


Abb. 7-14: Massenspektrum von 3-Acetyl-1-Propanol bei einer Retentionszeit von 17:20 min mit $M + 1 (m/z (H^+)) - 18 (M (H_2O)) = 280$ und $M + 1 (m/z (H^+)) = 298$

Die vorhandenen FT-IR-Absorptionsbanden der C-H-Valenzschwingung der –CHO-Gruppe von Aldehyden im Bereich bei 2722 cm^{-1} und die OH-Valenzschwingung bei 3649 cm^{-1} wurden somit als Absorptionsbanden des δ -Hydroxipentanal gedeutet, wobei die C-H-Valenzschwingung von Pentanal ebenfalls im Bereich von 2700 cm^{-1} liegt.

7.2.2 Diskussion

Bei der Photolyse von Pentyliodid mit Quecksilber-Niederdrucklampen entsteht über R 7-1 das 1-Pentylradikal (siehe Kapitel 7.1.2, Seite 102, [40]). Der postulierte Abbaumechanismus für das 1-Pentylradikal in Gegenwart von NO_x ist in Abb. 7-17 (siehe Seite 125) dargestellt.



Das 1-Pentylradikal reagiert mit Luftsauerstoff zu einem *1-Pentylperoxyradikal* (R 6-7, siehe Kapitel 6.2.2, Seite 92).



Reaktionskanäle des 1-Pentylperoxyradikals

Neben der Reaktion mit NO_2 kann das über R 6-7 gebildete 1-Pentylperoxyradikal auch über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Die in dieser Arbeit gemessene, gemittelte Kohlenstoffausbeute des 1-Pentylnitrates ergibt, daß (18 ± 1) % über R 6-8 reagieren. Die übrigen 82 % bilden somit über R 6-9 das 1-Pentoxiradikal.

Im Vergleich mit früheren Arbeiten von Atkinson et al. [75] erscheinen diese Ausbeuten des 1-Pentylnitrates, wie auch die in Kapitel 6.2 für die Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x bestimmten, zu hoch. Atkinson et al. [75] zeigten, daß bei der Photooxidation von *n*-Pentan in einem $\text{CH}_3\text{ONO-NO}$ -Luft-System die Gesamtpentyl-nitratausbeute, die das 1-Pentylnitrat beinhaltet, relativ zu der umgesetzten Menge an *n*-Pentan einen Wert von $(0,129 \pm 0,019)$ ergibt. Die hohe Ausbeute von (18 ± 1) % an 1-Pentyl-nitrat in diesem in dieser Arbeit untersuchten Reaktionssystem liegt etwas über den Ergebnissen von Atkinson [75] und läßt darauf schließen, daß es sich hier ebenfalls um die Summe aller gebildeten Alkylnitratre handelt, die auch die Bildung von 2-Pentylnitrat aus dem Angriff des OH-Radikals in γ -Stellung zur Aldehydgruppe beinhaltet.

Die von Hein et al. [78] für die Reaktionen R 6-8 und R 6-9 geschätzten Geschwindigkeitskonstanten ($k(\text{R 6-8}) = 1,1 \cdot 10^{-14}$ und $k(\text{R 6-9}) = 4,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ergeben, daß annähernd 100 % zur Bildung des 1-Pentoxiradikals führen. Diese Abschätzungen stimmen für dieses Reaktionssystem nicht mit dem in dieser Arbeit experimentell bestimmten Verzweungsverhältnis von R 6-8/R 6-9 überein. Für diese Arbeit ergibt sich ein Verhältnis der Reaktionsraten von R 6-8/R 6-9 von 0,22. 82 % des 1-Pentylperoxiradikals bilden folglich das *1-Pentoxiradikal* (R 6-9).

Reaktionskanäle des 1-Pentoxiradikals

Das in R 6-9 gebildete 1-Pentoxiradikal kann über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Bei R 6-12 handelt es sich um eine Isomerisierung (1,5-H-Verschiebung über einen 6-gliedrigen Übergangszustand), siehe Abb. 7-15).

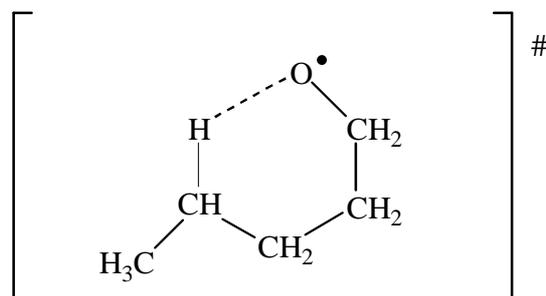


Abb. 7-15: Sechsgliedriger Übergangszustand bei der Isomerisierungsreaktion (1,5-H-Verschiebung, R 6-12) des 1-Pentoxiradikals

Die Zerfallsreaktion dieses 1-Pentoxiradikals (R 6-10) zu HCHO und dem 1-Butylradikal ist als vernachlässigbar anzusehen. Dies ergibt sich über die experimentell ermittelte Kohlenstoffausbeute von HCHO mit $(0,7 \pm 0,1)$ %. Diese Ausbeute stimmt sehr gut mit der in Kapitel 7.1.1 (siehe Seite 99) für HCHO experimentell bestimmten Ausbeute überein.

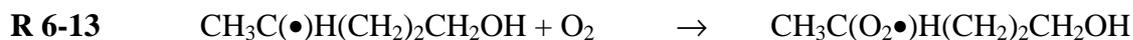
Da hier nur die Summe der Kohlenstoffausbeuten von Pentanal und δ -Hydroxipentanal angegeben werden können, wird das restliche Verzweigungsverhältnis für die R 6-10 und R 6-11 dem Kapitel 7.1.1 entnommen. Es ergibt sich, daß die Reaktion des 1-Pentoxiradikals mit O_2 (R 6-11) zu (34 ± 2) % unter Bildung von Pentanal und HO_2 abläuft.

Die in Kapitel 7.1.2 experimentell bestimmten Produktausbeuten von Pentanal und HCHO ergeben für den Isomerisierungskanal R 6-12 des 1-Pentoxiradikals einen Anteil von $(65,3 \pm 4,0)$ %. Es ergibt sich für das 1-Pentoxiradikal dasselbe Verzweigungsverhältnis wie bei der in Kapitel 7.1 gemessenen Photolyse von Pentyliodid in Abwesenheit von NO_x . Somit ist die Isomerisierungsreaktion der Hauptabbauweg des 1-Pentoxiradikals.

Eine ausführliche Diskussion dieses Verzweigungsverhältnisse wurde bereits in Kapitel 7.1.2 (siehe Seite 102) durchgeführt.

Aus der Summe der Kohlenstoffausbeuten von Pentanal und δ -Hydroxipentanal errechnet sich damit bezogen auf den Umsatz an Pentyliodid eine Kohlenstoffausbeute von (15 ± 1) % für das Pentanal.

Das über die Isomerisierungsreaktion R 6-12 gebildete 1-Hydroxi-4-Pentylradikal reagiert unter Addition von O₂ über R 6-13 zu einem *1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikal*.



Reaktionskanäle des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals

Das 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikal kann über folgende Reaktionen weiterreagieren:



Das in R 6-15 gebildete 1-Hydroxipentyl-4-Peroxinitrat konnte in dieser Arbeit nur qualitativ nachgewiesen werden.

Reaktionskanäle des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals

Das in R 6-14 gebildete 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikal kann ebenfalls über verschiedene Reaktionswege weiterreagieren:



Da in diesem Reaktionssystem kein Hinweis auf die Bildung von 3-Acetyl-1-Propanol über R 6-17 gefunden wurde, wird diese Reaktion des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals als vernachlässigbar angesehen.

Der einzige Bildungsweg von 3-Acetyl-1-Propanol beim Abbau des 1-Pentoxiradikals mit OH-Radikalen in Abwesenheit von NO_x ist die Selbstreaktion des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxiradikals (R 7-6, siehe Seite 106).

Das in R 6-14 gebildete 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikal kann ebenfalls eine Isomerisierung (1,5-H-Verschiebung) über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (siehe Abb. 7-16) zu einem 1,4-Dihydroxi-1-Pentylradikal eingehen (R 6-16).

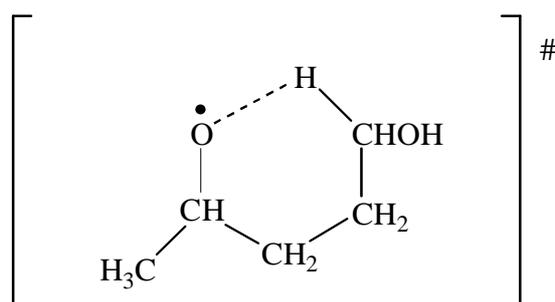


Abb. 7-16: Sechsgliedriger Übergangszustand bei der Isomerisierungsreaktion (1,5-H-Verschiebung, R 6-16) des 1-Hydroxi-4-Pentoxiradikals

Das gebildete 1,4-Dihydroxi-2-Pentylradikal reagiert mit O_2 zu einem ebenfalls in dieser Arbeit nachgewiesenen δ -Hydroxipentanal (R 6-18).



Über die Produktausbeuten in Kapitel 7.1 wird angenommen, daß $(65,2 \pm 4,0)$ % des 1-Hydroxi-4-Pentylradikals über R 6-16 abreagieren. Die Kohlenstoffausbeute für das δ -Hydroxipentanal bezogen auf den Umsatz an Pentylradikal kann somit mit maximal (39 ± 3) % abgeschätzt werden.

Bedeutung der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x über die Zwischenstufe des 1-Pentoxiradikals für die Atmosphäre

Das in R 6-4 (siehe Kapitel 6.2.2, Seite 92) gebildete Hexanoylperoxinitrat kann, wie alle Acylperoxinitrate, NO_x über große Distanzen hinweg von verschmutzten Gebieten in unverschmutzte Gegenden transportieren [81], [82], [83], [84], [85]. Somit ist dieses Produkt hinsichtlich der Bildung von Ozon in Reinluftgebieten von Bedeutung.

Ein Hinweis auf die Bildung des 1-Hydroxipentyl-4-Peroxinitrates wurde gefunden. Die Lebensdauern von Alkylperoxinitraten liegen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck im Sekundenbereich [38], [86]. Diese Verbindung hat somit keinen Einfluß auf die Ozonbildung.

Die Bildung von Pentylnitraten wurde nachgewiesen. Es handelt sich um stabile Verbindungen, die als Senke für Alkylperoxiradikale und NO fungieren. Die Hauptsenke ist die Reaktion mit OH-Radikalen. Für 1-Pentylnitrat ($k_{\text{OH}} = (3,32 \pm 0,30) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [87]) ergibt sich mit $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ eine OH-Lebensdauer von $\tau_{\text{OH}} = 3,5 \text{ d}$. Somit erfolgt Ferntransport von Pentylnitraten, bevor sie über OH-Reaktion abgebaut werden. Die Photolysefrequenz für primäre und sekundäre Alkylnitratre in der Troposphäre bei einem Zenitwinkel von 60° liegt im Bereich von $(4,0 - 6,5) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ [88]. Damit ergeben sich für diese Bedingungen Photolyselebensdauern im Bereich von 18 – 29 d. Die Photolyse von Alkylnitraten ist im direkten Vergleich mit dem Abbau über OH-Radiakle von geringerer Bedeutung. Mögliche Verluste über nasse Deposition sind vernachlässigbar [88], [89].

