

**Kinetische Untersuchungen und Modellrechnungen zur
troposphärischen Chemie von Radikalanionen und Ozon in
wäßriger Phase**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität GH Essen

vorgelegt von

Hans-Werner Jacobi

aus Westerstede

Essen 1996

Vorsitzender:	Prof. Dr. G. Peschel
Erster Gutachter:	Prof. Dr. R. Zellner
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. A. Hirner
Tag der mündlichen Prüfung:	23. Januar 1997

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Gesamthochschule Essen unter der Leitung von Prof. Dr. R. Zellner. Ihm danke ich für die interessante Themenstellung und die Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Dem Promotionsvorsitzenden Prof. Dr. G. Peschel und dem Korreferenten Prof. Dr. A. Hirner danke ich dafür, daß sie beide diese Arbeit mit begleitet haben.

Bei Herrn Dr. E.-P. Röth bedanke ich mich für das Bereitstellen der Software und die Berechnung der Photolyseraten, die ich bei den Modellrechnungen verwendet habe. Er stand mir oftmals bei Fragen und Problemen, die bei der Anwendung des Programms auftauchten, hilfreich zur Seite.

Herrn Dr. H. Herrmann danke ich für viele Anregungen in zahlreichen Diskussionen. Den ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern der „flüssigen Phase“ danke ich dafür, daß sie neben den fachlichen Diskussionen nicht vergessen haben, den oft grauen Alltag im Labor aufzulockern. Allen übrigen Mitarbeitern der Abteilung sei für die freundliche Unterstützung - auch beim wöchentlichen Fußballspiel - gedankt.

Herrn W. Dettmer, Herrn D. Gründer, Herrn W. Thomzik, Herrn F. Stricker und Frau M. Kutzner danke ich für die stete Hilfsbereitschaft bei der Lösung kleinerer und größerer Probleme.

Den Herren Dr. H. Herrmann, Dr. E.-P. Röth, T. Umschlag und Frau B. Schmitt sei für das Korrekturlesen der Arbeit gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Kinetische Untersuchungen der Radikalanionen Cl_2^-, Br_2^- und SO_4^-	6
2.1. Apparatur	6
2.2. Durchführung der kinetischen Messungen	10
2.2.1. Untersuchungen der Radikalanionen	10
2.2.2. Anwendung der Wettbewerbskinetik	16
2.2.3. Korrektur für Ionenstärkeeffekte	18
2.3. Ergebnisse zur Kinetik von Reaktionen des Cl_2^--Radikalanions	19
2.3.1. Untersuchungen zur Gleichgewichtskonstanten $\text{Cl} / \text{Cl}_2^-$	19
2.3.2. Reaktionen mit anorganischen und organischen Säuren und Anionen	24
2.3.2.1. Reaktionen mit Schwefel(IV)-Verbindungen	24
2.3.2.2. Reaktionen mit dem Hydroperoxyradikal HO_2 und Peroxyradikalanion O_2^-	27
2.3.2.3. Reaktionen mit Wasser und Hydroxid OH^-	31
2.3.2.4. Reaktion mit Nitrit	35
2.3.2.5. Reaktionen mit Ameisensäure und Formiat	36
2.3.2.6. Reaktion mit Hydroxymethansulfonat	40
2.3.3. Reaktionen mit gesättigten organischen Verbindungen	42
2.3.3.1. Reaktion mit Methanol	43
2.3.3.2. Reaktion mit Formaldehyd	46
2.3.3.3. Reaktionen mit weiteren Alkoholen (Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, tert.-Butanol)	49
2.3.3.4. Reaktionen mit Ethern (Diethyl-ether, Methyl-tert.-butyl-ether und Tetrahydrofuran)	52
2.3.3.5. Reaktionen mit chlorierten Verbindungen (Chloroform und Methylenchlorid)	53
2.3.3.6. Reaktion mit Aceton	55
2.3.4. Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen (2-Methyl-2-buten, Isopren und 2-Methyl-furan)	56
2.3.5. Reaktionen mit aromatischen Verbindungen	58
2.3.5.1. Reaktion mit Benzol	60
2.3.5.2. Reaktionen mit methylsubstituierten aromatischen Verbindungen (Toluol, p-Xylol, Toluol- d_8 und p-Xylol- d_{10})	61
2.3.5.3. Reaktionen mit hydroxysubstituierten aromatischen	

Verbindungen (p-Cresol, p-Hydroxy-anisol und Hydrochinon) . .	62
2.3.5.4. Reaktionen mit methoxysubstituierten aromatischen Verbindungen (Anisol, p-Dimethoxy-benzol und p-Anissäure) . .	64
2.3.5.5. Reaktionen mit aromatischen Carbonsäuren (Benzoessäure und p-Cyano-benzoessäure)	66
2.3.5.6. Reaktion mit N,N-Dimethyl-anilin	67
2.3.6. Reaktion mit Wasserstoffperoxid	68
2.4. Ergebnisse zur Kinetik von Reaktionen des Br₂⁻-Radikalanions	70
2.4.1. Reaktionen mit gelösten Schwefel(IV)-Verbindungen	70
2.4.2. Reaktion mit Nitrit	72
2.4.3. Reaktion mit Hydroxid	74
2.4.4. Reaktion mit Formiat	75
2.4.5. Reaktion mit Acetat und Trifluoracetat	76
2.5. Ergebnisse zur Kinetik von Reaktionen des SO₄⁻-Radikalanions	77
2.5.1. Reaktionen mit Chlorid und Bromid	77
2.5.2. Reaktionen mit aromatischen Verbindungen	81
2.6. Ergebnisse zur Kinetik des OH-Radikals	84
2.6.1. Reaktion mit Ethanol	85
2.6.2. Reaktion mit Chlorid	86
2.7. Diskussion der Ergebnisse	88
2.7.1. Aktivierungsparameter	88
2.7.2. H-Atomabstraktionsreaktionen	95
2.7.3. Additionsreaktionen	100
2.7.4. Elektronentransferreaktionen	101
2.7.5. Einfluß der Ionenstärke bei Reaktionen mit ungeladenen Molekülen	110
3. Untersuchungen zum Ozonabbau in alkalischen Lösungen	113
3.1. Experimenteller Aufbau und Durchführung	113
3.2. Ergebnisse	114
3.3. Diskussion	117
4. Modellrechnungen zur Chemie der troposphärischen flüssigen Phase	120
4.1. Modellaufbau	120

4.2. Das Reaktionssystem	122
4.2.1. Die Gasphase	122
4.2.2. Die flüssige Phase	122
4.2.3. Photolysereaktionen	137
4.3. Externe Parameter	138
4.4. Die Szenarien	139
4.5. Ergebnisse	140
4.5.1. Entwicklung des pH-Wertes	140
4.5.2. Tagesgänge für Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^-	142
4.5.3. Schwefel(IV)-Oxidation	150
4.5.4. Einfluß auf die Ozonkonzentration	154
4.5.5. Oxidation von organischen C_1 - und C_2 -Verbindungen	156
4.5.6. Reduzierter Flüssigphasenmechanismus	159
5. Zusammenfassung	164
6. Literaturverzeichnis	167

1. Einleitung

Die kinetischen Parameter von Reaktionen der Radikalanionen Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^- in wäßrigen Lösungen mit Reaktanden, die in der troposphärischen flüssigen Phase anzutreffen sind, sind nur teilweise bestimmt. Die meisten Daten stehen für das Sulfatradikalanion zur Verfügung, wobei z.B. Reaktionen mit substituierten aromatischen Verbindungen erst wenig untersucht sind. Für das Dichloridradikalanion existieren ebenfalls eine Reihe von Geschwindigkeitskonstanten. Jedoch wurden die Untersuchungen in der Regel bei sehr hohen Ionenstärken durchgeführt, so daß Extrapolationen auf verdünnte Lösungen häufig nicht möglich sind. Die wenigsten kinetischen Daten sind bisher für Reaktionen des Dibromidradikalanions bekannt. Außer für Reaktionen mit gelösten Schwefel(IV)-Verbindungen sind Daten für Reaktionen mit troposphärisch relevanten Komponenten kaum vorhanden.

In dieser Arbeit werden daher kinetische Untersuchungen zu den Radikalanionen Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^- in verdünnten wäßrigen Lösungen präsentiert. Die Messungen wurden mit einer Laserphotolyse-Laserlangwegabsorptions-Apparatur durchgeführt. Dabei werden die Radikale durch Photolyse geeigneter Vorläufer mittels eines Excimer-Lasers erzeugt. Die Konzentrations-Zeit-Profile der zu untersuchenden Radikale werden durch die Aufnahme der Absorption des Lichtes eines Helium-Cadmium-Lasers erzeugt. Durch eine Spiegelanordnung wird eine Verlängerung der Absorptionswegstrecke erreicht, wodurch die Nachweisempfindlichkeit erhöht wird. Der Schwerpunkt der Messungen liegt auf Untersuchungen von Reaktanden, die auch an der Chemie der troposphärischen Flüssigphase beteiligt sein können. Darüberhinaus können durch systematische Untersuchungen von Reaktionen mit verschiedenen organischen und anorganischen Verbindungen Reaktionsmechanismen wie H-Atomabstraktion, Addition oder Elektronentransfer aufgeklärt werden. Temperatur- und ionenstärkeabhängige Messungen liefern weitere Informationen hinsichtlich des Ablaufs von ausgewählten Reaktionen. Die in dieser Arbeit erhaltenen kinetischen Daten von Reaktionen des Cl_2^- ermöglichen daher eine Charakterisierung der Reaktivität des Radikalanions in verdünnten wäßrigen Lösungen, so daß auch Abschätzungen weiterer Geschwindigkeitskonstanten auf Grundlage anderer physikalisch-chemischer Parameter möglich sind. Weitere Untersuchungen zu Elektronentransferreaktionen der Br_2^- - und SO_4^- -Radikalanionen lassen einen Vergleich aller hier untersuchten Radikalanionen untereinander zu.

Die Lebensdauer des Ozons in wäßriger Lösung nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab. Dies ist auf die Reaktion mit Hydroxid zurückzuführen, die eine Kettenreaktion zum Abbau des

Ozons startet, an der auch Radikale beteiligt sind. Weil diese Reaktion in der troposphärischen Flüssigphase von Bedeutung sein könnte, wurde sie mit einer stopped-flow-Apparatur untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluß der Temperatur und der Ionenstärke auf den Ozonabbau bestimmt.

Zur Aufklärung der Bedeutung der Radikalanionen bei chemischen Umsetzungen in der flüssigen Phase der Troposphäre können Modellrechnungen verwendet werden. In den bisher bekannten Modellen zur Chemie in der troposphärischen Flüssigphase sind Radikalanionen wie Cl_2^- , Br_2^- oder CO_3^- bisher kaum berücksichtigt. Außerdem ist die organische Chemie häufig auf Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom beschränkt. In dieser Arbeit wurde daher das Ziel verfolgt, die organische Chemie auch auf die Oxidation von C_2 -Verbindungen auszudehnen. Berücksichtigt werden dabei die Reaktionen aller stabilen organischen Verbindungen mit den Radikalen OH , SO_4^- , NO_3 , Cl_2^- , Br_2^- und CO_3^- . Deshalb müssen auch die Quellen und Senken dieser Radikale komplett aufgenommen werden. Darüberhinaus soll das Modell die Abbaureaktionen des Ozons und die Schwefel(IV)-Oxidation umfassen. Es fließen die in dem experimentellen Teil der Arbeit erhaltenen kinetischen Daten direkt in die Formulierung dieses umfassenden Reaktionssystems für die flüssige Phase ein. Die Modellergebnisse werden hinsichtlich der wichtigsten chemischen Quellen und Senken der Radikalanionen analysiert. Eine detaillierte Betrachtung der Prozesse unter verschiedenen troposphärischen Bedingungen schließt sich an. Hierbei soll insbesondere die Bedeutung der Radikale bei den einzelnen Reaktionsschritten aufgeklärt werden. Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Untersuchungen wird versucht, das umfassende Reaktionssystem der flüssigen Phase auf möglichst wenige Reaktionen zu reduzieren, die noch ausreichen, um die wichtigsten Prozesse mit genügender Genauigkeit zu modellieren, wobei alle Verbindungen und Reaktionen, die für keinen der wichtigsten Prozesse eine Rolle spielen, eliminiert werden.

2. Kinetische Untersuchungen der Radikalanionen Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^-

In diesem Kapitel werden die kinetischen Untersuchungen der Radikalanionen Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^- vorgestellt. Zu den untersuchten Reaktanden gehören anorganische und organische Säuren und deren Anionen, gesättigte organische Verbindungen, Olefine und aromatische Verbindungen. Der Einfluß der Temperatur und der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstante bei ausgewählten Reaktionen wird beschrieben. Zum Abschluß werden die Resultate im Zusammenhang diskutiert und verglichen.

2.1. Apparatur

Die kinetischen Untersuchungen der Radikale in wäßriger Lösung wurden mit einer Laserphotolyse-Laserlangwegabsorptions-Apparatur (LP-LLWA) durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abb. 2.1. dargestellt ist. Hierbei werden die Radikale durch Laserphotolyse passender Vorläufer erzeugt. Bei den Radikalanionen wurden die Konzentrations-Zeit-Profile durch direkte Absorption geeigneten Laserlichtes aufgenommen. Bei der Untersuchung der OH-Radikale wurde die Methode der Wettbewerbskinetik angewandt.

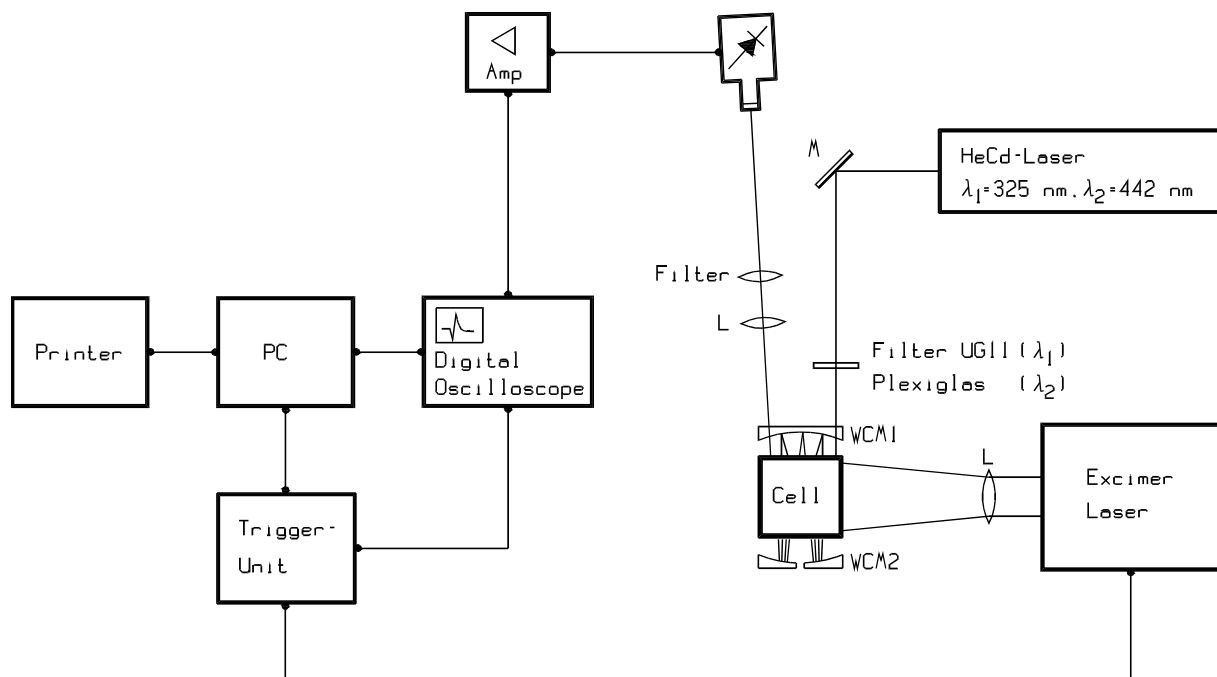


Abb. 2.1.: Schematischer Aufbau der Laserphotolyse-Laserlangwegabsorptions-Apparatur (LP-LLWA).

Die eigentliche Meßzelle ist aus Teflon gefertigt und besitzt eine würfelförmige Geometrie. Alle vier senkrechten Flächen sind mit Fenster aus Suprasil-Quarz ausgestattet, die einen hohen Transmissionsgrad für UV-Licht besitzen. Die Fenster werden durch Aluminiumrahmen auf die Teflonrahmen gepreßt. Die verwendeten Dichtungen bestehen aus Viton. Breite und Tiefe der Meßzelle betragen jeweils 7 cm. Bei einer Höhe von 2.5 cm ergibt sich ein Volumen von 112 cm^3 , da die Teflonrahmen berücksichtigt werden müssen. Die Meßzelle ist zusätzlich nach oben und unten geöffnet. An die untere Öffnung ist ein zylinderförmiges Vorratsgefäß aus Glas angeflanscht, das thermostatisierbar ist. An dieses Gefäß ist wiederum ein thermostatisierbares größeres Vorratsgefäß mit einem Volumen von 2 L angeschlossen. Hier hinein wird die Meßlösung gegeben und über das kleinere Vorratsgefäß in die Meßzelle geleitet. An die obere Öffnung ist ein halbkugelförmiges gläsernes Werkstück mit zwei Öffnungen angeflanscht. Durch die eine Öffnung taucht ein Thermometer bis kurz oberhalb der Zelle in die Meßlösung. Sie ist mit einer Quetschdichtung verschlossen. Die andere Öffnung dient zum Abpumpen der verbrauchten Lösung. Der Auslaß ist mit einer elektrischen Pumpe und einem Magnetventil versehen, um ein schnelles und vollständiges Austauschen der Lösung in der Meßzelle zu gewährleisten. Der Aufbau stellt sicher, daß die Meßlösung bis zur Durchführung der Experimente nur mit Teflon und Glas in Kontakt kommt. Bei der Durchführung wurde darauf geachtet, daß die Meßzelle und die dort angeflanschten Glasgefäße vollständig mit Lösung gefüllt waren. Da die Meßlösung in der Zelle nach jeweils maximal 16 Einzelexperimenten vollständig abgepumpt wurde, hätten sonst aufsteigende Luftblasen durch Brechung und Reflexion den optischen Nachweis der Radikale empfindlich gestört.

Durch eines der senkrechten Fenster kann die Meßzelle mit dem Licht eines Excimer-Lasers (LPX 100, Fa. Lambda Physik) homogen ausgeleuchtet werden. Dazu wird das Licht des Lasers mit Hilfe einer plan-konkav geschliffenen Rechtecklinse aus Quarz auf die Meßzelle fokussiert. Zur Photolyse der Radikalvorläufer wurden zwei verschiedene Wellenlängen des Excimer-Lasers benutzt. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes hängt von der Gasmischung des Lasers und damit der gebildeten Excimere ab. Bei der Verwendung einer Mischung aus Xenon und Fluorid besitzt das Licht eine Wellenlänge von 351 nm, bei einer Mischung aus Krypton und Fluorid hingegen eine Wellenlänge von 248 nm. In beiden Fällen bestand das Badgas aus Helium. Die Intensität wurde an jedem Versuchstag mit einem kalibrierten Energiemeßkopf (Fa. Radiant Dyes) ermittelt.

Rechtwinklig zum einfallenden Photolyselicht ist eine Spiegelanordnung nach White [1] aufgebaut. Diese Anordnung besteht aus zwei gegenüberliegenden Hohlspiegeln, zwischen

denen sich die Meßzelle befindet. Der Abstand der Spiegel wird so justiert, daß sie sich mit ihren vorgegebenen Krümmungen auf einer gemeinsamen, imaginären Kugeloberfläche befinden. Einer der Hohlspiegel ist senkrecht geteilt, während bei dem zweiten Spiegel die oberen Ecken ausgespart sind. Alle Spiegelteile sind auf Aluminiumrahmen befestigt und können durch Stellschrauben justiert werden. Durch eine der ausgesparten Ecken kann ein Lichtstrahl in diese Anordnung eingekoppelt werden. Dieser Lichtstrahl wird durch die Spiegel und damit durch die Meßzelle hindurch mehrfach hin- und herreflektiert. Nach jeweils vier Durchgängen kann der Lichtstrahl durch die zweite ausgesparte Ecke ausgekoppelt werden. Bei den Untersuchungen wurden 16 oder 20 Durchgänge verwendet. Bei einer Breite der Meßzelle von 7 cm erhält man daher Absorptionsweglängen von 112 bzw. 140 cm.

Als Analysenlichtquelle dient ein Helium-Cadmium-Laser (2056-15/35 M, Fa. Omnicrome). Dieser Laser besitzt die Eigenschaft, gleichzeitig Licht mit den Wellenlängen $\lambda = 325.0$ nm und $\lambda = 441.6$ nm zu emittieren. Der Laser erreicht im cw-Betrieb eine Leistung von 15 mW im UV-Bereich und 35 mW im sichtbaren Bereich. Diese beiden Wellenlängen sind gut geeignet, die Radikalanionen Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^- in direkter Absorption nachzuweisen (Abb. 2.2.). Die Wellenlänge im ultravioletten Bereich liegt in beiden Fällen nicht weit von den Absorptionsmaxima der Dihalogenidradikalanionen Cl_2^- und Br_2^- entfernt. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß sich die Maxima der Absorptionen für den Übergang $^2\Sigma_u^+ \rightarrow ^2\Sigma_g^+$ bei den Dihalogenidradikalanionen mit zunehmender Periode zu längeren Wellenlängen verschieben. Die Absorptionsmaxima für Cl_2^- und Br_2^- liegen daher bei 340 nm [2] bzw. 360 nm [3]. Die maximalen Extinktionskoeffizienten betragen in der gleichen Reihenfolge $\epsilon = (8800 \pm 500) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [4] und $\epsilon = (9900 \pm 600) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [5]. Sie zeigen, daß die Dihalogenidradikalanionen starke Absorber sind. Aus den Spektren und den maximalen Extinktionskoeffizienten lassen sich für die Analysenwellenlänge $\lambda = 325$ nm für Cl_2^- und Br_2^- die Extinktionskoeffizienten von $8300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $5800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 2.2.) berechnen. Ein weiteres Radikalanion, dessen Reaktionen nicht untersucht wurden, sondern das bei der Wettbewerbskinetik zur OH-Kinetik Verwendung fand, ist das Dirhodanidradikalanion $(\text{SCN})_2^-$. Als Pseudohalogenid kann dessen Spektrum mit denen der Dihalogenidradikalanionen verglichen werden. Erwartungsgemäß ist das Absorptionsmaximum in diesem Fall mit $\lambda = 475$ nm noch weiter zu größeren Wellenlängen verschoben. Der maximale Extinktionskoeffizient beträgt $\epsilon = 7650 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [6]. Dieses Radikalanion kann mit der Analysenwellenlänge $\lambda = 442$ nm gut nachgewiesen werden, da

das Dirhodanidradikalanion dort noch einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 5700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ besitzt [6].

Die Absorptionsbande des Sulfatradikalanions SO_4^- liegt ebenfalls im blauen Wellenlängenbereich. Es besitzt ein breites Absorptionsmaximum im Bereich von $440 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$. Der maximale Extinktionskoeffizient beträgt dort $\epsilon = 1650 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [7]. Das Sulfatradikalanion absorbiert also deutlich schwächer als die Dihalogenidradikalanionen.

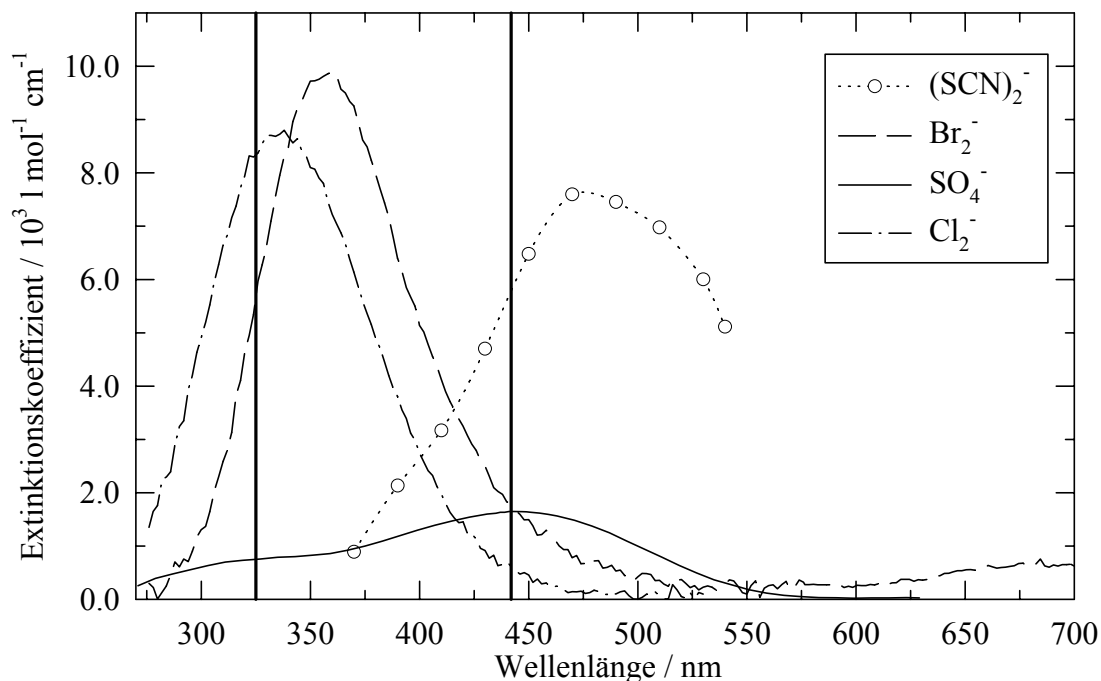


Abb. 2.2.: Absorptionsspektren der untersuchten Radikalanionen Cl_2^- [2, 4], Br_2^- [3, 5], SO_4^- [7], SCN^- [6]. Zum Vergleich sind die Wellenlängen des emittierten Lichtes des HeCd-Lasers eingezeichnet.

Um das jeweils nicht benötigte Licht des HeCd-Lasers abzublocken, werden Filter verwendet. Das UV-Licht kann durch eine 1 cm dicke Plexiglas-Scheibe herausgefiltert werden, die für sichtbares Licht durchlässig ist. Das blaue Licht wird dagegen mit dem Filter UG 11 (Fa. Schott) der Dicke 1 mm abgetrennt. Dieser Filter besitzt bei $\lambda = 442 \text{ nm}$ einen Transmissionsgrad von $< 10^{-5}$, während er bei $\lambda = 325 \text{ nm}$ eine Absorption von nur 17 % aufweist. Es stehen zwei Sätze beschichteter White-Spiegel zur Verfügung. Zur Reflexion des blauen Lichtes reicht eine einfache Beschichtung aus Aluminium, das bei 442 nm eine Reflexion von nahezu 100 % gewährleistet. Für das UV-Licht sind die Spiegel aus Quarz mit

einer Spezialbeschichtung versehen (Fa. Laseroptik Garbsen), die das Licht bei 325 nm zu mehr als 98 % reflektiert.

Der aus der White-Spiegelanordnung ausgekoppelte Lichtstrahl trifft auf eine schnelle Photodiode (S1722, Fa. Hamamatsu), die die Lichtintensität mißt und in ein Spannungssignal umwandelt. Das Signal wird intern verstärkt und mit einem Speicheroszilloskop (4050, Fa. Gould) aufgezeichnet. Jedes Experiment wird durch den Impuls eines Triggeregenerators gestartet. Dieser sendet mit einer variablen Frequenz ein Rechtecksignal zu dem Oszilloskop, das daraufhin mit der Signalaufzeichnung beginnt. Das Triggersignal wird gleichzeitig zu einem Delaygenerator geschickt, der das Signal mit einer veränderbaren Verzögerung weiter zu dem Excimer-Laser gibt. Dadurch wird der Photolyseblitz initiiert, und es wurden die Radikale in der Meßlösung erzeugt.

Mit dem Oszilloskop können mehrere Signale gespeichert und intern gemittelt werden. Das gemittelte Signal wird dann auf einen Kleinrechner überspielt. Dort erfolgt die Auswertung mit Hilfe eines in der Programmiersprache PASCAL geschriebenen Auswertungsprogramms.

2.2. Durchführung der kinetischen Messungen

Während die Radikalanionen in direkter Absorption untersucht wurden, wurde für die Messung der Kinetik des OH-Radikals oder des Cl-Atoms die Methode der Wettbewerbskinetik angewandt. Bei Reaktionen mit geladenen Edukten in Lösung tritt ein primärer kinetischer Salzeffekt auf, der durch Korrekturen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt wurde. Die Durchführung dieser Korrekturen sind in Kap. 2.2.3. dargestellt.

2.2.1. Untersuchungen der Radikalanionen

Zur Erzeugung der Radikale wurde Peroxodisulfat $S_2O_8^{2-}$ verwendet. Diese Verbindungen läßt sich durch Bestrahlung mit UV-Licht spalten. Dabei entstehen Sulfatradikalanionen $SO_4^{\cdot -}$ (R-1).

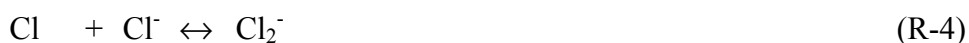


Kinetische Untersuchungen zu diesen Radikalen waren so unmittelbar möglich. Experimente zur Kinetik der Dihalogenidradikalanionen können nur in Gegenwart von Peroxodisulfat und des entsprechenden Halogenids durchgeführt werden. Dabei setzen sich die gebildeten Sulfat-Radikalanionen mit den Halogenidanionen zu Sulfat und dem Halogenatom um (R-2, R-3).





Die gebildeten Halogenatome addieren ein weiteres Halogenidanion und stehen mit den Dihalogenidradikalanionen im Gleichgewicht (R-4, R-5).



Dieser relativ komplizierte Bildungsmechanismus der Dihalogenidradikalanionen führt dazu, daß nur unter bestimmten Bedingungen kinetische Untersuchungen möglich sind. Bei den Messungen muß sichergestellt sein, daß erstens die Bildung der Radikalanionen X_2^- um mindestens eine Größenordnung schneller erfolgt als der Abbau durch die zu untersuchende Reaktion und zweitens die absorbierende Spezies bei der Analysenwellenlänge ausschließlich das Dihalogenidradikalanion X_2^- ist. Gleichzeitig sollte die Halogenidkonzentration möglichst gering sein, um die Experimente bei kleinen Ionenstärken durchführen zu können. Als guter Kompromiß stellte sich eine Halogenidkonzentration von 0.1 M heraus. Hierzu lassen sich die folgenden Überlegungen hinsichtlich der genannten Anforderungen anstellen. Der Photolyseblitz des Excimer-Lasers und damit die Bildung der SO_4^- -Radikalanionen hat eine Dauer von ca. 20 Nanosekunden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Sulfatradikalanions betragen mit Chlorid $k_2 = 3.3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. mit Bromid $k_3 = 2.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kap. 2.5.1.). Für die dann folgende Bildung der Dihalogenidradikalanionen aus den Halogenatomen gelten die folgenden Geschwindigkeitskonstanten $k_4 = 2.7 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kap. 2.3.1.) bzw. $k_5 = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8]. In beiden Fällen ist die Reaktion mit den Sulfatradikalanionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei der angegebenen Halogenidkonzentration lassen sich somit Halbwertszeiten für den SO_4^- -Abbau und entsprechend für die Bildung der Dihalogenidradikalanionen von $2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ für Cl_2^- und $3 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ für Br_2^- errechnen. Das bedeutet, daß gemessene Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, die kleiner als $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ sind, auf jeden Fall von den Bildungsreaktionen unbeeinflusst bleiben. Genauso kann man unter diesen Bedingungen davon ausgehen, daß eine eventuelle Absorption der SO_4^- -Radikalanionen keine Rolle spielt, da sie zu Beginn des Abbaus der Dihalogenidradikalanionen bereits vollständig umgesetzt sind. Beachtet werden muß jedoch die Absorption der Halogenatome. Diese absorbieren ebenfalls bei der Analysenwellenlänge $\lambda = 325 \text{ nm}$. Sie besitzen dort Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\text{Cl}} = 3700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{Br}} = 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [9]. Da es sich um dynamische Gleichgewichte zwischen den Halogenatomen und den Dihalogenidradikalanionen handelt, können die Konzentrationsverhältnisse mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Sie

beträgt im Falle des Chlorids $K_4 = 1.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ [4], für Bromid hingegen $K_5 = 2.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ [8]. Bei den eingesetzten Halogenidkonzentrationen von 0.1 M ergeben sich Verhältnisse der Konzentrationen von Dihalogenidradikalanionen zu Halogenatomen von $1.9 \cdot 10^4$ für Chlorid und $2.2 \cdot 10^4$ im Falle des Bromids. Weiterhin wirkt sich auf die Gesamtabsorption noch das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten aus. Dieses beträgt 2.4 beim Chlorid und 8.3 beim Bromid. Daraus ergibt sich, daß die Anteile der Halogenatome an den gemessenen Absorptionen in beiden Fällen weniger als $2 \cdot 10^{-3} \%$ betragen und damit vernachlässigbar sind.

Die Peroxodisulfatkonzentrationen wurden bei den verschiedenen Photolysewellenlängen unterschiedlich gewählt. Wurde bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ photolysiert, so reichten Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ aus, um gut nachweisbare Mengen von Radikalen zu erzeugen. Bei der Wellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$ mußte eine höhere Peroxodisulfatkonzentration von $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ angewandt werden, da der Extinktionskoeffizient des Vorläufers mit höheren Wellenlängen abnimmt. Mit diesen Koeffizienten und den Quantenausbeuten lassen sich die Radikalanfangskonzentrationen unter Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnen. Für Peroxodisulfat betragen die Extinktionskoeffizienten $27.5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ und $0.25 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 351 \text{ nm}$ [10]; für die Quantenausbeuten gelten die Werte 1.4 bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ und 0.51 bei $\lambda = 351 \text{ nm}$ [7]. Bei typischen Photolyseenergien von ca. 80 mJ pro Laserblitz ergeben sich Anfangskonzentrationen von $[\text{SO}_4^-]_0 = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ bei der Photolyse bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ und $[\text{SO}_4^-]_0 = 5.5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ bei $\lambda = 351 \text{ nm}$. Unter Annahme der vollständigen Umsetzung der SO_4^- -Radikalanionen zu den Dihalogenidradikalanionen resultieren daraus für diese die gleichen Anfangskonzentrationen.

Die kinetischen Experimente wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt. Der zu untersuchende Reaktand muß, verglichen mit den Radikalen, in großem Überschuß vorliegen, so daß seine Konzentration während der Messung als konstant angesehen werden kann. Die meßbaren Geschwindigkeitskonstanten erhält man experimentell durch die Auswertung der aufgenommenen Absorptions-Zeit-Profile. Die sehr schnell gebildeten Radikale führen zu einer Abschwächung der Intensität des Analysenlichtes. Diese nimmt mit dem Abbau der Radikale ab, bis die Intensität vor dem Beginn des Experimentes wieder erreicht ist. Um diese Signale sinnvoll und einfach auswerten zu können, muß gewährleistet sein, daß die Bildung der Radikale um mindestens eine Größenordnung schneller als deren Abbau erfolgt. Bei den kinetischen Untersuchungen wurden in der Regel 8 bis 16 Einzelexperimente durchgeführt und zu einem auswertbaren Meßsignal gemittelt. Ein

typisches Signal ist in Abb. 2.3. wiedergegeben. Das gemittelte Signal wurde auf einen Kleinrechner überspielt und ausgewertet.

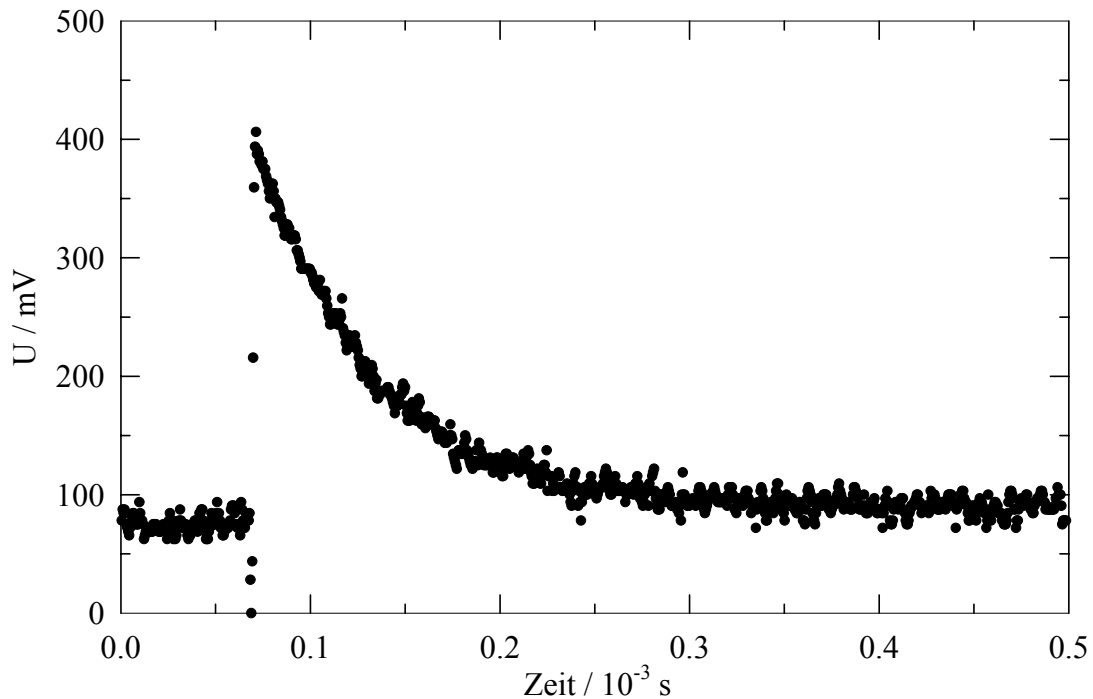


Abb. 2.3.: Typisches Meßsignal gemittelt aus acht Einzelexperimenten. Die Lösung enthielt $5.0 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.10 M NaCl und $1.06 \cdot 10^{-4}$ M p-Xylol; $T = 298$ K, $\text{pH} = 4.2$, $U_0 = 1120$ mV.

Die Radikalreaktionen gehorchen einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz zweiter Ordnung (G-1). Durch die gewählten Bedingungen kann das Konzentrations-Zeit-Profil des untersuchten Radikals mit einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz erster Ordnung (G-3) beschrieben werden.

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{2\text{nd}} \cdot [R][X] \quad (\text{G-1})$$

$$k_{1\text{st}} = k_{2\text{nd}} \cdot [R] = \text{konstant} \quad (\text{G-2})$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{1\text{st}} \cdot [X] \quad (\text{G-3})$$

Die Lösung der Differentialgleichung G-3 liefert Gleichung G-4, die die Radikalkonzentration als Funktion der Zeit beschreibt.

$$[X] = [X]_0 \cdot \exp(-k_{1\text{st}} \cdot t) \quad (\text{G-4})$$

Entsprechend gilt für die Änderung der Konzentration in dem Zeitintervall Δt die Gleichung G-5:

$$\Delta[X] = \exp(-k_{1st} \cdot \Delta t) \quad (G-5)$$

Der Zusammenhang zwischen der gemessenen Absorption und der Konzentration wird wiederum durch das Lambert-Beersche Gesetz (G-6) beschrieben, wobei I der Lichtintensität und U der von der Photodiode gemessenen Spannung entspricht.

$$E = \frac{I}{I_0} = \frac{U}{U_0} = \exp(-\varepsilon \cdot d \cdot [X]) \quad (G-6)$$

Hieraus folgt für die Änderung der Konzentration die Gleichung G-7.

$$\Delta[X] = \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \ln\left(\frac{U_0}{\Delta U}\right) \quad (G-7)$$

Die Kombination der Gleichungen G-5 und G-7 ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln\left(\ln\left(\frac{U}{U_0}\right)\right)$ und der Zeit Δt . Die Proportionalitätskonstante ist dabei gerade die gesuchte Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k_{1st} (G-8).

$$\ln\left(\ln\left(\frac{U}{U_0}\right)\right) \propto k_{1st} \cdot \Delta t \quad (G-8)$$

Da diese Gleichung für Änderungen der Spannung und der Zeit gilt, kann die Auswertung zu einem beliebigen Zeitpunkt begonnen werden. Von diesem willkürlich gewählten „Nullpunkt“ aus werden alle weiteren Wertepaare berechnet. Zur Auswertung wird zusätzlich die Spannung U_0 benötigt. Diese entspricht der gemessenen Spannung U ohne Absorption durch die zu untersuchenden Radikale. Eine derartige Auswertung ist für das in Abb. 2.3. wiedergegebene Signal beispielhaft durchgeführt. Abb. 2.4. zeigt, daß der geforderte lineare Zusammenhang über mehr als drei Halbwertszeiten besteht. Diese Linearität zeigt an, daß das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz erster Ordnung in bezug auf die untersuchten Radikale zutreffend ist. In der Regel wurden acht gemittelte Signale ausgewertet. Diese automatisierte Auswertung erfolgte mit einem PASCAL-Programm. Aus diesen acht Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden Mittelwert und Fehler mit der Standardabweichung inklusive des Studentschen Faktors berechnet und der verwendeten Reaktandenkonzentration zugeordnet.