Über die Produktanalyse in dieser Arbeit zur Photolyse von Pentyliodid in Gegenwart von NO_x konnten somit zum ersten Mal eindeutige Hinweise auf das Verzweigungsverhältnis des 1-Pentoxiradikals experimentell erhalten werden. Der Zerfallskanal in HCHO und ein Butylradikal und somit auch die Radikalbildung über die Photolyse von HCHO können vernachlässigt werden. Ungefähr ein Drittel des 1-Pentoxiradikals bilden mit O₂ das Pentanal, welches hauptsächlich über OH-Radikale in der Nähe seiner Quellen abgebaut wird und über Photolyse sekundär zur Bildung von Radikalen beitragen kann. Die atmosphärische Bedeutung von Pentanal wurde bereits ausführlich in Kapitel 7.1.2 diskutiert.

Der Hauptkanal der Reaktion des 1-Pentoxiradikals in Gegenwart von NO_x ist die zweifache Isomerisierung mit δ -Hydroxipentanal als Hauptabbauprodukt. Ein Hinweis darauf wurde bereits in Kapitel 6.2.2 beim OH-Abbau von Hexanal in Anwesenheit von NO_x gefunden. Die Abschätzung der OH-Geschwindigkeitskonstanten über SAR [48] mit $k_{\delta\text{-Hydroxipentanal+OH}} = 4,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt mit $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ eine OH-Lebensdauer von $\tau_{\text{OH}} = 6,5 \text{ h}$. Die Reaktion mit OH-Radikalen ist damit eine der Hauptsinken für diese Verbindung und führt zu einem schnellen Abbau in der Nähe der Quellen. Der Mechanismus für diese Reaktion ist noch nicht bekannt. Der Photolysemechanismus des δ -Hydroxipentanal ist derzeit ebenfalls unklar. Es wäre aber aufgrund seiner Struktur möglich, daß es sich analog dem Pentanal verhält und hauptsächlich über Sekundärreaktionen Radikale bildet. Die Möglichkeit der Radikalbildung durch Photolyse langkettiger Aldehyde wurde bereits in Kapitel 5.1.1 ausführlich diskutiert, wo durch Experimente mit natürlichem Sonnenlicht nachgewiesen wurde, daß ab einer Kettenlänge von fünf C-Atomen der radikalische Photolysekanal kaum noch Bedeutung hat. Dies könnte ebenfalls aufgrund seiner Struktur für das δ -Hydroxipentanal angenommen werden.

Allgemein muß darauf hingewiesen werden, daß alle nachgewiesenen Aldehyde durch ihre Wasserlöslichkeit auch über nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden können. Der auf der Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Produktanalyse des Abbaus des 1-Pentoxiradikals in Gegenwart von NO_x postulierte Reaktionsmechanismus ist in Abb. 7-17 dargestellt.

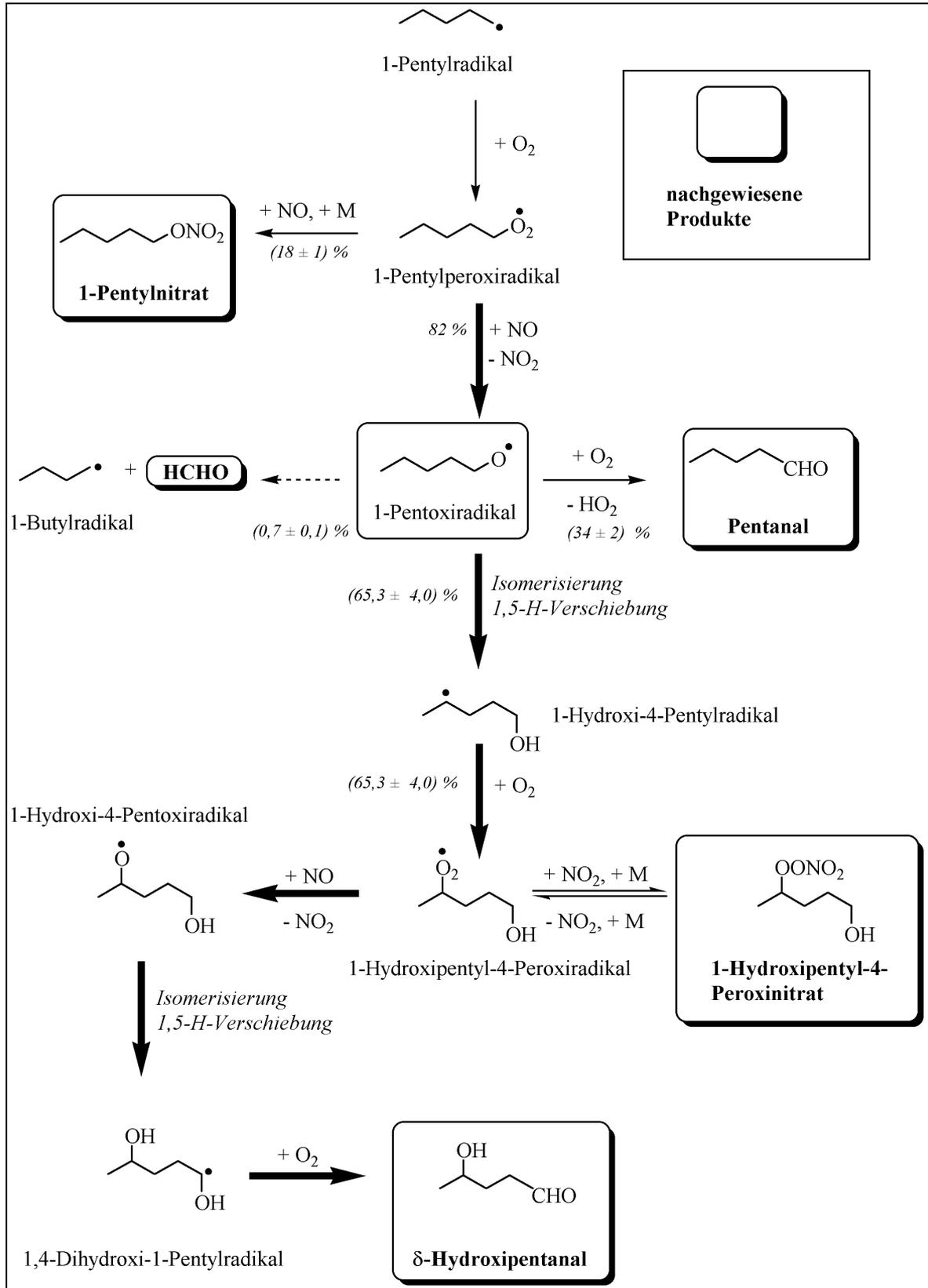


Abb. 7-17: Postulierter Mechanismus für den Abbau des 1-Pentoxiradikals in Gegenwart von NO_x in synthetischer Luft. Die Pfeilstärke gibt die Wichtigkeit der jeweiligen Reaktionen an

8 Photolyse von *trans*-2-Hexenal

8.1 Bestimmung der Photolysefrequenz von *trans*-2-Hexenal im Europäischen Photoreaktor (EUPHORE)

Die Bestimmung der Photolysefrequenz von *trans*-2-Hexenal erfolgte im Europäischen Photoreaktor (siehe Kapitel 2.1.4) in Valencia, Spanien.

Es wurde ein Experiment am 17.03.1999 durchgeführt. Vor Zugabe der Substanzen wurden der Gaschromatograph und das FT-IR-Spektrometer gestartet. Danach wurden über ein Impinger-Luftstrom-System *trans*-2-Hexenal (1 ppmV), SF₆ zur Bestimmung der Leckrate und Cyclohexan als OH-Radikalfänger in Kammer B eingelassen. Nachdem sich eine konstante Ausgangskonzentration von *trans*-2-Hexenal über die FT-IR-Spektren feststellen ließ, wurde die Kammerbodenkühlung eingeschaltet und die äußeren Schutzhauben zum Öffnen der Kammer zurückgefahren. Die Kammer wurde um 10:08 GMT geöffnet und um 15:35 GMT geschlossen. Daraus resultiert eine Bestrahlungsdauer von 5 h 27 min. In Abb. 8-1 ist der Verlauf aller mittels GC-PID detektierten Substanzen dargestellt.

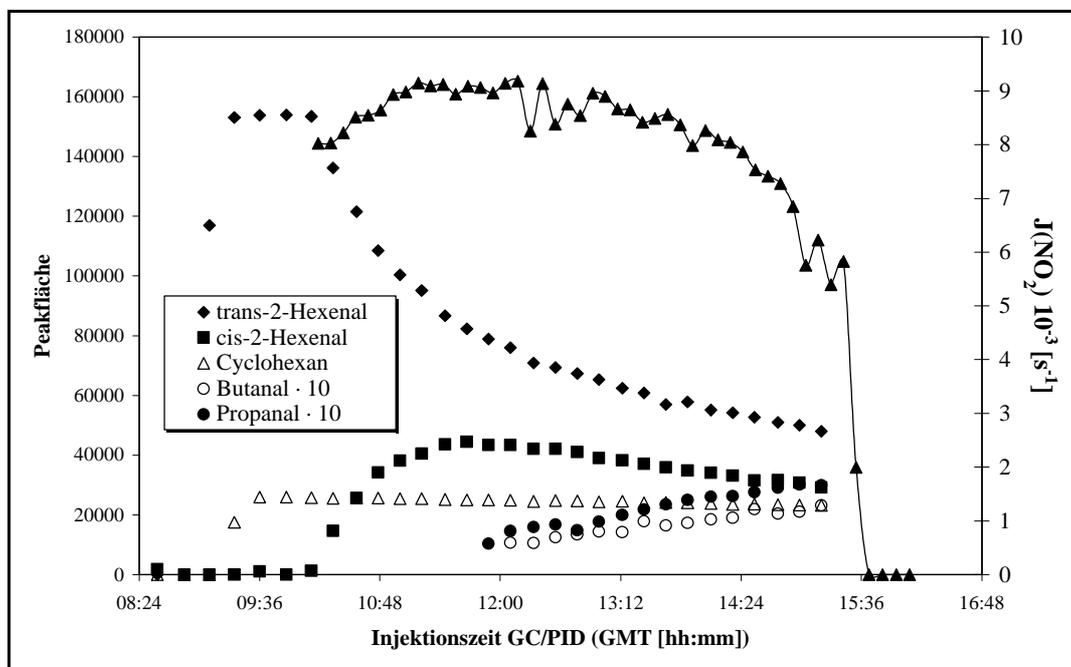


Abb. 8-1: Konzentrations-Zeitverlauf der *trans*-2-Hexenal-Photolyse im Europäischen Photoreaktor (GC/PID-Daten). Der abrupte Abfall von J(NO₂) (?) zeigt das Schließen der Kammerhaube an

8.2 Produktanalyse

In Abb. 8-1 ist zu sehen, daß mit Start der Photolyse von *trans*-2-Hexenal, d. h. mit Öffnen der Kammer und beginnendem Abbau von *trans*-2-Hexenal, eine sofortige Bildung von *cis*-2-Hexenal eintritt. Die Peakfläche dieses Produktes im GC-PID nimmt synchron zum Abbau des *trans*-2-Hexenals zu. Nach fortgeschrittener Bildung dieses Produktes reagiert dieses selbst weiter. Der Abbau des *trans*-2-Hexenals ist zu Anfang sehr schnell und wird dann langsamer. Dieser Verlauf deutet darauf hin, daß die Abbaureaktion am Anfang nicht nach einer Kinetik 1. Ordnung abläuft, sondern komplexer ist und dann in einen Zerfall 1. Ordnung hineinläuft. Eine mögliche Erklärung für dieses kinetische Verhalten ist die Photoisomerisierungsreaktion des *trans*-2-Hexenals zu *cis*-2-Hexenal.