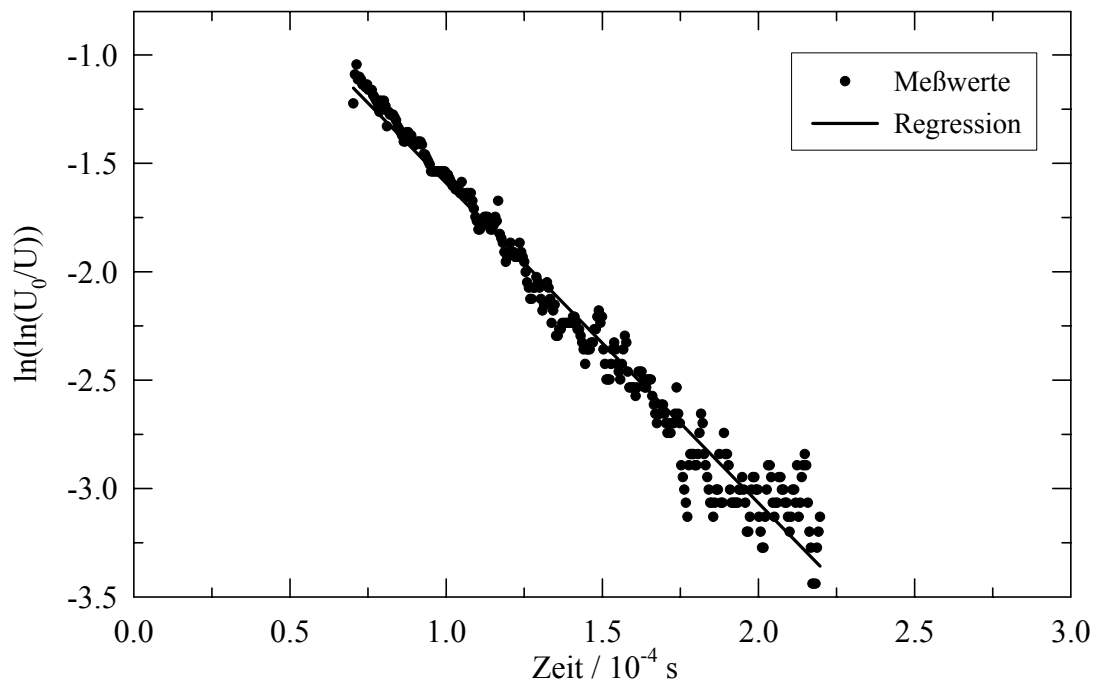


Abb. 2.4.: Auftragung von $\ln(\ln(U_0 / U))$ gegen t nach Gleichung G-8 für das Signal aus Abb. 2.3.. Die Regression ergibt eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{1st} = (14.7 \pm 0.3) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ mit einem Regressionskoeffizienten von $r = 0.986$.

In der Regel wurden Messungen ohne Reaktand und mit mindestens vier verschiedenen Reaktandenkonzentrationen durchgeführt. Hierbei entspricht die gemessene Geschwindigkeitskonstante ohne Reaktand der möglichen Reaktion der Radikale mit den Vorläuferverbindungen, mit dem Wasser oder mit Verunreinigungen des Systems. Eine Ausnahme stellen dabei die Messungen zur Br_2^- -Kinetik dar. In diesem Falle wurden die Geschwindigkeitskonstanten ohne Reaktand verworfen, da dort auch ein Beitrag durch die schnelle Selbstreaktion (R-7) festzustellen war.



Für diese Reaktion beträgt die Geschwindigkeitskonstante $k_6 = (1.7 \pm 0.1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ [11]. Diese Reaktion, die bei Anwesenheit eines Reaktanden unterdrückt wird, führt bei der Auswertung zu einer zu hohen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Es wurden daher Messungen bei fünf verschiedenen Reaktandenkonzentrationen durchgeführt und ausgewertet.

Eine Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration ergibt analog der Gleichung G-3 eine Gerade mit einer Steigung,

die der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung entspricht. In der Regel wurden die Reaktandenkonzentrationen so variiert, daß die kleinste Konzentration mindestens dem zehnfachen der Radikalanfangskonzentration entsprach. Die größte Konzentration wurde jeweils so gewählt, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante ca. 10000 s^{-1} betrug. In einigen Fällen konnten diese Vorgaben jedoch aufgrund geringer Löslichkeit der Reaktanden und gleichzeitig kleinen Geschwindigkeitskonstanten nicht realisiert werden.

Für die Meßlösungen wurde bidestilliertes und mit einer Millipore-Anlage gereinigtes Wasser verwendet. Der Widerstand des Wassers wurde regelmäßig kontrolliert und betrug bei jeder Messung $R(\text{H}_2\text{O}) > 18 \text{ M}\Omega$. Für jede Meßreihe wurden 2 L Lösung benötigt. Die Meßlösung enthielt neben den Reaktanden $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 0.1 M NaCl bzw. NaBr , wenn die Photolyse bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ durchgeführt wurde. Bei der Photolyse bei $\lambda = 351 \text{ nm}$ wurde die Konzentration an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ auf $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ erhöht. Die Lösungen wurden bei Untersuchungen von nicht-aciden Verbindungen mit konzentrierter Perchlorsäure HClO_4 auf einen pH-Wert von ca. 4 angesäuert. Bei aciden Verbindungen wurden die pH-Werte variiert, um Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion sowohl mit der freien Säure, als auch mit dem zugehörigen Anion zu erhalten. Der pH-Wert jeder Meßlösung wurde direkt mit einem pH-Meter (CG 840, Fa. Schott) mit einer kalibrierten Glaselektrode gemessen. Zur Durchführung der Messungen bei verschiedenen Ionenstärken wurde Natriumperchlorat benutzt. Die verwendeten Chemikalien waren von der Firma Fluka. Sie besaßen höchstmögliche Reinheit und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. In der Regel wurden die Konzentrationen bei Feststoffen durch die Einwaage, bei Flüssigkeiten volumetrisch bestimmt. Bei den Experimenten mit schwerlöslichen aromatischen Reaktanden wurden deren Konzentrationen durch spektroskopische Methoden verifiziert. Dies ist in den jeweiligen Kapiteln genauer beschrieben.

Die Meßlösungen wurden in das thermostatisierbare Vorratsgefäß gegeben und auf die Meßtemperatur gebracht. Für die Messungen bei sehr tiefen oder hohen Temperaturen wurden die Lösungen vorher mit einem Eisbad abgekühlt oder in einem Thermostaten erwärmt.

2.2.2. Anwendung der Wettbewerbskinetik

Die Kinetik von OH-Radikalen oder Cl-Atomen in wäßriger Lösung wurde nicht in direkter Absorption untersucht. Diese Verbindungen treten fast immer in Kombination mit anderen starken Absorbieren auf und besitzen aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur extrem kurze Lebensdauern. Eine einfachere Methode zur kinetischen Untersuchung ist in diesen Fällen die

Wettbewerbskinetik, bei der allerdings einige Voraussetzungen erfüllt sein müssen, die am Beispiel des OH-Radikals vorgestellt werden. Man läßt das zu untersuchende Radikal mit einer Referenzverbindung reagieren. Dabei entsteht ein absorbierendes Produkt, welches spektroskopisch nachgewiesen wird. Bei der Untersuchung der OH-Radikale kann z.B. Rhodanid SCN^- als Referenz verwendet werden. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entsteht zunächst ein Rhodanidradikal SCN , das analog den Halogeniden ein weiteres Rhodanidanion addiert (R-7).



Das Dirhodanidradikalanion $(\text{SCN})_2^-$ ist, wie schon beschrieben, ein starker Absorber im blauen Wellenlängenbereich, der mit der Analysenwellenlänge $\lambda = 442 \text{ nm}$ gut nachgewiesen werden kann (Abb. 2.2.).

Wird nun ein weiterer Reaktand A in die Meßlösung gegeben, so reagieren die OH-Radikale teilweise mit diesem Reaktand (R-8).



Dies führt dazu, daß die maximale Extinktion durch das $(\text{SCN})_2^-$ -Radikalanion abnimmt, da nicht mehr alle OH-Radikale mit Rhodanidanion reagieren. Für das Verhältnis der maximalen Extinktionen E_0 ohne Reaktand A und E mit Reaktand A erhält man die Gleichung G-9 [12].

$$\frac{E_0}{E} = 1 + \frac{k_8 \cdot [\text{A}]}{k_7 \cdot [\text{SCN}^-]} \quad (\text{G-9})$$

Man geht dabei so vor, daß bei konstanter Rhodanidkonzentration die Konzentration des Reaktanden A variiert wird. Mit Hilfe der gemessenen Spannungs-Zeit-Profile wurden die maximalen Extinktionen ermittelt. Eine Auftragung E_0 / E gegen $[\text{A}] / [\text{SCN}^-]$ liefert eine Gerade mit einem y-Achsenabschnitt von 1 und einer dimensionslosen Steigung, die dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_8 / k_7 entspricht. Da die Konstante k_7 der Reaktion des OH-Radikals mit Rhodanid bekannt ist, läßt sich somit die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_8 berechnen.

Auch bei diesen Messungen wurden in der Regel acht bis sechzehn Einzelexperimente zu einem auswertbaren Signal gemittelt. Es wurden immer acht dieser gemittelten Signale ausgewertet und zu einem Mittelwert mit Fehler zusammengefaßt. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung wurden jeweils vier verschiedene Reaktandenkonzentrationen untersucht. Die Verbindungen A und SCN^- müssen verglichen mit den OH-Radikalen in großem Überschuß vorhanden sein.

Die Erzeugung der Cl-Atome erfolgte wie bei den Untersuchungen zum Cl_2^- -Radikalanion. Bei den Experimenten zur OH-Kinetik wurde hingegen der Vorläufer H_2O_2 eingesetzt, welcher sich durch Bestrahlung mit UV-Licht in zwei OH-Radikale spalten läßt (R-9).



Die H_2O_2 -Konzentration betrug $5 \cdot 10^{-4}$ M. Der Vorläufer wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm mit einer durchschnittlichen Photolyseenergie von ca. 60 mJ pro Blitz photolysiert. Mit dem für diese Wellenlänge gültigen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 64.22 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [13] und der Quantenausbeute $\phi = 1.5$ [14] ergibt sich eine durchschnittliche OH-Anfangskonzentration von $[\text{OH}]_0 = 3.4 \cdot 10^{-7}$ M.

2.2.3. Korrektur für Ionenstärkeeffekte

Bei der Untersuchung von Reaktionen zweier geladener Moleküle in Lösung muß der primäre kinetische Salzeffekt berücksichtigt werden. Eine Zunahme der Ionenstärke I der Lösung führt bei Reaktionen zwischen gleichnamig geladenen Teilchen zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten; bei entgegengesetzt geladenen Molekülen ist eine Abnahme der meßbaren Konstanten festzustellen. Dieser Effekt entsteht, da der hochgeladene Übergangszustand bei gleichnamig geladenen Edukten in Lösungen hoher Ionenstärke besser stabilisiert werden kann. Dadurch wird die Aktivierungsenergie erniedrigt und die Reaktion beschleunigt. Durch die Davies-Gleichung G-10 [15] kann der Einfluß der Ionenstärke I auf die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Die Gültigkeit dieser Gleichung ist allerdings auf einen Bereich von $I \leq 0.5$ M beschränkt.

$$\log k(I) = \log k(I \rightarrow 0) + 1.018 \cdot z_A z_B \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 \cdot I \right) \quad (\text{G-10})$$

Hierbei sind z_A und z_B die Ladungszahlen der Edukte A und B. Die Ionenstärke I berechnet sich nach Gleichung G-10, wobei alle geladenen Spezies in der Lösung mit den Ladungszahlen z_i und den Konzentrationen c_i berücksichtigt werden müssen.

$$I = 0.5 \cdot \sum (c_i \cdot z_i^2) \quad (\text{G-11})$$

Nach der Berechnung der Ionenstärken der einzelnen Meßlösungen wurden die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung nach G-10 auf eine Ionenstärke $I \rightarrow 0$ korrigiert. Die korrigierten Konstanten wurden dann zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung herangezogen.

2.3. Ergebnisse zur Kinetik von Reaktionen des Cl_2^- -Radikalanions

Es wurden Untersuchungen zur Bildung des Dichloridradikalanions aus dem Cl-Atom und zur Gleichgewichtskonstanten K_4 durchgeführt. Außerdem wurden Reaktionen des Cl_2^- -Radikalanions mit einer Reihe von organischen und anorganischen Verbindungen durchgeführt.

2.3.1. Untersuchungen zur Gleichgewichtskonstanten $\text{Cl} / \text{Cl}_2^-$

Das dynamische Gleichgewicht zwischen Cl und Cl_2^- entsteht durch die schnelle Addition des Cl-Atoms an ein Chloridanion und dem folgenden schnellen Zerfall des Cl_2^- -Radikalanions. Die Bildungsreaktion wurde mit Hilfe der Wettbewerbskinetik untersucht. Gemessen wurde dabei die maximale Absorption durch das Cl_2^- bei $\lambda = 325 \text{ nm}$ in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von tert.-Butanol bzw. Essigsäure. Die durch die Reaktion R-2 der Sulfatradikale mit Chlorid gebildeten Chloratome haben die Möglichkeit, sowohl mit einem weiteren Chloridanion (R-4), als auch mit der Referenzsubstanz t-BuOH (R-10) bzw. Essigsäure (R-11) zu reagieren.



Für die Referenzverbindungen sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Cl-Atomen in wässriger Lösung bekannt. Gilbert et al. [16] haben mit zeitaufgelösten Elektronenspinresonanzuntersuchungen die Konstanten $k_{10} = 2.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{11} = 2.0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Abb. 2.5. zeigt die Auftragung E_0 / E gegen das Verhältnis der Konzentrationen von tert.-BuOH zu Chlorid zur Untersuchung der Reaktion R-4. Die ermittelte Steigung beträgt $m = 0.082 \pm 0.002$. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gilt also:

$$\frac{k_4}{k_{10}} = 0.082 \pm 0.002 \quad (\text{G-12})$$

Die für R-5 berechnete Geschwindigkeitkonstante ist in Tab. 2.1. angegeben.

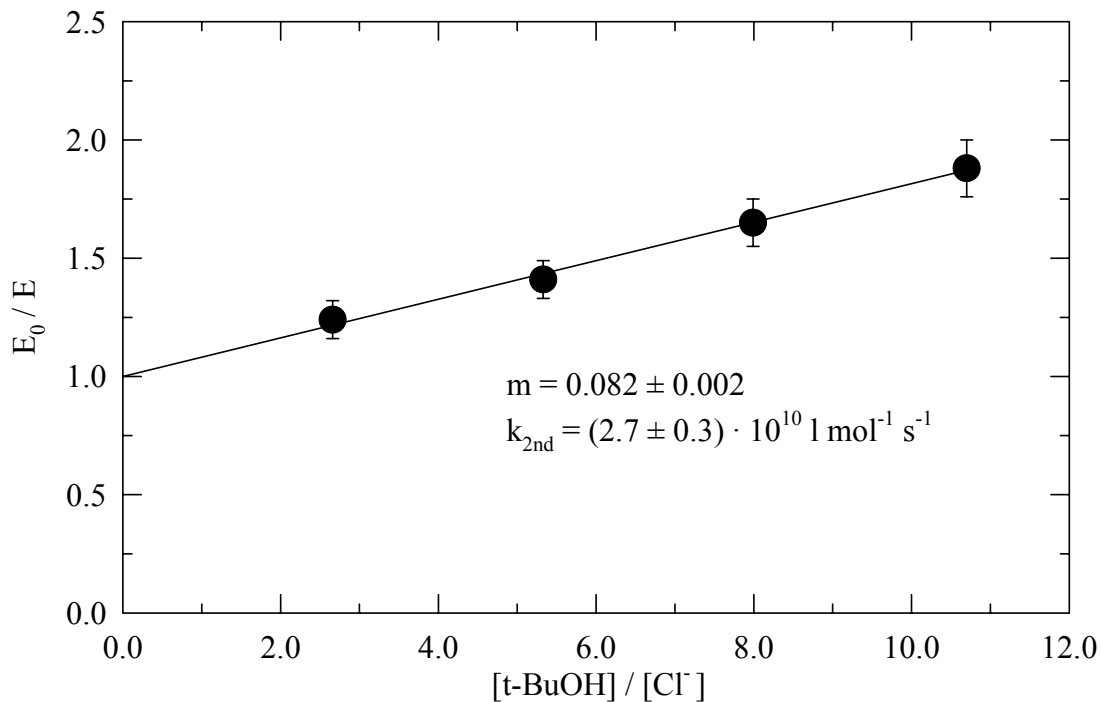


Abb. 2.5.: Auftragung E_0 / E gegen das Verhältnis der Konzentrationen von tert.-BuOH zu Chlorid zur Untersuchung der Reaktion R-4 von Cl mit Cl^- bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

Allerdings wurde von Gilbert et al. [16] nicht angegeben, bei welchem pH-Wert die Experimente zu Reaktion R-11 durchgeführt wurden. In der Regel sind jedoch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Radikalen mit freien Säuren und deren Anionen stark unterschiedlich. Daher erscheinen die berechneten Ergebnisse mit tert.-BuOH als Referenz zuverlässiger. Abb. 2.6. zeigt die Auftragung E_0 / E gegen das Verhältnis der Konzentrationen von Essigsäure zu Chlorid. Die Messungen wurden bei einem pH-Wert von 4 durchgeführt.

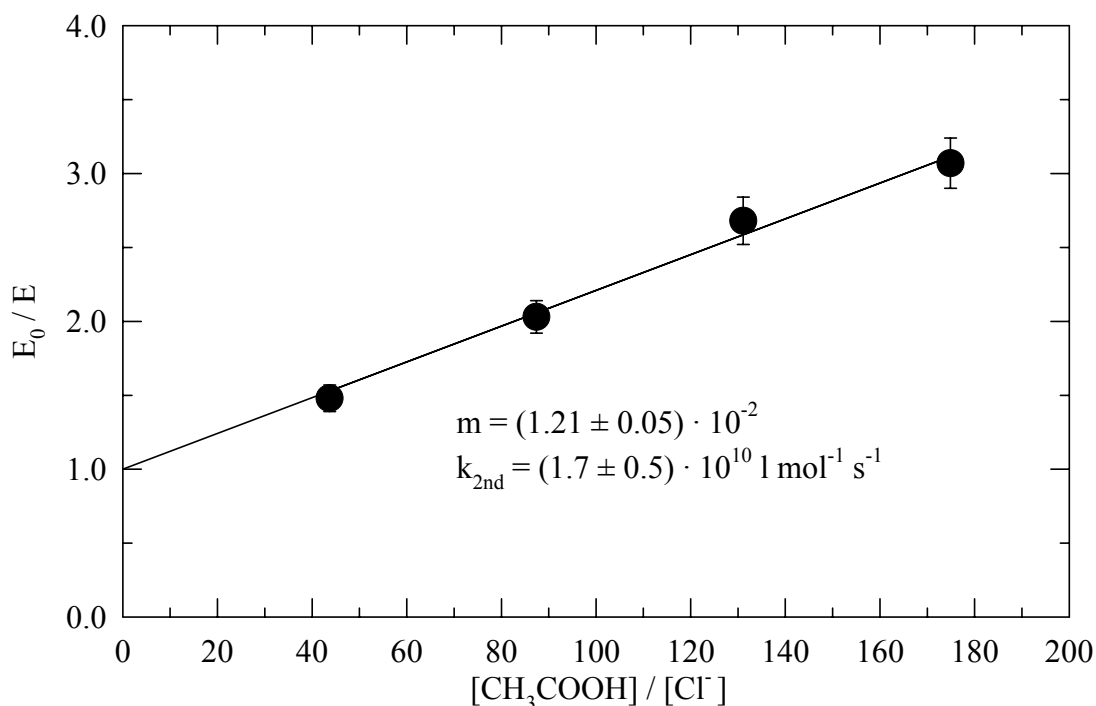


Abb. 2.6.: Auftragung E_0 / E gegen das Verhältnis der Konzentrationen von Essigsäure zu Chlorid zur Untersuchung der Reaktion $\text{Cl} + \text{Cl}^-$ mit Essigsäure als Referenz.

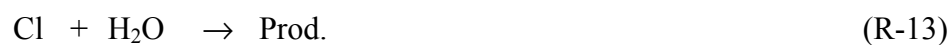
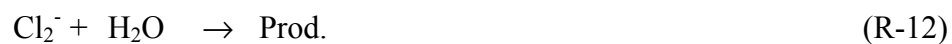
Die ermittelte Steigung beträgt $m = (1.21 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante für R-4 ist in Tabelle 2.1. zusammen mit weiteren Literaturwerten aufgeführt.

Tab. 2.1.: Vergleich der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion R-4 von Cl mit Cl^- bei $T = 298 \text{ K}$.

$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}]}$	$\frac{I}{[\text{M}]}$	pH	Methode	Lit.
$(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	4	Wettbewerbskinetik (Ref. t-BuOH)	Diese Arbeit
$(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^{10}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	4	Wettbewerbskinetik (Ref. Essigsäure)	Diese Arbeit
$2.1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2	Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[4]
$8 \cdot 10^9$	0.15	3.5	Photolyse von Cl_2^-	[17]
$6.5 \cdot 10^9$	$> 8.5 \cdot 10^{-3}$	10.0	Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[9]

Nagarajan und Fessenden [17] ermittelten ihren Wert, indem sie Cl_2^- während des üblichen Abbaus photolysierten. Die dadurch entstandenen Cl-Atome reagierten erneut mit Chlorid und führen so zu einer Rückbildung der Dichlorid-Radikalanionen. Diese Rückbildung wurde bei verschiedenen Chloridkonzentrationen untersucht und kinetisch ausgewertet. Jedoch wurden die Ausgangskonzentrationen an Cl_2^- nicht wieder erreicht, was zu der niedrigen Geschwindigkeitskonstante geführt haben könnte. Die von Jayson et al. [4] und Kläning und Wolff [9] angegebenen Werte wurden mit Hilfe komplexer Reaktionsmechanismen berechnet. Die so erhaltenen Werte sind in der Regel von den weiteren verwendeten Konstanten abhängig und daher mit größeren Fehlern behaftet. Die in dieser Arbeit ermittelten Konstanten sind in guter Übereinstimmung mit dem von Jayson et al. [4] angegebenen Wert. Der niedrigere Wert von Kläning und Wolff [9] läßt sich vielleicht auch auf den höheren pH-Wert zurückführen. Ebenso können höhere Ionenstärken durch den sekundären kinetischen Salzeffekt, der den Einfluß der Ionenstärke auf Reaktionen mit neutralen Molekülen beschreibt, die Geschwindigkeitskonstante verringern. Dieser Effekt wurde z.B. auch bei Reaktionen des Cl_2^- gefunden (Kap. 2.3.3.).

Untersuchungen zur Abreaktion des Cl_2^- -Radikalanions in Wasser ohne Zusatz eines weiteren Reaktanden zeigen, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung stark von der Chloridkonzentration abhängt. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß Cl_2^- und Cl mit Wasser unterschiedlich schnell reagieren können. Durch die Chloridkonzentration werden nun die jeweiligen Anteile an Cl_2^- und Cl festgelegt. Ändern sich diese Anteile, so ändern sich auch die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Abreaktion. Es gilt der folgende Mechanismus:



Das Gleichgewicht zwischen Cl und Cl_2^- durch die Reaktion R-4 läßt sich durch die Gleichgewichtskonstante K_4 beschreiben.

$$K_4 = \frac{[\text{Cl}_2^-]}{[\text{Cl}] \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (\text{G-13})$$

Unter der Annahme, daß die Einstellung des Gleichgewichtes immer schnell - verglichen mit den Reaktionen R-12 bzw. R-13 - erfolgt, läßt sich für Cl_2^- das folgende Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz aufstellen.

$$-\frac{d[\text{Cl}_2^-]}{dt} = k_{12} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Cl}_2^-] + k_{13} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \frac{[\text{Cl}_2^-]}{K_4 \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (\text{G-14})$$

Für die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_{obs} der Abreaktion des Cl_2^- gilt dann:

$$k_{\text{obs}} = k_{12} \cdot [\text{H}_2\text{O}] + \frac{k_{13} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{K_4 \cdot [\text{Cl}^-]} = k_{12}'' + \frac{k_{13}''}{K_4 \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (\text{G-15})$$

Eine Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstante gegen den Kehrwert der Chloridkonzentration ergibt daher eine Gerade mit dem Achsenabschnitt k_{12}'' und der Steigung k_{13}'' / K_4 (Abb. 2.6.). Aus den Werten resultiert ein negativer Achsenabschnitt von $k_{12}'' \approx -700 \text{ s}^{-1}$, d.h. die Reaktion des Cl_2^- -Radikalanions mit Wasser ist vernachlässigbar klein. Die ermittelte Steigung ergibt einen Wert von $m = (1.51 \pm 0.15) \text{ M s}^{-1}$. Bei der Verwendung einer Gleichgewichtskonstante von $K_4 = 1.9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ [4] errechnet sich für die Reaktion R-13 des Chloratoms mit Wasser eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{13}'' = (2.9 \pm 0.3) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ für $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$.

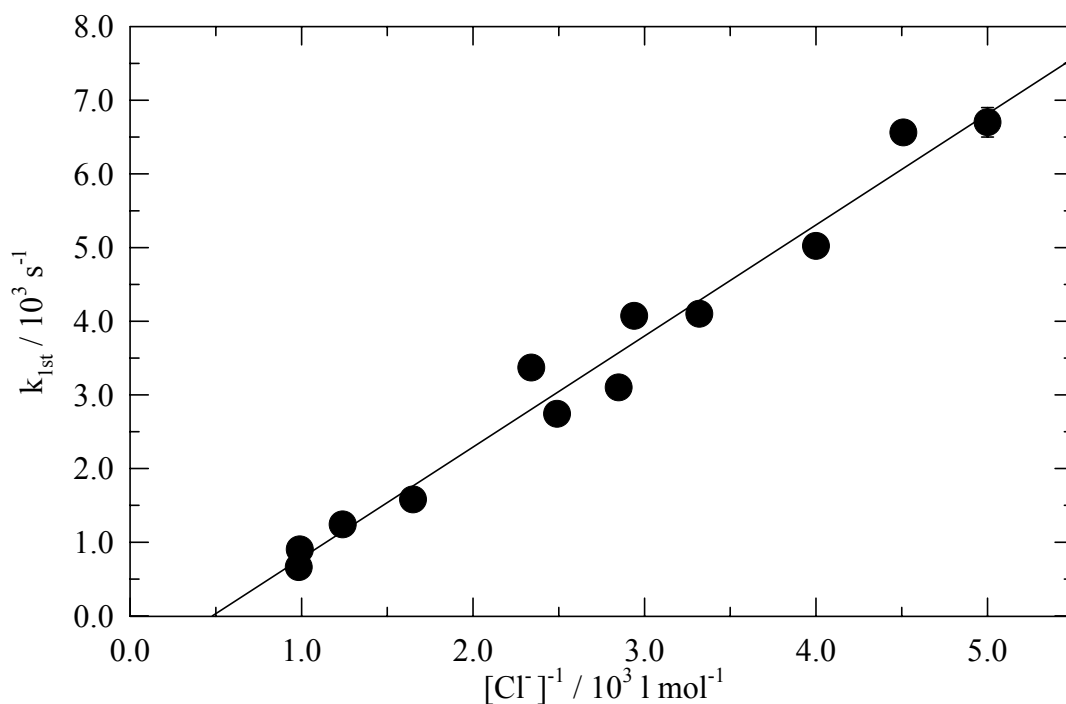


Abb. 2.7.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Abreaktion von Cl_2^- in Wasser bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$ gegen den Kehrwert der Cl^- -Konzentration.

Die Konstante von $k_{13}'' = (2.9 \pm 0.3) \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ist in guter Übereinstimmung mit den Werten von McElroy von $2.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 293 \text{ K}$ [18] und von Klänig und Wolff von $1.6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

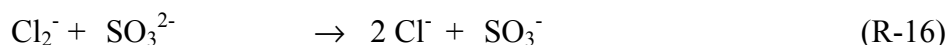
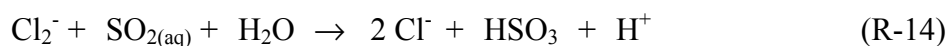
bei Zimmertemperatur [9]. Von Adams et al. [19] stammt eine andere Gleichgewichtskonstante von $K_4 = (4.7 \pm 0.4) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$. Verwendet man diesen Wert zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten, so erhält man $k_{13}'' = (7.1 \pm 1.3) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Der Wert erscheint, wie die Gleichgewichtskonstante, im Vergleich mit den Literaturwerten zu niedrig.

2.3.2. Reaktionen mit anorganischen und organischen Säuren und Anionen

Die kinetischen Untersuchungen der Säuren zeigten, daß die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten stark vom pH-Wert der Meßlösung abhängen. Diese Unterschiede erklären sich dadurch, daß die freien Säuren und ihre zugehörigen Anionen verschieden schnell mit den Cl_2^- -Radikalanionen reagieren. Die Experimente wurden soweit möglich bei extrem unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt, um die Konstanten der einzelnen Elementarschritte bestimmen zu können. Der pH-Wert der Meßlösung konnte jedoch nicht beliebig erhöht werden, da in stark alkalischen Lösungen eine basenkatalysierte Zersetzung des Peroxodisulfats stattfindet, die zum Abbau des Radikalvorläufers führt. Bei der mittelstarken salpetrigen Säure HNO_2 wurde nur die Reaktion des Anions untersucht.

2.3.2.1. Reaktionen mit gelösten Schwefel(IV)-Verbindungen

In wäßriger Lösung existieren verschiedene S(IV)-Spezies. Aus dem aquatisierten $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ bilden sich durch Abgabe von Protonen sowohl Hydrogensulfit- HSO_3^- , als auch Sulfitanionen SO_3^{2-} . In Lösung liegen daher je nach pH-Wert unterschiedliche Anteile der drei möglichen S(IV)-Verbindungen vor. Im stark sauren Bereich ist das aquatisierte $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ vorherrschend. Bei höheren pH-Werten um 5 dominiert HSO_3^- , während im alkalischen Bereich praktisch ausschließlich SO_3^{2-} vorhanden ist. Es wurden daher die drei möglichen Reaktionen des Cl_2^- -Radikalanions R-14 bis R-16 mit gelöstem S(IV) untersucht.



Bei den Messungen muß berücksichtigt werden, daß S(IV) in Wasser durch thermische Reaktionen zu Sulfat oxidiert wird. Die Oxidation wird noch durch den Radikalvorläufer Peroxodisulfat beschleunigt, welches ebenfalls durch langsame thermische Reaktionen in SO_4^- -Radikalanionen zerfällt, die zur Oxidation des S(IV) beitragen können. Diese Oxidation erfolgt schneller bei höheren Temperaturen und pH-Werten. Die Messungen konnten bei

hohen pH-Werten nur bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Um den Einfluß der Oxidation möglichst gering zu halten, wurden die Meßlösungen erst unmittelbar vor den Messungen hergestellt. Bei den Reaktionen R-14 bis R-16 entstehen SO_3^- -Radikalanionen, die auch die katalytische Oxidation von gelöstem S(IV) verursachen. Daher konnte jede Meßlösung nur zu einer einzigen Messung verwendet werden.

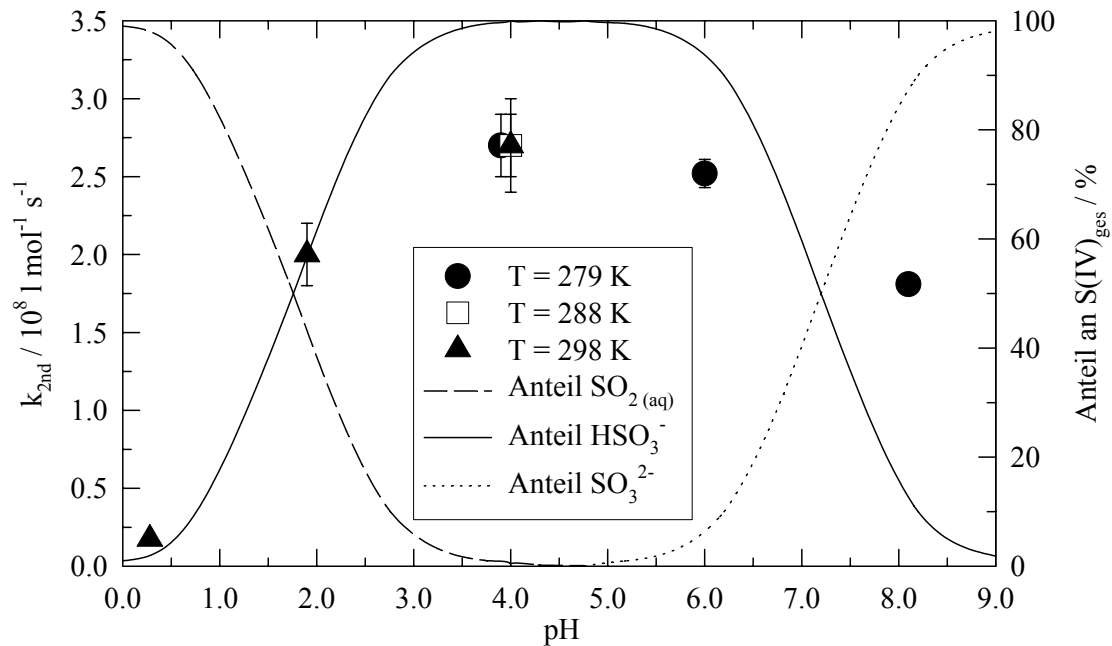
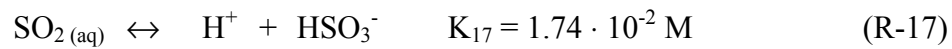


Abb. 2.8.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von Cl_2^- mit gelöstem S(IV) und Anteile der S(IV)-Spezies als Funktion des pH-Wertes.

Es wurden Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt, um Geschwindigkeitskonstanten für die Elementarschritte R-14 bis R-16 zu bestimmen. Abb. 2.8. zeigt die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Meßtemperaturen. Die Einstellung der pH-Werte > 4 erfolgte mit einem Dihydrogen-/Hydrogenphosphat-Puffer. Es kann festgestellt werden, daß die Geschwindigkeitskonstante bei $\text{pH} = 4$ ein Maximum besitzt. Bei diesem pH-Wert liegt das gelöste S(IV) zu über 99 % als Hydrogensulfit vor. Die bei diesem pH-Wert gemessene Geschwindigkeitskonstante wird daher der Reaktion R-15 zugeschrieben. Mit diesem Wert kann man nun die bei höheren und niedrigeren pH-Werten ermittelten Konstanten korrigieren, so daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen R-14 bzw. R-16 berechnet werden

können. Zur Ermittlung der Anteile der einzelnen S(IV)-Spezies bei den verschiedenen pH-Werten benötigt man die Dissoziationskonstanten des aquatisierten Schwefeldioxids $\text{SO}_2(\text{aq})$. Für die beiden Dissoziationen wurden die folgenden K_s -Werte verwendet [20]:



Dabei muß allerdings beachtet werden, daß die Dissoziationskonstanten wie die Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke abhängig sind [21]. Es wurde hier eine Korrektur sowohl der Dissoziationskonstanten als auch der gemessenen Konstanten erster Ordnung mit Hilfe der Davies-Gleichung durchgeführt. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind:

$$k_{14} (I = 0.6 \text{ M}) < 6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$k_{15} (I \rightarrow 0) = (1.7 \pm 0.2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$k_{16} (I \rightarrow 0) = (6.2 \pm 0.3) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad T = 279 \text{ K}$$

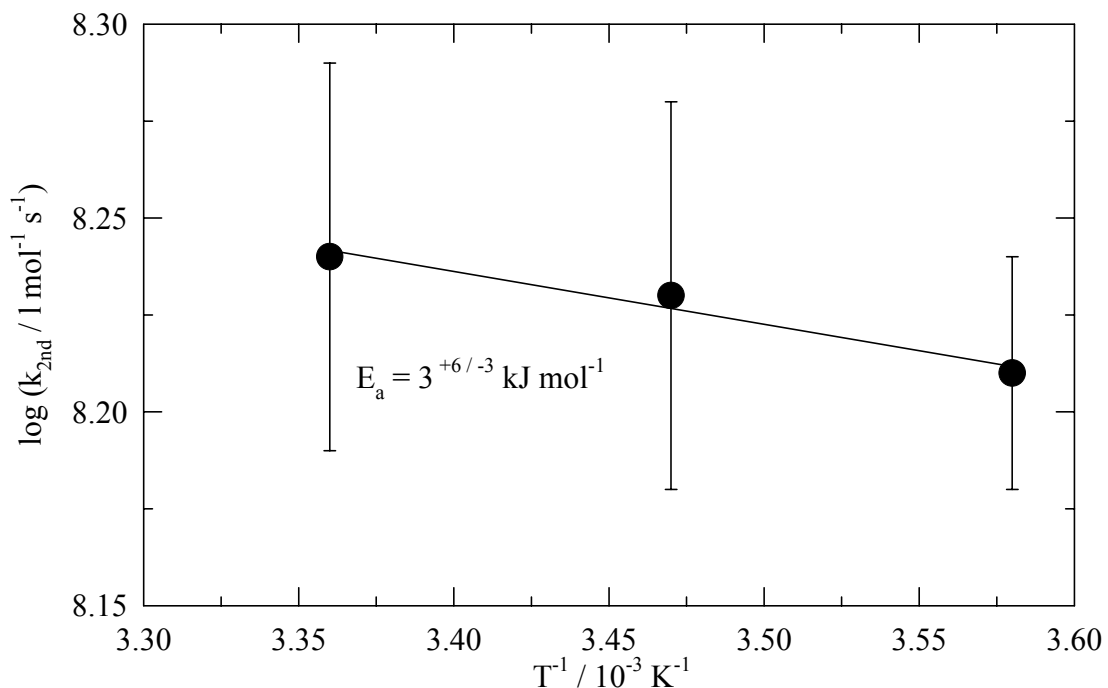


Abb. 2.9.: Arrhenius-Auftragung für die Reaktion R-15 von Cl_2^- mit HSO_3^- bei pH = 4.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten im stark sauren Bereich lassen sich nahezu vollständig durch die Reaktion des Cl_2^- mit dem vorhandenen HSO_3^- erklären. Für Reaktion R-14 läßt sich nur eine Obergrenze abschätzen. Für Reaktion R-15 wurden

temperaturabhängige Messungen im Bereich von $279 \text{ K} \leq T \leq 298 \text{ K}$ durchgeführt. Daraus wurde der folgende Arrheniusausdruck gewonnen (Abb. 2.9.):

$$k_{15}(T) = (5.0 \pm 0.7) \cdot 10^8 \cdot \exp[-(300^{+800/-300}) / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Es zeigt sich in dem untersuchten Temperaturbereich nur eine sehr schwache Änderung der Geschwindigkeitskonstanten. Aus dem Arrheniusausdruck läßt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{a15} = 3^{+6/-3} \text{ kJ mol}^{-1}$ errechnen.