Weitere, mittels GC-PID identifizierte Produkte, sind Propanal und Butanal.

Die Auswertung der FT-IR-Spektren brachte für die mögliche Isomerisierungsreaktion keine weiteren Erkenntnisse, da die beiden Isomere *trans*- und *cis*-2-Hexenal fast identische FT-IR-Spektren haben und somit im FT-IR nicht zu unterscheiden sind. Auch die beiden Produkte Propanal und Butanal sind nicht mittels FT-IR-Spektroskopie nachzuweisen, da ihre Konzentrationen zu gering sind.

Um einen eindeutigen Nachweis von *cis*-2-Hexenal als Produkt zu bekommen, wurde in Wuppertal eine Lösung von *trans*-2-Hexenal in deuteriertem Chloroform angesetzt und sofort nach Herstellung ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Danach wurde der Kolben mit der angesetzten Lösung im normalen Tageslicht stengelassen und jeweils nach 1 Tag ein neues ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren vor der Belichtung und nach 4 Tagen Lichteinstrahlung ist in Abb. 8-2 zu sehen. Das Isomerisierungsprodukt konnte über die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten (siehe Tabelle 8-1) als *cis*-2-Hexenal identifiziert werden [90].

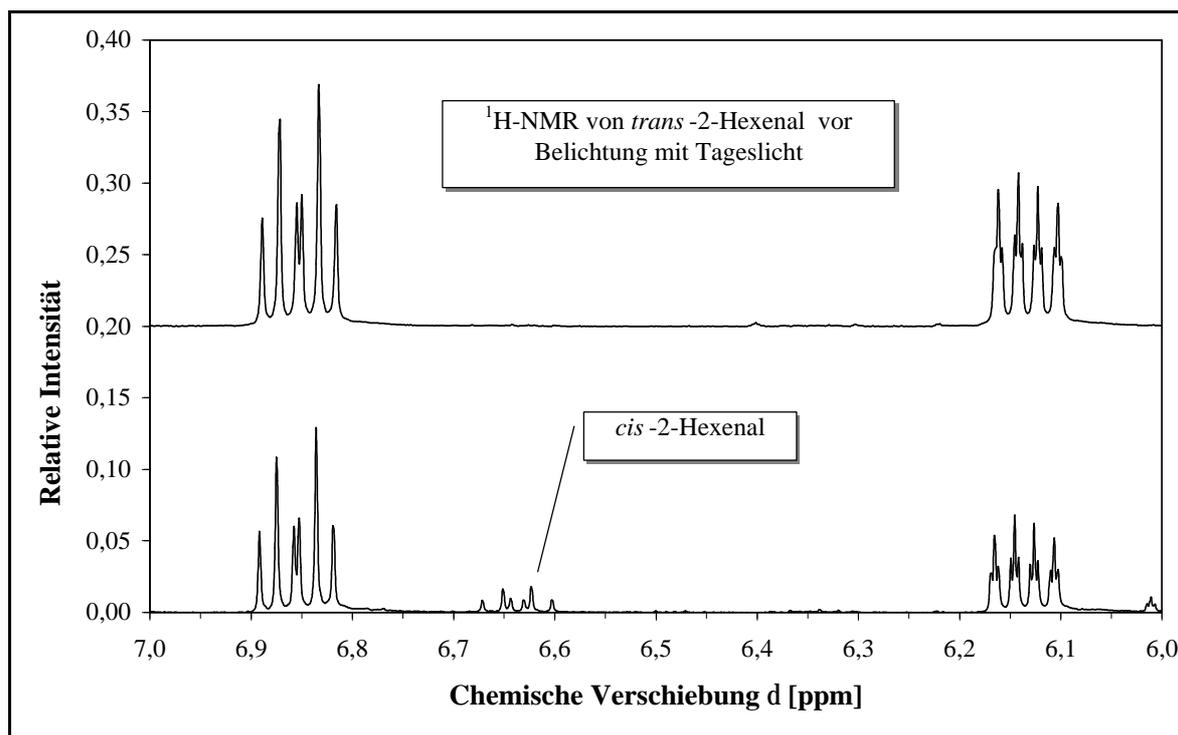


Abb. 8-2: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *trans*-2-Hexenal vor (oben) und nach Belichtung mit Tageslicht (unten). Der untere Ausschnitt zeigt die Bildung von *cis*-2-Hexenal

Tabelle 8-1: ^1H -NMR-Daten für *trans*- und *cis*-2-Hexenal

Substanz	Chemische Verschiebung δ [ppm]	Kopplungskonstante [Hz]	H-Atom	Signal-multiplizität
<i>trans</i> -2-Hexenal	9,45	8	C^1H	d
	6,06	16, 8	C^2H	dd
	6,8	16, 7	C^3H	dt
	2,26	7	C^4H_2	q
	1,49	7	C^5H_2	tq
	0,91	7	C^6H_3	t
<i>cis</i> -2-Hexenal	10,05	8	C^1H	dd
	5,94	11, 8	C^2H	dd
	6,61	11, 8	C^3H	dt
	2,56	8	C^4H_2	q
	1,52	-	C^5H_2	-
	0,94	-	C^6H_3	-

Aufgrund des komplexen kinetischen Verhaltens wurden die Konzentrations-Zeitprofile nach Identifizierung des Hauptproduktes der Photolyse von *trans*-2-Hexenal als *cis*-2-Hexenal über das Computerprogramm Chemsimul mit einem chemischen Modell simuliert. In Abb. 8-3 sind die Konzentrations-Zeitverläufe für experimentelle und simulierte Daten dargestellt.

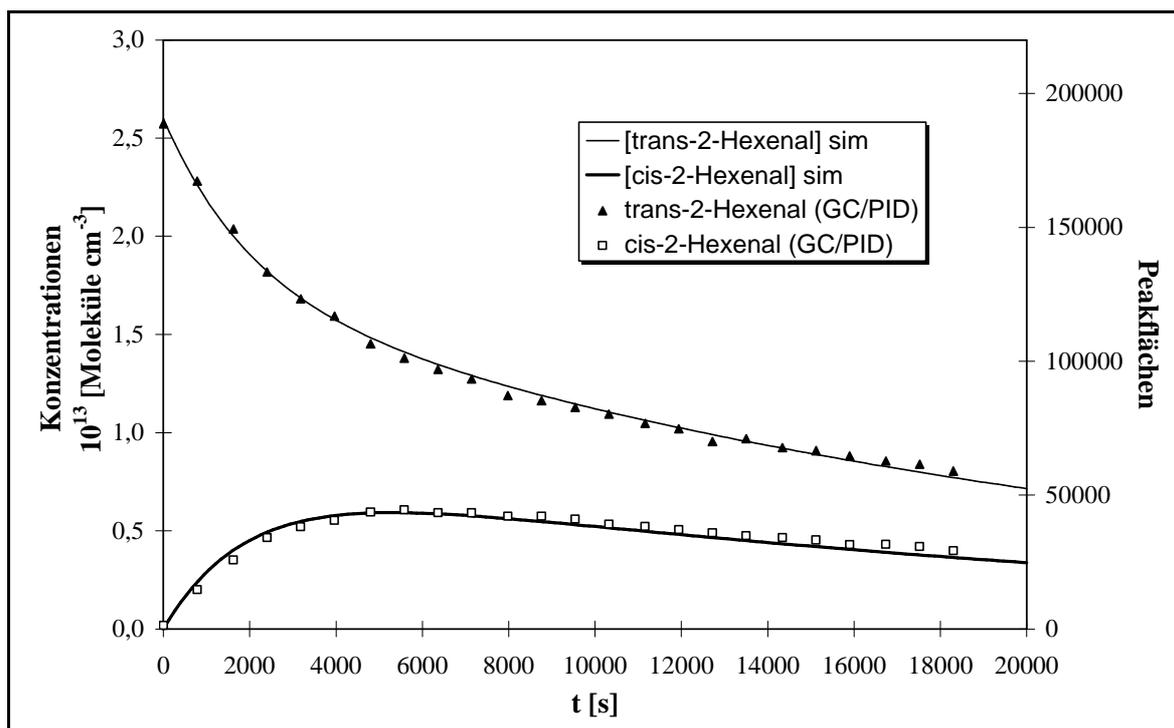


Abb. 8-3: Konzentrations-Zeit-Verlauf von *trans*- und *cis*-2-Hexenal während der Photolyse im Europäischen Photoreaktor für experimentelle und simulierte Daten

Die bei der Simulation verwendete Leckrate für *trans*-2-Hexenal wurde über den Verlust von SF_6 nach einer Kinetik 1. Ordnung mit $\text{RE } 6 = k(\text{Leck}) = 6,42 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bestimmt, die auch für das entstehende *cis*-2-Hexenal gilt (RE 5). *Trans*-2-Hexenal zeigt in Kammer B des Europäischen Photoreaktors keine Wandverluste. Somit wurde für *cis*-2-Hexenal die Wandreaktion ebenfalls als vernachlässigbar angenommen. Die für die Simulation verwendete Anfangskonzentration von *trans*-2-Hexenal ergibt sich aus den FTIR-Spektren, die vor dem Öffnen der Kammer aufgenommen wurden, mit $[\textit{trans}\text{-2-Hexenal}]_{\text{exp, } t=0} = 2,64 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm^{-3} . Die mittlere OH-Radikalkonzentration $[\text{OH}]_{\text{exp}} = 3,7 \cdot 10^5$ Moleküle cm^{-3} berechnet sich aus dem Abbau des bei diesem Experiment zugegebenen OH-Indikators Cyclohexan nach einer Kinetik pseudo 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante für *trans*-2-Hexenal wurde der Literatur entnommen und für $\text{RE } 7 = k_{\text{OH}} = (4,41 \pm 0,94) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eingesetzt [91].

Die Photolyse von *trans*-2-Hexenal unter natürlichen Lichtbedingungen verläuft hauptsächlich über eine schnelle Photoisomerisierung zu *cis*-2-Hexenal, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Hin- (RE 1) und Rückreaktion (RE 2) einstellt. RE 1 und RE 2 sind freie Variablen. Das Verhältnis RE 1/RE 2 gibt die Gleichgewichtskonstante K und den Anteil des *trans*-2-Hexenals, der schnell durch Öffnen der Kammer isomerisiert, an. Weitere Variablen sind die Photolysefrequenzen für *trans*- und *cis*-2-Hexenal (RE 3 und RE 4).

Die Simulation der experimentellen Daten ergibt folgende Werte:

Isomerisierung:	Hinreaktion	$RE\ 1 = 1,5 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$
	Rückreaktion	$RE\ 2 = 3,2 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$
	Gleichgewichtskonstante	$K = RE\ 1/RE\ 2 = 0,45$.
Photolyse:	Photolysefrequenz <i>trans</i> -2-Hexenal	$RE\ 3 = 2,8 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$
	Photolysefrequenz <i>cis</i> -2-Hexenal	$RE\ 4 = 2,5 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Der photolytische Abbau von *trans*-2-Hexenal kann am besten über den in Abb. 8-4 dargestellten Mechanismus beschrieben werden.