Zum Vergleich stehen Literaturdaten nur für Reaktion R-15 mit Hydrogensulfit zur Verfügung. Die beiden Konstanten von Huie und Neta [22] und Shoute et al. [23] liegen auch nach der Ionenstärke-Korrektur über dem in dieser Arbeit gemessenen Wert. Diese Messungen wurden allerdings mit einer pulsradiolytischen Apparatur durchgeführt. Aufgrund der dabei verwendeten relativ hohen Konzentrationen können durch den autokatalytischen Zerfall der gelösten S(IV)-Verbindungen Produkte entstehen, die den gemessenen Cl_2^- -Abbau beschleunigen. Die Aktivierungsenergie von 9.0 kJ mol^{-1} , die über einen großen Temperaturbereich gemessen wurde, ist dagegen im Rahmen der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert.

Tab. 2.2.: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Cl_2^- mit gelösten Schwefel(IV)-Verbindungen und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	pH	$\frac{T}{[\text{K}]}$	$\frac{I}{[\text{M}]}$	Anmerkung	Lit.
$\text{SO}_2(\text{aq})$	$< 6 \cdot 10^4$	0.3	298	0.6		Diese Arbeit
HSO_3^-	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^8$	4.0	298	0	$E_a = (3 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$	Diese Arbeit
	$2.1 \cdot 10^8$	3.0	Z.T. ^a	0	Korrigiert für Ionenstärke I	[22]
	$2.9 \cdot 10^8$	3.2	298	0	Korrigiert für Ionenstärke I, $E_a = 9.0 \text{ kJ mol}^{-1}$	[23]
SO_3^{2-}	$(6.2 \pm 0.3) \cdot 10^7$	8.0	279	0		Diese Arbeit

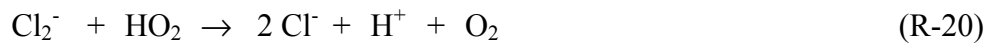
^[a] Zimmertemperatur

2.3.2.2. Reaktionen mit dem Hydroperoxyradikal HO_2 und Peroxyradikalanion O_2^-

Das Hydroperoxyradikal HO_2 ist eine schwache Säure mit einem pK_S -Wert von 4.8 [24]. In wäßriger Lösung steht es im Gleichgewicht mit dem Peroxyradikalanion O_2^- (R-19).



Es wurden daher die beiden Reaktionen R-20 und R-21 des Cl_2^- -Radikalanions untersucht.



Bei diesen Untersuchungen wurde die Methode der Kophotolyse angewandt. Neben den üblichen Vorläufern Peroxodisulfat und Chlorid zur Erzeugung der Cl_2^- -Radikalanionen wurde in der Meßlösung zusätzlich Wasserstoffperoxid H_2O_2 vorgelegt. Bei der Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$ wird H_2O_2 ebenfalls photolysiert. Die dabei entstehenden OH-Radikale reagieren mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k = 2.7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [25] mit H_2O_2 unter Bildung von HO_2 -Radikalen (R-22).



Die OH-Anfangskonzentrationen wurden aus den gemessenen Photolyseenergien, dem Absorptionskoeffizienten $\epsilon = 64.22 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [13] und der Quantenausbeute $\phi = 1.5$ [14] für H_2O_2 berechnet. Bei den Berechnungen wurde berücksichtigt, daß ein Anteil der Photonen (ca. 9 %) durch das Peroxodisulfat absorbiert wird. Zusätzlich können die OH-Radikale nicht nur mit H_2O_2 reagieren, sondern auch mit den anwesenden Chloridionen (R-23).



Die Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion betragen $k_{23} = 2.7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $\text{pH} = 1$ und $k_{23} = 4.1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $\text{pH} = 5.7$ (Kap. 2.6.2.). Zusammen mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{22} wurden die Anteile der OH-Radikale berechnet, die zur Bildung der HO_2 -Radikale beitragen. Die so berechneten HO_2^- - und O_2^- -Konzentrationen wurden für die Auftragungen zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung verwendet. Es wurde dabei davon ausgegangen, daß die HO_2 -Bildung durch R-22 im Vergleich zur Cl_2^- -Abreaktion sehr schnell verlief. Hingegen wurden die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung um den Anteil der Reaktion des Dichloridradikalanions mit H_2O_2 reduziert.

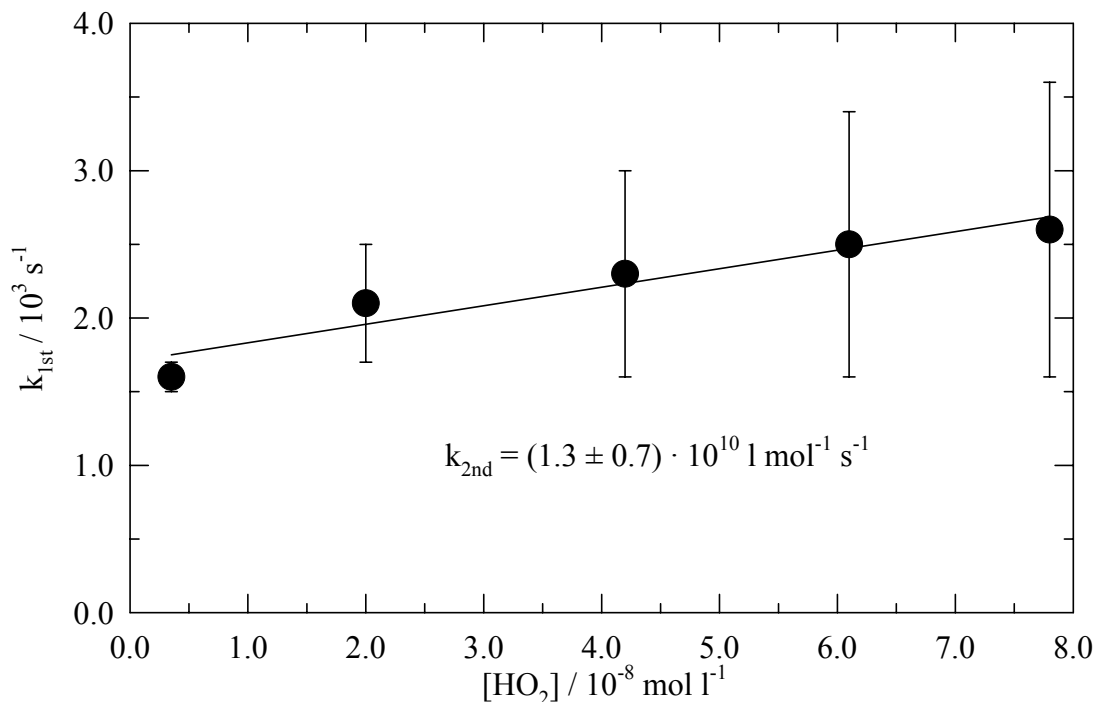


Abb. 2.10.: Auftragung der korrigierten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die berechneten HO_2 -Konzentrationen für die Reaktion R-20 von Cl_2^- mit HO_2 bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 1.0$ und $I = 0.2 \text{ M}$.

Abbildung 2.10. zeigt eine Auftragung der bei $\text{pH} = 1.0$ gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die berechneten HO_2 -Konzentrationen. Aus der Steigung erhält man eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von $k_{20} = (1.3 \pm 0.7) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für $I = 0.2 \text{ M}$. Bei den Auswertungen zur Reaktion R-21 mußte zusätzlich berücksichtigt werden, daß bei einem pH -Wert von 5.7 neben den O_2^- -Radikalanionen ebenfalls HO_2 -Radikale anwesend sind, die einerseits zum Abbau der Cl_2^- -Radikalanionen beitragen und andererseits bei der Berechnung der O_2^- -Konzentrationen berücksichtigt wurden. Hierbei war das Verfahren so, daß für die gemessenen pH -Werte der Meßlösungen mit dem pK_S -Wert von 4.8 die HO_2 - und die O_2^- -Konzentrationen berechnet wurden. Anschließend wurde mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{20} = (1.3 \pm 0.7) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und der HO_2 -Konzentration eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung berechnet, die von der gemessenen Konstante erster Ordnung abgezogen wurde. Diese korrigierten Geschwindigkeitskonstanten wurden dann für die übliche Auftragung gegen die berechnete O_2^- -Konzentration verwendet. Hierbei stellte sich heraus, daß die Korrekturen zu so großen

Fehlern führen, daß nur eine Obergrenze für die Geschwindigkeitskonstante k_{21} angegeben werden kann (Abb. 2.11.). Die Obergrenze beträgt $k_{21} < 6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, korrigiert für die Ionenstärke $I \rightarrow 0$. Die Werte sind zusätzlich mit einem großen Fehler behaftet, da den Variationsmöglichkeiten der HO_2^- - und O_2^- -Konzentrationen enge Grenzen gesetzt sind. Die H_2O_2 -Konzentration als Vorläufer konnte nicht beliebig erhöht werden, da dann keine Photolyse des Peroxodisulfats mehr stattfände und dadurch keine Cl_2^- -Radikalanionen produziert würden. Zusätzlich könnte das H_2O_2 in zu hoher Konzentration ebenfalls einen Beitrag zum Cl_2^- -Abbau liefern, der nicht mehr vernachlässigt werden könnte.

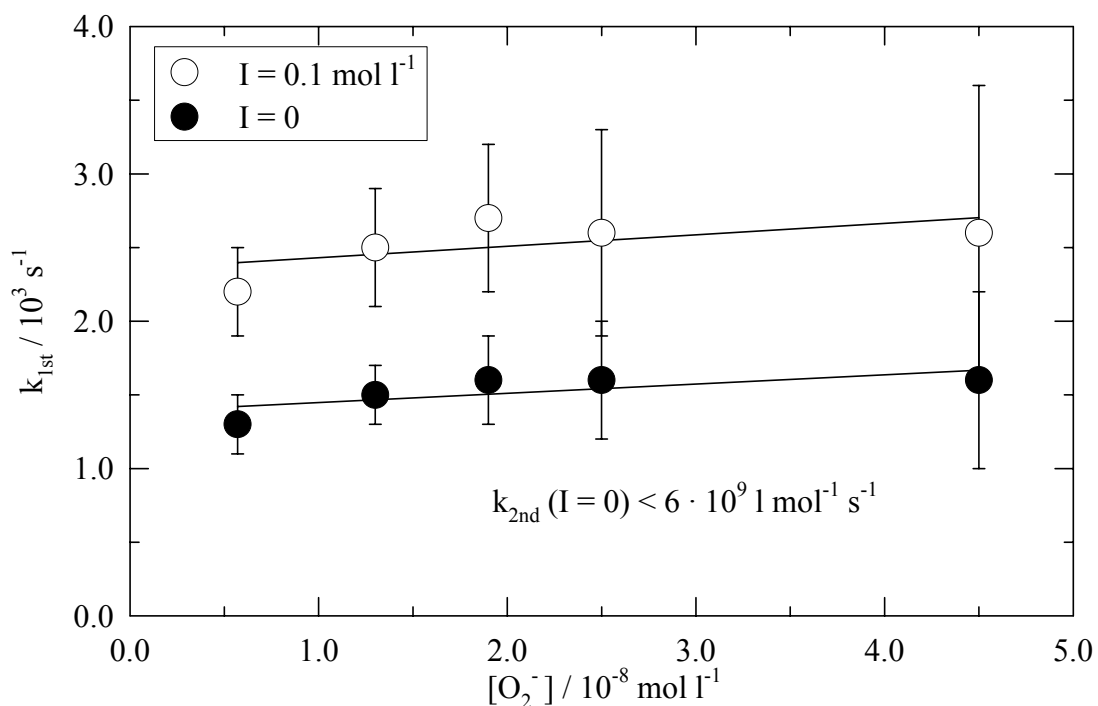


Abb. 2.11.: Auftragung der korrigierten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die berechneten O_2^- -Konzentrationen für die Reaktion R-21 von Cl_2^- mit O_2^- bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 5.7$.

Verglichen mit den Literaturdaten ist die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit HO_2^- sehr hoch. Berücksichtigt man allerdings den relativ großen Fehler, so zeigt sich, daß die Abweichungen zu den Werten von Gogolev et al. [26] und Gilbert et al. [27] nur noch gering sind. Der Wert von Navaratnam et al. [28] liegt allerdings immer noch deutlich niedriger. Diese Werte erhielt man mit pulsradiolytischen Methoden und anschließender Anpassung an vorgegebene Reaktionsmechanismen. Hierbei ist es möglich, daß die gebildeten

Hydroperoxyradikale in den verwendeten konzentrierten Lösungen nicht nur mit Cl_2^- , sondern auch mit anderen Reaktionspartnern abreagieren. Dies würde bedeuten, daß die angenommenen HO_2 -Konzentrationen zu groß sind und sich damit eine zu kleine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung ergeben würde. Außerdem müßten in den Mechanismen die Geschwindigkeitskonstanten für die herrschenden Ionenstärken korrigiert werden, was für die recht hohen Ionenstärken schwierig ist. Andererseits sind auch die hier durchgeführten Messungen mit einer Reihe von Unwägbarkeiten verbunden. Dies gilt insbesondere für die Berechnung der HO_2 -Konzentrationen. Eine erfreuliche Übereinstimmung zeigt sich daher bei der Obergrenze für die Reaktion von Cl_2^- mit O_2^- . Zhestkova und Pikaev [29] konnten ebenfalls nur eine Obergrenze ermitteln. Obwohl sie in hoch konzentrierter LiCl-Lösung gemessen wurde, ist dieser Wert mit $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vergleichbar mit der in dieser Arbeit erhaltenen Obergrenze.

Tab. 2.3.: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cl_2^- mit $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$ und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	pH	$\frac{T}{[\text{K}]}$	$\frac{I}{[\text{M}]}$	Methode	Lit.
HO_2	$(1.3 \pm 0.7) \cdot 10^{10}$	1.0	298	0.2	Kophotolyse	D. A. ^b
	$3 \cdot 10^9$		Z.T. ^a		Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[26]
	$1 \cdot 10^9$	1.0	Z.T. ^a	0.2	Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[28]
	$4.5 \cdot 10^9$	0.4	Z.T. ^a	0.5	Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[27]
O_2^-	$< 6 \cdot 10^9$	5.7	298	0	Kophotolyse	D. A. ^b
	$< 2 \cdot 10^9$		Z.T. ^a	> 1.3	Abgeschätzter Grenzwert	[29]

^[a] Zimmertemperatur

^[b] Diese Arbeit

2.3.2.3. Reaktionen mit Wasser und Hydroxid OH^-

Da die Untersuchungen der Cl_2^- -Reaktionen in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt wurden, kann für die Reaktion R-24 von Cl_2^- mit H_2O nicht mit Hilfe der üblichen Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration berechnet werden, denn die H_2O -Konzentration ist mit 55.55 M konstant.



Stattdessen kann aus der Abreaktion des Dichloridradikalanions in Lösungen ohne weiteren Reaktanden eine Obergrenze für R-24 abgeschätzt werden. Es kann sich bei dieser direkten Messung nur um eine Obergrenze für R-24 handeln, da andere Abbaupfade für das Cl_2^- , wie Reaktionen mit den Radikalvorläufern oder Verunreinigungen oder die Selbstreaktion des Cl_2^- , auch Beiträge liefern können, zwischen denen nicht differenziert werden kann. Es wurden daher Experimente mit hochreinen Vorläufern (NaCl: Fa. Fluka, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: Fa. Aldrich) durchgeführt. Die kleinste gemessene Geschwindigkeitskonstante beträgt $k_{\text{obs}} = (292 \pm 6) \text{ s}^{-1}$. Daraus ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von $k_{24} < 6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Eine Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten läßt sich mit Hilfe einer empirischen Gleichung für H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl_2^- -Radikalanions durchführen. Diese Gleichung wird in Kap. 2.7.2. vorgestellt. Sie stellt einen Zusammenhang her zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Cl_2^- -Reaktion und der Bindungsdissoziationsenergie des Reaktanden. Die Bindungsdissoziationsenergie im Wassermolekül beträgt 498 kJ mol^{-1} [30]. Für derart stark gebundene Wasserstoffatome errechnet sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{H}} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Da zwei gleichwertige H-Atome zur Verfügung stehen, ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von $k_{24} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion von Cl_2^- mit Wasser bei $T = 298 \text{ K}$. Dieser Wert stimmt mit der hier ermittelten Obergrenze überein.

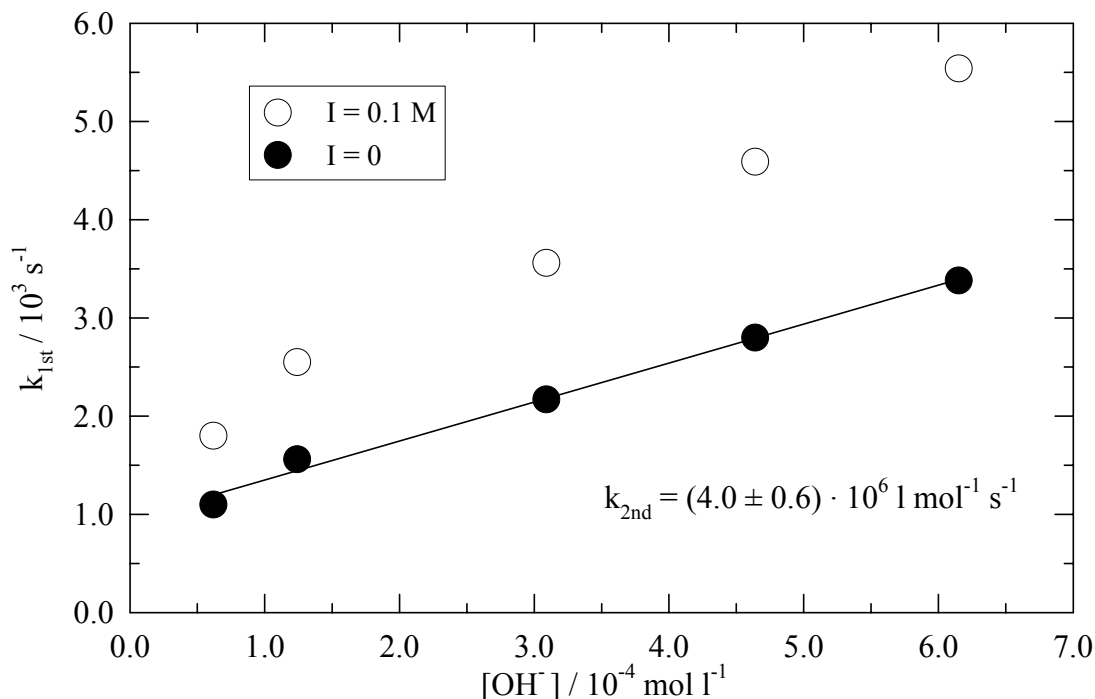


Abb. 2.12.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die OH⁻-Konzentration für die Reaktion R-25 von Cl₂⁻ mit OH⁻ bei T = 298 K.

Die Reaktion mit Hydroxid wurde dagegen in der üblichen Weise in alkalischen Lösungen untersucht. Die Lebensdauer des Cl₂⁻-Radikalanions ist in basischen Lösungen deutlich kürzer als in sauren Medien. Dies wurde auf die Reaktion R-25 zurückgeführt.



Die Auftragung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ist in Abb. 2.12. wiedergegeben. Es ergibt sich ein Wert von $k_{25} = (4.0 \pm 0.6) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei T = 298 K und korrigiert für die Ionenstärke $I \rightarrow 0$.

Tab. 2.4. zeigt den Vergleich mit zur Verfügung stehenden Literaturdaten. Die Messungen wurden jedoch teilweise unter stark unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt, so daß auch andere Reaktionsmechanismen möglich erscheinen, die die Vergleichbarkeit der Daten reduzieren.

Tab. 2.4.: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Cl_2^- mit H_2O / OH^- und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\frac{T}{[\text{K}]}$	pH	$\frac{I}{[\text{M}]}$	Anmerkung	Lit.
H_2O	< 6	298	4	0.1		D.A. ^b
	$6 \cdot 10^{-3}$	298	4	0.1	Abgeschätzt mit Gleichung G-27	D.A. ^b
	23	293			Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[18]
OH^-	$(4.0 \pm 0.6) \cdot 10^6$	298		0		D.A. ^b
	$4.5 \cdot 10^7$	Z.T. ^a	4.6		Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[31]
	$3.0 \cdot 10^7$	Z.T. ^a	7.8		Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[31]
	$1.7 \cdot 10^7$	Z.T. ^a	12.2		Berechnet mit Hilfe eines komplexen Reaktionsmechanismus	[31]

^[a] Zimmertemperatur

^[b] Diese Arbeit

Im Gegensatz zu den hier formulierten H-Atomabstraktionen R-24 oder des Elektronentransfers R-25 postulieren McElroy [18] und Grigorev et al. [31] einen Cl-Atomtransfer:



Im sauren Milieu entsteht der Chloratom-Wasser-Komplex HClOH , der schnell zerfällt [4] und dabei Cl-Atome freisetzt. Aus den Cl-Atomen wird durch Addition von Chlorid erneut Cl_2^- . In basischer Lösung entsteht das deprotonierte Anion des Komplexes ClOH^- , welches aus thermodynamischen Gründen kein Cl-Atom abspalten kann. Nach Grigorev et al. [31] reagiert dieses Anion jedoch mit Chlorid unter Rückbildung des Cl_2^- -Radikalanions. Die Reaktionen R-26 und R-27 führen durch schnelle Folgereaktionen zum Recycling von Cl_2^- . Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen können eigentlich nicht durch die Untersuchung des Cl_2^- -Abbaus bestimmt werden. Der Abbau des Cl_2^- kann daher nur über die Reaktionen R-24 und R-25 erfolgen, wenn die in diesen Reaktionen gebildeten OH-Radikale nicht zur Cl_2^- -Rückbildung beitragen. Dies ist in alkalischen Lösungen gewährleistet, da hier die Bildung von Cl-Atomen extrem langsam verläuft, so daß die OH-Radikale inzwischen auf

anderem Wege abreagieren. Ein Vergleich mit dem von Grigorev et al. [31] angegebenen Wert erscheint außerdem unzulässig, da der Wert bei extrem hohen Ionenstärken gemessen wurde, die eine Korrektur z.B. mit der Davies-Gleichung G-9 verhindert. Die in saurer Lösung durch Reaktion R-24 gebildeten OH-Radikale können hingegen zur Rückbildung der Cl_2^- -Radikalanionen führen. Es müssen also andere experimentelle Ergebnisse verwendet werden, um weitere Aussagen zu Reaktion R-24 machen zu können (Kap. 2.7.2.). Aufschluß über mögliche Reaktionsmechanismen könnte man durch Untersuchung der Produkte erhalten, indem man die Komplexe HClOH oder ClOH^- spektroskopisch nachweist. Weitere Hinweise könnten auch Ergebnisse aus Messungen mit OH-Radikalfängern (z.B. tert.-BuOH) sein. Dadurch würden gebildete OH-Radikale weiteren Folgereaktionen, die zur Cl_2^- -Rückbildung führen, entzogen.

2.3.2.4. Reaktion mit Nitrit

Die Messungen zur Reaktion R-28 des Dichloridradikalanions mit Nitrit wurden bei einem pH-Wert von 5.7 durchgeführt, da die salpetrige Säure nur eine mittelstarke Säure mit einem pK_s -Wert von 3.29 bei 298 K ist [32]. Bei einem pH-Wert von 5.7 liegt das eingesetzte Natriumnitrit zu über 99.6 % als Nitritanion NO_2^- vor.



Abb. 2.13. zeigt die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die NO_2^- -Konzentration. Die Auswertung ergibt einen Wert von $k_{28} = (6 \pm 1) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und korrigiert für die Ionenstärke $I \rightarrow 0$.

Zum Vergleich steht nur ein Literaturwert von Hasegawa und Neta [33] zur Verfügung. Mit Hilfe eines pulsradiolytischen Experiments erhielten sie eine höhere Konstante von $k_{28} = 2.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Zimmertemperatur und $\text{pH} = 7$. Allerdings wurden diese Messungen in Gegenwart von 1 M Chlorid durchgeführt. Die daraus resultierende Ionenstärke von $I = 1 \text{ M}$ läßt einen direkten Vergleich nicht zu. Ebenso ist eine Korrektur nicht möglich, da dieser Wert außerhalb des Geltungsbereiches der Davies-Gleichung G-9 gemessen wurde.

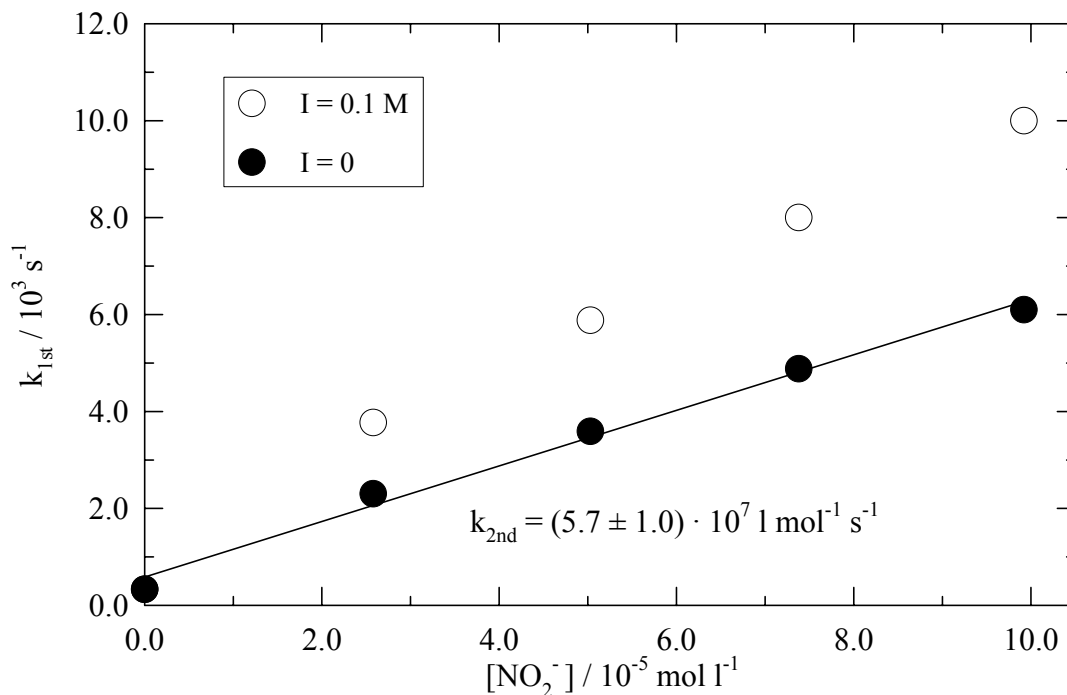
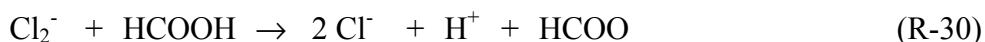


Abb. 2.13.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die NO₂⁻-Konzentration für die Reaktion R-28 von Cl₂⁻ mit NO₂⁻ bei T = 298 K und pH = 5.7.

2.3.2.5. Reaktionen mit Ameisensäure und Formiat

Die Ameisensäure ist eine schwache Säure mit einem pK_s-Wert von 3.77 [34]. Es wurden daher verschiedene Experimente zur Untersuchung der Elementarschritte R-29 und R-30 des Cl₂⁻-Radikalanions mit dem Formiatanion HCOO⁻ und der undissoziierten Ameisensäure HCOOH durchgeführt.



Zur Ermittlung der Konstanten k₂₉ wurde der Cl₂⁻-Abbau bei einem pH-Wert von 5.7 untersucht. Bei diesem pH-Wert liegt die eingesetzte Ameisensäure zu über 99 % als Formiatanion vor. Die gemessene Konstante kann daher direkt der Reaktion R-29 zugeordnet werden. Für die Meßlösungen wurde konzentrierte Ameisensäure verwendet, deren Molarität durch Titration mit Natriumhydroxidlösung gegen Phenolphthalein bestimmt wurde. Die Lösungen wurden mit 1 M NaOH-Maßlösung neutralisiert. Die Auftragung zur Bestimmung

der Geschwindigkeitskonstanten k_{29} ist in Abb. 2.14. dargestellt. Es ergibt sich ein Wert von $k_{29} = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und korrigiert für die Ionenstärke $I \rightarrow 0$.

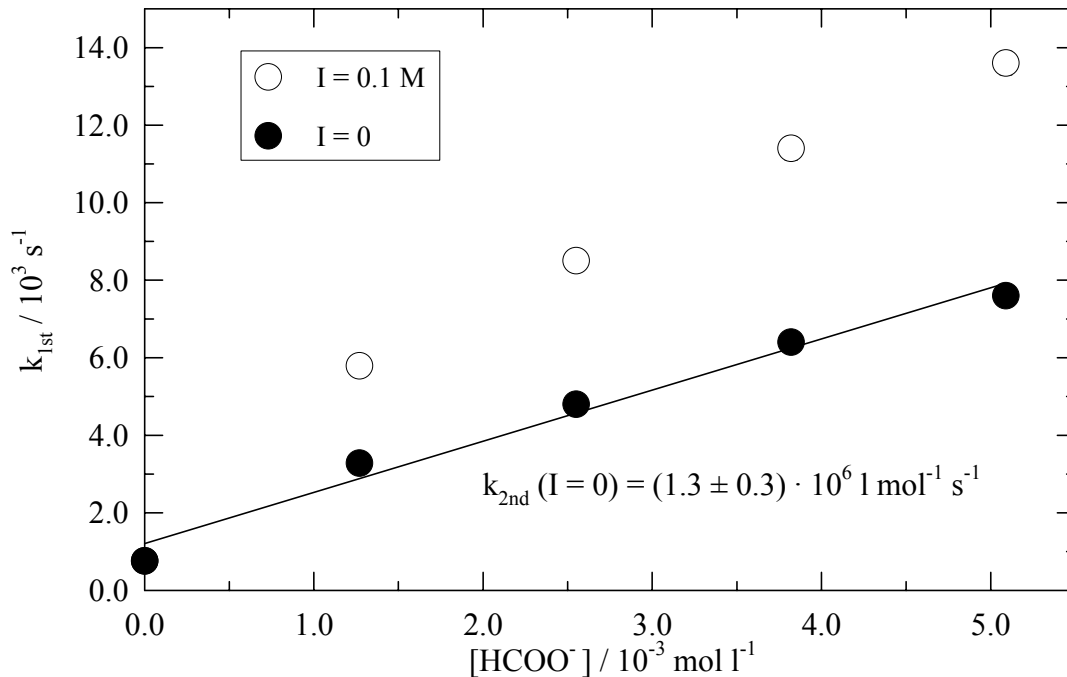


Abb. 2.14.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die HCOO^- -Konzentration für die Reaktion R-29 von Cl_2^- mit HCOO^- bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 5.8$.

Zur Untersuchung der Reaktion R-30 wurden Messungen im extrem sauren Bereich durchgeführt. Die Meßlösungen wurden mit konzentrierter Perchlorsäure auf einen pH-Wert von 0 angesäuert. Dadurch ist der Anteil des Formiats auf weniger als $1.7 \cdot 10^{-2} \%$ der gesamten Ameisensäure zurückgedrängt. Die berechneten Korrekturterme mit der Konstante k_{29} waren daher in allen Fällen kleiner als die Fehler der Mittelwerte der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und wurden vernachlässigt. Es wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Eine Arrhenius-Auftragung (Abb. 2.15.) zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und dem Kehrwert der Temperatur.

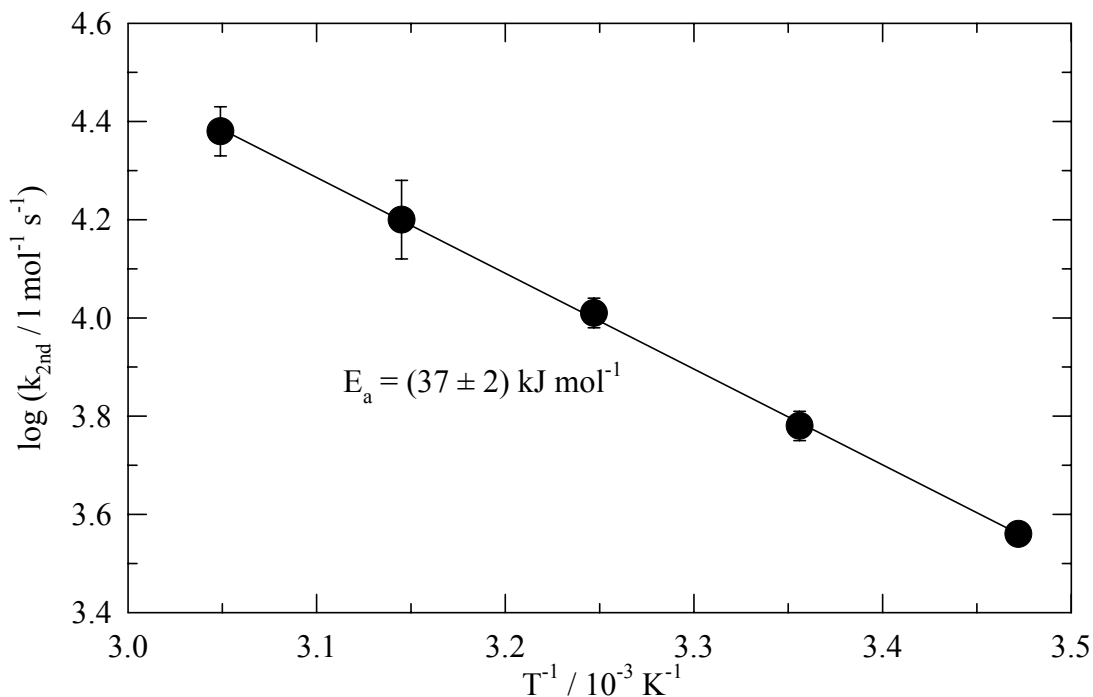


Abb. 2.15.: Arrhenius-Auftragung für die Reaktion R-30 von Cl_2^- mit HCOOH bei $\text{pH} = 0$ und $I = 1.1 \text{ M}$.

Die Meßergebnisse lassen sich durch die folgende Gleichung zusammenfassen:

$$k_{30}(T) = (2.00 \pm 0.05) \cdot 10^{10} \cdot \exp[-(4500 \pm 200)/T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Bei $T = 298 \text{ K}$ erhielt man einen Wert von $k_{30} = (6.0 \pm 0.4) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie beträgt $E_{a\ 30} = (37 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Werte gelten ebenso wie die obige Arrhenius-Gleichung für eine Ionenstärke von 1.1 M . Diese hohe Ionenstärke entstand durch das starke Ansäuern der Meßlösung mit HClO_4 .

Da die sehr hohe Ionenstärke durch einen sekundären kinetischen Salzeffekt die Reaktion R-30 beeinflussen kann, wurden weitere Messungen bei einem pH -Wert von 2 durchgeführt. In diesen verdünnten Lösungen herrscht hauptsächlich durch das Natriumchlorid nur noch eine Ionenstärke von $I = 0.11 \text{ M}$. Allerdings existiert die Ameisensäure bei $\text{pH} = 2$ zu 1.7% als Formiat und nur noch zu 98.3% als freie Säure. Da die Reaktion R-29 des Cl_2^- -Radikalanions mit Formiat um mehr als eine Größenordnung schneller als die zu untersuchende Reaktion R-30 ist, wurden entsprechende Korrekturen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung durchgeführt. Ebenso wurden die Ameisensäurekonzentrationen korrigiert. Eine Auftragung der korrigierten Meßwerte ist in Abb. 2.16. wiedergegeben. Die so ermittelte

Geschwindigkeitskonstante beträgt $k_{30} = (8.0 \pm 1.4) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 2$ und $I = 0.11 \text{ M}$. Es ergibt sich somit ein deutlicher Unterschied zu der bei $\text{pH} = 0$ und $I = 1.1 \text{ M}$ gemessenen Konstanten.

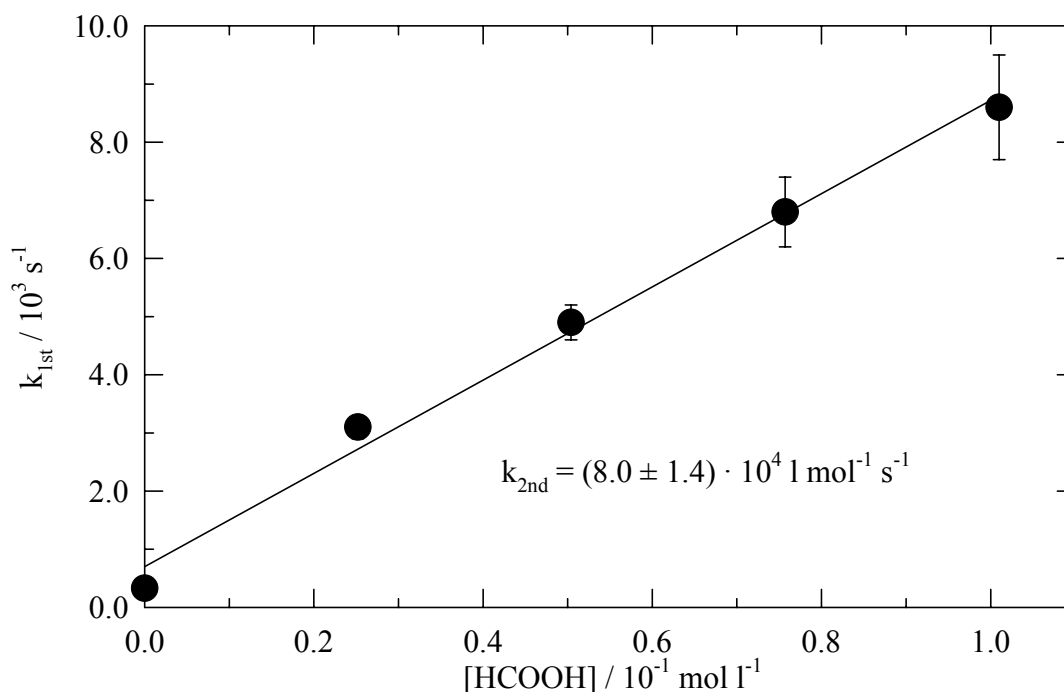


Abb. 2.16.: Auftragung der korrigierten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die HCOOH-Konzentration für die Reaktion R-30 von Cl_2^- mit HCOOH bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 2$ und $I = 0.11 \text{ M}$.

Wegen der sehr großen Unterschiede wurde eine weitere Meßreihe bei dem pH-Wert 1.5 mit erhöhter Ionenstärke durchgeführt. Durch Zugabe von NaClO_4 wurde die Ionenstärke wieder auf einen Wert von $I = 1 \text{ M}$ erhöht. Die korrigierte Geschwindigkeitskonstante beträgt $k_{30} = (5.1 \pm 0.8) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstante ist also erwartungsgemäß niedriger als bei kleinerer Ionenstärke. Jedoch ist der Wert immer noch deutlich höher als die bei $\text{pH} = 0$ gemessene Geschwindigkeitskonstante.

Zum Vergleich stehen wiederum nur die von Hasegawa und Neta [33] bei einer Ionenstärke von $I = 1 \text{ M}$ gemessenen Werte zur Verfügung. Trotz dieser hohen Ionenstärke ergibt sich eine gute Übereinstimmung für die Werte der Reaktion mit Formiat. Hingegen ist der Literaturwert für die Reaktion mit der freien Säure deutlich niedriger. Zusätzlich ist für die Messung von Hasegawa und Neta [33] der Beitrag des Formiatanions noch nicht

berücksichtigt, so daß der angegebene Wert als Obergrenze betrachtet werden kann. Wie stark aber die Ionenstärke auch Reaktionen zwischen neutralen und geladenen Teilchen beeinflussen kann, zeigen die in Tab. 2.5. zusammengestellten Daten. Hierbei wird deutlich, daß nicht nur die Ionenstärke alleine eine Rolle spielt. Die meßbare Geschwindigkeitskonstante ist zusätzlich auch von der Sorte der An- und Kationen abhängig, die zur Ionenstärke beitragen. Ebenso kann jedoch auch der pH-Wert der Meßlösung von Bedeutung sein. Möglicherweise bildet sich im extrem sauren Bereich die Säure „HCl₂“, die vermutlich eine andere Reaktivität als das Cl₂⁻-Radikalanion besitzt. Es ergibt sich letztendlich, daß in sehr konzentrierten Lösungen die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mehr oder weniger stark von der gesamten Zusammensetzung der Meßlösung abhängen.