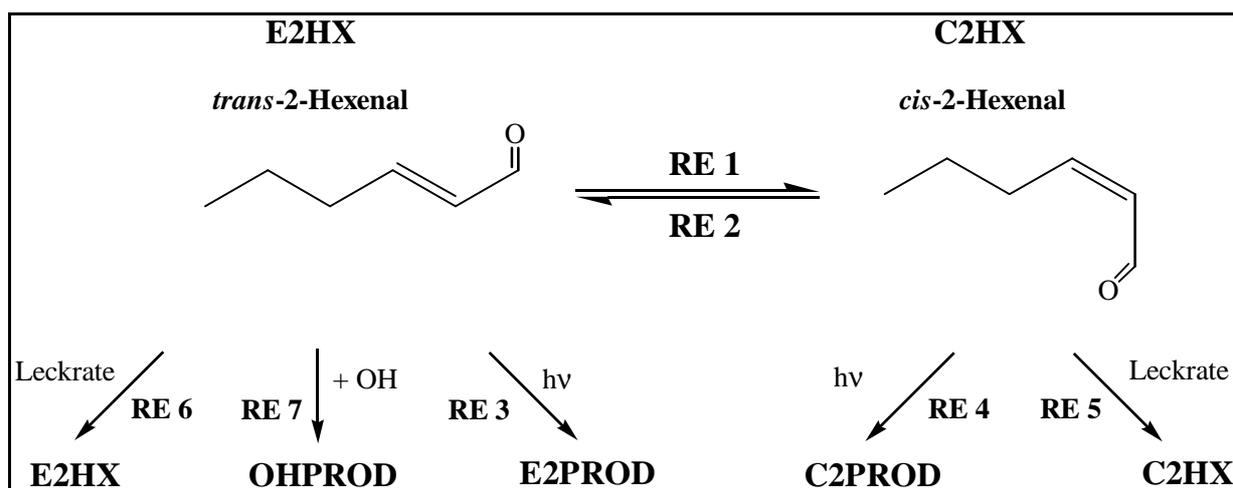


Abb. 8-4: Chemischer Mechanismus zur Simulation der Konzentrations-Zeitprofile bei der Photolyse von *trans*-2-Hexenal unter natürlichen Lichtbedingungen

8.3 Diskussion

In Abb. 8-5 ist der postulierte Photolysemechanismus für *trans*-2-Hexenal dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine schnelle *trans-cis*-Photoisomerisierung, wobei der Hauptreaktionsweg für *trans*-2-Hexenal bei Lichteinstrahlung die Isomerisierung zu dem *cis*-Isomeren ist. Nach Einstellung eines Gleichgewichtes nach einiger Zeit reagieren die beiden Isomere dann weiter, wobei nun die direkte Photolyse und OH-Reaktion eine größere Rolle spielen als zu Beginn des Abbaus von *trans*-2-Hexenal.

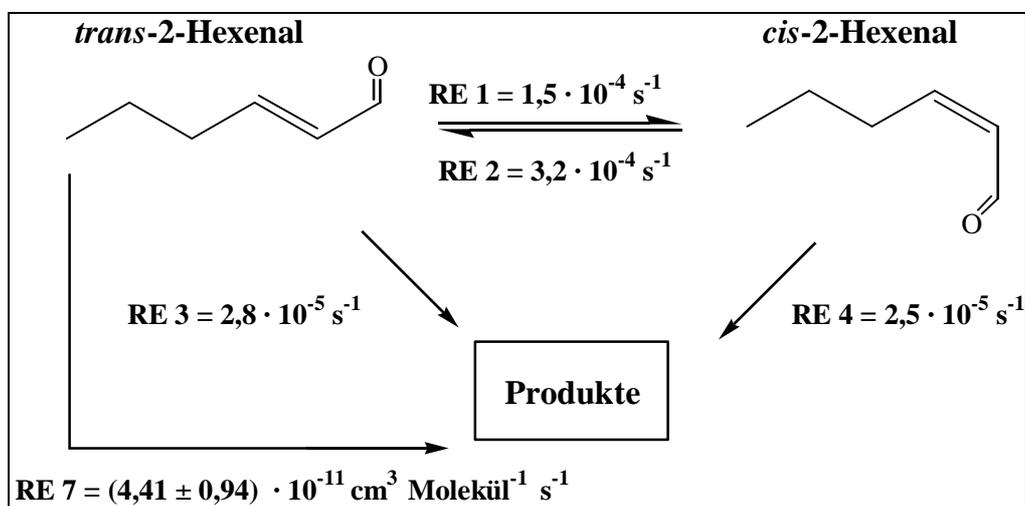


Abb. 8-5: Vorgeschlagener Photolysemechanismus für *trans*-2-Hexenal im Europäischen Photoreaktor am 17.03.1999 mit $RE\ 1 = RE\ 2 =$ Photolysefrequenzen und $RE\ 7 = k_{OH}(trans\text{-}2\text{-Hexenal})$

Da es kaum Literaturdaten über die Photolyse von ungesättigten Aldehyden gibt, kann man die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse nur mit Photolyseexperimenten von *trans*-2-Crotonaldehyd und Acrolein im Europäischen Photoreaktor vergleichen.

Dieser Vergleich kann bezüglich der Photolysefrequenzen nur indirekt durchgeführt werden, da es nicht möglich war, $J(\text{NO}_2)$ -Daten von den entsprechenden Arbeitsgruppen zu erhalten. Die Experimente für diese beiden Verbindungen wurden jeweils im Juni 1998/1999 durchgeführt [67]. In Tabelle 8-2 ist ein Vergleich mit den Ergebnissen für *trans*-2-Crotonaldehyd und Acrolein durchgeführt.

Tabelle 8-2: Vergleich der in dieser Arbeit simulierten Photolysefrequenzen von *trans*-2- und *cis*-2-Hexenal mit im Europäischen Photoreaktor experimentell bestimmten Photolysefrequenzen für Acrolein und *trans*-2-Crotonaldehyd [67]

Aldehyd	J(EUPHORE) [s ⁻¹]	τ_{hv}	Zenitwinkel	ϕ
Acrolein	$< 2,0 \cdot 10^{-6}$	> 6 d	16,9°	$< 0,005$
<i>trans</i> -2-Crotonaldehyd	$(1,19 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$	1 d	16,9°	$0,06 \pm 0,10$
<i>trans</i> -2-Hexenal (Diese Arbeit)	$2,8 \cdot 10^{-5}$	10 h	36,9°	-
<i>cis</i> -2-Hexenal (Diese Arbeit)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	11 h	36,9°	-

Die in dieser Arbeit für *trans*-2-Hexenal simulierte Photolysefrequenz liegt in der gleichen Größenordnung wie die experimentell bestimmten Werte für *trans*-2-Crotonaldehyd und Acrolein.

Die beiden nachgewiesenen Produkte Propanal und Butanal könnten über den Abbau von *trans*-2-Hexenal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x entstehen, da über den zugegebenen OH-Radikalfänger nur 90 – 95 % der OH-Radikale dem System entzogen werden können. Das benötigte NO_x kann in diesem Fall von den Wänden des Europäischen Photoreaktors kommen. Das Verzweigungsverhältnis für *trans*-2-Hexenal zwischen Photolyse und Reaktion mit OH-Radikalen sollte mit den für dieses Experiment vorliegenden Bedingungen und der simulierten Photolysefrequenz auf der Seite der Photolyse liegen: $RE\ 3 / (RE\ 7 \cdot [OH]) = 1,7$ mit $[OH] = 3,7 \cdot 10^5$ Moleküle cm⁻³. Der Abbau sollte analog zur OH-initiierten Oxidation von *trans*-2-Crotonaldehyd mit OH-Radikalen stattfinden [67].

Der Photolysemechanismus für Verbindungen dieser Art zeigt für *trans*-2-Crotonaldehyd keine Produktbildung von aliphatischen Aldehyden [67].

Der Vergleich aller möglichen Abbauprozesse zeigt, daß am Tag die Lichteinstrahlung zu einer schnellen *trans-cis*-Isomerisierung führt. Nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Isomeren ist die Reaktion mit OH-Radikalen die Hauptsenke für das *trans*-2-Hexenal. Die sehr kurzen Lebensdauern für Isomerisierung und OH-Reaktion deuten darauf hin, daß *trans*-2-Hexenal über diese beiden Verlustprozesse direkt in der Nähe der Emissionsquellen abgebaut wird und somit kein Transport an andere Orte bei entsprechender Wetterlage stattfindet. Die Reaktion des *trans*-2-Hexenal mit OH-Radikalen kann zur Bildung der identifizierten Produkte Propanal und Butanal führen. Diese Verbindungen können unter natürlichen Lichtbedingungen photolysieren (siehe Kapitel 5.3, Tabelle 5-5) und Radikale bilden. Somit kann über den Abbau von *trans*-2-Hexenal mit OH-Radikalen die Radikalbildung verstärkt werden. Dies kann einen Einfluß auf die Ozonbildung in der Nähe der Quellen von *trans*-2-Hexenal haben.

Die Photolyse spielt als Senke für *trans*-2-Hexenal eine untergeordnete Rolle. Die beiden anderen möglichen Abbauprozesse für *trans*-2-Hexenal über Ozon und NO₃-Radikale sind unbedeutend, da die Lebensdauern im Bereich von mehreren Tagen liegen.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von *cis*-2-Hexenal mit OH-Radikalen kann in einer vergleichbaren Größenordnung wie die von *trans*-2-Hexenal angenommen werden, da sich auch beispielsweise die OH-Geschwindigkeitskonstanten für *trans*- und *cis*-2-Penten nur geringfügig unterscheiden [70]. Dabei reagiert *trans*-2-Penten ($k_{\text{OH}} = 6,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) geringfügig schneller mit OH-Radikalen als *cis*-2-Penten ($k_{\text{OH}} = 6,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Somit kann auch für *cis*-2-Hexenal die OH-Reaktion als Hauptsenke angenommen werden.

Die Photolyse von *trans*-2-Hexenal ist in dieser Arbeit zum ersten Mal untersucht worden [92]. Im Vergleich mit der Photolyse von aliphatischen Aldehyden führt die Photolyse ungesättigter Aldehyde mit einer Doppelbindung in Nachbarstellung zur -CHO-Gruppe hauptsächlich zu einer schnellen *trans-cis*-Photoisomerisierung. Weitere Produktanalysen sind notwendig, um die Abbaumechanismen von *trans*- und auch *cis*-2-Hexenal in der Atmosphäre über diese Verlustprozesse und deren Einfluß auf Radikal- und Ozonbildung postulieren zu können.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal mit OH-Radikalen und Chloratomen gemessen. Für Butanal wurde die Geschwindigkeitskonstante für dessen Reaktion mit Chlor bestimmt.