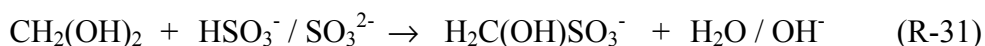
Tab. 2.5.: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Cl₂⁻ mit HCOO⁻ / HCOOH und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2nd}}{[M^{-1} s^{-1}]}$	$\frac{T}{[K]}$	pH	$\frac{I}{[M]}$	Anmerkung	Lit.
HCOO ⁻	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^6$	298	5.8	0		Diese Arbeit
	$1.9 \cdot 10^6$	Z.T. ^a	7	1	1 M NaCl	[33]
HCOOH	$(8.0 \pm 1.4) \cdot 10^4$	298	2	0.11		Diese Arbeit
	$(6.0 \pm 0.4) \cdot 10^3$	298	0	1.1	1 M HClO ₄ , $E_a = (37 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$	Diese Arbeit
	$(5.1 \pm 0.8) \cdot 10^4$	298	1.5	1	0.9 M NaClO ₄	Diese Arbeit
	$6.7 \cdot 10^3$	Z.T. ^a	1	1.1	1 M NaCl	[33]

^[a] Zimmertemperatur

2.3.2.6. Reaktion mit Hydroxymethansulfonat

In wäßriger Lösung entsteht durch den nukleophilen Angriff von Hydrogensulfit oder Sulfit an gelöstem Formaldehyd (R-31) Hydroxymethansulfonat HMS⁻ als stabiles Additionsprodukt.



Die Reaktion des Dichloridradikalanions mit HMS⁻ wurde bei pH = 4 untersucht. Aus der Auftragung in Abb. 2.17. erhält man eine für die Ionenstärke $I \rightarrow 0$ korrigierte Geschwindigkeitskonstante von $k_{32} = (5.0 \pm 0.8) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$. Die HMS⁻-Konzentrationen wurden aus der Einwaage des verwendeten Natriumsalzes der

Hydroxymethansulfonsäure (95 % Reinheit, Fa. Aldrich) berechnet. Es wurden keine Korrekturen für die möglichen Hydrolyseprodukte des Sulfonats durchgeführt.

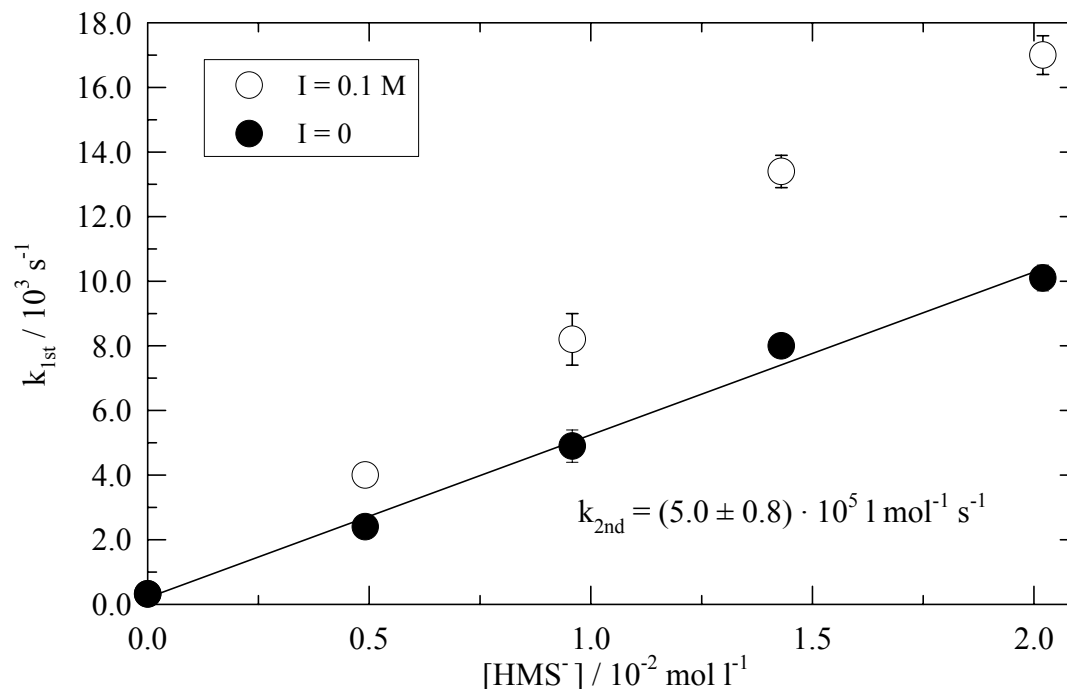
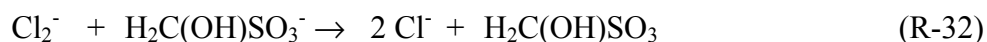


Abb. 2.17.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die HMS⁻-Konzentration für die Reaktion R-32 von Cl₂⁻ mit HMS⁻ bei T = 298 K und pH = 4.

Ein Problem stellt bei dieser Reaktion die Formulierung des Reaktionsmechanismus und damit möglicher Produkte dar. Es ist theoretisch sowohl eine H-Atomabstraktion von einer C-H-Bindung, als auch ein gewöhnlicher Elektronentransfer von der negativ geladenen Sulfit-Gruppe möglich. Verglichen mit anderen H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl₂⁻ ist die Geschwindigkeitskonstante k₃₂ jedoch relativ hoch (Kap. 2.3.3.). Die Konstante k₃₂ ist ebenfalls eine Größenordnung schneller als die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Cl₂⁻ mit hydratisiertem Formaldehyd. Da die C-H-Bindungsstärke in beiden Reaktanden - HMS⁻ und hydratisiertes Formaldehyd - nicht sehr unterschiedlich sein sollten, spricht die gemessene Geschwindigkeitskonstante k₃₂ gegen einen H-Atomabstraktionsmechanismus. Hingegen liegt der Wert in einem für Elektronentransferreaktionen des Cl₂⁻ typischen Bereich. Er liegt außerdem niedriger als die Konstanten k₁₅ und k₁₆ für die Reaktionen mit Hydrogensulfit und Sulfit. Der organische Rest reduziert die Elektronendichte an der Sulfit-Gruppe, wodurch die Fähigkeit, ein Elektron abzugeben, und die Geschwindigkeit des

Transfers verringert wird. Der in Reaktion R-32 formulierte Elektronentransfer erscheint daher wahrscheinlich.



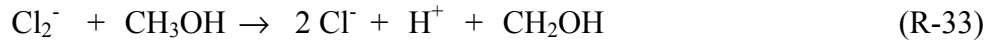
Diese Annahme wird zusätzlich gestützt durch Produktstudien anderer Radikalreaktionen mit HMS^- . Je nach ablaufendem Mechanismus sollten sich unterschiedliche Produkte bilden. Der Elektronentransfer führt zu einer Oxidation der Sulfit-Gruppe. Durch den anschließenden Zerfall des HMS -Radikals entstehen dabei SO_3^- -Radikalanionen. Bei der H-Atomabstraktion wird der organische Rest oxidiert. Es wird dann Ameisensäure als stabiles Oxidationsprodukt des Formaldehyds entstehen. In pulsradiolytische Untersuchungen zur Reaktion mit dem OH-Radikal konnte direkt das Produkt $\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$ einer H-Atomabstraktion nachgewiesen werden [35]. Bei der Reaktion von HMS^- mit SO_4^- -Radikalanionen entstand hingegen hauptsächlich SO_3^- als Abbauprodukt [36]. Diese Ergebnisse zeigen, daß OH-Radikale überwiegend unter H-Atomabstraktion reagieren. Das entspricht dem typischen Verhalten der Hydroxyradikale in wäßriger Lösung, da deren Ein-Elektronen-Redoxpotential relativ niedrig ist. Anders verhalten sich dagegen Sulfatradikalanionen. Sie folgen aufgrund ihres hohen Ein-Elektronen-Redoxpotentials bevorzugt einem Elektronentransfermechanismus. Das wird auch bei der Reaktion mit HMS^- durch die gebildeten Produkte bestätigt. Vergleichbare Untersuchungen zum Cl_2^- liegen nicht vor. Jedoch ist das Verhalten dieses Radikalanions, wenn auch bei deutlich geringerer Reaktivität, eher dem Verhalten des SO_4^- vergleichbar. Das relativ hohe Ein-Elektronen-Redoxpotential des Cl_2^- fördert noch ausgeprägter die Elektronentransferreaktionen.

2.3.3. Reaktionen mit gesättigten organischen Verbindungen

Die untersuchten Reaktionen werden nach den funktionellen Gruppen der Reaktanden (Alkohole, Ether, Ketone, chlorhaltige Verbindungen) zusammenfassend beschrieben. Ausnahmen sind die Reaktionen des Cl_2^- mit Methanol und Formaldehyd. Bei diesen Reaktionen wurden intensive Untersuchungen sowohl zur Temperaturabhängigkeit, als auch zum Einfluß der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstante durchgeführt. Die Beschreibungen hierzu bedürfen eigener Kapitel und sind der zusammenfassenden Beschreibung der Reaktionen weiterer Alkohole vorangestellt.

2.3.3.1. Reaktion mit Methanol

Experimente zur Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion R-33 des Dichloridradikalanions mit Methanol wurden bei verschiedenen Temperaturen und Ionenstärken ausgeführt.



Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen zeigen ein typisches Arrhenius-Verhalten (Abb. 2.18.). Die Werte können durch die folgende Gleichung zusammengefaßt werden:

$$k_{33}(T) = (5.1 \pm 0.9) \cdot 10^{12} \cdot \exp[-(5500 \pm 1500) / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Bei $T = 298 \text{ K}$ wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{33} = (5.1 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$. ermittelt. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt $E_{a\ 33} = (46 \pm 13) \text{ kJ mol}^{-1}$.

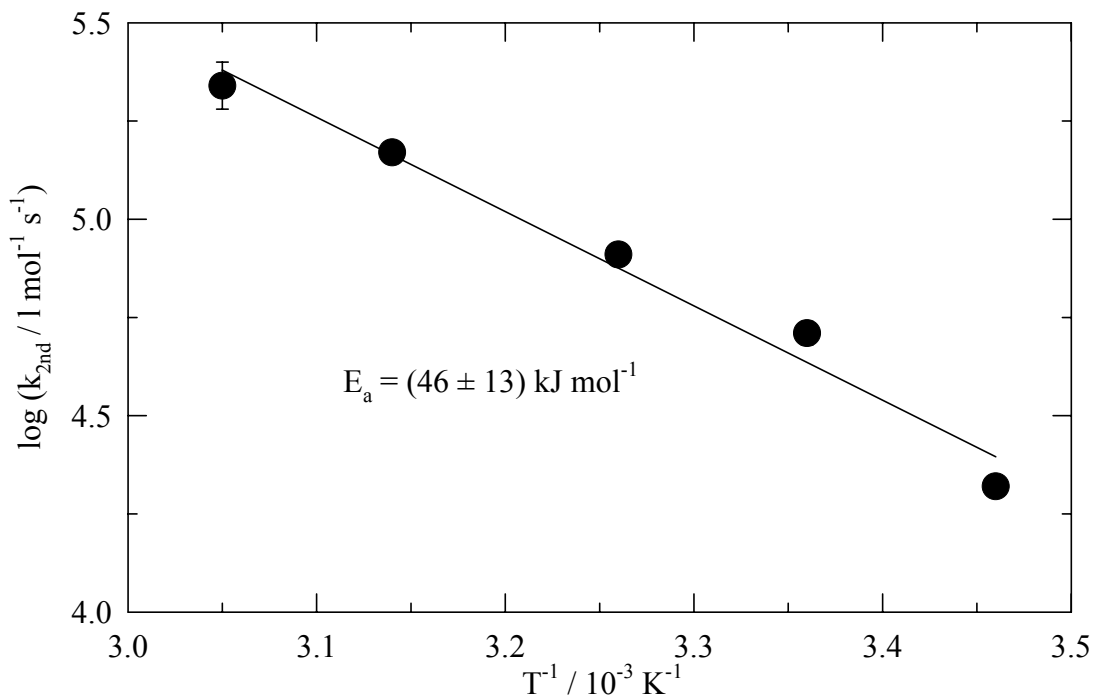


Abb. 2.18.: Arrhenius-Auftragung für die Reaktion R-33 von Cl_2^- mit CH_3OH bei $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

Während die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der klassischen Theorie gehorcht, zeigen die Untersuchungen zum Einfluß der Ionenstärke Effekte, die schwerer einzuordnen sind. Zunächst kann bei der Reaktion R-33 zwischen einem geladenen

und einem neutralen Teilchen ein sekundärer kinetischer Salzeffekt auftreten, der in der Regel wesentlich geringer als bei Reaktionen zweier Ionen ist. Schon in den zwanziger Jahren haben Debye und McAulay theoretische Überlegungen zu Aktivitätskoeffizienten von Neutralteilchen in Lösungen hoher Ionenstärke angestellt [37]. Mit Hilfe dieser Ergebnisse läßt sich zeigen, daß ein linearer Zusammenhang (G-16) zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und der Ionenstärke bestehen sollte [38].

$$\log k_{2\text{nd}} \propto \beta \cdot I \quad (\text{G-16})$$

Die Proportionalitätskonstante β wird kinetischer Salzkoeffizient genannt. Hinter dieser Konstante verbergen sich eine Reihe von Größen, die einerseits Eigenschaften der Edukte und andererseits auch Eigenschaften der jeweiligen Reaktion beschreiben. Daher ist diese Konstante derzeit nicht allein aus anderen Größen berechenbar, sondern kann nur für jede einzelne Reaktion aus experimentellen Daten gewonnen werden.

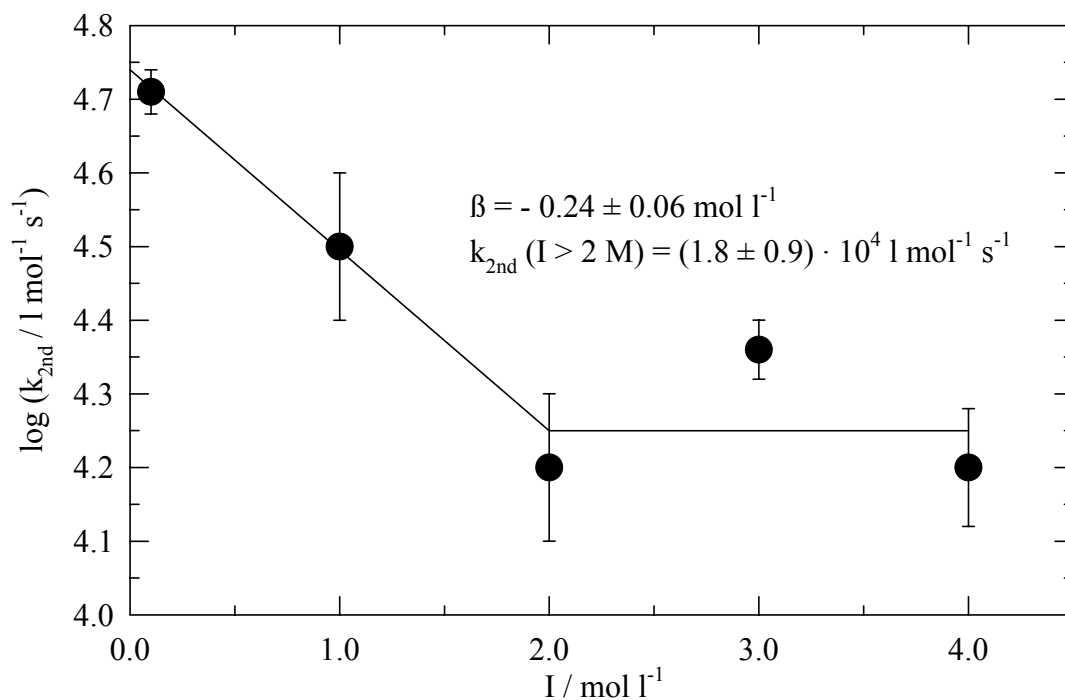


Abb. 2.19.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gegen die Ionenstärke für die Reaktion R-33 von Cl_2^- mit CH_3OH bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Ionenstärke sind in Abb. 2.19. dargestellt. Die niedrigste Ionenstärke ($I = 0.1 \text{ M}$) entsteht durch den Radikalvorläufer NaCl .

Höhere Ionenstärken wurden durch Zugabe entsprechender Mengen an Natriumperchlorat eingestellt. Abb. 2.19. zeigt, daß für höhere Ionenstärken die Geschwindigkeitskonstante abnimmt. Bis zu einer Ionenstärke von $I = 2 \text{ M}$ tritt die erwartete lineare Abnahme des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten mit der Ionenstärke auf. Für diesen Bereich läßt sich ein negativer kinetischer Salzkoeffizient von $\beta = - (0.24 \pm 0.06) \text{ M}^{-1}$ berechnen. Mit diesen Resultaten läßt sich eine Geschwindigkeitskonstante extrapoliert auf $I \rightarrow 0$ angeben. Sie beträgt $k_{33} = (5.5 \pm 0.2) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$. Bei höheren Ionenstärken versagt jedoch die Theorie. Eine weitere Änderung der Geschwindigkeitskonstanten ist praktisch nicht mehr feststellbar. Ebenfalls bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$ ergibt sich ein mittlerer Grenzwert von $k_{33} = (1.8 \pm 0.9) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Ionenstärken $I > 2 \text{ M}$.

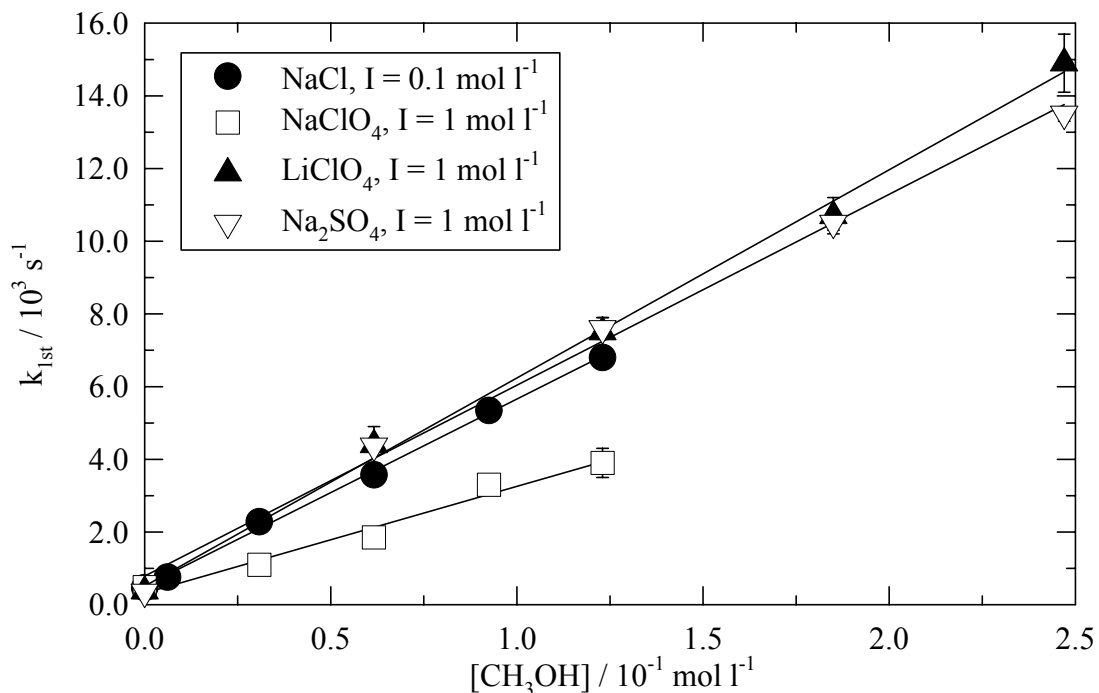


Abb. 2.20.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die CH_3OH -Konzentration für die Reaktion R-33 von Cl_2^- mit CH_3OH in Gegenwart verschiedener Neutralsalze bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$.

Eine weitere Schwäche der Theorie wurde bei der Auswertung von Experimenten mit verschiedenen Neutralsalzen deutlich. Während die theoretischen Überlegungen ergeben, daß die wichtige Größe die Ionenstärke ist, zeigen die Resultate, daß die Art des Neutralsalzes offenbar auch die Geschwindigkeitskonstante beeinflusst. Es wurden Messungen mit

Lithiumperchlorat bzw. Natriumsulfat als Neutralsalze durchgeführt. Bei den Messungen mit LiClO_4 ist bei einer Ionenstärke von $I = 1 \text{ M}$ sogar ein leichter Anstieg auf $k_{33} = (5.7 \pm 0.6) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erkennbar. Mit Na_2SO_4 als Neutralsalz nimmt die Geschwindigkeitskonstante verglichen mit dem Wert für $I \rightarrow 0$ nur leicht ab. Es wurde ein Wert von $k_{33} = (5.3 \pm 0.7) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen. Zum direkten Vergleich sind alle Werte in Tab. 2.6. zusammengestellt.

Tab. 2.6.: Berechnete und gemessene Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cl_2^- mit CH_3OH bei den Ionenstärken $I \rightarrow 0$ und $I = 1 \text{ M}$ mit verschiedenen Neutralsalzen bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$.

Neutralsalz	$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}]}$	$\frac{I}{[\text{M}]}$	Anmerkung	Lit.
-	$(5.5 \pm 0.2) \cdot 10^4$	0		Diese Arbeit
NaClO_4	$(2.9 \pm 0.8) \cdot 10^4$	1		Diese Arbeit
LiClO_4	$(5.7 \pm 0.6) \cdot 10^4$	1		Diese Arbeit
Na_2SO_4	$(5.3 \pm 0.7) \cdot 10^4$	1		Diese Arbeit
LiCl	$4 \cdot 10^3$	1	Messung in Methanol	[39]
NaCl	$3.5 \cdot 10^3$	1		[33]

Der Vergleich mit den Literaturwerten zeigt sehr widersprüchliche Ergebnisse. Die Werte von Fel'dman et al. [39] und Hasegawa und Neta [33] liegen deutlich unter den in dieser Arbeit ermittelten Werten. Beide Arbeitsgruppen haben pulsradiolytische Messungen bei einer Ionenstärke von $I = 1 \text{ M}$ durchgeführt. Dabei ist die Konstante von Fel'dman et al. [39] nicht direkt vergleichbar, da die Messungen in reinem Methanol ausgeführt wurden. Auch bei den hier beschriebenen Messungen taucht eine Reduktion der Geschwindigkeitskonstanten bei der Ionenstärke $I = 1 \text{ M}$ auf. Allerdings nur bei der Verwendung von Neutralsalzen mit Natriumkationen. Jedoch liegen diese reduzierten Konstanten immer noch eine Größenordnung über dem von Hasegawa und Neta [33] ermittelten Wert.

2.3.3.2. Reaktion mit Formaldehyd

In wässriger Lösung liegt Formaldehyd nahezu vollständig in hydratisierter Form vor. Durch die Addition eines Wassermoleküls entsteht das Methandiol (R-34).



Die dimensionslose Hydratationskonstante beträgt $K_{34} = 2000$ [40], d.h. das Methandiol macht 99.95 % des gelösten Formaldehyds aus und muß bei diesen Untersuchungen als die reaktive Spezies betrachtet werden. Für das Methandiol läßt sich eine H-Atomabstraktion (R-35) durch das Cl_2^- formulieren.

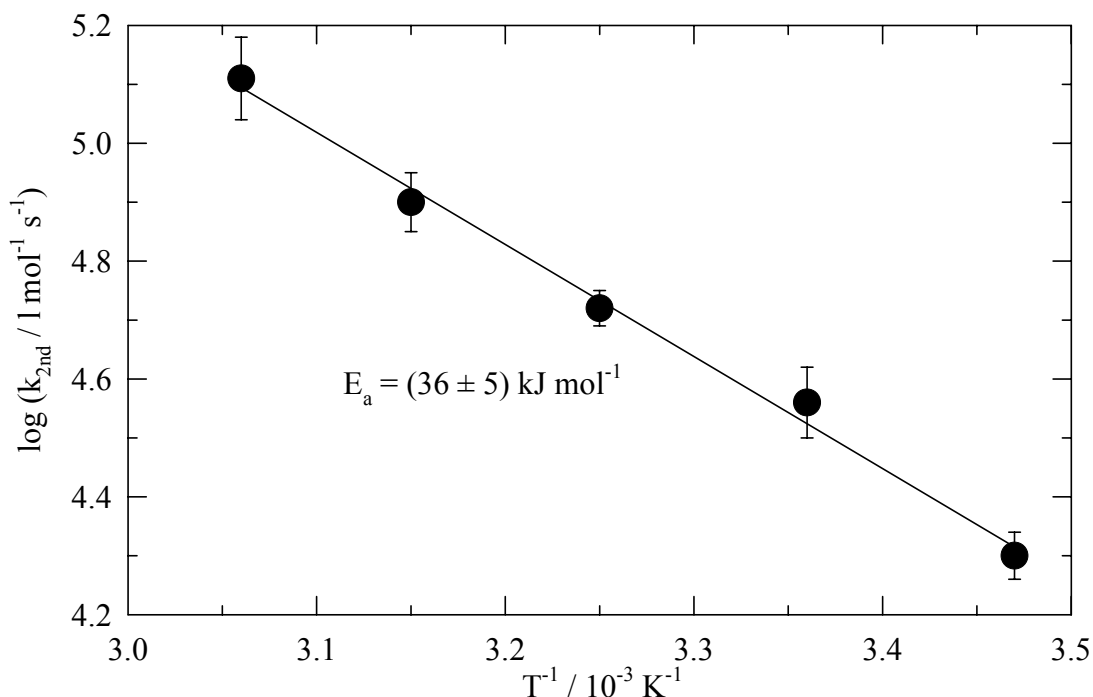
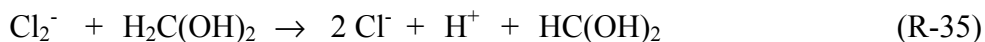


Abb. 2.21.: Arrhenius-Auftragung für die Reaktion R-35 von Cl_2^- mit $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ bei pH = 4 und $I = 0.1 \text{ M}$.

Auch bei dieser Reaktion wurde der Einfluß der Temperatur und der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstante in getrennten Meßreihen untersucht. Bei den Experimenten mußte berücksichtigt werden, daß die gekaufte Formaldehydstammlösung (Fa. Fluka) zur Stabilisierung mit Methanol versetzt war. Die genauen Konzentrationsangaben des Herstellers (36.2 % HCHO und 9.0 % CH_3OH) wurden durch quantitative ^1H -NMR-Messungen verifiziert. Es konnten Signale für H_2O und Formaldehyd (ca. 4.5 ppm) und CH_3OH (3.1 ppm) identifiziert und quantifiziert werden. Die so erhaltenen Konzentrationsverhältnisse stimmten sehr gut mit den Angaben des Herstellers überein. Für jede Meßlösung wurden auf diese Weise sowohl die Formaldehyd-, als auch die Methanolkonzentration berechnet. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden dann um den Anteil der

Reaktion von Cl_2^- mit Methanol verringert. Hierzu wurden die Konstanten aus Kap. 2.3.3.1 verwendet. Die korrigierten Geschwindigkeitskonstanten wurden anschließend den jeweiligen Formaldehydkonzentrationen zugeordnet und entsprechend ausgewertet.

Abb. 2.21. zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich $288 \text{ K} \leq T \leq 328 \text{ K}$ durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann. Sie lautet:

$$k_{35}(T) = (7.9 \pm 0.7) \cdot 10^{10} \cdot \exp[-(4400 \pm 700)/T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Bei $T = 298 \text{ K}$ erhält man eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{35} = (3.6 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sie ist gültig bei $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$. Die Aktivierungsenergie beträgt unter diesen Bedingungen $E_{a35} = (36 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$.

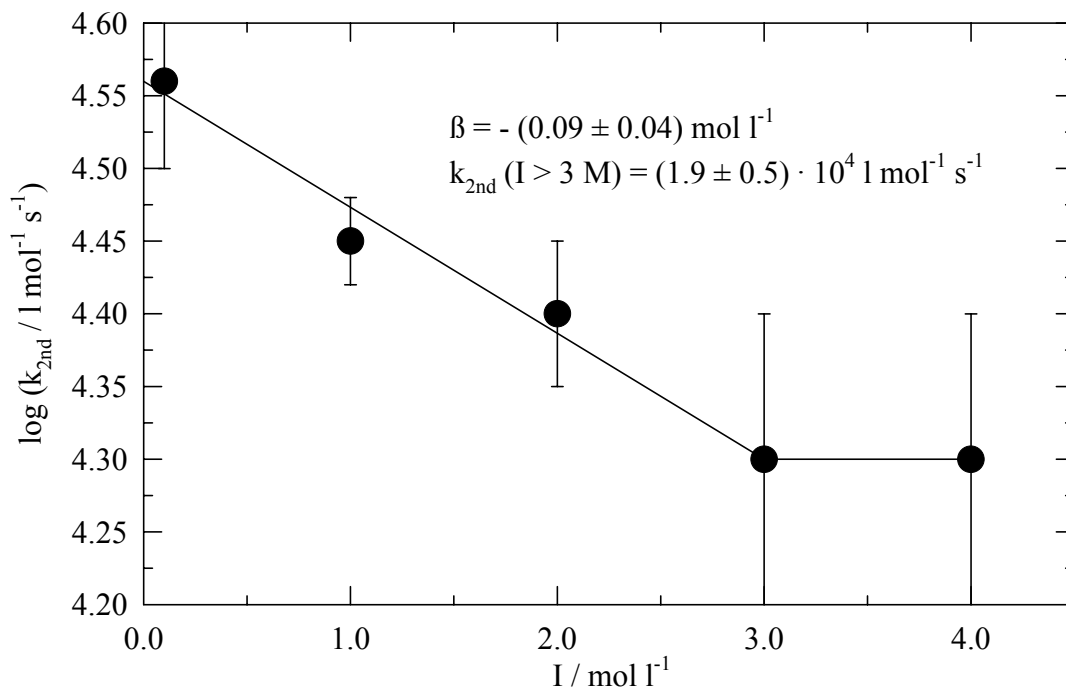


Abb. 2.22.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gegen die Ionenstärke für die Reaktion R-35 von Cl_2^- mit $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$.

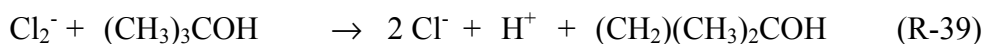
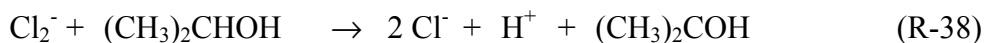
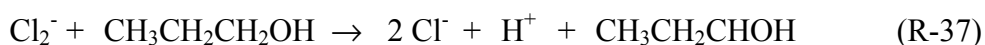
Die Meßergebnisse bei erhöhten Ionenstärken zeigen ein vergleichbares Verhalten wie bei den Untersuchungen zur Reaktion R-33 von Cl_2^- mit Methanol. Höhere Ionenstärken wurden durch Zugabe von NaClO_4 zu den Meßlösungen eingestellt. Hierbei nehmen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Ionenstärke zunächst ab. Sie erreichen bei

hohen Ionenstärken von $I > 3 \text{ M}$ einen praktisch konstanten Grenzwert von $k_{35} = (2.0 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Abb. 2.22.). Eine lineare Abnahme des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten mit der Ionenstärke ist bis $I = 3 \text{ M}$ feststellbar. Eine Auswertung dieses Bereiches ergibt einen Salzkoeffizienten von $\beta = - (0.09 \pm 0.04) \text{ M}^{-1}$. In diesem Fall berechnet sich durch Extrapolation auf kleine Ionenstärken ein Grenzwert für $I \rightarrow 0$ von $k_{35} = (3.6 \pm 0.1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$.

Vergleichbare Literaturdaten stehen nicht zur Verfügung.

2.3.3.3. Reaktionen mit weiteren Alkoholen (Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, tert.-Butanol)

Neben Methanol und Methandiol wurden die Reaktionen des Cl_2^- mit den Alkoholen Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und tert.-Butanol untersucht. Die Messungen wurden bei einem pH-Wert von 4 und einer Temperatur von 298 K durchgeführt. Die Ionenstärke betrug aufgrund des Natriumchlorids in allen Fällen 0.1 M. Abb. 2.23. zeigt die Auftragungen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die jeweiligen Alkoholkonzentrationen.



Für alle Reaktanden lassen sich die H-Atomabstraktionsreaktionen R-36 bis R-39 formulieren. Dabei findet der C-H-Bindungsbruch am α -C-Atom statt, da die OH-Gruppe die C-H-Bindungsstärke deutlich herabsetzt. Beim tert.-Butanol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ist kein H-Atom in α -Stellung vorhanden. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante ist für diese Reaktion deutlich kleiner, weil nur stärker gebundene H-Atome am β -C-Atom abstrahiert werden können.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen mit den genannten Alkoholen sind in Tab. 2.7. zusammengestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die verfügbaren Literaturdaten aufgeführt.

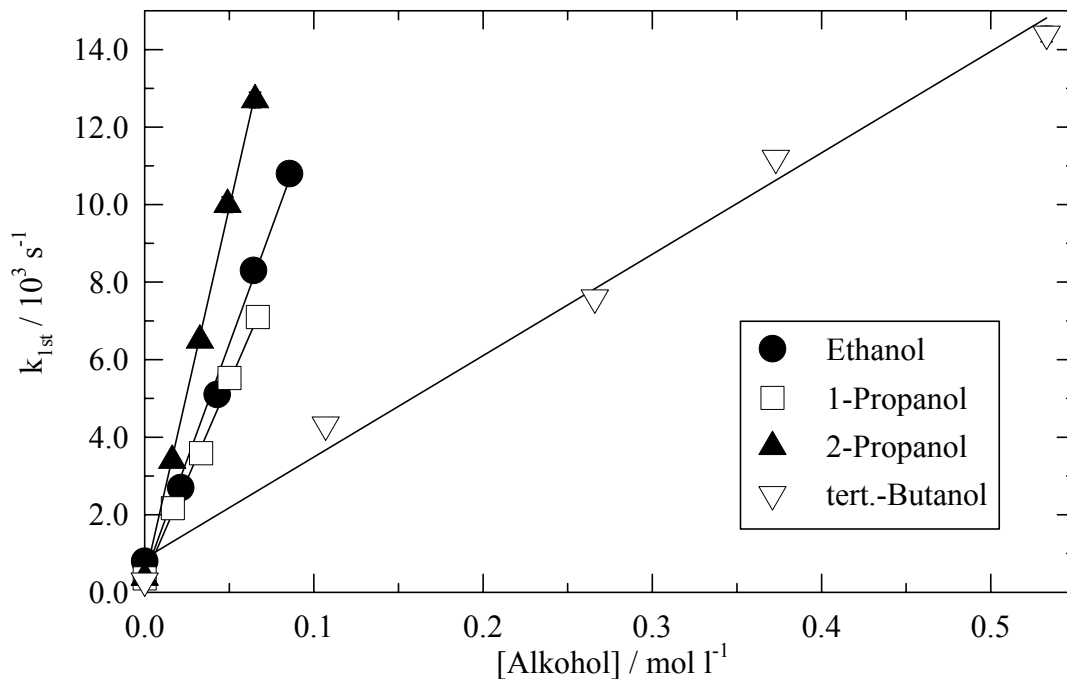


Abb. 2.23.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die jeweiligen Alkoholkonzentrationen für die Reaktionen R-36 bis R-39 von Cl_2^- mit Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und tert.-Butanol bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

Eine gute Übereinstimmung zeigt sich bei der Geschwindigkeitskonstanten zur Reaktion R-38 des Cl_2^- -Radikalanions mit 2-Propanol. Der in dieser Arbeit erhaltene Wert stimmt mit den Fehlergrenzen exakt mit der von Storer et al. [43] angegebenen Konstanten überein. Nur wenig kleiner ist der von Henglein [42] veröffentlichte Wert, obwohl auch hier der pH-Wert deutlich niedriger war. Wichtiger erscheint jedoch, daß diese Messungen ebenfalls bei relativ niedrigen Ionenstärken von $I = 0.1 \text{ M}$ bzw. 0.5 M durchgeführt wurden. Die von Hasegawa und Neta [33] bei einer Ionenstärke von $I = 1 \text{ M}$ führen dann auch zu einem um ein Drittel kleineren Wert als bei den Messungen dieser Arbeit. Diese Abweichungen sind bei den Reaktionen R-36 und R-39 mit Ethanol und tert.-Butanol noch größer. Die Werte von Hasegawa und Neta [33] sind in diesen Fällen um zwei Drittel bzw. um mehr als eine Größenordnung kleiner als die in dieser Arbeit ermittelten Konstanten. Der Einfluß des sekundären kinetischen Salzeffektes der Ionenstärke auf Reaktionen des Cl_2^- mit den Alkoholen wird dadurch deutlich. Eine Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Ionenstärke wurde auch bei den Untersuchungen zu den Reaktionen des Cl_2^- -

Radikalanions mit Methanol und gelöstem Formaldehyd festgestellt. Ein weiterer Literaturwert für die Reaktion R-36 mit Ethanol wurde von Khmelinskii et al. [41] angegeben. Dieser liegt fast eine Größenordnung unter dem in dieser Arbeit gemessenen Wert. Jedoch ist die Vergleichbarkeit nur begrenzt gewährleistet, da deren pulsradiolytischen Messungen in reinem Ethanol in Gegenwart von 10.3 M HCl durchgeführt wurden. Für die Reaktion R-37 stehen keine Literaturwerte zur Verfügung.

Tab. 2.7.: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Cl_2^- mit Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und tert.-Butanol und Vergleich mit Literaturdaten.

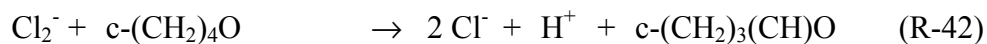
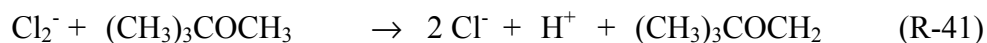
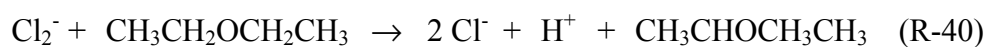
Reaktand	$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\frac{T}{[\text{K}]}$	pH	$\frac{I}{[\text{M}]}$	Anmerkung	Lit.
Ethanol	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^5$	298	4	0.1		Diese Arbeit
	$1.4 \cdot 10^4$	298			10.3 M HCl in reinem Ethanol	[41]
	$4.5 \cdot 10^4$	Z.T. ^a	1	1		[33]
1-Propanol	$(1.01 \pm 0.07) \cdot 10^5$	298	4	0.1		Diese Arbeit
2-Propanol	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^5$	298	4	0.1		Diese Arbeit
	$1.5 \cdot 10^5$	Z.T. ^a	1	0.1		[42]
	$1.2 \cdot 10^5$	Z.T. ^a	1	1		[33]
	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^5$	Z.T. ^a	0.3	0.5		[43]
tert.-Butanol	$(2.6 \pm 0.5) \cdot 10^4$	298	4	0.1		Diese Arbeit
	$7.0 \cdot 10^2$	Z.T. ^a	1	1		[33]

^[a] Zimmertemperatur

2.3.3.4. Reaktionen mit Ethern (Diethylether, Methyl-tert.-butylether und Tetrahydrofuran)

Als weitere wichtige Klasse organischer Verbindungen wurden verschiedene Ether untersucht. Es wurden die Verbindungen Diethylether, Methyl-tert.-butylether und Tetrahydrofuran ausgewählt. Bei diesen Messungen wurde darauf geachtet, daß die höchsten Reaktandenkonzentrationen deutlich unter den jeweiligen Löslichkeiten in Wasser lagen. Während Tetrahydrofuran (THF) mit Wasser unbegrenzt mischbar ist [44], betragen die maximalen Löslichkeiten von Diethylether und Methyl-tert.-butylether in Wasser 0.88 M [44] bzw. 0.59 M [45] bei $T = 298 \text{ K}$. Auch bei diesen Reaktionen kann man von H-

Atomabstraktionen ausgehen. Die geringsten C-H-Bindungsenergien findet man bei den an den α -C-Atomen gebundenen Wasserstoffatomen. Daher sind in den Reaktionen R-40 bis R-42 Abstraktionen dieser Atome durch das Cl_2^- -Radikalanion formuliert.



Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 298 K, einem pH-Wert von 4 und einer Ionenstärke von 0.1 M durchgeführt. Die Auftragungen der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentrationen sind in Abb. 2.24. dargestellt.

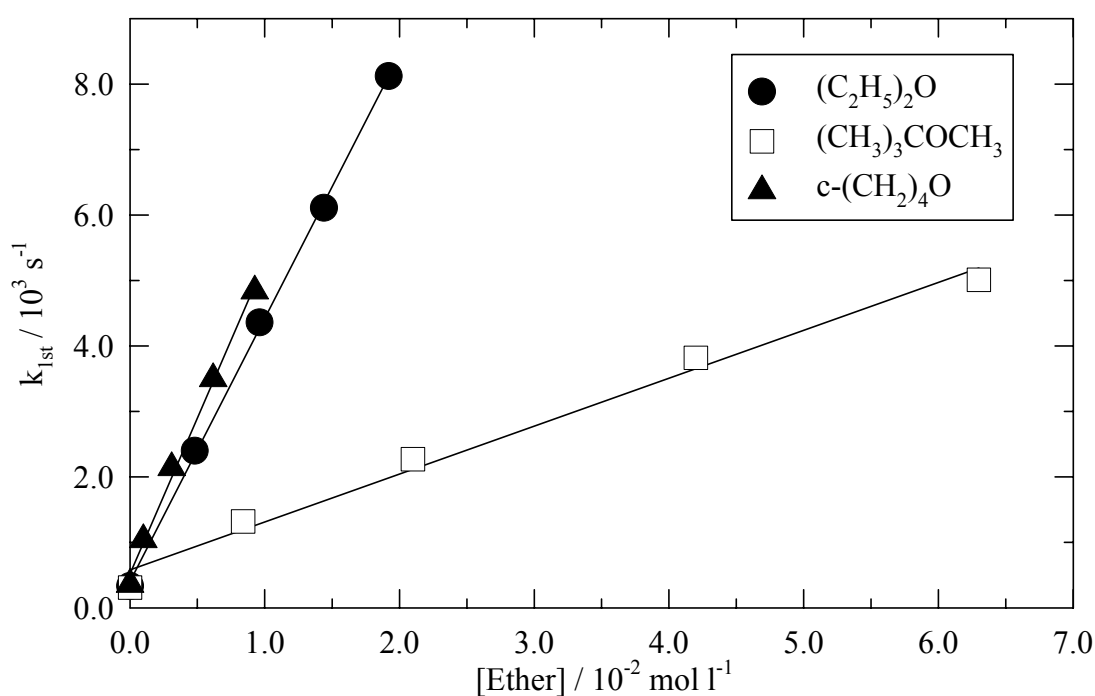


Abb. 2.23.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die jeweiligen Etherkonzentrationen für die Reaktionen R-40 bis R-42 von Cl_2^- mit Diethylether, Methyl-tert.-butylether und Tetrahydrofuran bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen R-40 bis R-42 des Cl_2^- -Radikalanions mit Diethylether, Methyl-tert.-butylether und Tetrahydrofuran betragen $k_{40} = (4.0 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{41} = (7 \pm 1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{42} = (4.8 \pm 0.6) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Literaturdaten stehen für diese Reaktionen nicht zur Verfügung.

2.3.3.5. Reaktionen mit chlorierten Verbindungen (Chloroform und Methylenchlorid)

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des Dichloridradikalanions mit den chlorierten Methanderivaten Chloroform CHCl_3 und Methylenchlorid CH_2Cl_2 wurden bestimmt. Bei der Durchführung dieser Messungen mußten einige besondere Aspekte beachtet werden. Aufgrund der recht hohen C-H-Bindungsstärken sind die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung vergleichsweise niedrig. Dies bedeutet, daß mit möglichst hohen Reaktandenkonzentrationen gearbeitet wurde, um gut meßbare Unterschiede bei den Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung zu erhalten. Die Konzentrationen waren jedoch auf der anderen Seite durch die Löslichkeiten der beiden Reaktanden in Wasser limitiert. Die Löslichkeiten betragen $6.3 \cdot 10^{-2}$ M für Chloroform und 0.209 M für Methylenchlorid [46]. Sie wurden bei der Herstellung der Meßlösungen noch deutlich unterschritten, denn bei diesen handelt es sich um 0.1 M NaCl-Lösungen, bei denen die Löslichkeit verglichen mit purem Wasser noch kleiner sein kann.

Beide Chemikalien sind mit weiteren Verbindungen zur Stabilisierung versetzt, die auch einen Beitrag zur meßbaren Cl_2^- -Abreaktion liefern. Beim Chloroform handelt es sich um Ethanol, der mit einem Anteil von 1 % in der Stammlösung enthalten ist. Bei der Meßreihe zur Untersuchung der Reaktion von Chloroform wurden die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung daher um den Anteil der Ethanolreaktion reduziert. Zur Berechnung dieses Anteils wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{36} = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verwendet.

Die Methylenchloridstammlösung enthielt zur Stabilisierung 2-Methyl-2-buten in einer Konzentration von 25 mg L^{-1} . Die Konzentration dieser ungesättigten Verbindung in den Meßlösungen betrug daher maximal nur ca. $4 \cdot 10^{-6}$ M. Dies entspricht nur dem 20fachen der Radikalanfangskonzentration. Die aufgenommenen Meßsignale veränderten sich daher mit der Anzahl der Experimente, die in einer Meßlösung ausgeführt wurden. Bei den ersten Experimenten zeigten sich sehr schnelle Cl_2^- -Abreaktionen. Diese wurden mit jedem Experiment langsamer. Nach ca. 20 bis 30 Experimenten änderten sich die Signale nicht mehr. Das bedeutet, daß in den ersten Messungen die Cl_2^- -Radikalanionen sehr schnell mit 2-Methyl-2-buten reagieren. Nach ca. 20 Experimenten war diese Verbindung in den Meßlösungen jedoch praktisch abgebaut, so daß folgende Experimente nur noch der Reaktion mit Methylenchlorid zugeordnet werden konnten. In jeder Meßlösung wurden daher zunächst 30 Experimente durchgeführt, die nicht ausgewertet wurden. Danach wurden dann die Experimente ausgeführt, die zur Auswertung verwendet wurden. Die so erhaltenen

Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden ohne weitere Korrekturen benutzt. Diese Vorgehensweise wurde noch durch eine weitere Meßreihe gerechtfertigt. Hierbei wurden wie üblich die ersten Experimente gemittelt und durch die Korrektur der Reaktion mit 2-Methyl-2-buten reduziert. Die Verwendung einer Geschwindigkeitskonstanten von $4.8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kap. 2.3.4.) für diese Korrektur führte zu einer so großen Reduktion, daß die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung abnahmen, was physikalisch keinen Sinn ergibt. Die Erklärung ist, daß in diesen Experimenten die 2-Methyl-2-butenkonzentration merklich verringert und dadurch deren Beitrag überschätzt wurde.

Die H-Atomabstraktionsreaktionen R-43 und R-44 führen zu den Trichlormethyl- bzw. Dichlormethylradikalen CCl_3 und HCCl_2 :

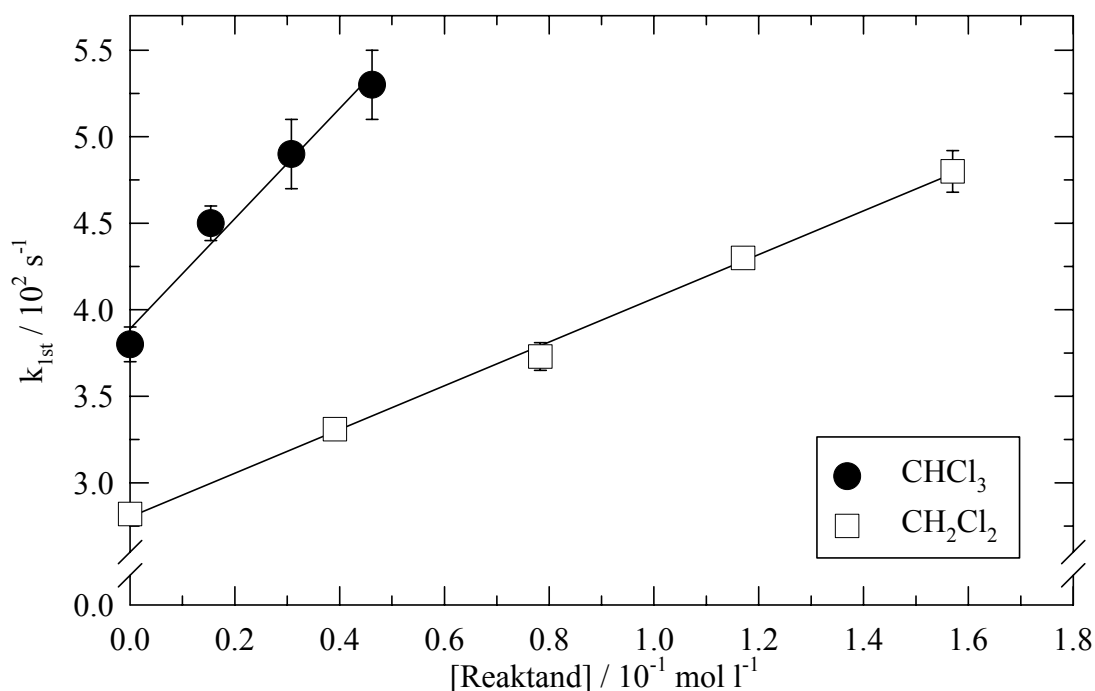


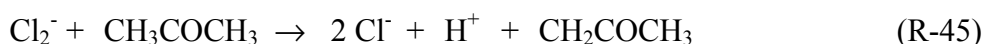
Abb. 2.25.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-43 und R-44 von Cl_2^- mit CHCl_3 und CH_2Cl_2 bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

Die Auftragungen der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentrationen ergeben Konstanten von $k_{43} = (3.2 \pm 1.5) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die

Reaktion R-43 mit Chloroform und $k_{44} = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion R-44 mit Methylenchlorid (Abb. 2.25.). Die angegebenen Werte gelten bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$. Literaturdaten zu diesen Reaktionen sind nicht bekannt.

2.3.3.6. Reaktion mit Aceton

Aus der Klasse der Ketone wurde die Reaktion R-45 mit Aceton CH_3COCH_3 untersucht. Es handelt sich um eine H-Atomabstraktionsreaktion, wobei in diesem Fall alle sechs H-Atome gleichberechtigt sind.



Aceton ist durch den Herstellungsprozeß mit 2-Propanol und Methanol verunreinigt. Die Anteile sind jedoch in beiden Fällen geringer als 0.01 %. Die möglichen Korrekturen durch diese Verunreinigungen sind daher kleiner als die Fehlerbreiten der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, so daß sie vernachlässigt werden konnten. Abb. 2.26. zeigt die Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Acetonkonzentration.

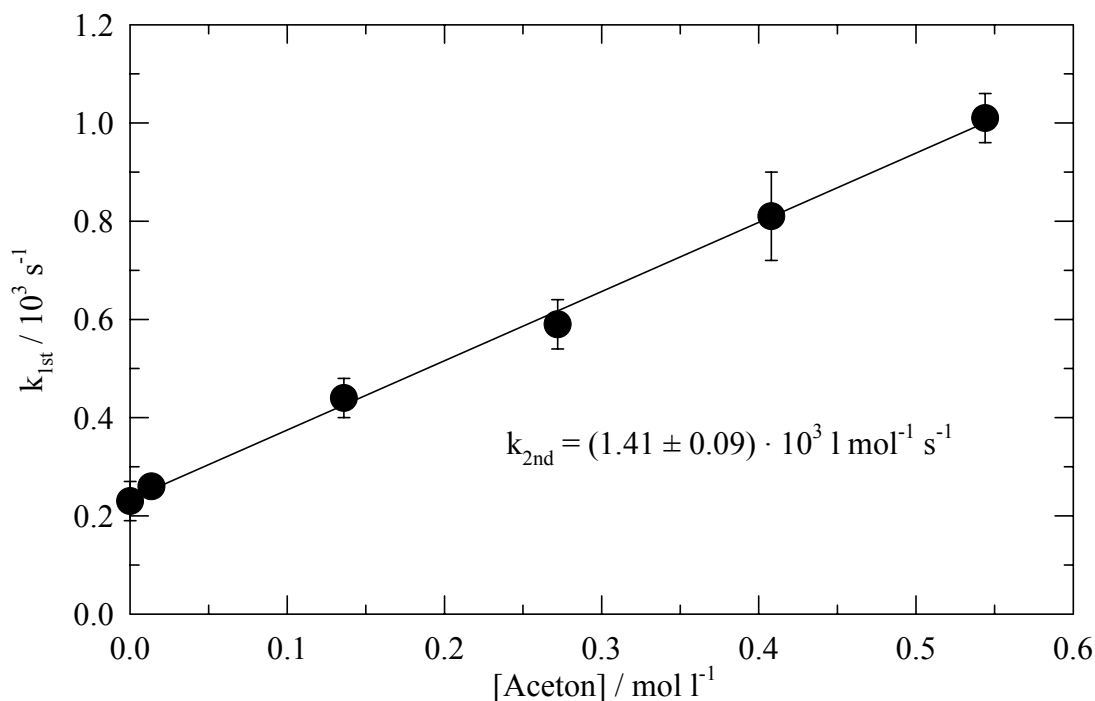
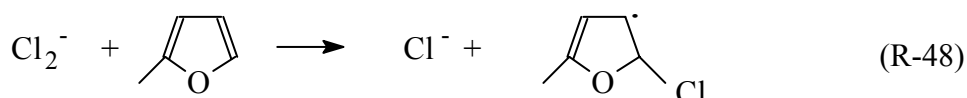
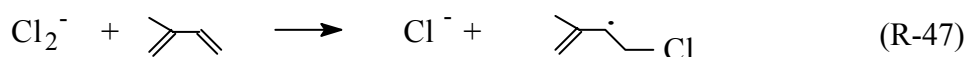
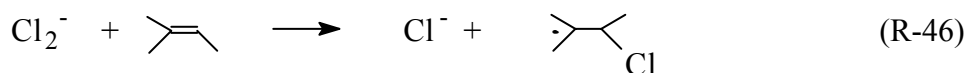


Abb. 2.26.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Acetonkonzentration für die Reaktion R-45 von Cl_2^- mit CH_3COCH_3 bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

Die lineare Regression ergibt einen Wert von $k_{45} = (1.41 \pm 0.09) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperatur von 298 K, einem pH-Wert von 4 und einer Ionenstärke von 0.1 M. Trotz der geringen Ionenstärke stimmt dieser Wert sehr gut mit der von Hasegawa und Neta [33] für eine Ionenstärke von $I = 1 \text{ M}$ angegebenen Konstanten von $1.4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ überein. Offenbar ist der sekundäre kinetische Salzeffekt bei dieser Reaktion vernachlässigbar gering. Auch der von Broskiewicz et al. [47] ermittelte Wert von $1.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist noch in Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß sie die pulsradiolytischen Experimente in reinem Aceton durchführten.

2.3.4. Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen (2-Methyl-2-buten, Isopren und 2-Methyl-furan)

Ungesättigte organische Verbindungen können mit Cl_2^- -Radikalanionen nicht nur unter H-Atomabstraktion, sondern auch unter Addition an die Doppelbindung reagieren. Deshalb wurden zum Vergleich mit den Reaktionen gesättigter Verbindungen die Reaktionen mit 2-Methyl-2-buten, Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) und 2-Methyl-furan untersucht. Mögliche Produkte der Additionsreaktionen sind in den Gleichungen R-46 bis R-48 beschrieben.



Die Addition kann grundsätzlich an beiden Seiten der Doppelbindung erfolgen. In den Reaktionen R-47 und R-48 stehen sogar vier verschiedene Positionen zur Verfügung. Die Reaktionen wurden jeweils so formuliert, daß der Angriff des Cl_2^- sterisch am wenigsten gehindert ist. Beim 2-Methyl-2-buten ist der Angriff an das C_2 -Atom durch die beiden Methylsubstituenten am stärksten gehindert. Das C_3 -Atom trägt nur einen Methylsubstituenten und läßt eine Addition eher zu. Ebenso lassen sich diese Positionen bei den beiden anderen Reaktanden Isopren und 2-Methyl-furan identifizieren. Bei diesen Reaktionen ging man außerdem davon aus, daß sich radikalische Produkte bilden, die durch Mesomerie mit den Elektronen der zweiten Doppelbindung zusätzlich stabilisiert sind. Allerdings muß betont werden, daß die formulierten Produkte nur auf den beschriebenen

Überlegungen beruhen und daher spekulativ sind, da keine Untersuchungen der Produkte durchgeführt werden konnten.

Aufgrund der hohen Reaktivität ungesättigter Verbindungen gegenüber Radikalen in wässriger Lösung mußten die Messungen mit sehr geringen Reaktandenkonzentrationen durchgeführt werden. Daher wurden die Meßlösungen mit besonderer Sorgfalt hergestellt. Die Amylenlösungen konnten durch direkte Zugabe angesetzt werden. Die verwendeten Isopren- und 2-Methyl-furankonzentrationen konnten nur durch doppelte Verdünnung mit Hilfe einer Stammlösung erreicht werden. Die Stammlösungen selber müssen höhere Konzentrationen besitzen, wobei insbesondere beim Isopren die Löslichkeit von $S = 9.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ bei 298 K in Wasser [48] beachtet werden mußte. Durch die recht hohen Henry-Konstanten der ungesättigten Verbindungen kommt es beim Öffnen und Einfüllen der Stammlösung zum Entweichen der organischen Verbindungen. Dadurch ergab sich ein mehrstufiger Arbeitsvorgang. Konzentrierte Stammlösungen von Isopren und 2-Methyl-furan in reinem Wasser wurden angesetzt und mindestens 12 h gerührt, um eine vollständige Lösung der ungesättigten Verbindungen zu erreichen. Anschließend wurden diese Lösungen zum Ansetzen der Meßlösungen verwendet. Parallel dazu wurden jeweils UV-Absorptionsspektren aufgenommen, um die Konzentrationen zu kontrollieren. Hierzu wurden Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 8540 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 224 \text{ nm}$ für Isopren und $\epsilon = 313 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 235 \text{ nm}$ für 2-Methyl-furan verwendet. Diese Koeffizienten wurden in getrennten Messungen ermittelt, da keine Literaturwerte für wässrige Lösungen zur Verfügung stehen.

Aus den Auftragungen in Abb. 2.27. wurden für die Reaktionen R-46 bis R-48 die folgenden Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, die für $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$ gelten: $k_{46} = (4.8 \pm 1.6) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{47} = (6.4 \pm 1.4) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{48} = (9.8 \pm 3.0) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Während für die Reaktionen R-47 und R-48 des Dichloridradikalanions mit Isopren und 2-Methyl-furan keine Vergleichswerte aus der Literatur bekannt sind, wurden für die Reaktion mit 2-Methyl-2-buten von Padmaja et al. [49] pulsradiolytische Experimente in Acetonitril-Wasser-Gemischen durchgeführt. Sie ermittelten eine Geschwindigkeitskonstante von $7.6 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in 50 % CH_3CN / 50 % H_2O bei $T = 298 \text{ K}$ in dem pH-Bereich 2 bis 3. Dieser Wert liegt um einen Faktor 6.9 niedriger als die in dieser Arbeit gemessene Konstante. Dieser Unterschied ist vergleichbar mit weiteren Ergebnissen, die in der Arbeit von Padmaja et al. [49] angegeben sind. Sie führten Untersuchungen durch zur Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Lösungsmittel für die Reaktionen des Cl_2^- -Radikalanions mit 2-Propen-1-ol und 3-Methyl-2-buten-1-ol. Diese Reaktionen wurden sowohl in Wasser als auch in Gemischen aus 50 % CH_3CN / 50 % H_2O untersucht. Die Verhältnisse der

Konstanten betragen 6.7 bei der Reaktion mit 2-Propen-1-ol bzw. 10.6 bei der Reaktion mit 3-Methyl-2-buten-1-ol. Diese sind damit in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Verhältnis für die Konstanten der Reaktion mit 2-Methyl-2-buten.

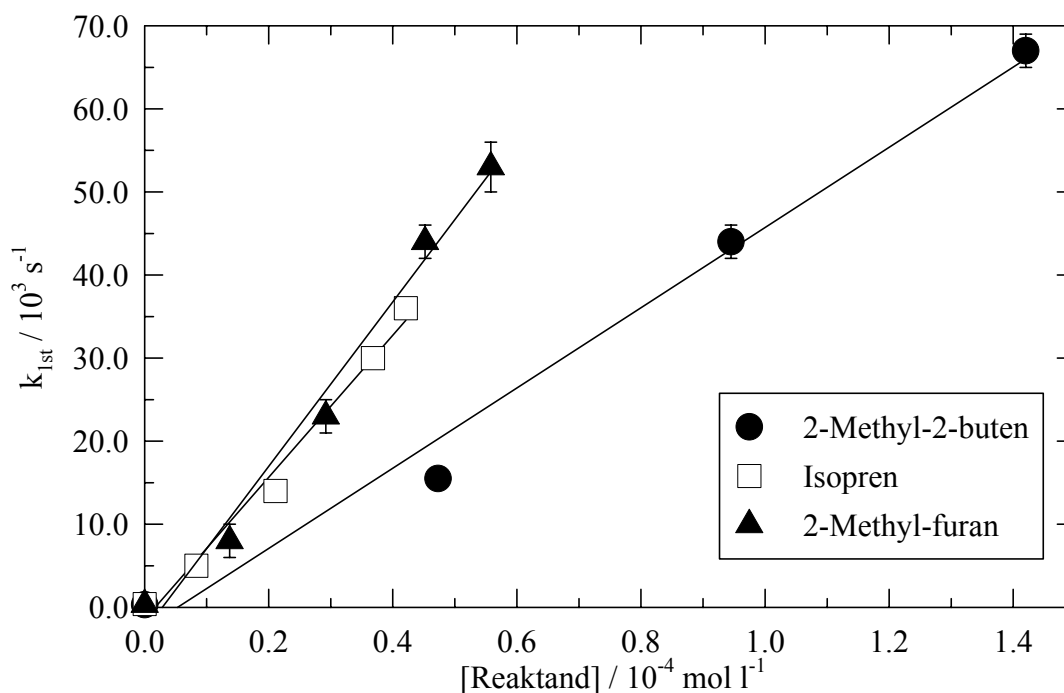


Abb. 2.27.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-46 bis R-48 von Cl_2^- mit 2-Methyl-2-buten, Isopren und 2-Methyl-furan bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

2.3.5. Reaktionen mit aromatischen Verbindungen

Die Reaktionen mit einer Reihe von einkernigen aromatischen Verbindungen wurden untersucht. Die Beschreibung der Untersuchungen ist weitgehend nach verschiedenen Substituenten (CH_3 , OH , OCH_3 und COOH) gegliedert. Hinzu kommen die Reaktionen mit Benzol und N,N-Dimethyl-anilin, die keiner der oben genannten Gruppen zugeordnet werden können.

Wie schon bei den Messungen mit den ungesättigten Reaktanden mußten die Meßlösungen zu den Untersuchungen der Aromaten wegen den teilweise geringen Löslichkeiten, den hohen Henry-Konstanten und den verwendeten geringen Reaktandenkonzentrationen sehr sorgfältig hergestellt werden. Diese Faktoren begünstigen ein Entweichen der organischen

Komponenten aus den Stamm- und Meßlösungen bzw. Anhaften an den Wänden der verwendeten Glasgeräte, wodurch die Reaktandenkonzentrationen verändert wurden. Durch geeignete Arbeitsweisen wurde versucht, diese Fehlerquellen weitgehend zu minimieren. So weit möglich, wurden die Meßlösungen grundsätzlich durch direkte Zugabe der Reaktanden hergestellt. Stammlösungen mußten daher nur bei den Untersuchungen zu den Reaktionen mit Toluol, p-Cresol p-Anissäure und p-Dimethoxy-benzol verwendet werden. In allen Meßreihen wurden von allen Meßlösungen UV-Absorptionspektren zur Kontrolle der Reaktandenkonzentrationen aufgenommen. Da insbesondere das Peroxodisulfatanion $S_2O_8^{2-}$ auch im ultravioletten Bereich absorbiert, wurden ebenfalls Spektren der Lösungen ohne Reaktand aufgezeichnet und diese Extinktionen bei den gewählten Wellenlängen von den Extinktionen der übrigen Meßlösungen subtrahiert. Bei der Verwendung von Stammlösungen wurden die Konzentrationen der aromatischen Komponenten jeweils parallel zum Ansetzen der Meßlösungen ebenfalls kontrolliert. Die Kontrolle der Konzentrationen wurde mit den in Tab. 2.8. zusammengestellten Extinktionskoeffizienten durchgeführt.

Tab. 2.8.: Wellenlängen der UV-Absorptionsmaxima und der maximalen Extinktionskoeffizienten der untersuchten aromatischen Verbindungen in wäßriger Lösung bei T = 298 K.

Reaktand	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	Lit.
Benzol	254	204	[50]
Toluol	261	229	[51]
p-Xylol	267	430	[52]
p-Cresol	277	1650	[52]
Hydrochinon	293	2690	[50]
p-Hydroxy-anisol	288	2600	[53]
Anisol	269	1480	[50]
p-Anissäure	248	13600	Diese Arbeit
p-Dimethoxy-benzol	286	2442	[52]
Benzoessäure	273	970	[49]
N,N-Dimethyl-anilin	244	8710	[54]

Die Kontrollmessungen ergaben, daß bei den direkt hergestellten Meßlösungen die Wiederfindungsrate in der Regel deutlich über 95 % lag. In den Stammlösungen war hingegen

eine kontinuierliche Abnahme der Konzentrationen der aromatischen Verbindungen festzustellen, die eine Korrektur der Konzentrationen in den Meßlösungen notwendig machte. Bei den Reaktionen mit aromatischen Verbindungen sind verschiedene Reaktionsmechanismen (Elektronentransfer, H-Atomabstraktion, Addition) denkbar. Die Mechanismen können zu unterschiedlichen Zwischen- und Endprodukten führen. Bei der Formulierung der Reaktionsgleichungen wurde daher in allen Fällen auf die explizite Angabe der Produkte verzichtet.

2.3.5.1. Reaktion mit Benzol

Benzol stellt die Grundsubstanz aller aromatischen Verbindungen dar. Daher wurde die Reaktion R-49 des Cl_2^- -Radikalanions untersucht.

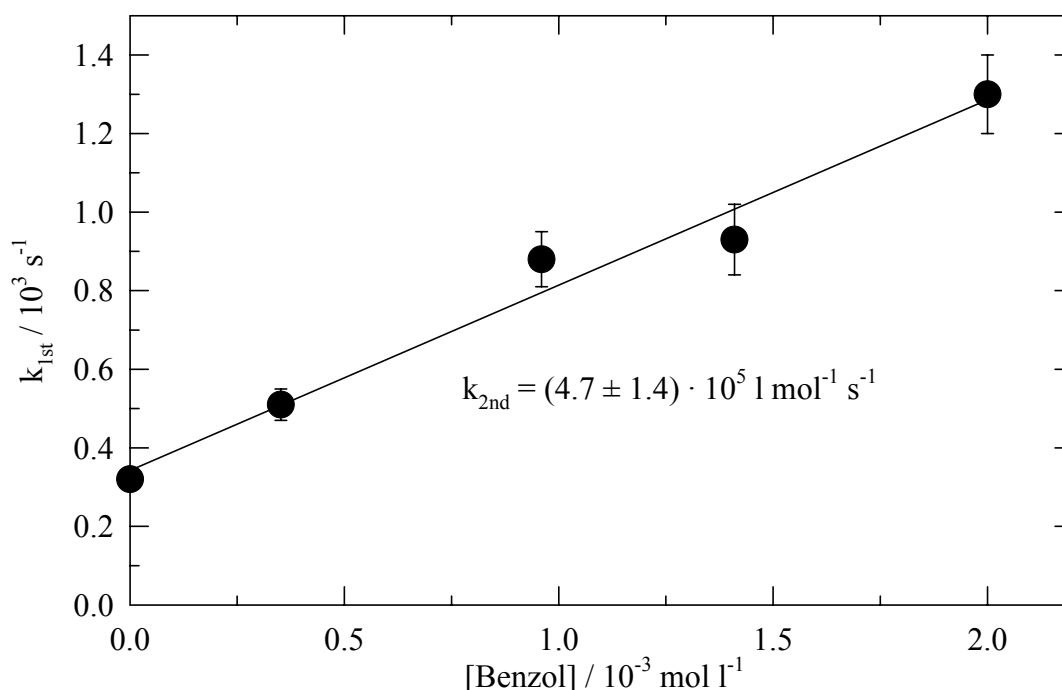


Abb. 2.28.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Benzolkonzentration für die Reaktion R-49 von Cl_2^- mit Benzol bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

Die Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Benzolkonzentration ist in Abb. 2.28. wiedergegeben. Durch lineare Regression erhält man

eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{49} = (5 \pm 1) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$. Vergleichbare Literaturdaten stehen für diese Reaktionen nicht zur Verfügung.

2.3.5.2. Reaktionen mit methylsubstituierten aromatischen Verbindungen (Toluol, p-Xylol, Toluol-d₈ und p-Xylol-d₁₀)

Die einfachsten Benzolderivate entstehen durch die Substitution mit Methylgruppen. Dadurch erhält man Verbindungen wie Toluol oder p-Xylol, deren Reaktionen R-50 und R-51 mit Cl_2^- untersucht wurden.



Abb. 2.28. zeigt die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Reaktandenkonzentration für die beiden Reaktionen R-50 und R-51. Bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$ gelten die Geschwindigkeitskonstanten $k_{50} = (5.2 \pm 1.4) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{51} = (1.3 \pm 0.2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Unter den gleichen Bedingungen wurden die Reaktionen R-52 und R-53 mit den vollständig deuterierten Verbindungen Toluol-d₈ und p-Xylol-d₁₀ untersucht.



Die verwendeten deuterierten Chemikalien stammten von Cambridge Isotope Laboratories. Die chemische Reinheit betrug jeweils $> 98 \%$. Sie besaßen laut Angaben des Herstellers eine Isotopenreinheit von 99.6% beim Toluol-d₈ bzw. 98% beim p-Xylol-d₁₀. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind $k_{52} = (4.2 \pm 0.6) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{53} = (1.3 \pm 0.2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit nichtdeuterierten zu deuterierten Reaktanden beträgt beim Toluol $k_{50} / k_{52} = 1.2 \pm 0.4$ und beim p-Xylol $k_{51} / k_{53} = 1.0 \pm 0.3$. Diese Ergebnisse zeigen, daß bei beiden Reaktanden kein primärer kinetischer Isotopeneffekt auftritt. Ein derartiger Effekt sollte z.B. bei einer H-Atomabstraktion meßbar sein. Die Abstraktion eines Deuteriumatoms sollte aufgrund seiner niedrigeren Nullpunktsenergie deutlich langsamer erfolgen. Als Faustregel gilt, daß bei einem primären kinetischen Isotopeneffekt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei Zimmertemperatur $k^{\text{H}} / k^{\text{D}}$ größer als 2.7 ist [55]. Ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten jedoch kleiner als zwei, wie bei den hier untersuchten Reaktionen, so kann man davon ausgehen, daß kein primärer kinetischer Isotopeneffekt

vorliegt. Damit ist auch ein Beitrag durch den H-Atomabstraktionsmechanismus vernachlässigbar.

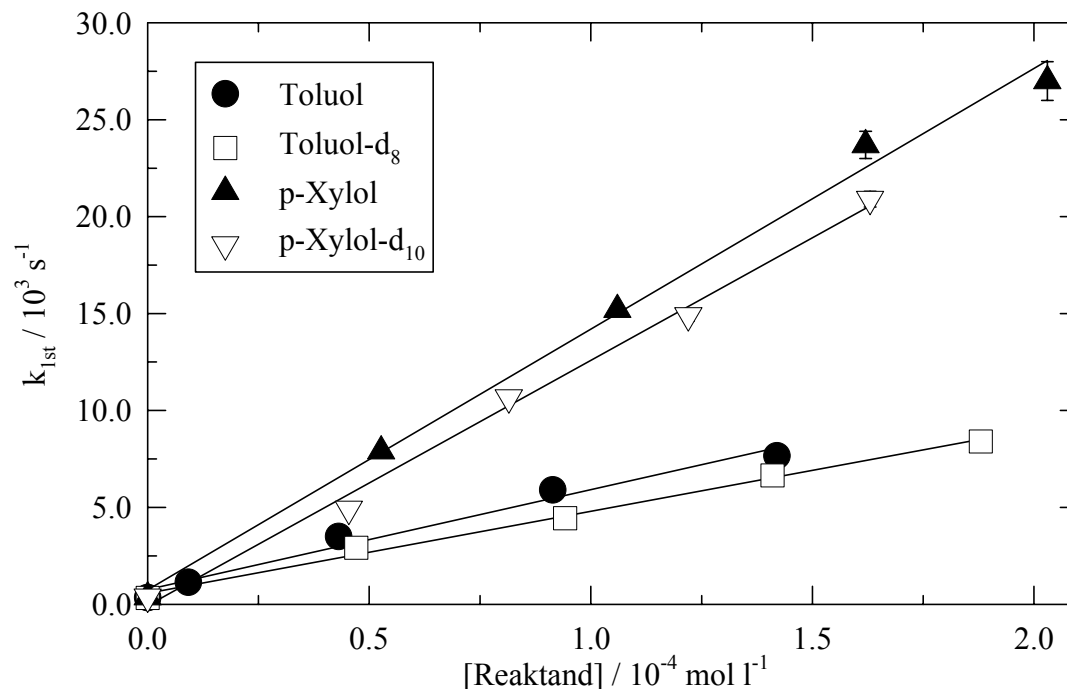
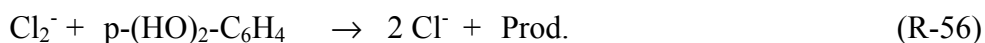
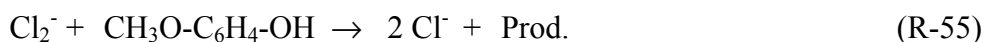
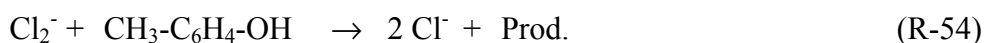


Abb. 2.29.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-50 bis R-53 von Cl_2^- mit Toluol, p-Xylol, Toluol-d₈ und p-Xylol-d₁₀ bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

2.3.5.3. Reaktionen mit hydroxysubstituierten aromatischen Verbindungen (p-Cresol, p-Hydroxy-anisol und Hydrochinon)

Eine weitere Klasse von Aromaten, deren Reaktionen R-54 bis R-56 mit dem Dichloridradikalanion untersucht wurden, bilden die hydroxysubstituierten Verbindungen p-Cresol, p-Hydroxy-anisol und Hydrochinon.



Wie aus Tab. 2.9. ersichtlich werden die UV-Absorptionsmaxima der aromatischen Verbindungen durch die OH-Substituenten zu höheren Wellenlängen verschoben. Entsprechendes gilt offenbar für die radikalischen Produkte. In den Reaktionen R-54 bis R-56 entstehen dadurch Zwischenstufen mit recht langen Lebensdauern, die auch bei der

Analysenwellenlänge von $\lambda = 325$ nm absorbieren. Dies führt bei den Reaktionen R-54 und R-55 dazu, daß die ursprüngliche Lichtintensität vor dem Experiment nach dem Abbau der Cl_2^- -Radikalanionen nicht wieder vollständig erreicht wurden. Diese Verschiebungen der Basislinie waren bei diesen Untersuchungen jedoch so klein, daß sie bei der Auswertung vernachlässigbar waren. Bei der Reaktion R-56 mit Hydrochinon war nach der Bildung der Cl_2^- -Radikalanionen keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Absorption bei der Analysenwellenlänge feststellbar. Eine Untersuchung der Reaktion R-56 war daher an der LP-LLWA-Apparatur nicht möglich.

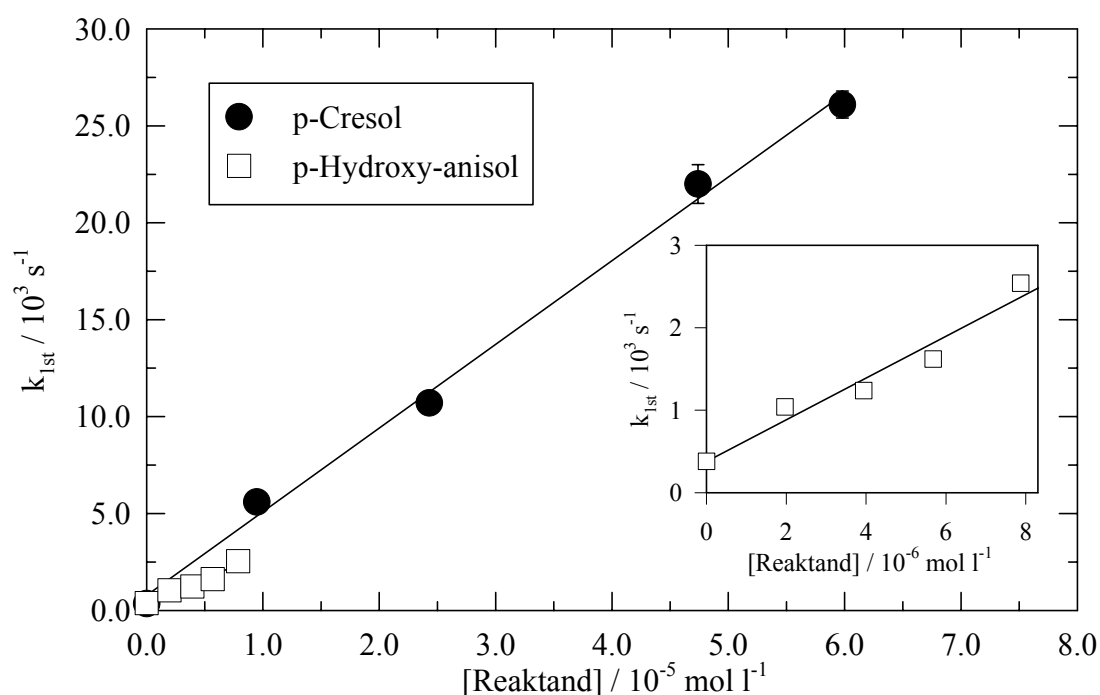
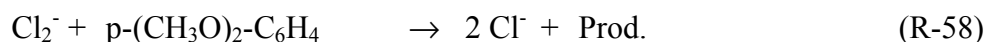
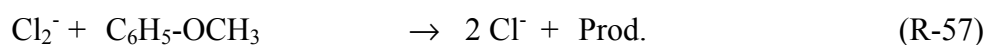


Abb. 2.30.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-54 und R-55 von Cl_2^- mit p-Cresol und p-Hydroxy-anisol bei $T = 298$ K, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1$ M.

Für die Reaktionen R-54 und R-55 lieferten die Auftragung in Abb. 2.30. die Geschwindigkeitskonstanten $k_{54} = (4.3 \pm 0.5) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{55} = (2.5 \pm 1.0) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Messungen wurden bei der Temperatur $T = 298$ K, dem pH-Wert $\text{pH} = 4$ und der Ionenstärke $I = 0.1$ M durchgeführt.