Die gemessenen OH-Geschwindigkeitskonstanten liegen im Bereich von einigen $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die daraus resultierenden durchschnittlichen, atmosphärischen, chemischen Lebensdauern für Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal betragen für eine über 24 h und das ganze Jahr gemittelte $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ $\tau_{\text{OH}} = 10 \text{ h}$. Für die Reaktionen von aliphatischen Aldehyden gibt es bisher in der Literatur nur Werte für die OH-Geschwindigkeitskonstanten der Verbindungen mit C₁ - C₆.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Cl-Geschwindigkeitskonstanten liegen im Bereich einiger $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Geschwindigkeitskonstanten wurden zum ersten Mal experimentell bestimmt. Für eine optimale Abschätzung von Chlorgeschwindigkeitskonstanten über die SAR-Methode wurde für den Beitrag der Aldehydgruppe -CHO zur Reaktivität des Moleküls gegenüber Cl-Atomen über die experimentell bestimmten Werte ein Faktor $F(\text{CHO}) = (0,99 \pm 0,15)$ bestimmt. Für eine geschätzte, mittlere, troposphärische Cl-Atomkonzentration von $[\text{Cl}] \leq 1,0 \cdot 10^3 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ ergibt sich eine atmosphärische, chemische Lebensdauer von 36 d bis 24 d für Hexanal bis Nonanal für die Reaktion mit Cl-Radikalen. Der Abbau über die Reaktion mit Cl-Radikalen ist für langkettige, aliphatische Aldehyde daher nur in Gegenden mit sehr hohen Cl-Radikalkonzentrationen, wie z. B. in Küstenregionen, eine wichtige Senke.

Desweiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit die UV-Absorptionsspektren von Hexanal, Heptanal, Oktanal und Nonanal gemessen und daraus für Hexanal und Heptanal die UV-Gasphasenabsorptionsquerschnitte bestimmt. Alle vier Verbindungen weisen Absorptionen oberhalb von 290 nm auf. Somit ist für alle vier Aldehyde ein atmosphärischer Abbau über Photolyse als relevanter Verlustprozeß zu erwarten.

Für Hexanal wurde in dieser Arbeit im Europäischen Photoreaktor die Photolysefrequenz $J(\text{Hexanal})$ mit einem Wert von $(1,81 \pm 0,10) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Mit diesem Wert wurde eine Lebensdauer $\tau_{\text{hv}}(\text{Hexanal}) = (15 \pm 1) \text{ h}$ für einen nördlichen Breitengrad von 40° (Valencia, Spanien), einen Zenitwinkel von 16,9° und sonnigen, wolkenlosen Himmel mit einer Quan-

tenausbeute $\phi = (0,31 \pm 0,02)$ für diese Bedingungen bestimmt.

Eine Produktanalyse wurde für die Photolyse von Hexanal mit verschiedenen Lichtquellen (TUV-, TL12-Lampen, natürliches Sonnenlicht) durchgeführt. Es ist ein eindeutiger Unterschied zwischen der Photolyse im Laborexperiment und der Photolyse unter atmosphärischen Bedingungen (EUPHORE) bezüglich der Produktverteilung zwischen radikalischem und nichtradikalischem Photolysekanal festzustellen.

Die Photolyse von Hexanal erfolgt zwar für alle drei Photolysebedingungen zu 60 – 70 %C nach dem molekularen Reaktionsmechanismus unter Bildung von 1-Buten und Ethanal als Hauptprodukte. Der Anteil des radikalischen Kanals an der Photolyse nimmt aber mit zunehmender Wellenlänge ab. Die Photolyse mit natürlichem Sonnenlicht ergibt nur $(2,6 \pm 0,2)$ %C für diesen Reaktionsweg. Unter atmosphärischen Bedingungen ist somit die primäre Bildung von Radikalen durch Photolyse von langkettigen aliphatischen Aldehyden von geringer Bedeutung. Sie erfolgt sekundär über die Weiterreaktion der gebildeten Produkte Ethanal und dem entsprechenden 1-Alken, zum Beispiel 1-Buten im Falle von Hexanal. Bei den Experimenten im Europäischen Photoreaktor wurde ein Hinweis auf einen möglichen dritten, nichtradikalischen Photolysekanal mit *trans*-2- und *cis*-2-Ethylcyclobutanol als Produkte gefunden.

Der Abbau von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x wurde zum ersten Mal in dieser Arbeit experimentell untersucht. Wichtige radikalische Zwischenstufen sind das Hexanoylperoxi-, das 1-Pentylperoxi- und das 1-Pentoxiradikal.

Bislang waren nur Abschätzungen hinsichtlich der Verteilung der Reaktionskanäle des 1-Pentoxiradikals über berechnete Geschwindigkeitskonstanten möglich. Zum ersten Mal wurden in dieser Arbeit experimentelle Daten für diese Verzweigungsverhältnisse erhalten:

- Der Zerfallskanal in HCHO und ein 1-Butylradikal ist vernachlässigbar.
- Die Reaktion mit O_2 findet zu ungefähr 35 % unter Bildung von Pentanal statt.
- Der Hauptkanal ist die Isomerisierung mit ungefähr 65 %.
- Eine zweite Isomerisierung führt zur Bildung von δ -Hydroxipentanal als Endprodukt.

Das 1-Pentoxiradikal führt zur Bildung von Pentanal und δ -Hydroxipentanal als Hauptprodukte der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x .

Pentanal als eines der Hauptprodukte kann schnell in der Nähe seiner Quellen über OH-Radikale abgebaut werden und sekundär über Photolyse seiner Primärprodukte zu verstärkter Radikalbildung führen. Die Hauptsenke des δ -Hydroxipentanal sollte ebenfalls der Abbau über OH-Radikale in direkter Nähe zu den Quellen sein. Dringend notwendig sind Experimente zur Klärung der Abbauprozesse dieser Verbindung.

Alle gebildeten Aldehyde können aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit ebenfalls durch nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Die Reaktion mit NO_3 -Radikalen während der Nacht ist als Senke für langkettige, aliphatische Aldehyde unwichtig. Die Reaktion mit OH-Radikalen stellt den wichtigsten Verlustprozeß für langkettige Aldehyde dar.

Das bei der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x gebildete Hexanoylperoxiradikal führt zur Bildung von Hexanoylperoxinitrat. Dieses kann zum Ferntransport von NO_x dienen und ist gesundheitsschädlich. Das 1-Pentylperoxiradikal reagiert mit NO zu Pentylnitrat. Diese sind stabile Verbindungen und wirken als Senke für Alkylperoxiradikale und NO. Sie werden nach Ferntransport hauptsächlich über OH-Reaktion abgebaut. Die Photolyse und nasse Deposition sind als Senken von geringerer Bedeutung.

Die Photolyse von *trans*-2-Hexenal wurde im Europäischen Photoreaktor unter atmosphärennahen Bedingungen untersucht. Die Photolyse bewirkt hauptsächlich eine schnelle Photoisomerisierung zu *cis*-2-Hexenal. Die Simulation der experimentellen Daten ergab für die *trans-cis*-Isomerisierung für Hin- und Rückreaktion folgende Werte: $J_1 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $J_{-1} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Für die direkte Photolyse wurden für beide Isomere folgende Photolysefrequenzen $J_2(\textit{trans}\text{-2-Hexenal}) = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $J_3(\textit{cis}\text{-2-Hexenal}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Es wurden außer *cis*-2-Hexenal keine weiteren Photolyseprodukte nachgewiesen. Weitere Experimente zur Untersuchung der Produktanalysen der direkten Photolyse und der OH-Reaktion von *cis*- und *trans*-2-Hexenal sind notwendig, um einen Abbaumechanismus postulieren zu können und die Relevanz dieses Abbauweges für die Chemie der Atmosphäre zu klären.

10 Abkürzungsverzeichnis

dest.	Destilliert
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EUPHORE	European Photoreactor, Europäischer Photoreaktor
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
GC	Gaschromatographie
GMT	Greenwich Mean Time
HMHP	Hydroximethylhydroperoxid
HPLC	High Performance Liquid Chromatography, Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie
IR	Infrarot, langwelliger Spektralbereich (≥ 700 nm)
konz.	konzentriert
MeOH	Methanol
MeONO	Methylnitrit
MS	Massenspektrometrie
NMHC	Non Methane Hydrocarbons, Nichtmethankohlenwasserstoffe
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, magnetische Kernresonanz
NO _x	Stickoxide, Summe aus NO und NO ₂
PFBHA	O-(2, 3, 4, 5, 6-Pentafluorbenzyl)-Hydroxylaminhydrochlorid
PID	Photoionisationsdetektor
ppb	parts per billion, $2,47 \cdot 10^{10}$ Moleküle cm ⁻³ bei 298 K und 1013 mbar
ppm	parts per million, $2,47 \cdot 10^{13}$ Moleküle cm ⁻³ bei 298 K und 1013 mbar
SAR	Structure Activity Relationship, Struktur-Aktivitäts-Beziehung
SL	synthetische Luft
TGA	Trace Gas Analyser, Spurengasanalyser
UV	Ultraviolett, kurzwelliger Spektralbereich (200 – 400 nm)
VIS	Visible, sichtbarer Spektralbereich (400 – 700 nm)
VOC	Volatile Organic Compounds, flüchtige organische Verbindungen

11 Experimentelle Parameter

Tabelle 11-1: Parameter der Experimente zur Bestimmung der Produktanalyse der Photolyse von Hexanal mit TUV- und TL12-Lampen im 1080 l-Reaktor bei (298 ± 2) K und (1000 ± 20) mbar, t [min] = Dauer der Photolyse, n = Anzahl der Experimente, m = Anzahl der Lampen

System	TUV-Lampen	TL12-Lampen
m	32	24
t [min]	42, 32, 26	48, 80
n	3	2
Konzentrationen OH-Indikator Cyclohexan [ppmV]	28,8; 9,6; 9,6	-
Konzentrationen Hexanal [ppbV]	2904, 2685, 2788	3005, 2685
Umsatz Hexanal [%]	17, 15, 21	27, 33

Tabelle 11-2: Parameter der Experimente zur Bestimmung von OH- und Cl-Geschwindigkeitskonstanten bei (298 ± 2) K und (1000 ± 20) mbar, t [min] = Dauer der Photolyse, c(Substanz) = Anfangskonzentration in ppmV, c(Referenz) = Anfangskonzentration in ppmV, n = Anzahl der Experimente

	Substanz	Referenz	c(Substanz)	c(Referenz)	t [min]	n
OH ^h	Hexanal	<i>trans</i> -2-Buten ^{a b c}	2,6	5	20 – 30	2
		Methylvinylketon ^{d e g}	18,7	13,5	30	3
	Heptanal	<i>trans</i> -2-Buten ^{a b c}	2,2	5	6	1
		Methylvinylketon ^{d e g}	16,0	13,5	23 - 30	3
	Oktanal	<i>trans</i> -2-Buten ^{b c j}	2,0	5	8 – 15	3
		Methylvinylketon ^{d e g}	14,4	13,5	25 - 30	2
	Nonanal	<i>trans</i> -2-Buten ^{a b c}	1,8	5	3 – 14	3
	Cl ⁱ	Butanal	1,3-Butadien ^{b i j}	36,3	4,4	40
Hexanal		1,3-Butadien ^{a b c}	2,6	5	14	3
Heptanal		1,3-Butadien ^{a b c}	2,2	5	15	3
Oktanal		1,3-Butadien ^{a b c}	2,0	5	10 – 15	3
Nonanal		1,3-Butadien ^{a b c}	1,8	5	15	3

^a 1080 l-Reaktor, ^b 32 TL05-Lampen, ^c FT-IR, ^d 20 l-Reaktor, ^e 4 TL05-Lampen, ^g GC, ^h OH-Quelle: MeONO/NO, ⁱ Cl-Quelle: Cl₂, ^j 480 l-Reaktor

Tabelle 11-3: Parameter der Experimente zur Bestimmung der Produktanalyse der Reaktion von Hexanal mit OH-Radikalen in Gegenwart von NO_x bei (298 ± 2) K und (1000 ± 20) mbar SL mit TL05-Lampen, t [min] = Dauer der Photolyse, n = Anzahl der Experimente, m = Anzahl der Lampen

System	Hexanal/MeONO/NO	
	1080 l-Reaktor	480 l-Reaktor
m	32	32
t [min]	23	6
n	1	1
Konzentrationen [ppmV]		
Hexanal	2,95	12,8
MeONO	2,0	10,0
NO	1,4	5,0
Umsatz Hexanal [%]	29	27
Spektrenanzahl	20	6
Interferogramme	64	42

Tabelle 11-4: Parameter der Experimente zur Bestimmung der Produktanalyse der Photolyse von Pentyliodid bei (298 ± 2) K und (1000 ± 20) mbar mit TUV-Lampen, t [min] = Dauer der Photolyse, n = Anzahl der Experimente, m = Anzahl der Lampen

System	Pentyljodid		Pentyljodid/NO	
	1080 l-Reaktor	480 l-Reaktor	1080 l-Reaktor	480 l-Reaktor
m	6, 8	1	1, 4, 6	1
t [min]	5, 10	20	3 – 4, 10 - 15	14
n	2	3	7	2
Konzentrationen [ppmV]				
Pentyljodid	2,6 – 2,7	10 – 15	2,1 – 2,8	15 - 16
NO	-	-	0,8 – 1,2; 5,0 – 8,0	10 - 16
Umsatz Pentyljodid [%]	35	23 - 54	28, 56, 74	47
Spektrenanzahl	5, 10	7	7, 10, 10 - 15	6
Interferogramme	64	117	32, 16, 64	76

12 Synthese von Methylnitrit

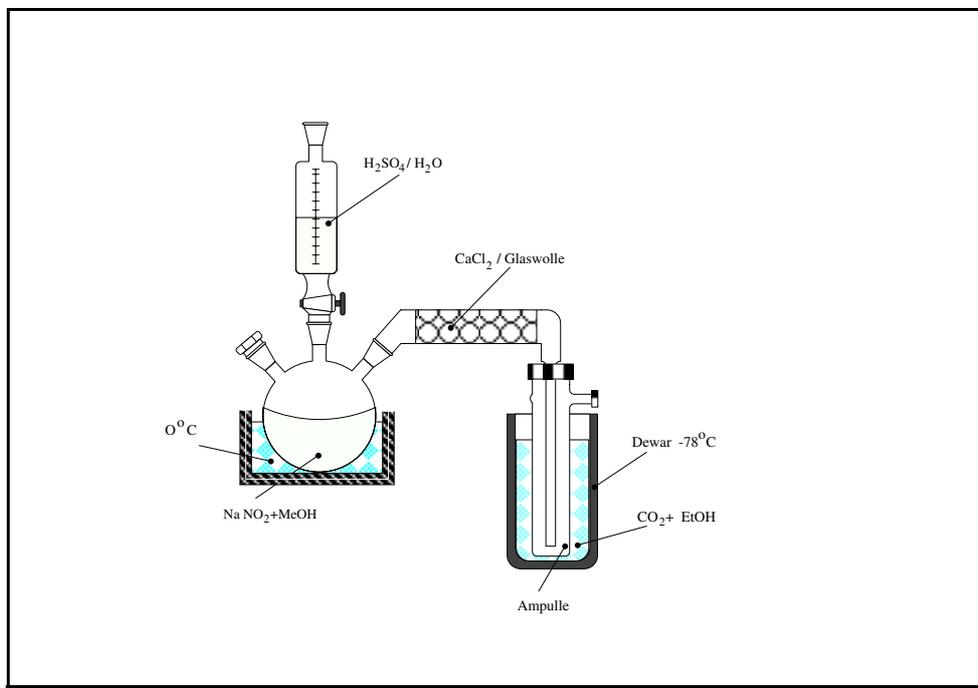


Abb. 12-1: Versuchsapparatur zur Synthese von Methylnitrit

Die Synthese von Methylnitrit erfolgte in einem Dreihalskolben, der mit einem 100 ml-Tropftrichter mit Gasrückführung versehen und mit einer 100 ml-Ampulle verbunden war. Der Kolben wurde mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Als Verbindung zwischen Kolben und Ampulle diente ein mit Calciumchlorid und Glaswolle gefülltes Trockenrohr. Die Ampulle war neben einer Schraubverbindung auch mit einem leichtgeöffneten Septum für den Druckausgleich ausgestattet und befand sich in einem Dewargefäß mit einem Ethanol/Wasser-Kältebad von – 78 °C.

In dem fest verschlossenen Tropftrichter befand sich eine Lösung von 27 ml konz. H_2SO_4 in 50 ml dest. Wasser, die über einen Zeitraum von 4 - 5 h in die im Kolben befindliche Lösung von 69 g NaNO_2 in 50 ml MeOH/40 ml dest. Wasser getropft wurde. Dabei wurde die Mischung im Kolben kontinuierlich mit einem Magnetrührer gerührt.

Das gebildete gasförmige Methylnitrit wurde in der Ampulle als gelbe Flüssigkeit aufgefangen und bei – 78 °C im Dunkeln gelagert.

Ausbeute: nicht bestimmt

Reinheit: Im FT-IR-Spektrum war kein MeOH nachweisbar.

13 Absorptionsquerschnitte

In den folgenden Tabellen sind die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen FT-IR-Absorptionsquerschnitte und integrierten Bandenstärken aufgeführt.

Die Kalibrierung erfolgte jeweils durch Ansetzen einer Lösung der zu vermessenden Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel und Einspritzen verschiedener Volumina (1ml, 0,8 ml, 0,6 ml, 0,5 ml, 0,4 ml, 0,3 ml und 0,2 ml) dieser Lösung in den entsprechenden Reaktor. Unter einem geeigneten Lösungsmittel ist zu verstehen, daß die Absorptionsbanden des Lösungsmittels nicht im Spektrum der zu vermessenden Substanz stören.

Nach Subtraktion der Lösungsmittelbanden werden die entsprechenden Substanzbanden integriert beziehungsweise die Peakhöhe bestimmt.

13.1 Hexanal

Tabelle 13-1: Integrierte FT-IR-Bandenstärken und FT-IR-Absorptionsquerschnitte von Hexanal, bestimmt im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1)

Wellenzahl [cm^{-1}]	ϵ [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$]	Wellenzahlintervall [cm^{-1}]	σ [cm Molekül^{-1}]
1700	$(2,69 \pm 0,14) \cdot 10^{-19}$	2768-2600	$(4,71 \pm 0,24) \cdot 10^{-18}$
-	-	1850-1665	$(8,61 \pm 0,43) \cdot 10^{-18}$

Tabelle 13-2: Integrierte FT-IR-Bandenstärken und FT-IR-Absorptionsquerschnitte von Hexanal, bestimmt im 480 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.2)

Wellenzahl [cm^{-1}]	ϵ [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$]	Wellenzahlintervall [cm^{-1}]	σ [cm Molekül^{-1}]
1700	$(2,63 \pm 0,13) \cdot 10^{-19}$	2768-2600	$(4,68 \pm 0,24) \cdot 10^{-18}$
-	-	1850-1665	$(8,72 \pm 0,44) \cdot 10^{-18}$

13.2 Heptanal

Tabelle 13-3: Integrierte FT-IR-Bandenstärken und FT-IR-Absorptionsquerschnitte von Heptanal, bestimmt im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1)

Wellenzahl [cm^{-1}]	ϵ [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$]	Wellenzahlintervall [cm^{-1}]	σ [cm Molekül^{-1}]
2712	$(8,74 \pm 0,32) \cdot 10^{-20}$	2768-2600	$(2,98 \pm 0,51) \cdot 10^{-18}$
1746	$(1,63 \pm 0,06) \cdot 10^{-19}$	1850-1665	$(5,40 \pm 0,27) \cdot 10^{-18}$

13.3 Oktanal

Tabelle 13-4: Integrierte FT-IR-Bandenstärken und FT-IR-Absorptionsquerschnitte von Oktanal, bestimmt im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1)

Wellenzahl [cm^{-1}]	ϵ [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$]	Wellenzahlintervall [cm^{-1}]	σ [cm Molekül^{-1}]
2712	$(8,72 \pm 0,40) \cdot 10^{-20}$	2768-2600	$(3,55 \pm 0,80) \cdot 10^{-18}$
1746	$(1,69 \pm 0,07) \cdot 10^{-19}$	1850-1665	$(5,02 \pm 0,22) \cdot 10^{-18}$

13.4 Nonanal

Tabelle 13-5: Integrierte FT-IR-Bandenstärken und FT-IR-Absorptionsquerschnitte von Nonanal, bestimmt im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1)

Wellenzahl [cm^{-1}]	ϵ [$\text{cm}^2 \text{Molekül}^{-1}$]	Wellenzahlintervall [cm^{-1}]	σ [cm Molekül^{-1}]
2712	$(1,05 \pm 0,04) \cdot 10^{-19}$	2768-2600	$(3,31 \pm 0,15) \cdot 10^{-18}$
1746	$(2,02 \pm 0,08) \cdot 10^{-19}$	1850-1665	$(5,93 \pm 0,21) \cdot 10^{-18}$

13.5 Pentyliodid

Tabelle 13-6: Integrierte FT-IR-Bandenstärken und FT-IR-Absorptionsquerschnitte von Pentyliodid, bestimmt im 480 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.2)

Wellenzahl [cm ⁻¹]	ϵ [cm ² Molekül ⁻¹]	Wellenzahlintervall [cm ⁻¹]	σ [cm Molekül ⁻¹]
2971	$(2,46 \pm 0,60) \cdot 10^{-19}$	1500-1410	$(1,69 \pm 0,08) \cdot 10^{-18}$
2940	$(1,95 \pm 0,47) \cdot 10^{-19}$	3005-2810	$(1,64 \pm 0,04) \cdot 10^{-17}$
2882	$(9,54 \pm 0,23) \cdot 10^{-20}$	-	-
1466	$(3,51 \pm 0,10) \cdot 10^{-20}$	-	-
1437	$(2,80 \pm 0,14) \cdot 10^{-20}$	-	-

13.6 *Trans*-2-Hexenal**Tabelle 13-7:** Integrierte FT-IR-Bandenstärken und FT-IR-Absorptionsquerschnitte von *trans*-2-Hexenal, bestimmt im 1080 l-Reaktor (siehe Kapitel 2.1.1)

Wellenzahl [cm ⁻¹]	ϵ [cm ² Molekül ⁻¹]	Wellenzahlintervall [cm ⁻¹]	σ [cm Molekül ⁻¹]
2725	$(6,09 \pm 0,06) \cdot 10^{-20}$	2768-2600	$(3,46 \pm 0,04) \cdot 10^{-18}$
978	$(6,53 \pm 0,07) \cdot 10^{-20}$	1026-911	$(2,53 \pm 0,08) \cdot 10^{-18}$

14 Verwendete Chemikalien und Gase

Tabelle 14-1: In dieser Arbeit verwendete Gase und Substanzen. Alle Gase bis auf *trans*-2-Buten wurden von Messer Griesheim bezogen. *Trans*-2-Buten wurde bei der Firma Aldrich erworben.