2.3.5.4. Reaktionen mit methoxysubstituierten aromatischen Verbindungen (Anisol, p-Dimethoxy-benzol und p-Anissäure)

Von den methoxysubstituierten Verbindungen wurden Anisol, p-Dimethoxy-benzol und p-Anissäure ausgewählt. Für die Reaktionen R-57 bis R-59 des Cl_2^- -Radikalanions mit den genannten Aromaten wurden die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.



Bei den Reaktionen R-57 und R-59 wurden die Cl_2^- -Radikalanionen durch Photolyse des Peroxodisulfats bei der Wellenlänge $\lambda = 351 \text{ nm}$ erzeugt. Bei der anderen Photolysewellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$ absorbieren die Reaktanden so stark (s. Tab. 2.8.), daß die Photolyse des Radikalvorläufers verhindert wurde. Durch die dann notwendige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Konzentration von $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ erhöhte sich die Ionenstärke bei den Messungen zur R-57 auf $I = 0.12 \text{ M}$. Es wurde eine Konstante von $k_{57} = (3.4 \pm 0.4) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$ bestimmt (Abb. 2.30.). Die Meßreihe zur Reaktion R-58 wurde unter den üblichen Bedingungen durchgeführt. Allerdings wurden die Experimente nicht gemittelt, da jede Lösung in der Meßzelle nur zu einer einzelnen Messung verwendet werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $k_{58} = (6.7 \pm 1.6) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$ (Abb. 2.30.). Bei den Messungen zur Reaktion R-59 mit p-Anissäure wurde der pH-Wert durch Zugabe konzentrierter Perchlorsäure auf $\text{pH} = 1.1$ erniedrigt. Dadurch wurde der Dissoziationsgrad der Säure, berechnet mit dem pK_s -Wert von 4.47 bei 298 K [30], auf weniger als 0.04 % verringert. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{59} = (2.4 \pm 0.4) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die aus der Auftragung in Abb. 2.31. berechnet wurde, gilt also bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 1.1$ und $I = 0.21 \text{ M}$.

Zum Vergleich steht eine Konstante von Hasegawa und Neta [33] für die Reaktion von Cl_2^- mit p-Anissäure zur Verfügung. Deren pulsradiolytische Experimente wurden bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt und ergaben einen Wert von $2.0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Zimmertemperatur und $I = 1 \text{ M}$. Dieser Wert liegt deutlich über der in dieser Arbeit bestimmten Konstanten, da der Literaturwert für die Reaktion mit dem Anion der p-Anissäure gilt. Wie die Erfahrung mit anderen organischen Säuren zeigt, sollte die Reaktion mit dem Anion auch deutlich schneller sein.

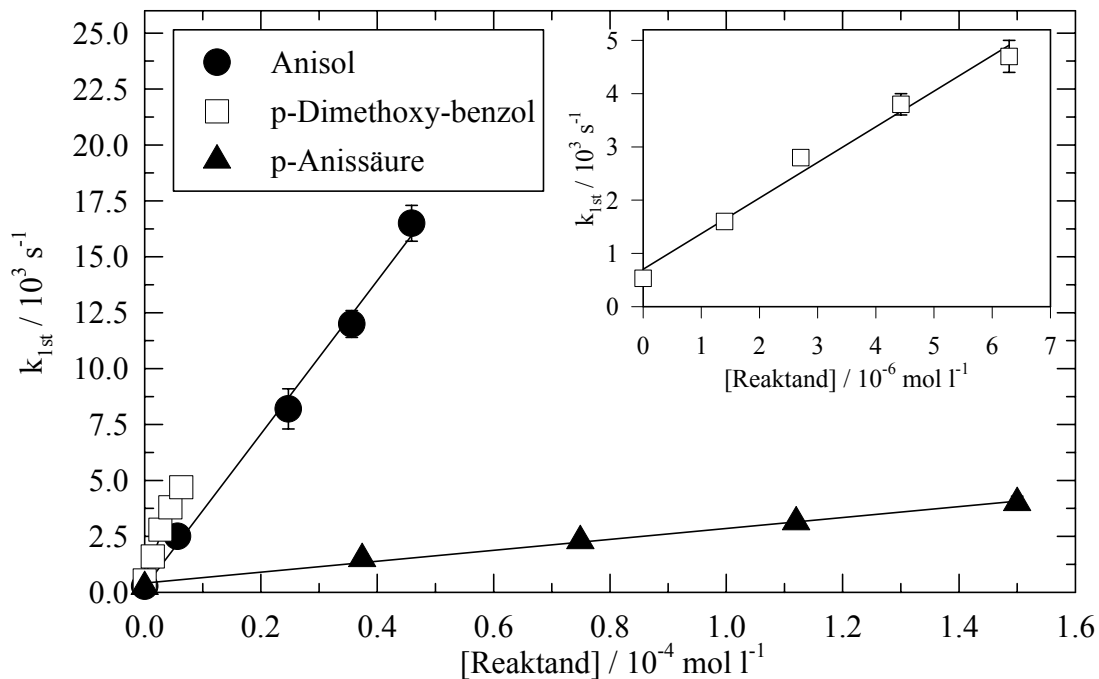


Abb. 2.31.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-57 bis R-59 von Cl_2^- mit Anisol, p-Dimethoxy-benzol und p-Anissäure; Meßbedingungen s. Text.

Hasegawa und Neta [33] führten ebenfalls Messungen zur Reaktion R-57 mit p-Anisol durch. Sie erhielten bei Zimmertemperatur eine Konstante von $1.1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $\text{pH} = 1$ und $I = 1 \text{ M}$. Berücksichtigt man diese Bedingungen, insbesondere die hohe Ionenstärke, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit bestimmten Konstante. Außerdem geben die Autoren an, daß diese Konstante sowohl durch die Untersuchung des Cl_2^- -Abfalls bei $\lambda = 340 \text{ nm}$, als auch der Bildung des produzierten Radikals bei $\lambda = 400 \text{ nm}$ bestimmt werden konnte. In beiden Fällen treten jedoch bei hohen Konzentrationen gegenseitige Störungen auf. Neben dem gebildeten Produkt absorbiert auch das Cl_2^- -Radikalanion bei 400 nm . Geringe Absorptionen durch das Produkt treten bei hohen Reaktandenkonzentrationen bereits bei der hier verwendeten Analysenwellenlänge von $\lambda = 325 \text{ nm}$ auf. Daraus läßt sich ableiten, daß dieses Produkt stärker bei der von Hasegawa und Neta [33] benutzten Analysenwellenlänge von 340 nm absorbiert.

2.3.5.5. Reaktionen mit aromatischen Carbonsäuren (Benzoessäure und p-Cyano-benzoessäure)

Um die Reaktionen R-60 und R-61 des Dichloridradikalanions mit den undissoziierten Säuren zu untersuchen, wurden die pH-Werte der Meßlösungen mit konzentrierter Perchlorsäure auf 1.1 erniedrigt.

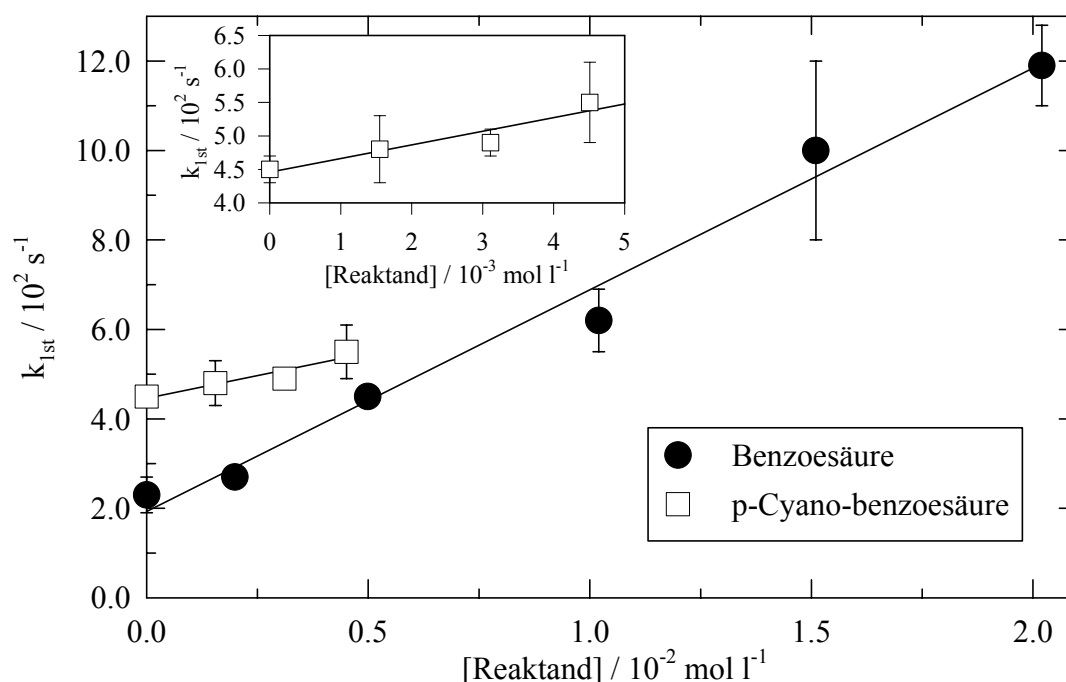
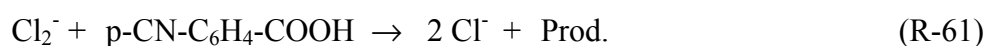
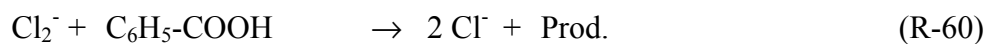


Abb. 2.32.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-60 und R-61 von Cl_2^- mit Benzoessäure und p-Cyano-benzoessäure bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 1.1$ und $I = 0.24 \text{ M}$.

Die pK_s -Werte bei $T = 298 \text{ K}$ betragen 4.19 für Benzoessäure [30] bzw. 3.51 für p-Cyano-benzoessäure [56]. In den Meßlösungen liegt die Benzoessäure also zu über 99.9 %, die p-Cyano-benzoessäure zu über 99.6 % in undissoziierter Form vor. Die Photolyse des Radikalvorläufers $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ wurde bei $\lambda = 351 \text{ nm}$ durchgeführt. Abb. 2.32. zeigt die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-60 und R-61 der beiden Säuren. Man erhält bei einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$ und einer Ionenstärke von $I = 0.24 \text{ M}$ Konstanten von $k_{60} = (5.0 \pm 0.9) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

bzw. $k_{61} = (2 \pm 2) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Reaktandenkonzentrationen konnten in beiden Fällen nicht wesentlich weiter erhöht werden, da sonst die maximalen Löslichkeiten in Wasser erreicht wurden. Bei $T = 298 \text{ K}$ beträgt diese für Benzoesäure $S = 2.78 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ in Wasser [57], jedoch nur noch $S = 2.20 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ in 0.5 M NaCl -Lösung [58]. Die Löslichkeit der p-Cyano-benzoesäure in Wasser ist mit $S = 8.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ bei $T = 298 \text{ K}$ [56] noch geringer.

Auch für die Reaktion mit dem Benzoatanion geben Hasegawa und Neta [33] einen Wert an. Er beträgt $2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und wurde bei $\text{pH} = 7$ und $I = 1 \text{ M}$ gemessen. Auch diese Konstante ist wesentlich größer als der in dieser Arbeit für die Reaktion mit der undissoziierten Benzoesäure gemessene Wert.

2.3.5.6. Reaktion mit N,N-Dimethyl-anilin

Mit N,N-Dimethylanilin wurde auch die Reaktion R-62 des Cl_2^- -Radikalanions mit einer stickstoffhaltigen, aromatischen Verbindung untersucht.



Da dieser Reaktand basischen Charakter besitzt ($\text{pK}_B = 8.93$ [59]), wurden die Untersuchungen bei einem pH-Wert von 9.3 durchgeführt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit 0.1 M NaOH -Lösung. In diesen alkalischen Meßlösungen liegt N,N-Dimethylanilin zu mehr als 99.9 % in freier Form vor. Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die N,N-Dimethyl-anilinkonzentration zeigt Abb. 2.33.. Durch lineare Regression erhält man eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{62} = (2.2 \pm 0.4) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0.1 \text{ M}$. Wegen der sehr kleinen Reaktandenkonzentrationen wurde jede Lösung in der Meßzelle nur zu einer einzelnen Messung verwendet.

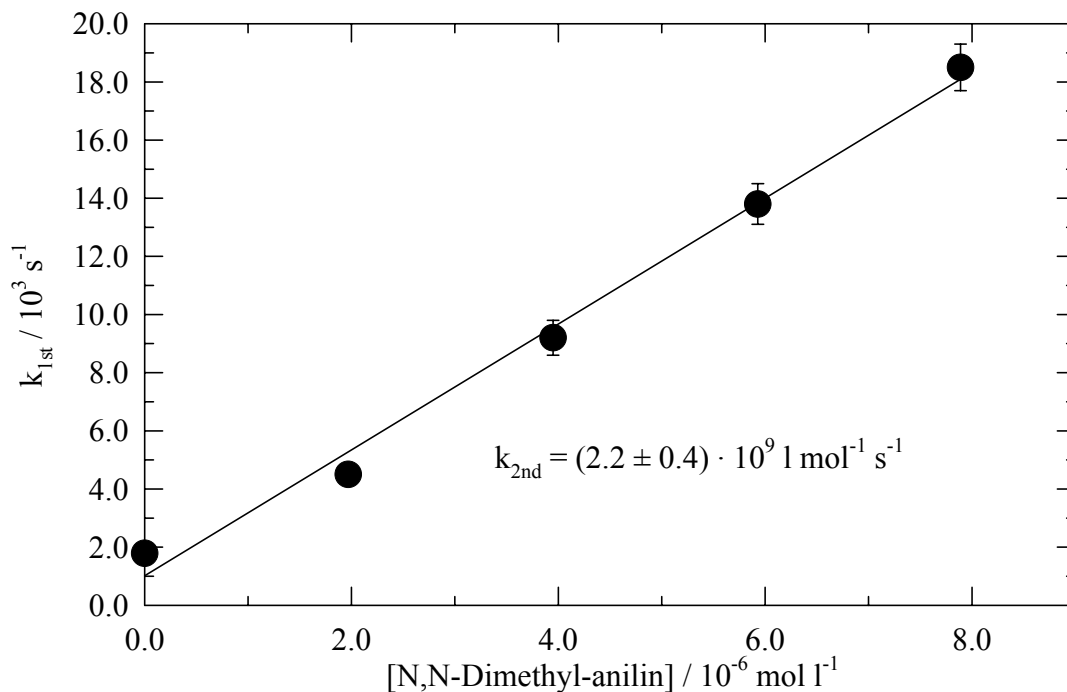


Abb. 2.33.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die N,N-Dimethyl-anilinkonzentration für die Reaktion R-62 von Cl_2^- mit N,N-Dimethyl-anilin bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 9.3$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

2.3.6. Reaktion mit Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid kann keine der bisher beschriebenen Gruppen an Reaktanden zugeordnet werden. Daher wird die Untersuchung der Reaktion R-63 in einem eigenständigen Abschnitt beschrieben.



Bei der Untersuchung dieser Reaktion wurde der Radikalvorläufer $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ bei $\lambda = 351 \text{ nm}$ photolysiert, da H_2O_2 bei kürzeren Wellenlängen ebenfalls stark absorbiert (Kap. 2.3.2.2.). Bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$ wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{63} = (7.0 \pm 2.5) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aus der Auftragung in Abb. 2.34. ermittelt

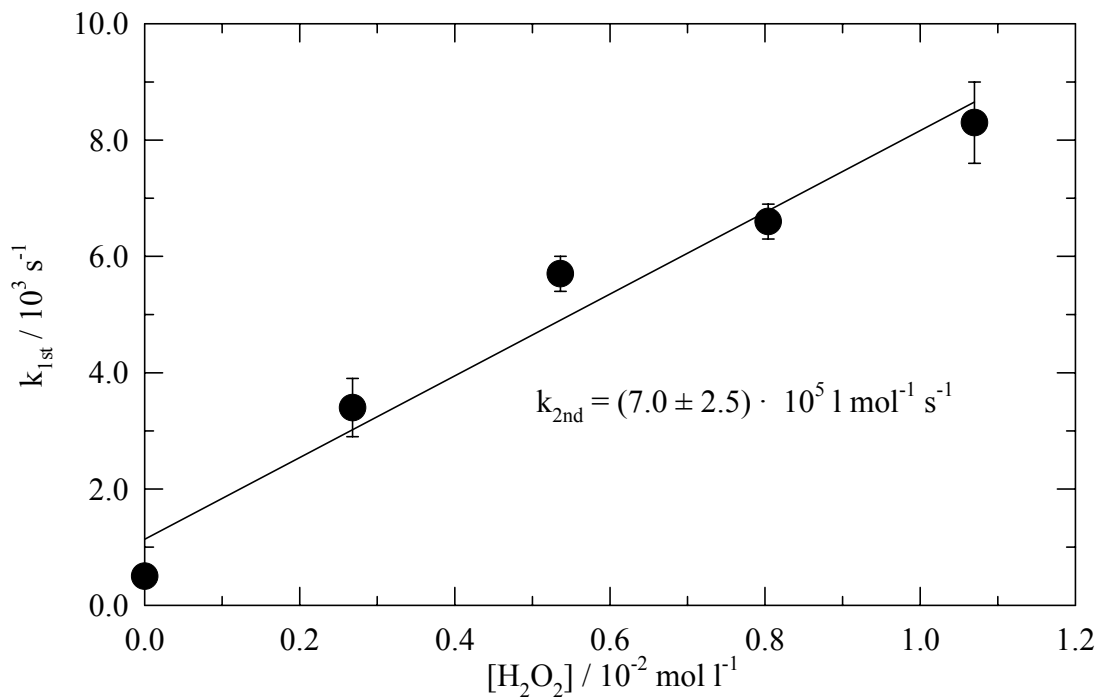


Abb. 2.34.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Wasserstoffperoxidkonzentration für die Reaktion R-63 von Cl_2^- mit H_2O_2 bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.1 \text{ M}$.

Das in Reaktion R-63 gebildete Hydroperoxyradikal stört bei den Untersuchungen nicht. Die maximale Konzentration dieser Radikale kann höchstens der Cl_2^- -Anfangskonzentration von ca. $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ betragen. Die Beiträge durch die Reaktion des Hydroperoxyradikals mit Cl_2^- sind daher kleiner als die Fehlergrenzen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung und wurden daher nicht berücksichtigt. Trotzdem ist die in dieser Arbeit gemessene Konstante sehr hoch verglichen mit dem beiden Literaturwerten von Elliot [60] und Hasegawa und Neta [33]. Jedoch wurden diese niedrigen Werte wiederum bei sehr hohen Ionenstärken ($I = 1 \text{ M}$) bestimmt. Außerdem führte Elliot [60] seine pulsradiolytischen Messungen in Gegenwart von 1 bis 2 M H_2O_2 durch. Bei diesen hohen Konzentrationen erscheint es möglich, daß Folgereaktionen auftreten können, die zu einer verzögerten Bildung von Cl_2^- -Radikalanionen führen, wodurch die Abreaktion verzögert wird.

Tab. 2.9.: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cl_2^- mit H_2O_2 und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\frac{T}{[\text{K}]}$	pH	$\frac{I}{[\text{M}]}$	Anmerkung	Lit.
H_2O_2	$(7.0 \pm 2.5) \cdot 10^5$	298	4	0.1		Diese Arbeit
	$5 \cdot 10^4$	298	0	1	$E_a = 27.8 \text{ kJ mol}^{-1}$	[60]
	$1.4 \cdot 10^5$	Z.T. ^a	1	1		[33]

^[a] Zimmertemperatur

2.4. Ergebnisse zur Kinetik von Reaktionen des Br_2^- -Radikalanions

Die Kinetik des Dibromidradikalanions wurde in Reaktionen mit anorganischen und organischen Anionen untersucht. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe der Davies-Gleichung (G-9) auf Werte für die Ionenstärke $I \rightarrow 0$ korrigiert. Diese korrigierten Werte sind bei den Darstellungen der Experimente angegeben.

2.4.1. Reaktionen mit gelösten Schwefel(IV)-Verbindungen

Es wurden die Reaktionen R-63 und R-64 des Dibromidradikalanions mit Hydrogensulfit HSO_3^- und Sulfit SO_3^{2-} untersucht.



Diese beiden Elementarschritte konnten durch die Variation der pH-Werte der Meßlösungen aufgeklärt werden. Die Ergebnisse bei $\text{pH} = 4$ wurden direkt zur Berechnung der Konstanten k_{63} verwendet. Abb. 2.35. zeigt die übliche Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die HSO_3^- -Konzentration. Die Ergebnisse bei $\text{pH} = 8$ mußten hingegen auf mögliche Korrekturen geprüft werden. Zunächst mußten die Sulfit- und Hydrogensulfitkonzentrationen aus der Einwaage an Schwefel(IV) und dem pH-Wert der Meßlösung berechnet werden. Damit wurden die Anteile der Reaktion mit HSO_3^- an den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung berechnet. Diese Anteile waren jedoch in allen Fällen kleiner als die experimentellen Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten und wurden daher vernachlässigt. Anschließend folgte die Korrektur für die Ionenstärke. Die so erhaltenen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten und die Konzentrationen wurden für die Auftragung in Abb. 2.35. verwendet. Es ergeben sich Geschwindigkeitskonstanten von $k_{63} = (5.0 \pm 0.4) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $k_{64} = (3.3 \pm 0.7) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 278 \text{ K}$.

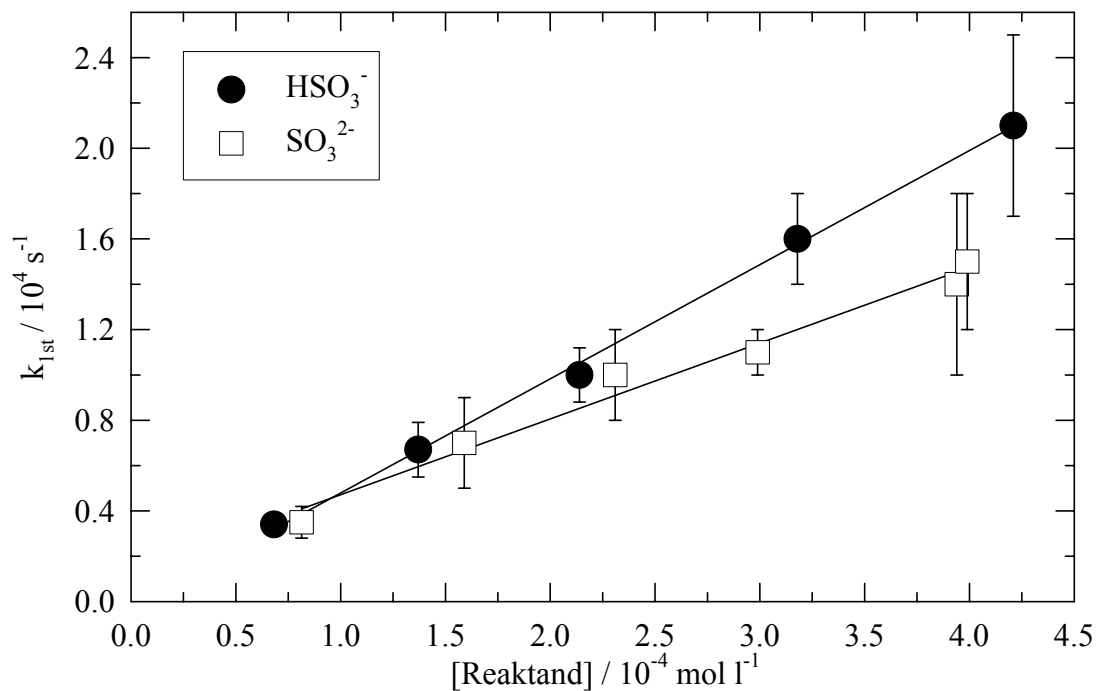


Abb. 2.35.: Auftragung der korrigierten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-63 und R-64 von Br₂⁻ mit HSO₃⁻ (T = 298 K) und SO₃²⁻ (T = 278 K).

Die Messungen zur Reaktion R-64 mit Sulfit konnten nur bei einer maximalen Temperatur von T = 278 K ausgeführt werden. Die Meßlösungen konnten jeweils nur zu einem einzelnen Experiment verwendet werden. Bei den Untersuchungen mit pH = 4 konnten jeweils vier Einzelexperimente ohne Änderung des Signals gemittelt werden.

Der Vergleich mit den Literaturwerten zeigt eine Übereinstimmung mit den Werten von Shoute et al. [23], die für die Ionenstärke korrigiert werden konnten. Mit der Aktivierungsenergie von 5.4 kJ mol⁻¹ für die Reaktion mit SO₃²⁻ [23] läßt sich der in dieser Arbeit ermittelte Wert auf die Temperatur T = 298 K hochrechnen. Man erhält dann eine Geschwindigkeitskonstante von 3.9 · 10⁷ M⁻¹ s⁻¹, die immer noch kleiner als die Konstante k₆₃ für die Reaktion mit HSO₃⁻ bei der gleichen Temperatur ist. Darin besteht ein wichtiger Unterschied zu den Meßergebnissen von Shoute et al. [23], die eine größere Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit Sulfit angeben. Die weiteren Daten von Erben-Russ et al. [62] und Neta und Huie [61] sind nicht direkt vergleichbar, weil keine genauen Angaben über die Ionenstärke gemacht wurden. In der Arbeit von Erben-Russ et al. [62] wird die Ionenstärke der Meßlösung als „hoch“ bezeichnet. Geht man in beiden Fällen

von Ionenstärken von mindestens 0.1 M durch das Bromidsalz aus, so wären die korrigierten Werte ebenfalls in Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit gemessenen Konstanten.

Tab. 2.8.: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Br_2^- mit HSO_3^- und SO_3^{2-} und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2nd}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\frac{T}{[\text{K}]}$	pH	I	Anmerkung	Lit.
HSO_3^-	$(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^7$	298	4	0		Diese Arbeit
	$3.8 \cdot 10^7$	298	3	0	Korrigiert für die Ionenstärke, $E_a = 6.5 \text{ kJ mol}^{-1}$	[23]
	$6.9 \cdot 10^7$	Z.T. ^a	4.2		Keine Angaben für I	[61]
SO_3^{2-}	$(3.3 \pm 0.7) \cdot 10^7$	278	8	0		Diese Arbeit
	$8.2 \cdot 10^7$	298	11.7	0	Korrigiert für die Ionenstärke, $E_a = 5.4 \text{ kJ mol}^{-1}$	[23]
	$2 \cdot 10^8$	Z.T. ^a			Keine Angaben für I	[62]
	$2.6 \cdot 10^8$	Z.T. ^a	10		Keine Angaben für I	[61]

^[a] Zimmertemperatur

2.4.2. Reaktion mit Nitrit

Die Reaktion R-65 des Br_2^- -Radikalanions mit Nitrit wurde bei pH = 5.5 untersucht.



Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden korrigiert für die Ionenstärke für die Auftragung gegen die NO_2^- -Konzentration verwendet. Diese ist in Abb. 2.36. wiedergegeben. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung beträgt $k_{65} = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 5.5$ und $I \rightarrow 0$.

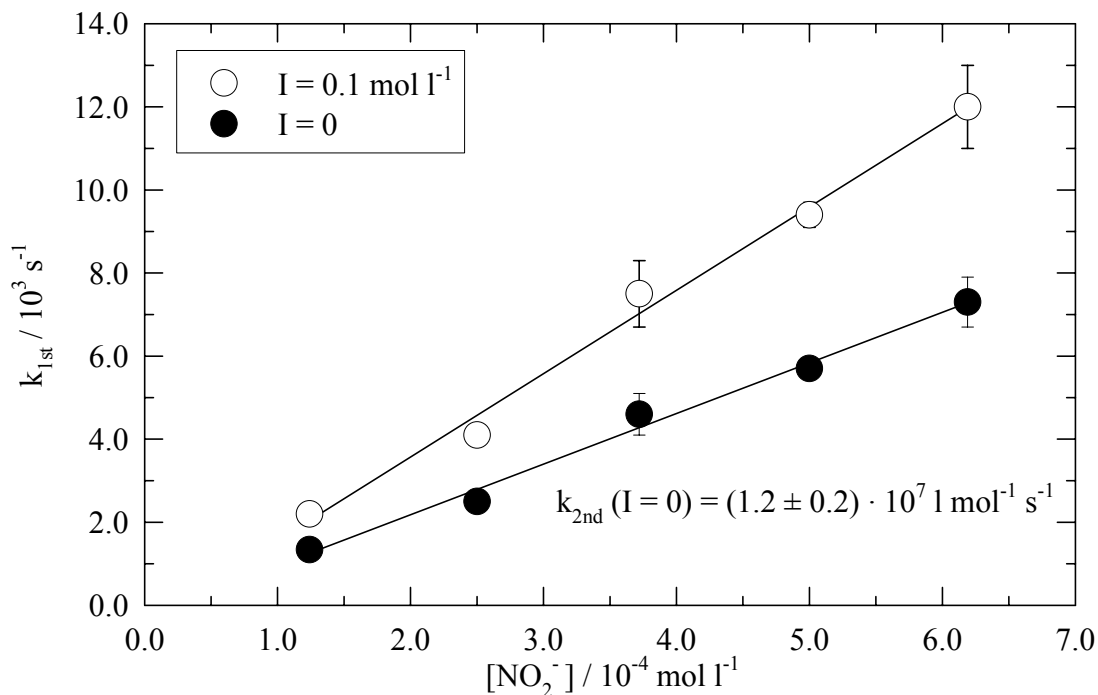


Abb. 2.36.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Nitritkonzentration für die Reaktion R-65 von Br₂⁻ mit NO₂⁻ bei T = 298 K und pH = 5.5.

Der in dieser Arbeit ermittelte Wert stimmt sehr gut mit den beiden Literaturwerten von Shoute et al. [23] und Huie und Neta [63], die beide durch pulsradiolytische Experimente bestimmt wurden, überein.

Tab. 2.9.: Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Br₂⁻ mit NO₂⁻ und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2nd}}{[M^{-1} s^{-1}]}$	$\frac{T}{[K]}$	pH	I	Anmerkung	Lit.
NO ₂ ⁻	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^7$	298	5.5	0		Diese Arbeit
	$1.0 \cdot 10^7$	298	6.7	0	Korrigiert für die Ionenstärke, $E_a = 14.3 \text{ kJ mol}^{-1}$	[23]
	$1.2 \cdot 10^7$	Z.T. ^a	6.7	0	Korrigiert für die Ionenstärke	[63]

^[a] Zimmertemperatur

2.4.3. Reaktion mit Hydroxid

Wie auch das Cl_2^- besitzt das Br_2^- -Radikalanion in alkalischen Lösungen eine kürzere Lebensdauer. Dies läßt sich auf die Reaktion R-66 mit dem Hydroxidion zurückführen.



Wie beim Cl_2^- können aber auch in diesem Fall andere Reaktionen auftreten. Möglicherweise entsteht zunächst ein BrOH^- -Komplex, der entweder in ein Br-Atom und Hydroxid oder in ein OH-Radikal und Bromid zerfallen kann. In beiden Fällen werden jedoch durch schnelle Folgereaktionen Br_2^- -Radikalanionen zurückgebildet. Ein wirklicher Br_2^- -Abbau sollte über diesen Mechanismus also nur durch die Reaktionen der gebildeten Radikale erfolgen, wenn durch diese kein Br_2^- entsteht.

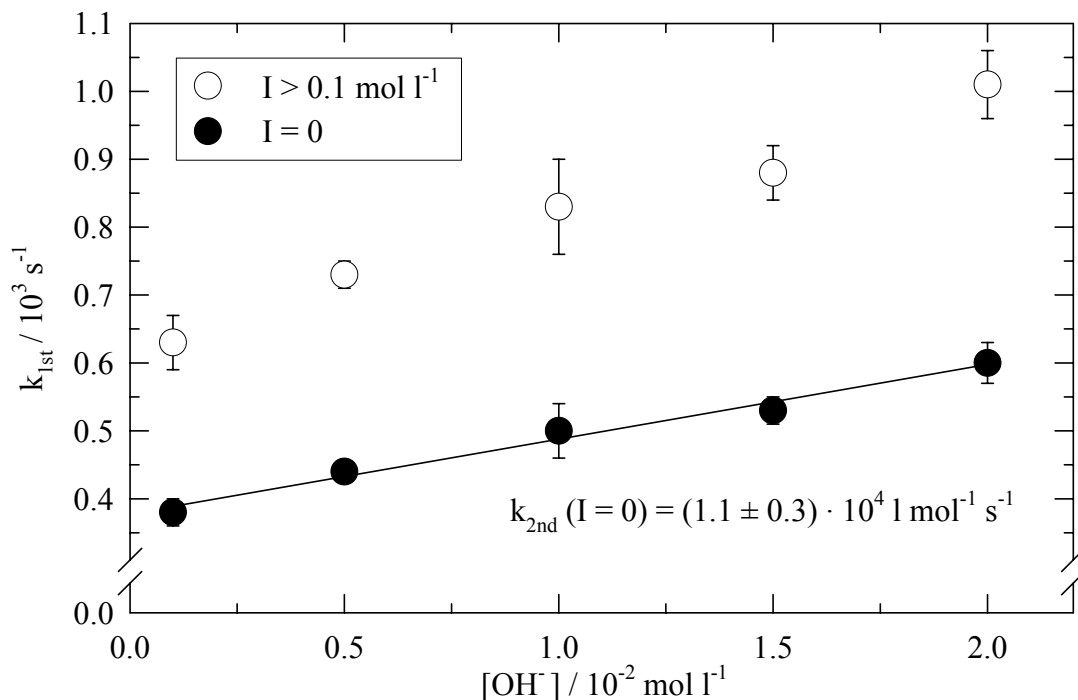


Abb. 2.37.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Hydroxidkonzentration für die Reaktion R-66 von Br_2^- mit OH^- bei $T = 298 \text{ K}$.

Die Meßergebnisse sind daher auch teilweise widersprüchlich. Zunächst ist mit der Zunahme der OH^- -Konzentration ein Anstieg der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung verbunden. Bei weiterer Erhöhung der Reaktandenkonzentration nimmt die Geschwindigkeitskonstante jedoch wieder ab. Dieser Effekt ist eventuell auf die oben beschriebenen Mechanismen zurückzuführen. Zur Auswertung wurden nur die Experimente

bei niedrigen OH^- -Konzentrationen herangezogen. Durch lineare Regression (Abb. 2.37.) erhält man eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{66} = (1.1 \pm 0.3) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$.

2.4.4. Reaktion mit Formiat

Die Messungen zur Reaktion R-67 des Dibromidradikalanions mit Formiat wurden bei einem pH-Wert von 9 durchgeführt.



Unter diesen Bedingungen können Konkurrenzreaktionen mit der freien Ameisensäure vernachlässigt werden. Die übliche Auftragung (Abb. 2.38.) ergibt eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{67} = (4.9 \pm 3.5) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $I \rightarrow 0$.

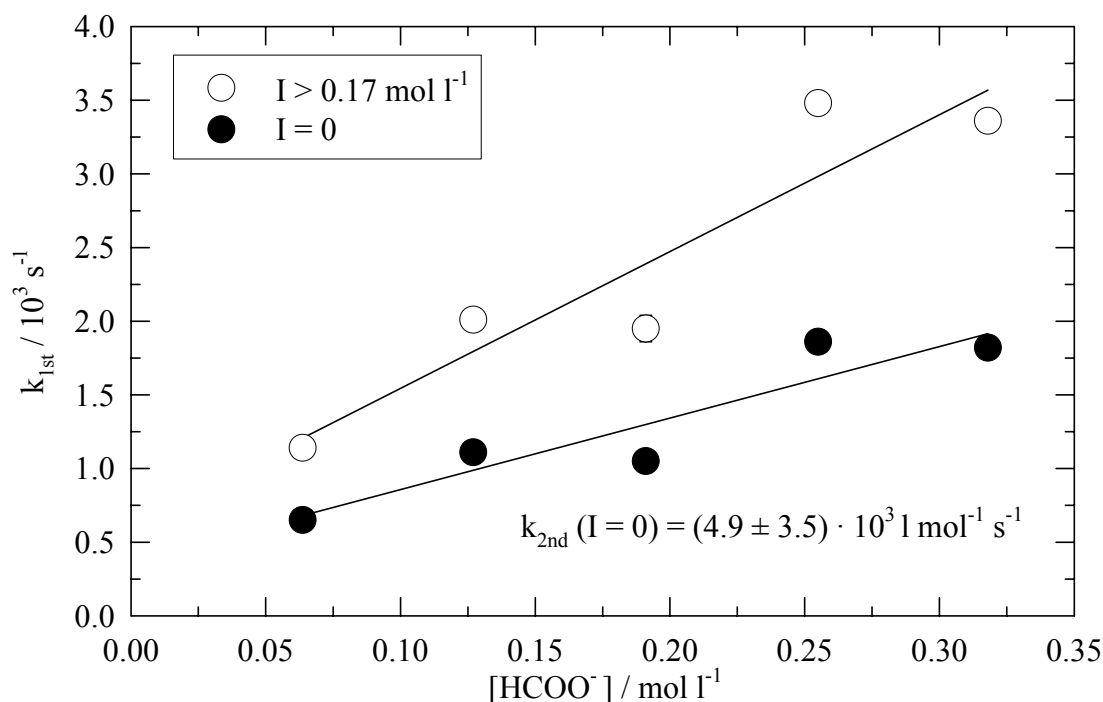


Abb. 2.38.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Formiatkonzentration für die Reaktion R-67 von Br_2^- mit HCOO^- bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 9$.

Die Geschwindigkeitskonstante korrespondiert nicht mit der von Hasegawa und Neta [33] angegebenen Obergrenze von $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ursachen hierfür lassen sich nicht feststellen, da in der Literatur genaue Angaben zur Durchführung und zu den Meßbedingungen fehlen.

2.4.5. Reaktion mit Acetat und Trifluoracetat

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen R-68 und R-69 des Br_2^- mit Acetat und Trifluoracetat sind vergleichsweise niedrig.

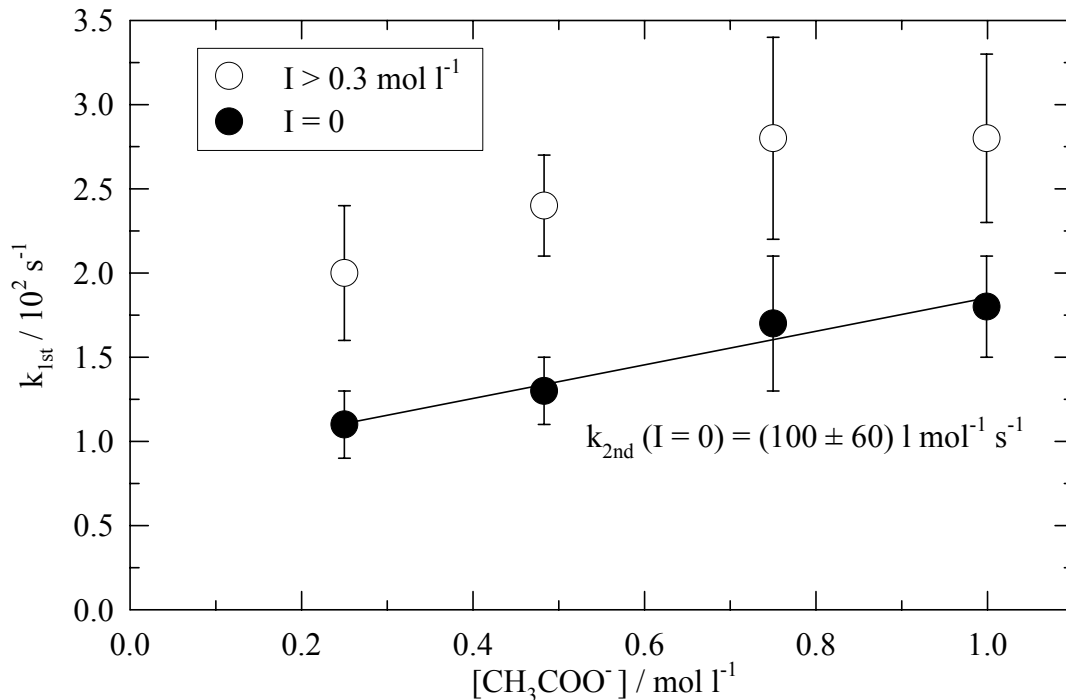
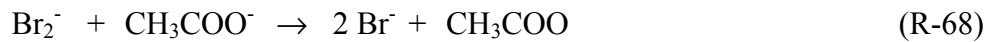


Abb. 2.39.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Acetatkonzentration für die Reaktion R-68 von Br_2^- mit CH_3COO^- bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 10$.

Deshalb konnten auch bei hohen Reaktandenkonzentrationen nur geringe Zunahmen bei den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung erreicht werden. Diese sind teilweise sogar noch durch Beiträge der Selbstreaktion R-7 des Br_2^- -Radikalanions beeinflusst worden. Dieser Beitrag kann durch möglichst geringe Radikalanfangskonzentrationen minimiert werden. Daher wurde bei diesen Meßreihen die Photolyseenergie auf ca. 2 mJ abgeschwächt. Dadurch wurden Radikale in einer Konzentration von ca. $5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ erzeugt. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind in Abb. 2.39. als Funktion der Acetatkonzentration dargestellt.

Die berechnete Geschwindigkeitskonstante beträgt $k_{68} = (100 \pm 60) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Reaktion mit Acetat bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 10$ und $I \rightarrow 0$. Die Messungen für die Reaktion mit Trifluoressigsäure ergeben bis zu einer CF_3COO^- -Konzentration von 1 M keine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Daraus läßt sich nur eine Obergrenze von $k_{69} \leq 100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ abschätzen.

2.5. Ergebnisse zur Kinetik von Reaktionen des SO_4^- -Radikalanions

Der Schwerpunkt bei den Untersuchungen zur Kinetik des Sulfatradikalanions lag auf Reaktionen mit einfachen aromatischen Verbindungen. Zusätzlich wurden die Reaktionen mit Chlorid und Bromid untersucht, da diese für die kinetischen Untersuchungen bei den Bildungen der Dihalogenidradikalanionen eine wichtige Rolle spielen.

2.5.1. Reaktionen mit Chlorid und Bromid

Die Reaktionen R-2 und R-3 der Halogenide mit dem Sulfatradikalanion führen zur Bildung der Halogenatome, die mit einem weiteren Halogenidanion und den Dihalogenidradikalanionen im Gleichgewicht stehen (R-4 und R-5). Mit der LP-LLWA-Apparatur bestand die Möglichkeit, sowohl den Abbau des Eduktes SO_4^- bei $\lambda = 442 \text{ nm}$, also auch die Bildung der Dihalogenidradikalanionen bei $\lambda = 325 \text{ nm}$ zu untersuchen.

Bei der Reaktion R-2 mit Chlorid ergaben beide Methoden im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte. Die Auswertung des Abbaus der Sulfatradikalanionen ergibt eine Geschwindigkeitskonstante von $k_2 = (3.3 \pm 0.5) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$ (Abb. 2.40.). Die Ionenstärkekorrektur wurde mit der Davies-Gleichung durchgeführt.

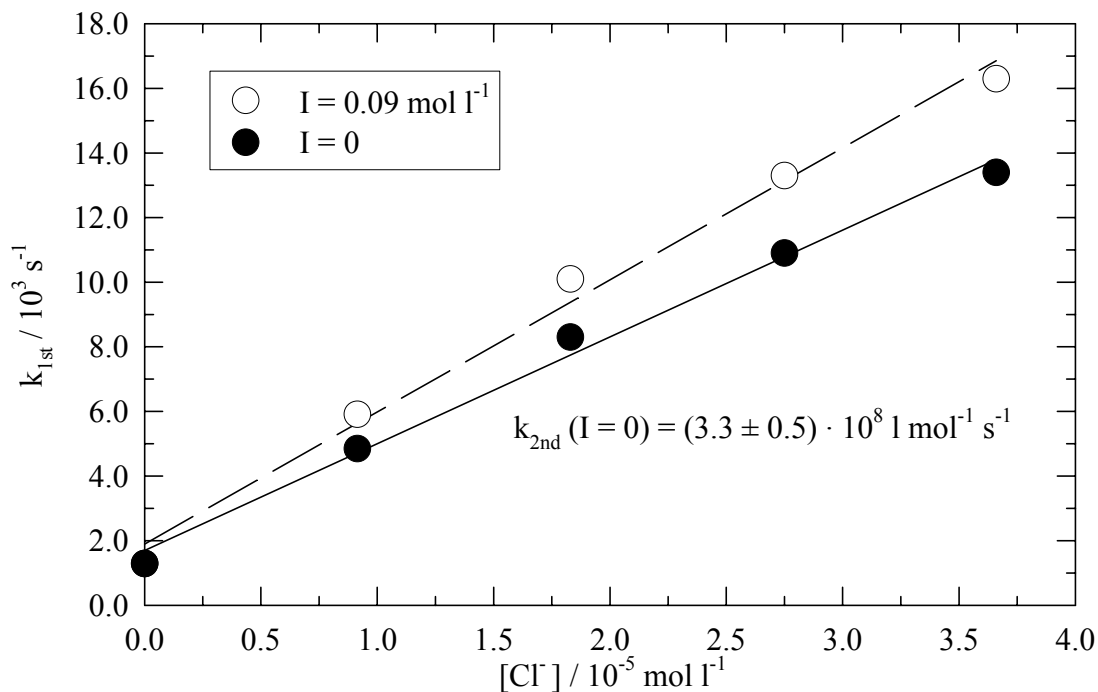


Abb. 2.40.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bestimmt bei der Wellenlänge von $\lambda = 442$ nm gegen die Chloridkonzentration für die Reaktion R-2 von SO_4^- mit Cl^- bei $T = 298$ K und $\text{pH} = 4$.

Durch Untersuchung der Cl_2^- -Bildung ergab sich unter den gleichen Bedingungen eine Geschwindigkeitskonstante von $k_2 = (3.0 \pm 0.9) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die entsprechende Auftragung zeigt Abb.2.41.. Bei diesen Experimenten wurde die kleinste Chloridkonzentration immer noch so groß gewählt, daß die zunächst gebildeten Chloratome vollständig in Cl_2^- -Radikalanionen umgewandelt wurden. Die beiden Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion R-2 der Sulfatradikalanionen mit Chlorid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung der Cl_2^- -Radikalanionen ist. Diese Tatsache wird auch aus den Ergebnissen aus Kap. 2.3.1. deutlich, die zeigen, daß die Folgereaktion R-4 des Cl-Atoms mit Chlorid nahezu zwei Größenordnungen schneller abläuft.

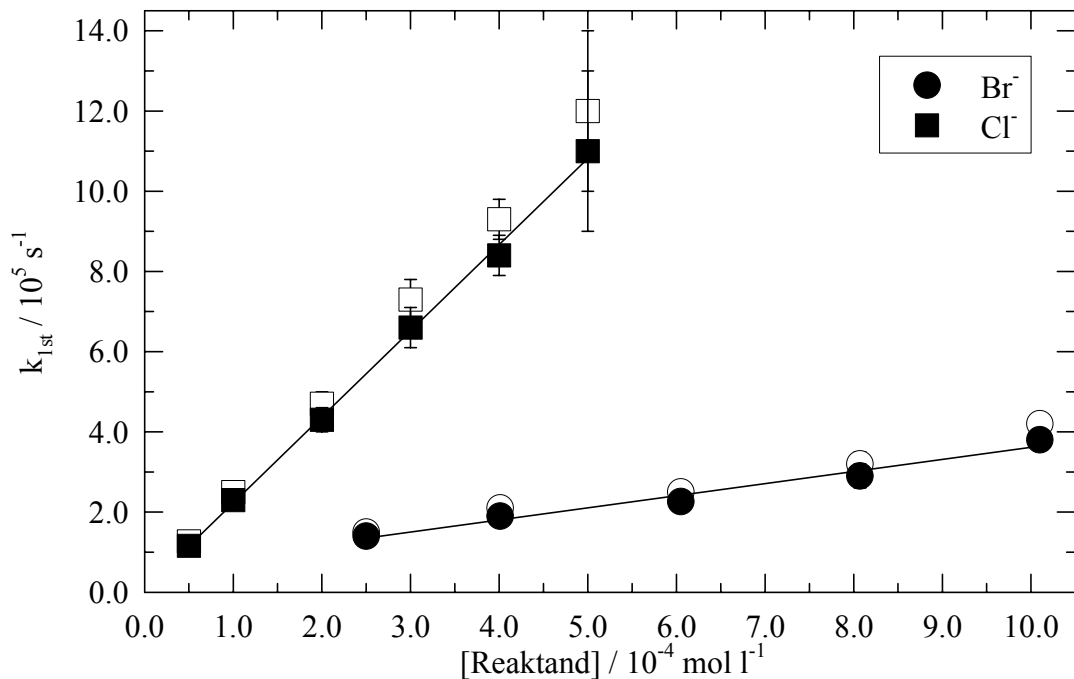


Abb. 2.41.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bestimmt bei der Wellenlänge von $\lambda = 325$ nm gegen die Chlorid- bzw. Bromidkonzentration für die Reaktionen R-2 und R-3 von SO_4^- mit Cl^- und Br^- bei $T = 298$ K und $\text{pH} = 4$.

Der SO_4^- -Abbau in Gegenwart von Bromid läßt sich nicht sinnvoll auswerten. Dies läßt sich nachvollziehen, da das Br_2^- -Radikalanion bei der Analysenwellenlänge von $\lambda = 442$ nm genauso stark absorbiert wie das Sulfatradikalanion. Bei der Umwandlung von SO_4^- zu Br_2^- kommt es daher nur zu einer geringen Änderung der Absorption bei dieser Wellenlänge. Hingegen ergab die Untersuchung der Br_2^- -Bildung eine Geschwindigkeitskonstante von $k_3 = (2.1 \pm 0.1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298$ K, $\text{pH} = 4$ und $I \rightarrow 0$ (Abb. 2.40.). Auch in diesem Fall kann die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion R-3 des Sulfatradikalanions mit Bromid unmittelbar zugeordnet werden, da die Folgereaktion R-5 des Br-Atoms mit Bromid ebenfalls nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Aus der Literatur ist bekannt, daß diese Reaktion mit $k_5 = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8] um eine halbe Größenordnung schneller verläuft.

Tab. 2.10.: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von SO_4^- mit Cl^- und Br^- korrigiert für $I \rightarrow 0$ und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2nd}}{[M^{-1} s^{-1}]}$	$\frac{T}{[K]}$	pH	Anmerkung	Lit.
Cl ⁻	$(3.3 \pm 0.5) \cdot 10^8$	298	4	Abbau bei $\lambda = 442$ nm	Diese Arbeit
	$(3.0 \pm 0.9) \cdot 10^8$	298	4	Bildung bei $\lambda = 325$ nm	Diese Arbeit
	$2.9 \cdot 10^8$	Z.T. ^a	6.2	Abbau bei $\lambda = 500$ nm	[64]
	$2.5 \cdot 10^8$	298		Abbau bei $\lambda = 500$ nm, $E_a = 0$	[65]
	$2.7 \cdot 10^8$	293		Abbau bei $\lambda = 480$ nm	[18]
	$2.5 \cdot 10^8$	298	5.8	Abbau bei $\lambda = 510$ nm	[66]
	$1.1 \cdot 10^8$	Z.T. ^a	1.1	Abbau bei $\lambda = 480$ nm	[67]
	$8.7 \cdot 10^7$	Z.T. ^a		Bildung bei $\lambda =$ nm	[68]
	$2.6 \cdot 10^8$	Z.T. ^a	6.8	Abbau bei $\lambda = 480$ nm	[69]
	Br ⁻	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^9$	298	4	Bildung bei $\lambda = 325$ nm
$2.5 \cdot 10^9$		Z.T. ^a	7	Abbau bei $\lambda = 450$ nm	[70]

^[a] Zimmertemperatur

Die Reaktion R-3 mit Chlorid ist inzwischen sehr gut untersucht. Bis auf eine Ausnahme wurden alle Literaturwerte durch die Auswertung des Abbaus im Bereich von 480 bis 510 nm bestimmt. Mit den jüngeren Literaturdaten und mit der Konstante von Chawla und Fessenden [69] ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung. Der einzige Wert, der durch die Auswertung der Cl₂⁻-Bildung bestimmt wurde, liegt im Gegensatz zu dem Ergebnis dieser Arbeit deutlich niedriger. Es sei noch angemerkt, daß die Geschwindigkeitskonstante k₃ im Bereich von 285 bis 308 K unabhängig von der Temperatur ist [65].

Für die Reaktion R-4 mit Bromid existiert nur ein einziger Literaturwert. Redpath und Willson [70] analysierten den Abbau bei 450 nm und erhielten eine Konstante von $2.5 \cdot 10^9$ M⁻¹ s⁻¹. Um Störungen durch die Br₂⁻-Bildung zu vermeiden, führten sie die Experimente in Gegenwart von tert.-Butanol durch. Auch für diese Reaktion zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit bestimmten Konstante. Diese Ergebnisse sind zudem Hinweise darauf, daß die Bildungsreaktion des Br₂⁻ aus dem Bromatom deutlich schneller und damit nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

2.5.2. Reaktionen mit aromatischen Verbindungen

Bei diesen Untersuchungen wurden die gleichen Vorgehensweisen wie bei den Untersuchungen der Aromaten mit dem Cl_2^- -Radikalanion befolgt (Kap.2.3.5). Die Konzentrationen in den Meßlösungen bzw. Stammlösungen wurden mit dem Extinktionskoeffizienten aus Tab. 2.8. kontrolliert. Tab. 2.11. enthält die gleichen Daten für Chlorbenzol und Mesitylen, deren Reaktionen mit dem SO_4^- -Radikalanion untersucht wurden, die aber in Tab. 2.8. nicht aufgeführt sind. Zum Ansetzen der Meßlösungen wurden bei allen Experimenten Stammlösungen der aromatischen Verbindungen verwendet.

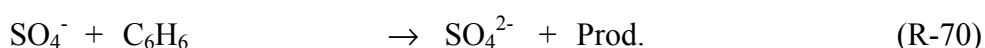
Tab. 2.11.: Wellenlängen der UV-Absorptionsmaxima und der maximalen Extinktionskoeffizienten der untersuchten aromatischen Verbindungen in wäßriger Lösung bei $T = 298 \text{ K}$.

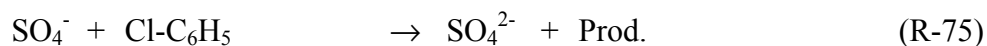
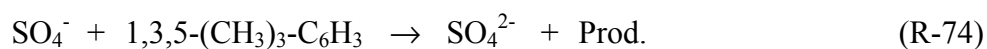
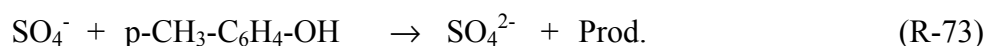
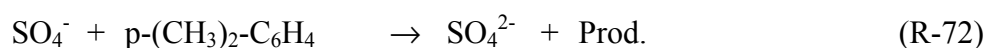
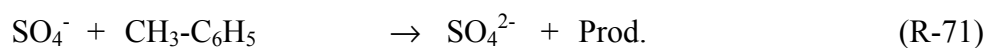
Reaktand	$\frac{\lambda_{\max}}{[\text{nm}]}$	$\frac{\epsilon_{\max}}{[\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]}$	Lit.
Mesitylen	286	143	[52]
Chlorbenzol	264	190	[50]

Auch bei den Reaktionen des SO_4^- -Radikalanions mit aromatischen Reaktanden wird auf die explizite Formulierung der Produkte verzichtet. Es sind prinzipiell die gleichen Reaktionsmechanismen wie auch bei anderen Radikalreaktionen mit Aromaten möglich.

Bei allen Meßreihen zeigten sich durchweg Abweichungen bei den Auftragungen der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration. Bei niedrigen Konzentrationen ergaben sich zunächst nur geringe Zuwächse und ein nicht-lineares Verhalten bei den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten. Erst bei höheren Konzentrationen ergaben sich größere Steigungen und der erwartete lineare Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Konzentration. Diese Werte wurden für die Auswertung verwendet, auch wenn sie zu negativen Achsenabschnitten führten. Dieses Verhalten läßt sich vermutlich durch den Verlust eines Teils der aromatischen Verbindung erklären. Diese Verluste können z.B. dadurch entstehen, daß die organischen Moleküle an den Glaswänden der Apparatur haften bleiben. Diese Verluste machen bei kleinen Konzentrationen wesentliche Anteile aus. Bei höheren Konzentrationen spielen diese Abweichungen offenbar keine Rolle mehr.

Es wurden die Reaktionen R-70 bis R-75 mit den Verbindungen Benzol, Toluol, p-Xylol, p-Cresol, Mesitylen und Chlorbenzol untersucht.





Die Messungen wurden sämtlich bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.09 \text{ M}$ durch den Radikalvorläufer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ durchgeführt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betragen $k_{70} = (3.7 \pm 4.5) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{71} = (2.0 \pm 0.5) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{72} = (2.7 \pm 0.9) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{73} = (2.8 \pm 0.9) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{74} = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{75} = (2.4 \pm 0.6) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Abb. 2.40. und 2.41. zeigen die jeweiligen Auftragungen der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration. Es wurden ebenfalls Experimente zu den Reaktionen mit Anisol und p-Dimethoxy-benzol durchgeführt. Hierbei bildeten sich jedoch Produkte, die bei der Analysenwellenlänge $\lambda = 442 \text{ nm}$ zu einer Absorption führten. Dadurch wurden die Signale derart stark gestört, daß eine einfache Auswertung verhindert wurde.

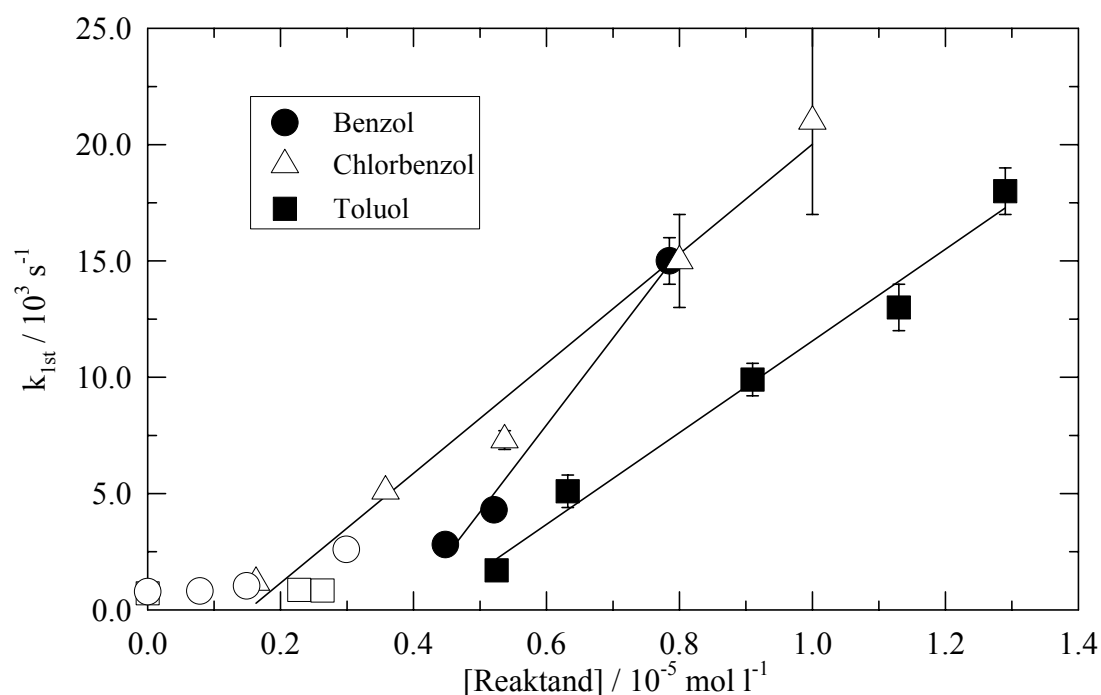


Abb. 2.42.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-70, R-71 und R-75 von SO_4^- mit Benzol, Toluol und Chlorbenzol bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.09 \text{ M}$.

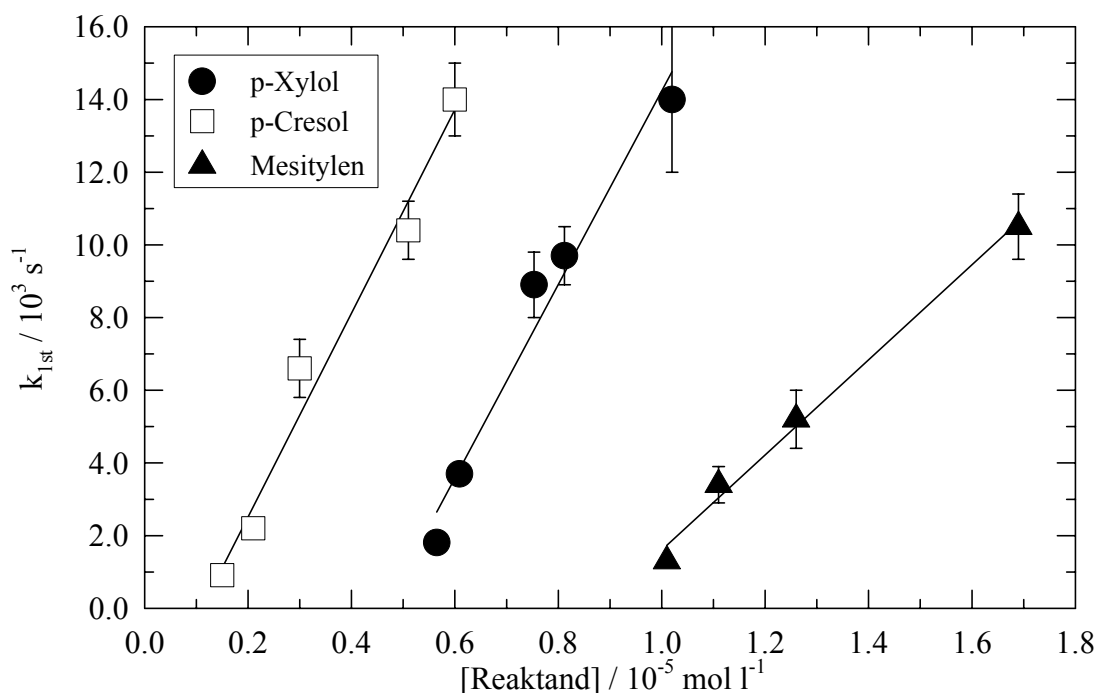


Abb. 2.43.: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Reaktandenkonzentration für die Reaktionen R-72 bis R-74 von SO_4^- mit p-Xylol, p-Cresol und Mesitylen bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 0.09 \text{ M}$.

Die Reaktion R-70 mit Benzol wurde auch von zwei anderen Arbeitsgruppen untersucht. Bei dem Vergleich der Daten in Tab. 2.12. muß beachtet werden, daß die bereits publizierten Konstanten [52] für die Reaktionen R-70 mit Benzol und R-71 mit Toluol auf eine fehlerhafte fehlerhafte Auswertung der hier vorliegenden Daten zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Messungen der übrigen aromatischen Verbindungen wurden dabei auch die Datenpaare bei den kleinsten Konzentrationen mit einbezogen, wodurch eine zu kleine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung berechnet wurde. Diese Daten sind als nicht ausgefüllte Symbole in Abb.2.42. aufgenommen. Der hier angegebenen Werte wurden durch die Auswertung der linearen Teile, die durch die ausgefüllten Symbole repräsentiert werden, in der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung gegen die Benzol- bzw. Toluolkonzentration bei höheren Konzentrationen erhalten (Abb. 2.42.). Die so berechneten, höheren Konstanten sind beide in guter Übereinstimmung mit den jüngeren Literaturdaten. Der von Roebke et al. [71] angegebene Wert wird ebenfalls als zu niedrig betrachtet. Die von Reese [11] gemessene Geschwindigkeitskonstante wird für die Reaktion des Sulfatradikalanions mit Benzol zur Verwendung empfohlen. Die Konstante für die Reaktion

mit Chlorbenzol ist ebenfalls in Übereinstimmung mit dem von Merga et al. [72] ermittelten Wert. Die Übereinstimmungen zeigen, daß die hier durchgeführten Auswertungen zu verwertbaren Ergebnissen führen. Für die weiteren untersuchten Reaktionen stehen keine Literaturdaten zum Vergleich zur Verfügung.

Tab. 2.12.: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von SO_4^- mit aromatischen Reaktanden und Vergleich mit Literaturdaten.

Reaktand	$\frac{k_{2nd}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\frac{T}{[\text{K}]}$	pH	$\frac{I}{[\text{M}]}$	Lit.
Benzol	$(3.7 \pm 4.5) \cdot 10^9$	298	4	0.09	Diese Arbeit
	$(2.62 \pm 0.07) \cdot 10^9$	298	4	0.09	[11]
	$(6.4 \pm 2.5) \cdot 10^8$	298	4	0.09	[52]
	$3 \cdot 10^9$	Z.T. ^a	7	0.03	[73]
	$8 \cdot 10^8$	Z.T. ^a	7		[71]
Toluol	$(2.0 \pm 0.5) \cdot 10^9$	298	4	0.09	Diese Arbeit
	$(1.3 \pm 0.6) \cdot 10^9$	298	4	0.09	[52]
	$3.1 \cdot 10^9$	Z.T. ^a	5.5	0.045	[72]
p-Xylol	$(2.7 \pm 0.9) \cdot 10^8$	298	4	0.09	Diese Arbeit
p-Cresol	$(2.8 \pm 0.8) \cdot 10^8$	298	4	0.09	Diese Arbeit
Mesitylen	$(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^9$	298	4	0.09	Diese Arbeit
Chlorbenzol	$(2.4 \pm 0.6) \cdot 10^9$	298	4	0.09	Diese Arbeit
	$1.5 \cdot 10^9$	Z.T. ^a	5.5	0.045	[72]

^[a] Zimmertemperatur

2.6. Ergebnisse zur Kinetik von Reaktionen des OH-Radikals

Das OH-Radikal gehört nicht selber zu den Radikalanionen, wurde aber mit Hilfe eines weiteren Radikalanions untersucht. Wie in Kap. 2.2.2. beschrieben, wurde hierzu das Dirhodanidradikalanion $(\text{SCN})_2^-$ unter Anwendung der Wettbewerbskinetik verwendet. Es wurden nur zwei Reaktionen untersucht. Einerseits wurden Experimente mit Ethanol als Test durchgeführt, andererseits wurde die Reaktion mit Chlorid bei unterschiedlichen pH-Werten bestimmt, da diese Daten bei den Messungen zur Reaktion des Cl_2^- mit HO_2^- / O_2^- benötigt wurden.

2.6.1. Reaktion mit Ethanol

Um die Methode der Wettbewerbskinetik zur Untersuchung der OH-Kinetik zu testen, wurde die Reaktion R-76 mit Ethanol untersucht.



Die zur Auswertung benötigte Auftragung der Verhältnisse der maximalen Extinktionen mit und ohne Ethanol bei $\lambda = 442 \text{ nm}$ gegen die Verhältnisse der Ethanol- und Rhodanidkonzentration ist in Abb. 2.44. wiedergegeben. Die Messungen wurden bei $T = 298 \text{ K}$ und $\text{pH} = 4$ durchgeführt.

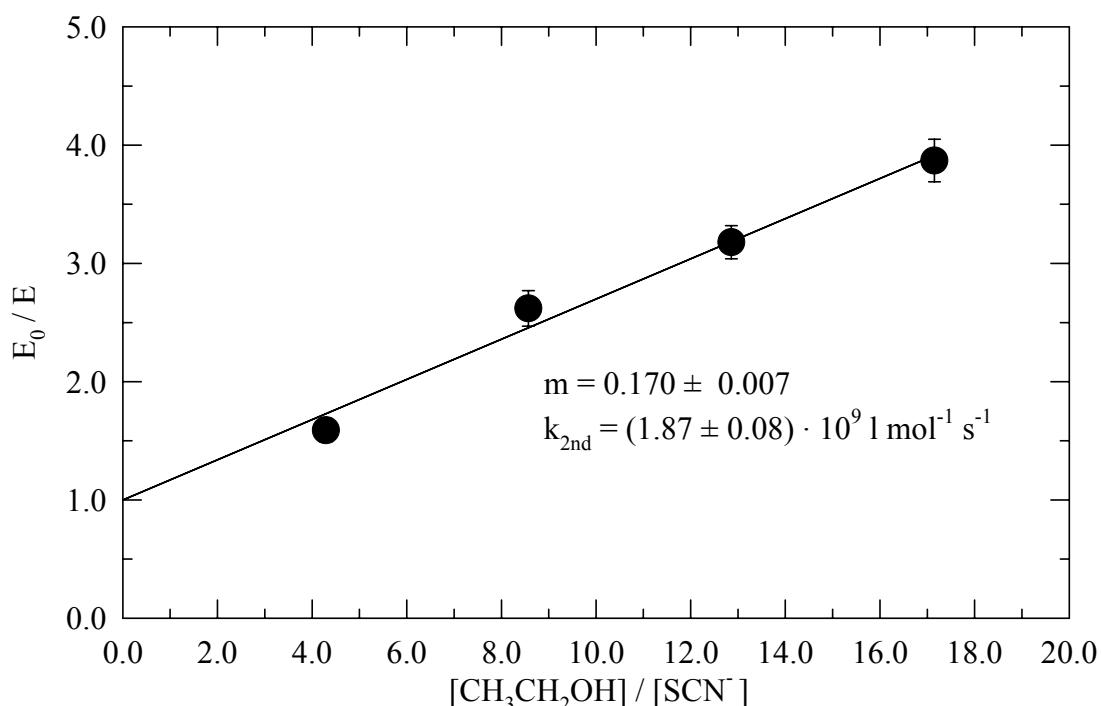


Abb. 2.44.: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion R-76 von OH mit Ethanol mit SCN^- als Referenz bei $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 4$ und $I = 10^{-3} \text{ M}$.

Aus der Auftragung errechnet sich eine Steigung von $m = (0.170 \pm 0.007)$. Diese Steigung entspricht dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{76} / k_7 , wobei k_7 der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit SCN^- entspricht. Die beiden von Buxton et al. [25] empfohlenen Werte für die Reaktionen R-76 und R-7 betragen $k_{76} = 1.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_7 = 1.1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Damit berechnet sich ein Verhältnis dieser beiden Konstanten von 0.173 und stimmt damit sehr gut mit dem gemessenen Verhältnis überein. Diese Meßmethode erweist sich somit für die LP-LLWA-Apparatur als sehr zuverlässig.

2.6.2. Reaktion mit Chlorid

Bei den Untersuchungen zur Reaktion des Cl_2^- mit Hydroperoxyradikalen wird zur Berechnung der Anfangskonzentrationen an HO_2 bzw. O_2^- die Geschwindigkeitskonstante des OH-Radikals mit Chlorid benötigt. Es wurden Untersuchungen mit SCN^- als Referenz bei den pH-Werten durchgeführt, die auch bei den Kophotolysen eingestellt wurden.



Als Mechanismus für die Reaktion wird in der Literatur [4] vorgeschlagen, daß der in der Additionsreaktion R-77 gebildete Komplex ClOH^- in einer pH-abhängigen Reaktion (R-78) zum Chloratom und Wasser zerfällt.

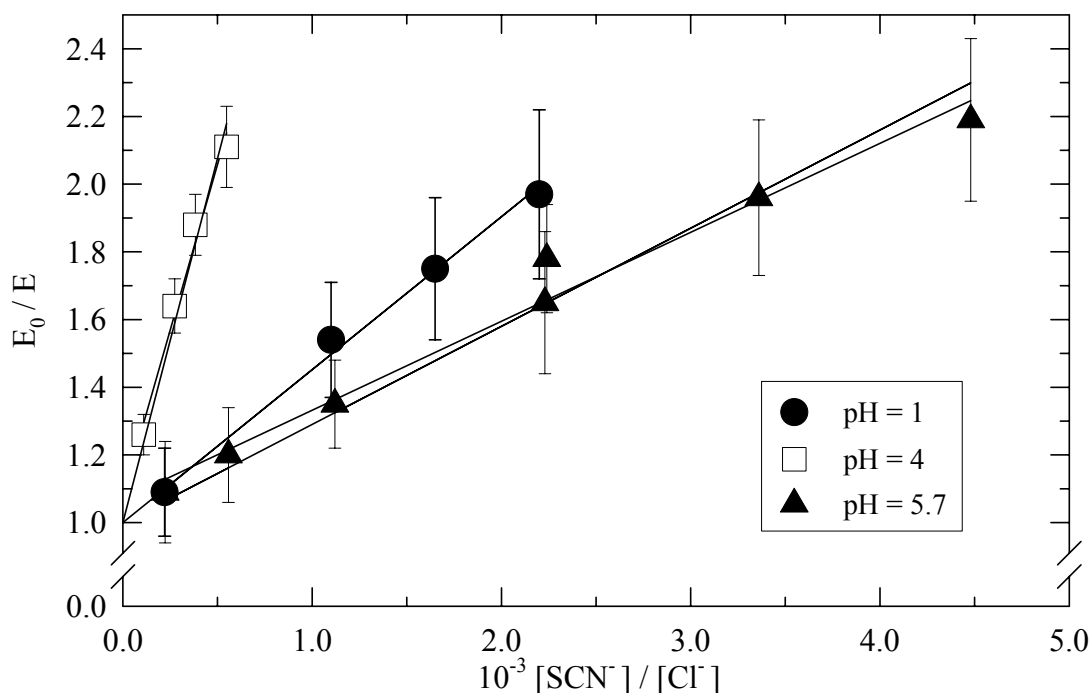


Abb. 2.45.: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion R-77 von OH mit Chlorid mit SCN^- als Referenz bei $T = 298 \text{ K}$ und $I = 10^{-3} \text{ M}$.

Aus den Auftragungen in Abb. 2.45. lassen sich für die einzelnen pH-Werte die Steigungen $m = 450 \pm 20$ bei $\text{pH} = 1$, $m = 2200 \pm 100$ bei $\text{pH} = 4$ und $m = 290 \pm 10$ bei $\text{pH} = 5.7$ berechnen. Aus diesen Steigungen wurden mit der Konstante $k_7 = 1.2 \cdot 10^9$ von Chin und Wine [74] die

Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Gesamtreaktion von OH mit Chlorid berechnet. Diese Werte sind in Tab. 2.13. im Vergleich mit weiteren Literaturwerten zusammengestellt.

Tab. 2.13.: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von OH mit Chlorid und Vergleich mit Literaturdaten.

$\frac{k_{2nd}}{[M^{-1} s^{-1}]}$	$\frac{T}{[K]}$	pH	$\frac{I}{[M]}$	Anmerkung	Lit.
$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^7$	298	1	0.2	Wettbewerbskinetik, Referenz SCN ⁻	Diese Arbeit
$(5.6 \pm 0.2) \cdot 10^6$	298	4	0.1	Wettbewerbskinetik, Referenz SCN ⁻	Diese Arbeit
$(4.1 \pm 0.1) \cdot 10^7$	298	5.7	0.1	Wettbewerbskinetik, Referenz SCN ⁻	Diese Arbeit
$3 \cdot 10^9$	Z.T. ^a		3.5 bis 12.2	Bildung bei 340 nm	[31]
$4.3 \cdot 10^9$	Z.T. ^a	2		Bildung bei 340 nm, Abbau bei 240 nm	[4]

^[a] Zimmertemperatur

Die Daten weichen extrem voneinander ab. Diese Abweichungen können auch durch die unterschiedlichen Meßbedingungen nicht erklärt werden. Außerdem zeigen auch die Ergebnisse dieser Arbeit nicht den erwarteten Trend, daß mit abnehmendem pH-Wert die Geschwindigkeitskonstante ansteigt, wie es nach dem Mechanismus mit den Reaktionen R-76 und R-77 zu erwarten wäre. Dies kann bedeuten, daß dieser Mechanismus für die Reaktion des OH-Radikals mit Chlorid nicht zutrifft. Um abschließende Aussagen zu treffen, sowohl hinsichtlich der Geschwindigkeitskonstanten, als auch des Mechanismus, sind weitere Untersuchungen notwendig. Wichtige Hinweise könnten hierbei Untersuchungen zu den verschiedenen möglichen Produkten und Zwischenprodukten liefern.

2.7. Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die gemessenen Daten im Zusammenhang mit weiteren physikalisch-chemischen Parametern verglichen und diskutiert. Dadurch sollen die Bedeutungen verschiedener Reaktionsmechanismen bei den einzelnen Reaktionen untersucht

werden, auch wenn dem durch die Formulierung der Produkte in den meisten Reaktionsgleichungen schon weitgehend vorgegriffen wurde. Die Produkte ergaben sich dabei weitgehend durch einfache Überlegungen zur Struktur der Reaktanden. Ob dieser einfache Ansatz gerechtfertigt ist, soll u.a. in dieser Diskussion kontrolliert werden. Verwendung finden hierbei nicht nur die in dieser Arbeit vorgestellten Daten, sondern zusätzlich weitere Geschwindigkeitskonstanten, die während anderer Arbeiten an derselben Apparatur gemessen wurden [75].

2.7.1. Aktivierungsparameter

Aus den Ergebnissen temperaturabhängiger, kinetischer Messungen lassen sich einerseits mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung die üblichen Parameter Aktivierungsenergie E_a und Vorfaktor A berechnen. Weitergehende Informationen ergeben sich durch den Vergleich der Arrhenius-Gleichung G-17 mit dem Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung (G-18), den man, ausgehend von der Theorie des aktivierten Komplexes, herleiten kann [76].

$$k_{2nd} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (G-17)$$

$$k_{2nd} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (G-18)$$

Die Konstanten in Gleichung G-18 sind die Boltzmann-Konstante k_B und das Plancksche Wirkungsquantum h . ΔG^\ddagger wird als Freie Aktivierungsenergie bezeichnet, gültig für das Gleichgewicht zwischen dem aktivierten Komplex und den Edukten. Entsprechend handelt es sich bei ΔH^\ddagger um die Aktivierungsenthalpie und bei ΔS^\ddagger um die Aktivierungsentropie.

Die Aktivierungsenergie E_a erhält man durch die Ableitung der Arrhenius-Gleichung nach der Temperatur (G-19). Bildet man diese Ableitung auch für Gleichung G-18, so erhält man durch einen Vergleich der beiden Ableitungen einen Zusammenhang zwischen ΔH^\ddagger und E_a (G-21).

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (G-19)$$

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} = \frac{\Delta H^\ddagger + RT}{RT^2} \quad (G-20)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (G-21)$$

Durch das Einsetzen dieses Ausdrucks (G-21) in eine Kombination der Gleichungen G-17 und G-18 läßt sich ebenfalls ein Ausdruck für ΔS^\ddagger angeben (G-23).

$$A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{E_a - RT}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (\text{G-22})$$

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \left(\ln A - \ln \frac{k_B \cdot T}{h} - 1 \right) \quad (\text{G-23})$$

Dabei muß beachtet werden, daß bei der Berechnung der Aktivierungs-entropie von Reaktionen in flüssiger Phase der Vorfaktor in dieser Gleichung üblicherweise in den Einheiten $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ eingesetzt wird.

Es wurden temperaturabhängige Messungen zu den Reaktionen des Cl_2^- mit Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Acetat und Hydrogensulfit durchgeführt. Die Ergebnisse zu den Reaktionen mit Essigsäure bzw. Acetat stammen aus der Literatur [75]; sie sind jedoch mit derselben Apparatur ermittelt worden. Ergänzend wurden die Arrhenius-Parameter für die Reaktion mit H_2O_2 [60] verwendet.