Gas	Reinheit [Vol%]	Substanz	Reinheit [%]	Firma
1,3-Butadien	99	3-Acetyl-1-propanol	95	Aldrich
Chlor	99,8	Butanal	99,5	Aldrich
<i>trans</i> -2-Buten	99,8	Chloroform	99,9	Aldrich
Stickstoff	99,999	Cyclohexan	99,9	Aldrich
Stickstoffmonoxid	99,8	Di- <i>n</i> -Butylether	99,3	Aldrich
synthetische Luft (20,5 % O ₂ in N ₂)	99,995	HCl	32	Merck
<i>trans</i> -2-Buten	≥ 99	Heptanal	95	Aldrich
		<i>n</i> -Hexan	99	Aldrich
		Hexanal	98	Aldrich
		<i>trans</i> -2-Hexenal	98	Aldrich
		Methylvinylketon	99	Aldrich
		Nonanal	95	Aldrich
		Oktanal	99	Aldrich
		Pentyljodid	> 98	Fluka
		PFBHA	> 99	Fluka

15 Literaturverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt (Hrsg.)
Daten zur Umwelt, Der Zustand der Umwelt in Deutschland, Ausgabe 1997
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin (1997)
- [2] A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman
A Global Model of Natural Volatile Compound Emissions
Journal of Geophysical Research **100** (1995), 8873 - 8892
- [3] D. L. Ball, P. Brimblecombe, F. Nicholas, F. MacGuire
Review of Air Quality Criteria for the Assessment of Near-Field Impacts of Road Transport
School of Environmental Science, University of East Anglia, Norwich, TRRL, Crowthorne, CR 240 (1991)
- [4] I. D. Williams, D. M. Revitt, R. S. Hamilton
A Comparison of Carbonyl Compound Concentrations at Urban Roadside and Indoor Sites
The Science of the Total Environment **189/190** (1996), 475 - 483
- [5] J. Leach, A. Blanch, A. C. Bianchi
Volatile Organic Compounds in an Urban Airborne Environment Adjacent to a Municipal Incinerator, Waste Collection Centre and Sewage Treatment Plant
Atmospheric Environment **33** (1999), 4309 - 4325
- [6] E. Grosjean, R. A. Rasmussen, D. Grosjean
Ambient Levels of the Gas Phase Pollutants in Porto Alegre, Brazil
Atmospheric Environment **32** (1998), 3371 - 3379
- [7] T. Miyake, T. Shibamoto
Quantitative Analysis by Gas Chromatography of Volatile Carbonyl Compounds in Cigarette Smoke
Journal of Chromatography A **693** (1995), 376 - 381

- [8] J. Zhang, K. R. Smith
Emissions of Carbonyl Compounds from Various Cookstoves in China
Environmental Science & Technology **33** (1999), 2311 - 2320
- [9] J. Zhang, Q. He, P. J. Lioy
Characteristics of Aldehydes: Concentrations, Sources, and Exposures für Indoor and Outdoor Residential Microenvironments
Environmental Science & Technology **28** (1994), 146 - 152
- [10] A. C. Heiden, R. Büscher, T. Hoffmann, J. Kahl, K. Kobel, B. Kolahgar, F. Kühnemann, C. Langebartels, P. Rockel, M. Schraudner, G. Schuh, A. Wedel, J. Wildt, H. W. Wolters
Emissions of Volatile Organic Compounds from Tobacco Plants
In: *The Oxidizing Capacity of the Troposphere*.
(Eds.: B. Larsen, B. Versino, G. Angeletti)
Proceedings of the Seventh Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Venice October, 2nd - 4th, Luxembourg 1997, 462
- [11] W. Kirstine, I. Galbally, Y. Ye, M. Hooper
Emissions of Volatile Organic Compounds (Primarily Oxygenated Species) from Pasture
Journal of Geophysical Research **103** (1998), 10605 - 10619
- [12] Y. Fukui, P. V. Doskey
Identification of Nonmethane Compound Emissions from Grassland Vegetation
Atmospheric Environment **34** (2000), 2947 - 2956
- [13] A. Hatanaka
The Biogenesis of Green Odour by Green Leaves
Phytochemistry **34** (1993), 1201 - 1218
- [14] J. A. de Gouw, C. J. Howard, T. G. Custer, R. Fall
Emissions of Volatile Organic Compounds from Cut Grass and Clover are Enhanced During Drying Process
Atmospheric Environment **26** (1999), 811 - 814

- [15] J. Yu, H. E. Jeffries, K. G. Sexton
Atmospheric Photooxidation of Alkylbenzenes: Part I Carbonyl Product Analyses
Atmospheric Environment **31** (1997), 2261 - 2280
- [16] J. H. Batten, G. W. Stutte, R. M. Wheeler
Effect of Crop Development on Biogenic Emissions from Plant Populations Grown in
Closed Plant Growth Chambers
Phytochemistry **39** (1995), 1351 - 1357
- [17] H. J. L. Forstner, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld
Molecular Speciation of Secondary Organic Aerosol from Photooxidation of the
Higher Alkenes: 1-Octene and 1-Decene
Atmospheric Environment **31** (1997), 1953 - 1964
- [18] T. E. Graedel, L. A. Farrow, T. A. Weber
Kinetic Studies of the Photochemistry of the Urban Troposphere
Atmospheric Environment **10** (1976), 1095 - 1116
- [19] J. P. Burrows, G. K. Moortgat, G. S. Tyndall, R. A. Cox, M. E. Jenkin, G. D. Hayman,
B. Veyret
Kinetics and Mechanism of the Photooxidation of Formaldehyde. 2. Molecular
Modulation Studies
Journal of Physical Chemistry **93** (1989), 2375 - 2382
- [20] T. J. Cronin, L. Zhu
Dye Laser Photolysis of *n*-Pentanal from 280 to 330 nm
Journal of Physical Chemistry **102** (1998), 10274 - 10279
- [21] G. K. Moortgat (Ed.)
Evaluation of Radical Sources in Atmospheric Chemistry through Chamber and
Laboratory Studies
First Annual Report on the EU Project RADICAL (1998), 1 - 44
- [22] K. Wirtz
Persönliche Mitteilung (1999)

- [23] L. Jaegle, D. J. Jacob, W. H. Brune, P. O. Wennberg
Chemistry of HO_x Radicals in the Upper Troposphere
Atmospheric Environment **35** (2000), 469 - 489
- [24] E. Fiedler, K. H. Becker, H. Geiger, R. Koppmann
Feldexperimente zur Untersuchung von Photosmogepisoden
(z. B. TRACT, BERLIOZ, POPCORN)
promet **26** (2000) 132 - 150
- [25] B. D'Anna, C. N. Nielsen
Kinetic Study of the Vapor-Phase Reaction between Aliphatic Aldehydes and the
Nitrate Radical
Journal of Chemical Society, Faraday Transactions **93** (1997), 3479 - 3483
- [26] J. Rudolph, R. Ramacher, C. Plass-Dülmer, K.-P. Müller, R. Koppmann
The Indirect Determination of Chlorine Atom Concentration in the Troposphere from
Changes in the Patterns of Non-Methane Hydrocarbons
Tellus **B 49** (1997), 592 - 601
- [27] H. B. Singh, A. N. Thakur, Y. E. Chen, M. Kanakidou
Tetrachlorethylene as an Indicator of low Cl Atom Concentrations in the Troposphere
Geophysical Research Letters **23** (1996), 1529 - 1532
- [28] J. Rudolph, R. Koppmann, C. Plass-Dülmer
The Budgets of Ethane and Tetrachlorethene: Is there Evidence for an Impact of
Reactions with Chlorine Atoms in the Troposphere?
Atmospheric Environment **30** (1996), 1887 - 1894
- [29] J. G. Calvert, J. N. Pitts, (Jr.)
Photochemistry
John Wiley, New York (1966)
- [30] J. March
Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanisms, and Structure
3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, (1985)

- [31] R. Atkinson
Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes
Journal of Physical Chemistry, Reference Data **26** (1997), 215 - 290
- [32] R. G. Prinn, R. F. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, D. E. Hartley, P. G. Simmonds
Atmospheric Trends and Lifetime of CH_3CCl_3 and Global OH Concentrations
Science **269** (1995), 187 - 192
- [33] R. Hein, P. J. Crutzen, M. Heimann
An Inverse Modeling Approach to Investigate the Global Atmospheric Methane Cycle
Global Biogeochemical Cycles, **11** (1997), 43 - 76
- [34] R. Lesclaux
Combination of Peroxyl Radicals in the Gas Phase
in: Peroxyl Radicals
(Ed.: Z. B. Alfassi)
John Wiley & Sons, Ltd. New York (1997)
Chapter 6, 81 – 112
- [35] G. S. Tyndall, J. J. Orlando, T. J. Wallington, M. D. Hurley
Pressure Dependence of the Rate Coefficients and Product Yields for the Reaction of the CH_3CO Radical with O_2
International Journal of Chemical Kinetics **29** (1997), 655 - 663
- [36] S. Jagiella, H. G. Libuda, F. Zabel
Thermal Stability of Carbonyl Radicals
Part I. Straight-Chain and Branched C_4 and C_5 Acyl Radicals
Physical Chemistry Chemical Physics **2** (2000), 1175 - 1181
- [37] H. J. Beine, D. A. Jaffe, J. A. Hering, J. A. Kelley, T. Krognes, F. Stordal
High-Latitude Springtime Photochemistry Part I: NO_x , PAN and Ozone Relationships
Journal of Atmospheric Chemistry **27** (1997), 127 - 153

- [38] P. D. Lightfoot, R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat, F. Zabel
Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry
Atmospheric Environment **26 A** (1992), 1805 - 1961
- [39] S. M. Aschmann, R. Atkinson
Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Alkanes with Cl Atoms at 296 ± 2 K
International Journal of Chemical Kinetics **27** (1995), 613 - 622
- [40] P. L. Ross, M. V. Johnston
Excited State Photochemistry of Iodoalkanes
Journal of Physical Chemistry **99** (1995), 4078 - 4085
- [41] K. H. Becker (Ed.)
The European Photoreactor EUPHORE
Final Report of the EC-Project, Contract EV5V-CT92-0059,
Wuppertal, Germany (1996)
- [42] K. J. Brockmann, V. Kriesche, T. Eitzkorn, R. Volkamer, K. Wirtz
The European Photoreactor EUPHORE: A Technical Description
In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 1996
(Eds.: P. M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitaš, K. Kelly, W. Seiler)
Computational Mechanics Publications, Southampton (1996)
- [43] M. Pons
Persönliche Mitteilung (1998)
- [44] R. Atkinson, W. P. L. Carter, A. M. Winer, J. N. Pitts (Jr.)
An Experimental Protocol for the Determination of OH Radical Rate Constants with
Organics Using Methyl Nitrite Photolysis as an OH Source
Journal of the Air Pollution Control Association **31** (1981), 1090 - 1092
- [45] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson (Jr.), J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe
Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V
Atmospheric Environment **30** (1996), 3903 - 3904

- [46] C. Papagni, J. Arey, R. Atkinson
Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of a Series of C₃-C₆ Aldehydes with OH and NO₃ Radicals
International Journal of Chemical Kinetics **32** (2000), 79 - 84
- [47] H. Plagens, I. Barnes, K. H. Becker
Kinetic Study of Long Chain Aldehydes: Reaction with OH- and Cl-Radicals
In: Book of Abstracts
16th International Symposium on Gas Kinetics
Cambridge, July 23rd - 27th 2000, PB49
- [48] E. S. C. Kwok, R. Atkinson
Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for the Gas-Phase Organic Compounds using a Structure Activity Relationship: an Update
Atmospheric Environment **29** (1995), 1685 - 1695
- [49] R. Atkinson
A Structure-Activity Relationship for the Estimation of Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Organic Compounds
International Journal of Chemical Kinetics **19** (1987), 799 - 828
- [50] E. D. Morris (Jr.), H. Niki
Reactivity of Hydroxyl Radicals with Olefins
Journal of Physical Chemistry **75** (1971), 3640 - 3641
- [51] H. Niki, P. D. Maker, C. M. Savage, L. P. Breitenbach
Relative Rate Constants for the Reaction of Hydroxyl Radical with Aldehydes
Journal of Physical Chemistry **82** (1978), 132 - 134
- [52] J. A. Kerr, D. Sheppard
Kinetics of the Reactions of Hydroxyl Radicals with Aldehydes Studied under Atmospheric Conditions
Environmental Science & Technology **15** (1981), 960 - 963

- [53] G. J. Audley, D. L. Baulch, I. M. Campbell
Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with Aldehydes in Flowing $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}$ Mixtures
Journal of Chemical Society, Faraday Transactions **77** (1981), 2541 - 2549
- [54] D. H. Semmes, A. R. Ravishankara, C. A. Gump-Perkins, P. H. Wine
Kinetics of the Reaction of Hydroxyl Radical with Aliphatic Aldehydes
International Journal of Chemical Kinetics **17** (1985), 303 - 313
- [55] R. Thévenet, A. Mellouki, G. Le Bras
Kinetics of OH and Cl Reactions with a Series of Aldehydes
International Journal of Chemical Kinetics **32** (2000), 676 - 685
- [56] A. A. P. Pszenny, W. C. Keene, D. J. Jacob, S. Fan, J. R. Maben, M. P. Zetwo, M. Springer-Young, J. N. Galloway
Evidence of Inorganic Chlorine Gases other than Hydrogen Chloride in Marine Surface Air
Geophysical Research Letters **20** (1993), 699 - 702
- [57] C. W. Spicer, E. G. Chapman, B. J. Finlayson-Pitts, R. A. Plastridge, J. M. Hubbe, J. D. Fast, C. M. Berkowitz
Unexpectedly High Concentrations of Molecular Chlorine in Coastal Air
Nature **394** (1998), 353 - 356
- [58] W. C. Keene, A. A. P. Pszenny, D. J. Jacob, R. A. Duce, J. N. Galloway, J. J. Schultz-Tokos, H. B. Sievering, J. F. Boatman
The Geochemical Cycling of Reactive Chlorine Through the Marine Troposphere
Global Biogeochemical Cycles **4** (1990), 407 - 430
- [59] H. B. Singh, J. F. Kasting
Chlorine-Hydrocarbon Photochemistry in the Marine Troposphere and Lower Stratosphere
Journal of Atmospheric Chemistry **7** (1988), 261 - 285

- [60] O. W. Wingenter, M. K. Kubo, N. J. Blake, T. W. Smith (Jr.), D. R. Blake, F. S. Rowland
Hydrocarbon and Halocarbon Measurements as Photochemical and Dynamical Indicators of Atmospheric Hydroxyl, Atomic Chlorine, and Vertical Mixing Obtained During Lagrangian Flights
Journal of Geophysical Research **101** (1996), 4331 - 4340
- [61] H. Boudries, J. Bottenheim
Cl and Br Atom Concentrations During a Surface Boundary Layer Ozone Depletion Event in the Canadian High Arctic
Geophysical Research Letters **27** (2000), 517 - 520
- [62] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
4. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991), 9
- [63] R. D. Martinez, A. A. Buitrago, N. W. Howell, C. H. Hearn, J. A. Joens
The Near U. V. Absorption Spectra of Several Aliphatic Aldehydes and Ketones at 300 K
Atmospheric Environment **26** (1992), 785 - 792
- [64] H. Plagens, M. Spittler, R. Bröske, I. Barnes, K. H. Becker, L. Ruppert
Is the Photolysis of Oxygenated VOCs an Important Radical Source? Investigations on Hexanal and Limonene Hydroxy Nitrates
In: Chemical Mechanisms of Atmospheric Processes.
Air Pollution Research Report 67
(Eds.: K. H. Becker, G. Angeletti)
European Communities, Luxembourg (1999), 171 - 177

- [65] J. Theloke, O. Chestakov, F. Zabel
Reaktionswege von Alkoxyradikalen unter atmosphärischen Bedingungen und UV-Absorptionsspektren von Carbonylverbindungen
In: BMBF-Verbundvorhaben: Troposphärenforschungsschwerpunkt (TFS)
Leitthema 3: Prozeßstudien zur Oxidantienbildung und Oxidationskapazität
Zwischenbericht 1998 (Berichtszeitraum 01.01 – 31.12 1998) (1999)
(Hrsg.: K. H. Becker)
- [66] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, (Jr.)
Atmospheric Chemistry
John Wiley Verlag, New York (1986), 113, Table 3.6
- [67] G. K. Moortgat (Ed.)
Evaluation of Radical Sources in Atmospheric Chemistry through Chamber and Laboratory Studies
Final Report on EU Project RADICAL ENVA-CT97-0419 (2000), 1 - 81
- [68] K. Wirtz
Persönliche Mitteilung (1998)
- [69] W. P. L. Carter, R. Atkinson, A. M. Winer, J. N. Pitts, (Jr.)
“Experimental Protocol for Determining Photolysis Reaction Rate Constants”
EPA-600/3-83-100,
January (1984)
- [70] R. Atkinson
Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds
Journal of Physical Chemistry, Reference Data, **Monograph No 2** (1992), 1 – 216
- [71] L. P. Thüner, I. Barnes, T. Maurer, C. G. Sauer, K. H. Becker
Kinetic Study of the Reaction of OH with a Series of Acetals at 298 ± 4 K
International Journal of Chemical Kinetics **31** (1999), 797 - 803

- [72] M. Spittler
Die Bildung organischer Nitrate bei der Gasphasenoxidation von α -Pinen mit OH-Radikalen
Diplomarbeit, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (1997)
- [73] P. Cadman, A. F. Trotman-Dickenson, A. J. White
The Kinetics of Hydrogen Abstraction by Difluoroamino-Radicals, from Acetaldehyde, *n*- and *iso*-Valeraldehyde, and their Acyl Radical Decomposition
Journal of Chemical Society A (1970), 3189 – 3193
- [74] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, (Jr.), J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe
Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VII, Organic Species
Journal of Physical and Chemical Reference Data **28** (1999), 191 - 393
- [75] R. Atkinson, S. M. Aschmann, W. P. Carter, A. M. Winer, J. H. Pitts, (Jr.)
Alkyl Nitrate Formation from the NO_x-Air Photooxidations of C₂ - C₈ *n*-Alkanes
Journal of Physical Chemistry **86** (1982), 4563 - 4569
- [76] F. Cavalli
Atmospheric Oxidation of Selected Alcohols and Esters
Dissertation, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (2001)
- [77] A. A. Boyd, E. Villenave, R. Lesclaux
Structure Reactivity Relationships for the Self-Reaction of Linear Secondary Alkylperoxy Radicals: An Experimental Investigation
International Journal of Chemical Kinetics **31** (1999), 37 - 46
- [78] H. Hein, A. Hoffmann, R. Zellner
Direct Investigations of Reactions of 1-Butoxy and 1-Pentoxo Radicals Using Laser Pulse Initiated Oxidation: Reaction with O₂ and Isomerisation at 293 K and 50 mbar
Physical Chemistry Chemical Physics **1** (1999), 3743 - 3752

- [79] H. Somnitz, R. Zellner
Theoretical Studies of Unimolecular Reactions of C₂ – C₅ Alkoxy Radicals
Part II. RRKM Dynamical Calculations
Physical Chemistry Chemical Physics **2** (2000), 1907 - 1918
- [80] R. Atkinson
Atmospheric Reactions of Alkoxy and β-Hydroxyalkoxy Radicals
International Journal of Chemical Kinetics **29** (1997), 99 - 111
- [81] J. M. Roberts
The Atmospheric Chemistry of Organic Nitrates
Atmospheric Environment **24 A** (1990), 243 - 287
- [82] F. Kirchner
Kinetische Untersuchungen an Peroxynitrat und Peroxy-Radikalen
Dissertation, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, Bergische Universität
Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (1993)
- [83] T. Nielsen, U. Samuelsson, P. Grennfelt, E. L. Thomsen
Peroxyacetyl Nitrate in Long-Range Transported Polluted Air
Nature **293** (1981), 553 - 555
- [84] H. B. Singh
Reactive Nitrogen in the Troposphere
Environmental Science & Technology **21** (1987), 320 - 326
- [85] R. G. Derwent, M. E. Jenkin, S. M. Saunders
Photochemical Ozone Creation Potentials for a Large Number of Reactive
Hydrocarbons under European Conditions
Atmospheric Environment **30** (1996), 181 - 199
- [86] F. Zabel, A. Reimer, K. H. Becker, E. H. Fink
Thermal Decomposition of Alkyl Peroxynitrates
Journal of Physical Chemistry **93** (1989), 5500 - 5507

- [87] O. J. Nielsen, H. W. Sidebottom, M. Donlon, J. Treacy
Reactions of OH Radicals with Alkyl Nitrates and Nitroalkanes
LACTOZ-Bericht (1989)
- [88] W. T. Luke, R. R. Dickerson, L. J. Nunnermacker
Direct Measurements of the Photolysis Rate Coefficients and Henry's Law Constants
of Several Alkyl Nitrates
Journal of Geophysical Research (1989), 14905 - 14921
- [89] J. Kames, U. Schurath
Alkyl Nitrates and Bifunctional Nitrates of Atmospheric Interest: Henry's Law
Constants and Their Temperature Dependencies
Journal of Atmospheric Chemistry **15** (1992), 79 - 95
- [90] B. K. Eya, T. Otsuka, I. Kubo, D. L. Wood
Syntheses and NMR Analyses of the Eight Isomers of 3,6,8-Dodecatrien-1-ol,
Subterranean Termite Trail Pheromone
Tetrahedron **46** (1990), 2695 - 2706
- [91] R. Atkinson, J. Arey, S. Aschmann, S. B. Corchnoy, Y. Shu
Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of *cis*-3-Hexen-1-ol, *cis*-3-
Hexenylacetate, *trans*-2-Hexenal, and Linalool with OH and NO₃ Radicals and O₃ at
(296 ± 2) K, and OH Radical Formation Yields from the O₃ Reactions
International Journal of Chemical Kinetics **27** (1995), 941 - 955
- [92] H. Plagens, C. M. Freitas Dinis, L. P. Thüner, F. Cavalli, L. Ruppert, P. Wiesen, I.
Barnes, K. H. Becker
In: Proceedings of the EC/EUROTRAC-2 Joint Workshop
(Eds.: R. Vogt and G. Axelsdottir)
EC Cluster: "Chemical Processes and Mechanisms"
EUROTRAC-2: "Chemical Mechanism Development"
Aachen, 20. - 22. September 1999, 134 - 137