Tab. 2.15.: Berechnete Arrhenius- und Aktivierungsparameter für Reaktionen des Cl_2^- bei $T = 298 \text{ K}$ und Bindungsdissoziationsenergien bzw. Ein-Elektronen-Redox-Potential der Reaktanden.

Reaktand	$\frac{A}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\frac{E_a}{[\text{kJ mol}^{-1}]}$	$\frac{\Delta H^\ddagger}{[\text{kJ mol}^{-1}]}$	$\frac{\Delta S^\ddagger}{[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]}$	$\frac{\text{BDE}}{[\text{kJ mol}^{-1}]}$	$\frac{E_0}{[\text{V}]}$
CH_3OH	$(5.1 \pm 0.9) \cdot 10^{12 \text{ a}}$	46 ± 13	44	- 10	410 [77] 393 [78]	
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$	$(7.9 \pm 0.7) \cdot 10^{10 \text{ a}}$	36 ± 5	34	- 45	392 ^b	
HCOOH	$(2.00 \pm 0.05) \cdot 10^{10 \text{ a}}$	37 ± 2	35	- 51	387 [79]	
CH_3COOH	$(1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{10}$ [75]	40 ± 10 [75]	38	- 55	410 [80]	
CH_3COO^-	$(2.5 \pm 0.2) \cdot 10^{12}$ [75]	40 ± 4 [75]	38	- 16		2.1 [81]
HSO_3^-	$(5.0 \pm 0.7) \cdot 10^8 \text{ a}$	3 ± 6	1	- 87		0.97 [23]
H_2O_2	$3.7 \cdot 10^9$ [60]	27.8 [60]	25.3	- 70	369 [30]	

^[a] Diese Arbeit

^[b] Abgeschätzt (Kap. 2.7.2.)

In Tab. 2.15. sind für diese Reaktionen sowohl die Vorfaktoren A und die Aktivierungsenergien E_a nach der Arrhenius-Gleichung, als auch die daraus berechneten Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger angegeben. Diese Parameter wurden für $T = 298 \text{ K}$ berechnet. Außerdem enthält die Tab. 2.15. die Bindungsdissoziationsenergien der

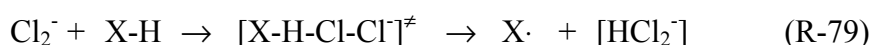
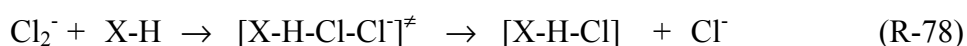
schwächsten C-H-Bindung für die organischen Verbindungen und das Ein-Elektronen-Redoxpotential für die Anionen.

Die berechneten Daten in Tab. 2.15. zeigen große Bandbreiten bei den einzelnen Parametern. Die Vorfaktoren zeigen in dem Bereich von $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ Unterschiede von vier Größenordnungen. Die Reaktion mit Hydrogensulfit besitzt mit $E_a = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ eine sehr niedrige Aktivierungsenergie. Bei den übrigen Reaktionen mit den organischen Reaktanden beträgt die Aktivierungsenergie ziemlich einheitlich ca. $(41 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$. Entsprechendes gilt auch für die Aktivierungsenthalpie. Die Aktivierungsentropien sind alle negativ. Als Absolutwerte betrachtet variieren die Entropien von kleinen Werten um $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bis zu recht großen Werten von ca. $90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Bei den Reaktionen mit den ungeladenen organischen Verbindungen zeigt sich bei den Vorfaktoren eine Abnahme in der Reihenfolge CH_3OH , $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$, HCOOH und CH_3COOH . Geht man davon aus, daß bei diesen Reaktionen eine H-Atomabstraktion am Kohlenstoffatom durch das Cl_2^- -Radikalanion erfolgt, so erkennt man, daß die Anzahl gleichwertiger H-Atome in der Reihenfolge Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure von drei über zwei auf eins abnimmt. Die mögliche „Angriffsfläche“ für das Cl_2^- nimmt ebenfalls in dieser Reihenfolge ab. Sterische Faktoren würden daher die Verringerung der Vorfaktoren erklären. Eine Ausnahme bei dieser einfachen Überlegung ist die Essigsäure. Diese besitzt wie Methanol drei gleichwertige H-Atome am C_2 -Kohlenstoff. Trotzdem ist der Vorfaktor kleiner als bei den übrigen organischen Reaktanden. Möglicherweise ist der Carboxylsubstituent mit seiner Solvathülle jedoch derart voluminös, daß er wesentlich mehr zur sterischen Hinderung beiträgt als z.B. der OH-Substituent beim Methanol. Außerdem muß beachtet werden, daß die Messungen der Reaktionen der Säuren bei extrem niedrigen pH-Werten und damit bei hohen Ionenstärken durchgeführt wurden. Sowohl von der Ameisensäure, als auch von der Essigsäure kennt man unter diesen Bedingungen die Möglichkeit der Dimerisierung [82]. Eine Dimerisierung könnte die sterische Hinderung erhöhen und auch die Bindungsdissoziationsenergie beeinflussen. Jedoch ist der Grad der Dimerisierung unter den gegebenen Meßbedingungen schwer abzuschätzen. Die Dimerisationskonstanten der Säuren zeigen, daß der Anteil des Dimers unter den Meßbedingungen in beiden Fällen weniger als 3 % betragen sollte.

Der gleiche Trend wie bei den Vorfaktoren spiegelt sich auch bei den Aktivierungsentropien wider. Für Aktivierungsentropien von Reaktionen in Lösung spielen neben den inneren Freiheitsgraden durch Translation, Rotation und Schwingung auch elektrostatische Beiträge bzw. Beiträge durch die Solvatation eine Rolle. Die einzelnen Anteile sollen für eine H-

Atomabstraktion durch ein Cl_2^- -Radikalanion näher untersucht werden. Auf dem Weg von den Edukten Cl_2^- und einer organischen Verbindung X-H über den aktivierten Komplex zu den stabilen Produkten $\text{X}\cdot$, H^+ und 2Cl^- lassen sich verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte formulieren. Die beiden Edukte müssen sich zunächst soweit annähern, daß das Cl_2^- mit dem Wasserstoffatom in Wechselwirkung treten kann. Dabei entsteht der aktivierte Komplex, der sich formal als $[\text{X-H-Cl-Cl}]^\ddagger$ formulieren läßt. Dieser Komplex besitzt für seinen Zerfall grundsätzlich zwei verschiedene Reaktionskanäle, die in den Gleichungen R-78 und R-79 dargestellt sind.



Einerseits kann ein Chloridion abgespalten werden (R-78), wodurch ein $[\text{X-H-Cl}]$ -Komplex, der sehr schnell HCl bzw. H^+ und Cl^- eliminiert und das organische Radikal $\text{X}\cdot$ bildet. Andererseits kann der aktivierte Komplex im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt direkt in $\text{X}\cdot$ und $[\text{HCl}_2^-]$ zerfallen, wobei die Möglichkeit besteht, daß der $[\text{HCl}_2^-]$ -Komplex in einem konzertierten Prozeß als HCl und Cl^- bzw. als H^+ und zwei Cl^- abgespalten wird.

Es soll versucht werden, für die Aktivierungsentropie dieser beiden geschwindigkeitsbestimmenden Schritte eine qualitative Abschätzung vorzunehmen und mit den Meßergebnissen zu vergleichen. Durch den Schritt in Reaktion R-78 entsteht aus einem größeren organischen, einfach negativ geladenen Komplex ein Chloridion und ein ungeladenes organisches Molekül. Diese Reaktion ändert die inneren Freiheitsgrade, denn die Bildung von zwei Molekülen führt zu einer Zunahme an Translationsfreiheitsgraden, während der Bruch einer Bindung und Bildung eines einatomigen Teilchens die Freiheitsgrade der Schwingung und der internen Rotation geringfügig verringert [83]. Einen wichtigeren Beitrag liefert jedoch die Solvatationsentropie. Das gebildete Chloridion besitzt eine Hülle aus Wassermolekülen, deren Translations- und Rotationsfreiheitsgrade deutlich eingeschränkt sind. Die Solvathülle des $[\text{X-H-Cl-Cl}]^\ddagger$ -Komplexes ist wahrscheinlicher weniger strukturiert, da die negative Ladung auf beide Cl-Atome in dem Komplex verteilt sein kann. Durch die gegenläufigen Effekte der Zunahme der inneren Freiheitsgrade und der Abnahme der Solvatationsentropie sollte die Aktivierungsentropie bei dem Mechanismus in Reaktion R-78 einen kleinen positiven oder negativen Wert annehmen.

Bei der Abspaltung des $[\text{HCl}_2^-]$ -Komplexes erhält man eine Zunahme der inneren Freiheitsgrade durch zusätzliche Translationen und Rotationen des zweiten Moleküls. Die Kompensation durch eine Abnahme der Solvatationsentropie gelingt dabei wahrscheinlich

nicht, da sich die Anzahl der Wassermoleküle in den Hüllen des aktivierten Komplexes und der Produkte nicht stark ändert. Dies gilt jedoch nicht, wenn in einem konzertierten Schritt unmittelbar HCl und Chlorid oder sogar ein Proton und zwei Chloridionen gebildet werden. Sowohl die polare Salzsäure, als auch die Chloridionen und Protonen werden von ausgeprägten Solvathüllen umschlossen, deren Bildung mit einer starken Verringerung der Solvatationsentropie verbunden ist, die auch durch die zusätzliche Translation nicht aufgewogen wird. So entspricht z.B. die Bildung einer Solvathülle aus sechs H₂O-Molekülen einer Entropieabnahme von ca. 130 J mol⁻¹ K⁻¹, während die Translation eines Teilchen einen Entropiebeitrag von ca. 40 J mol⁻¹ K⁻¹ leistet [83]. In der Summe ergibt sich also, daß die Bildung des [HCl₂]-Komplexes eine positive Aktivierungsentropie besitzen sollte, während bei dem konzertierten Zerfall zur Salzsäure und Chlorid bzw. zum Proton und Chlorid die Aktivierungsentropie stark negativ sein sollte.

Welcher Mechanismus bei der H-Atomabstraktion befolgt wird, hängt wiederum stark von der C-H-Bindungsdissoziationsenergie (BDE) ab. Ist diese groß, so sollte zunächst das Chloridion aus dem aktivierten Komplex abgespalten werden. Ist die Bindungsenergie jedoch klein, so findet bevorzugt die unmittelbare Bildung des organischen Radikals X[•] und des Komplexes [HCl₂] statt. Vergleicht man die Bindungsdissoziationsenergien bei den drei Reaktanden Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure, so erkennt man stärkere C-H-Bindungen beim Methanol und schwächere Bindungen bei den beiden anderen Reaktanden. In Übereinstimmung mit den obigen Überlegungen findet man unter den Meßergebnissen daher eine kleine negative Aktivierungsentropie für die Reaktion mit Methanol. Eine H-Atomabstraktion kann offenbar erst nach der Abspaltung eines Chloridions stattfinden. Hingegen sind die Entropien bei den Reaktionen mit Formaldehyd und Ameisensäure stärker negativ. Vermutlich wird also bei diesen Reaktionen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus dem aktivierten Komplex parallel HCl und Cl⁻ abgespalten. Eine Bildung von [HCl₂] oder H⁺ und zwei Cl⁻ würde deutlich größere bzw. kleinere Aktivierungsentropien zeigen.

In Übereinstimmung mit diesen Resultaten sind die Ergebnisse von Elliot [60] zur Reaktion mit H₂O₂ (Tab. 2.15.) Wasserstoffperoxid besitzt eine noch schwächere O-H-Bindung mit einer Dissoziationsenergie von 369 kJ mol⁻¹. Die berechnete Aktivierungsentropie von - 70 J mol⁻¹ K⁻¹ liegt in dem gleichen Bereich wie bei den Reaktionen mit Formaldehyd und Ameisensäure. Dies deutet darauf hin, daß auch diese Reaktion der konzertierten HCl- und Cl⁻-Abspaltung aus dem aktivierten Komplex folgt.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen zur Reaktion des Cl_2^- -Radikalanions mit Essigsäure stehen allerdings im Widerspruch zu den bisherigen Überlegungen (Tab. 2.15.). Obwohl die Bindungsdissoziationsenergie sehr hoch ist, erhält man eine stark negative Aktivierungsentropie, die vergleichbar mit Reaktionen mit Edukten mit schwächer gebundenen H-Atomen ist. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß diese Messungen bei hoher Ionenstärke ($I = 0.5 \text{ M}$) durchgeführt wurden. Dadurch kann z.B. die Solvatationsentropie beeinflusst werden, so daß die Ergebnisse nicht mehr unmittelbar vergleichbar sind.

Bei den Reaktionen des Cl_2^- -Radikalanions mit Acetat und Hydrogensulfit handelt es sich um Elektronentransferreaktionen, bei denen ein Elektron von dem Anion zu dem Radikalanion übertragen wird. Obwohl es sich hierbei um einen anderen Mechanismus als bei den H-Atomabstraktionen handelt, können ähnliche Überlegungen angestellt werden. Auch hier müssen sich die beiden Edukte soweit nähern, daß ein Übergang des Elektrons zwischen beiden möglich ist. Bezeichnet man diesen Zustand wiederum als aktivierten Komplex, so besitzt dieser ebenfalls zwei Möglichkeiten zur Bildung der stabilen Edukte. Entweder wird zunächst ein Chloridion abgespalten und anschließend erfolgt die Übertragung des Elektrons auf das zweite Chloratom, welches dann als Chlorid abgespalten wird, oder das Elektron wird zunächst übertragen und anschließend läuft die Elimination von $[\text{Cl}_2^{2-}]$ bzw. 2 Cl^- ab. Für die Aktivierungsentropien kommt man bei beiden Mechanismen zum gleichen Ergebnis wie bei den H-Atomabstraktionen. Die Abspaltung eines $[\text{Cl}_2^{2-}]$ -Komplexes oder zweier Chloridionen sollte mit einer stark negativen Aktivierungsentropie verbunden sein. Entsteht zunächst nur ein Chloridion aus dem aktivierten Komplex, ist die Abnahme der Entropie deutlich geringer. Zur Beurteilung, welcher Schritt bei den untersuchten Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend sein könnte, kann das Ein-Elektronen-Redoxpotential herangezogen werden. Je niedriger dieser Wert ist, um so leichter läßt sich die Verbindung oxidieren. Hydrogensulfit besitzt mit $E_0 = 0.97 \text{ V}$ [23] ein relativ niedriges Potential. Daher sollte die Übertragung des Elektrons bei der Reaktion mit Cl_2^- nicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Damit übereinstimmend erhält man für diese Reaktion eine stark negative Aktivierungsentropie. Mit einem Potential von $E_0 = 2.1 \text{ V}$ [81] ist Acetat viel schwerer zu oxidieren. Möglicherweise drückt die kleine negative Aktivierungsentropie daher aus, daß bei dieser Reaktion zunächst ein Chloridion abgespalten wird, bevor das Elektron endgültig auf das zweite Chloratom übergeht.

Es sei darauf hingewiesen, daß es sich bei den hier beschriebenen Mechanismen um Grenzfälle handelt, die wahrscheinlich in dieser Form nicht ablaufen. Die tatsächlichen

Reaktionen sind wohl eher Mischungen dieser Mechanismen, ähneln aber mehr oder weniger einem der beiden Grenzfälle.

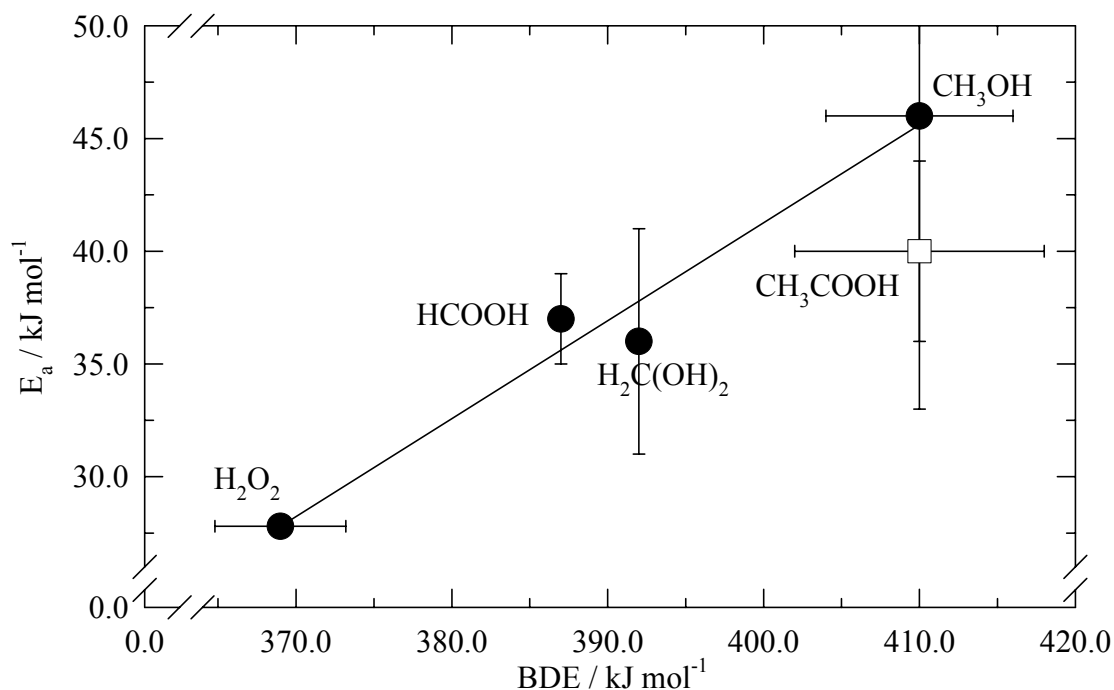


Abb. 2.46.: Auftragung der Aktivierungsenergie gegen die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der gespaltenen Bindung für H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl₂[·].

Für bimolekulare Reaktionen von Radikalen, die dem gleichen Reaktionsmechanismus wie z.B. H-Atomabstraktion folgen, sollte ein linearer Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Bindungsenergie der gespaltenen Bindung bestehen [84]. Eine entsprechende Auftragung zeigt Abb.2.46. für die in Tab. 2.15. aufgeführten Daten für H-Atomabstraktionen des Cl₂[·]. Sie verdeutlicht, daß hierbei die Ergebnisse der Essigsäure ebenfalls von den übrigen Resultaten abweichen, da diese Untersuchungen unter Meßbedingungen durchgeführt wurden, die offenbar die Vergleichbarkeit der Resultate einschränken. Für die übrigen vier Reaktionen erhält man durch lineare Regression die folgende Gleichung G-24.

$$E_a = (132 \pm 93) + (0.43 \pm 0.24) \cdot \text{BDE} \quad (\text{G-24})$$

Der Korrelationskoeffizient für die Ausgleichsgerade beträgt $r = 0.984$.

Es ist allerdings wichtig festzustellen, daß bei dieser Korrelation große Unsicherheiten bestehen, da die C-H- bzw. O-H-Bindungsenergien nicht sehr genau bestimmt sind. Einerseits

besitzen die experimentell bestimmten Energien große Fehlerbreiten, andererseits ergeben sich bei verschiedenen Messungen starke Schwankungen. Beispielhalber sind daher in Tab. 2.15. zwei verschiedene Literaturwerte für die C-H-Bindungsdissoziationsenergie für Methanol angegeben. Außerdem ist die C-H-Bindungsenergie des hydratisierten Formaldehyds aus der Literatur nicht bekannt. Sie mußte daher abgeschätzt werden (Kap. 2.7.2.).

2.7.2. H-Atomabstraktionsreaktionen

Neben den temperaturabhängigen Messungen, die im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurden, wurden eine Reihe von Reaktionen des Cl_2^- -Radikalanions mit gesättigten organischen Verbindungen bei $T = 298 \text{ K}$ untersucht. Auch bei diesen Reaktionen kann man davon ausgehen, daß Abstraktionen von an C-Atomen gebundenen Wasserstoffatomen stattfinden. Unter allerdings sehr stark vereinfachenden Annahmen läßt sich eine Korrelation zwischen den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und der Bindungsdissoziationsenergie der schwächsten C-H-Bindung herleiten. Eine dieser Annahmen besteht darin, daß für alle diese Reaktionen Arrhenius-Gleichungen aufgestellt werden können, deren Unterschiede in den Vorfaktoren A im wesentlichen durch die Anzahl hinsichtlich ihrer Bindungsenergie gleichwertiger Wasserstoffatome bestimmt wird. Zusätzlich besteht, wie in Kap. 2.7.1. gezeigt, ein linearer Zusammenhang zwischen der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) und der Aktivierungsenergie E_a . Mit diesen Annahmen läßt sich Gleichung G-26 herleiten.

$$k_{\text{obs}} = n_{\text{H}} \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = n_{\text{H}} \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_0 + \alpha \cdot \text{BDE}}{RT}\right) \quad (\text{G-25})$$

$$\ln\left(\frac{k_{\text{obs}}}{n_{\text{H}}}\right) = \ln A - \frac{E_0}{RT} - \frac{\alpha}{RT} \cdot \text{BDE} \quad (\text{G-26})$$

Dabei bedeuten k_{obs} und n_{H} die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung bei $T = 298 \text{ K}$ bzw. die Anzahl der am schwächsten gebundenen, gleichwertigen H-Atome. Die Parameter E_0 und α entsprechen den Konstanten aus Gleichung G-24. Gleichung G-26 zeigt eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten pro abstrahierbarem Wasserstoffatom von der Bindungsdissoziationsenergie BDE an. In Tab. 2.16. sind die entsprechenden Daten für alle untersuchten H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl_2^- -Radikalanions zusammengefaßt.

Tab. 2.16.: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $k_{2\text{nd}}$ und Geschwindigkeitskonstanten pro abstrahierbarem H-Atom k_{H} für H-Atomabstraktions-

reaktionen des Cl_2^- bei $T = 298 \text{ K}$, Anzahl n_{H} der gleichwertigen H-Atome und die jeweiligen Bindungsdissoziationsenergien der Reaktanden.

Reaktand	$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	n_{H}	$\frac{k_{\text{H}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\log k_{\text{H}}$	$\frac{\text{BDE}}{[\text{kJ mol}^{-1}]}$
Methanol	$(5.1 \pm 0.3) \cdot 10^4$	3	$(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^4$	4.23 ± 0.03	410 ± 6 [77]
Ethanol	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^5$	2	$(6 \pm 1) \cdot 10^4$	4.78 ± 0.07	389 ± 4 [30]
1-Propanol	$(1.01 \pm 0.07) \cdot 10^5$	2	$(5.1 \pm 0.4) \cdot 10^4$	4.71 ± 0.03	385 [79]
2-Propanol	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^5$	1	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^5$	5.28 ± 0.07	381 ± 4 [30]
t-Butanol	$(2.6 \pm 0.5) \cdot 10^4$	9	$(2.9 \pm 0.6) \cdot 10^3$	3.49 ± 0.09	410 [79]
Ameisensäure	$(8 \pm 1) \cdot 10^4$	1	$(8 \pm 1) \cdot 10^4$	4.90 ± 0.05	387 [79]
Essigsäure	$(4.5 \pm 1.7) \cdot 10^3$	3	$(1.5 \pm 0.6) \cdot 10^3$	3.2 ± 0.2	410 ± 8 [80]
Diethylether	$(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^5$	4	$(1.00 \pm 0.05) \cdot 10^5$	5.00 ± 0.02	383.7 ± 1.7 [30]
t-Butyl- methylether	$(7 \pm 1) \cdot 10^4$	12	$(5.8 \pm 0.8) \cdot 10^3$	3.76 ± 0.06	410 [79]
Tetrahydrofuran	$(4.5 \pm 0.6) \cdot 10^5$	4	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^5$	5.08 ± 0.08	385 ± 4 [30]
Aceton	$(1.41 \pm 0.09) \cdot 10^3$	6	$(2.4 \pm 0.2) \cdot 10^2$	2.38 ± 0.04	411.3 ± 7.5 [30]
Dichlormethan	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^3$	2	$(7.0 \pm 0.5) \cdot 10^2$	2.85 ± 0.03	411.7 ± 5.0 [30]
Trichlormethan	$(3.2 \pm 1.5) \cdot 10^3$	1	$(3.2 \pm 1.5) \cdot 10^3$	3.5 ± 0.2	392.5 ± 2.5 [30]
H_2O_2	$(7.0 \pm 2.5) \cdot 10^5$	2	$(3.5 \pm 1.3) \cdot 10^5$	5.5 ± 0.2	369.0 ± 4.2 [30]

Mit den Werten aus Tab. 2.16. wurde die Abb. 2.46. angefertigt. Der lineare Zusammenhang aus Gleichung G-26 wird über weite Bereiche gut erfüllt.

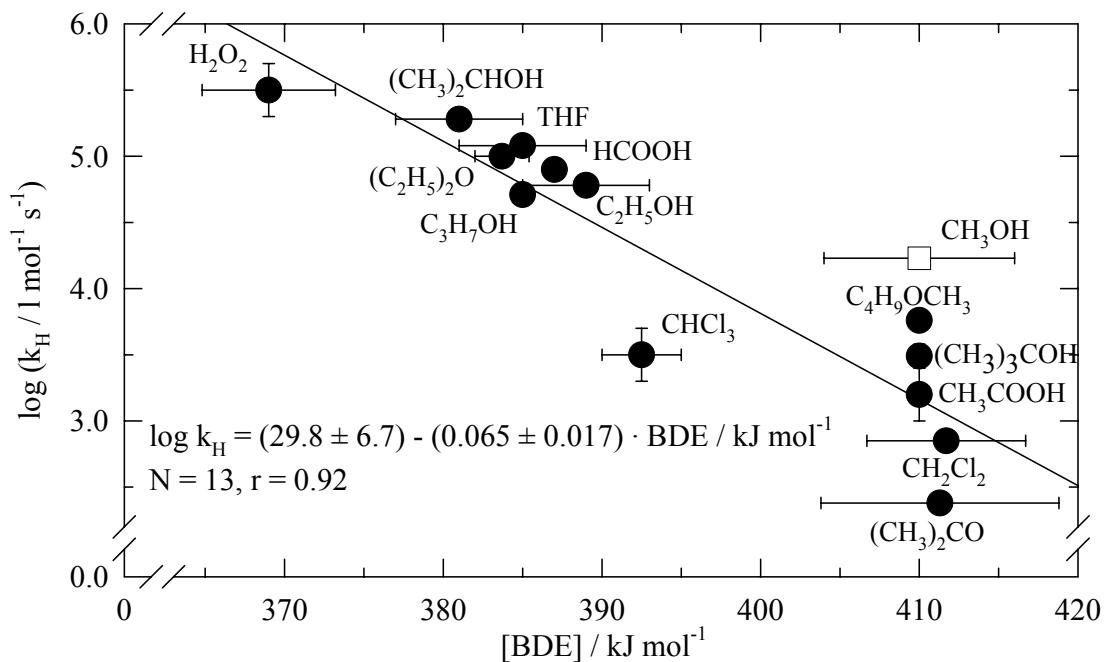


Abb. 2.47.: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung pro abstrahierbarem H-Atom für H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl_2^- gegen die Bindungsdissoziationsenergie der schwächsten Bindung bei $T = 298 \text{ K}$.

Vergleicht man die Annahmen, die Grundlage der Gleichung G-26 sind, mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Messungen (Kap. 2.7.1.), so fallen einige Unstimmigkeiten auf. Die Voraussetzung der ähnlichen Vorfaktoren ist z.B. für die Reaktion mit Methanol nicht erfüllt (Tab. 2.15.). Der Vorfaktor ist fast zwei Größenordnungen höher als bei den übrigen H-Atomabstraktionreaktionen. Entsprechend groß ist auch die Abweichung der Ergebnisse der Reaktion mit Methanol von der berechneten Regressionsgeraden. Sie wurde daher bei der linearen Regression nicht mit einbezogen. Umgekehrt paßt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit Essigsäure, deren Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Messungen nicht mit den übrigen übereinstimmen, hier sehr gut zu den weiteren Meßergebnissen. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Korrelation für Dissoziationsenergien unter 400 kJ mol^{-1} zuverlässig ist. Bei den Verbindungen mit hohen C-H-Bindungsstärken über 400 kJ mol^{-1} können große Abweichungen auftreten, die sogar mehrere Größenordnungen bei den Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung betragen können. Diese Unsicherheit kann nun dadurch entstehen, daß in diesem Bereich die Bindungsenergien entweder gar nicht oder nur mit großen Fehlergrenzen bestimmt wurden. Für eine Reihe von Reaktanden, deren

Bindungsdissoziationsenergien nicht aus der Literatur bekannt sind, mußten die Werte nach der Methode von Benson [79] abgeschätzt werden, wobei von einem Fehler von mindestens 8 kJ mol⁻¹ auszugehen ist. Genauso wichtig ist aber der Hinweis, daß der Zusammenhang nach Gleichung G-26 nur für Reaktionen gelten kann, die demselben Reaktionsmechanismus folgen. Wie in Kap. 2.7.1. gezeigt, ist aber diese Voraussetzung selbst bei H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl₂⁻-Radikalanions möglicherweise nicht streng erfüllt. Hinzu kommt, daß diese Gleichung auch sterische Faktoren nicht berücksichtigt. Deshalb kann die durch lineare Regression erhaltene Ausgleichsgerade auch nur als empirischer Zusammenhang bewertet werden. Sie kann nur zu einer Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten bzw. der Bindungsenergie herangezogen werden, wenn der jeweils andere Parameter bekannt ist. Für die Regressionsgerade gilt die folgende Gleichung:

$$\log k_H = (29.8 \pm 6.7) - (0.065 \pm 0.017) \cdot \text{BDE} / [\text{kJ mol}^{-1}] \quad (\text{G-27})$$

Für die Berechnung wurden 13 Wertepaare verwendet, wobei sich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0.92$ ergab.

Unter der Annahme, daß bei den Reaktanden mit Bindungsdissoziationsenergien über 400 kJ mol⁻¹ zunächst ein Chloridion aus dem aktivierten Komplex eliminiert wird, ist im extremsten Fall das Chloratom das eigentlich reaktive Agens. Die Geschwindigkeitskonstanten in diesem Bereich sollten daher proportional zu den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten des Chloratoms sein. Leider stehen für das Cl-Atom praktisch keine kinetischen Daten für wäßrige Lösungen zur Verfügung. Stattdessen kann man die Reaktionen mit den Gasphasenreaktionen des Chloratom vergleichen. Für diese Reaktionen findet man die in Tab. 2.17. zusammengestellten Daten. Sie gelten für $T \approx 298$ K und $p \approx 1000$ mbar.

Tab. 2.17.: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung $k_{2\text{nd}}$ für Gasphasenreaktionen des Cl bei $T \approx 298$ K und $p \approx 1000$ mbar.

Reaktand	$\frac{k_{2\text{nd}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\log k_{2\text{nd}}$	Lit.
Methanol	$3.44 \cdot 10^{10}$	10.54	[85]
t-Butanol	$(1.96 \pm 0.12) \cdot 10^{10}$	10.29 ± 0.03	[86]
Essigsäure	$(1.69 \pm 0.42) \cdot 10^7$	7.2 ± 0.1	[87]
t-Butyl-methyl-ether	$(1.00 \pm 0.07) \cdot 10^{11}$	11.00 ± 0.03	[86]
Aceton	$(1.43 \pm 0.07) \cdot 10^9$	9.16 ± 0.02	[88]
Dichlormethan	$2.29 \cdot 10^8$	8.36	[89]

Die Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten des Chloratoms in der Gasphase gegen den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten des Cl_2^- ist in Abb. 2.48. dargestellt.

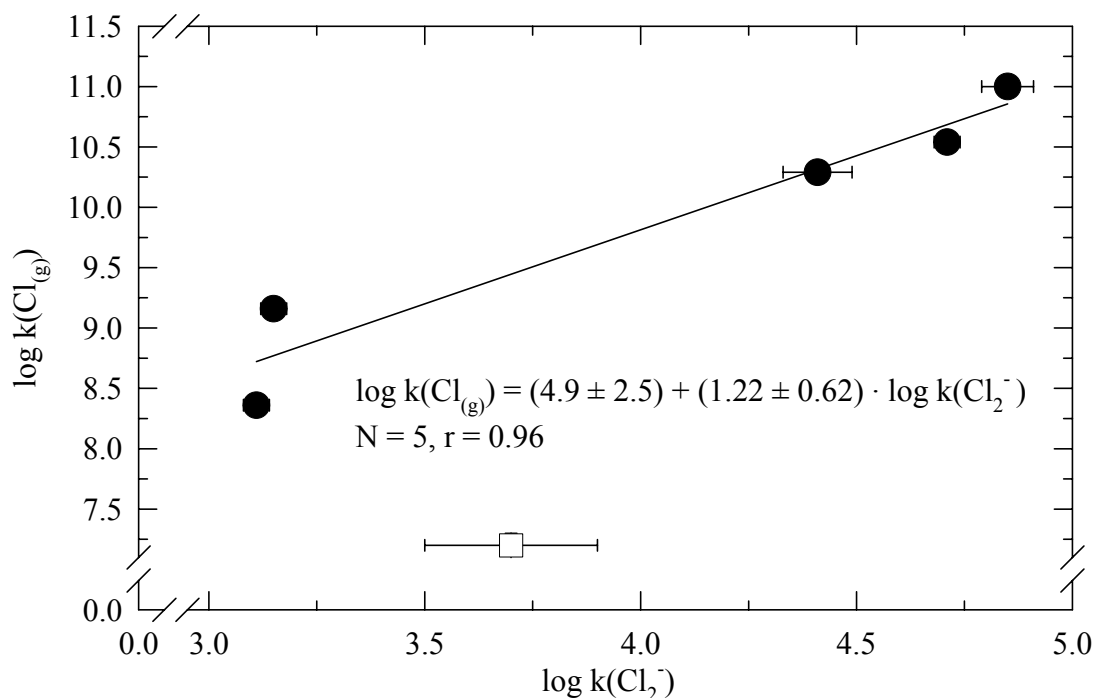


Abb. 2.48.: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten von Cl in der Gasphase gegen den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten von Cl_2^- für ausgewählte H-Atomabstraktionen bei $T = 298 \text{ K}$.

Man findet tatsächlich einen linearen Anstieg der beiden Geschwindigkeitskonstanten. Die lineare Regression ergibt einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0.96$. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß die Annahme der Elimination eines Chloridions im ersten Schritt aus dem aktivierten Komplex gerechtfertigt ist. Auch bei dieser Auftragung zeigt die Reaktion mit Essigsäure eine starke Abweichung, so daß sie nicht für die Regression verwendet wurde. Die Geschwindigkeitskonstante in der flüssigen Phase ist deutlich schneller als nach der Gasphasenreaktion zu erwarten wäre. Dies weist darauf hin, daß bei dieser Reaktion ein anderer Schritt als in der Gasphase geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die C-H-Bindungsdissoziationsenergie des hydratisierten Formaldehyds wurde mit der empirischen Gleichung G-27 abgeschätzt. Hydratisiertes Formaldehyd besitzt zwei gleichwertige, am Kohlenstoffatom gebundene H-Atome. Berücksichtigt man diese beim

Einsetzen der Geschwindigkeitskonstanten von $k = 3.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für $T = 298 \text{ K}$, so errechnet sich eine Dissoziationsenergie von 392 kJ mol^{-1} .

2.7.3. Additionsreaktionen

Das Cl_2^- -Radikalanion kann mit Verbindungen mit Doppelbindungen unter Addition eines Chloratoms reagieren. Derartige Additionsreaktionen sind in der Regel schneller als H-Atomabstraktionsreaktionen. Es wurden drei Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen untersucht. Ein Vergleich dieser gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit 2-Methyl-2-buten, Isopren und 2-Methyl-furan kann diese Aussage belegen. Mit Hilfe der empirischen Gleichung G-27 werden die Geschwindigkeitskonstanten für H-Atomabstraktionen an den genannten Verbindungen abgeschätzt. Sie sind zusammen mit den Bindungsdissoziationsenergien in Tab. 2.17. zusammengestellt.

Tab. 2.17.: Gemessene Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_{obs} und mit G-27 berechnete Geschwindigkeitskonstanten k_{Abs} für H-Atomabstraktionsreaktionen des Cl_2^- mit 2-Methyl-2-buten, Isopren und 2-Methyl-furan bei $T = 298 \text{ K}$ und die jeweiligen Bindungsdissoziationsenergien der Reaktanden.

Reaktand	$\frac{\text{BDE}}{[\text{kJ mol}^{-1}]}$	n_{H}	$\frac{k_{\text{Abs}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$	$\frac{k_{\text{obs}}}{[\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]}$
2-Methyl-2-buten	357 [79]	9	$4 \cdot 10^7$	$(5 \pm 2) \cdot 10^8$
Isopren	357 [79]	3	$1 \cdot 10^7$	$(9 \pm 2) \cdot 10^8$
2-Methyl-furan	362 ± 8 [30]	3	$6 \cdot 10^6$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^9$

Der Vergleich zeigt, daß die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für H-Atomabstraktionsreaktionen bei allen untersuchten Reaktanden um mehr als eine Größenordnung unter den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung liegen. Die Unterschiede werden mit der Anzahl der Doppelbindungen größer. Man kann also davon ausgehen, daß diese Reaktionen einem schnelleren Additionsmechanismus an die Doppelbindung folgen. Aus den vorliegenden Daten läßt sich eine grobe Abschätzung hierfür durchführen. Pro Doppelbindung nimmt die Geschwindigkeitskonstante um ca. $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu. Für einfache ungesättigte Kohlenwasserstoffe kann man daher Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erwarten. Mehrfach ungesättigte Verbindungen reagieren wahrscheinlich entsprechend schneller. Hierbei handelt

es sich jedoch nur um eine sehr grobe Abschätzung. Substituenten können sowohl sterische Hinderungen verursachen, als auch durch induktive oder Mesomerieeffekte die Reaktionen beeinflussen. Um dazu Aussagen machen zu können, reicht das vorliegende Datenmaterial bei weitem nicht aus. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen ungesättigter Verbindungen mit Cl_2^- können durch solche Substituenten stark modifiziert werden [49].

2.7.4. Elektronentransferreaktionen

In der bisherigen Diskussion wurden die Reaktionen der freien Radikale mit aromatischen und anionischen Verbindungen ausgeklammert. Es liegt nahe, davon auszugehen, daß die Reaktionen der untersuchten Anionen weitgehend nach einem Elektronentransfermechanismus verlaufen. Die Ein-Elektronen-Redoxpotentiale der Anionen lassen eine Oxidation durch die freien Radikale in wäßriger Lösung als möglich erscheinen. Hingegen deuten die teilweise sehr hohen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen an, daß in diesen Fällen andere Mechanismen wie z.B. H-Atomabstraktionsreaktionen diese hohen Werte nicht erklären können. Die schnellste untersuchte H-Atomabstraktionsreaktion des Cl_2^- -Radikalanions verläuft langsamer als ca. $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298 \text{ K}$ (Kap. 2.7.3.). Verglichen damit reagieren Br_2^- -Radikalanionen noch langsamer [11], Sulfatradikalanionen hingegen schneller. Aber auch beim SO_4^- sind die Geschwindigkeitskonstanten in der Regel kleiner als ca. $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11]. Transferreaktionen von z.B. Sauerstoffatomen bei den Reaktionen mit Anionen sollten wegen der höheren Masse daher noch langsamer verlaufen.

Bei den Reaktionen der Radikalanionen mit den aromatischen Verbindungen sind vier verschiedene Mechanismen denkbar [52], die alle Beiträge zur meßbaren Geschwindigkeitskonstante liefern können: Transfer eines Elektrons vom aromatischen Ring zu den Radikalanionen, Addition an die Doppelbindung und die H-Atomabstraktion eines aromatischen Wasserstoffs oder bei substituierten Aromaten eines H-Atoms der Seitenkette. H-Atomabstraktionen können auch hier bei den schnellen Reaktionen ($k_{2\text{nd}} > 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) vernachlässigt werden. Die Annahme wird durch die Untersuchungen der Reaktionen des deuterierten Toluols und p-Xylols mit Cl_2^- gestützt (Kap. 2.3.5.2.). H-Atomabstraktionen zeigen einen starken kinetischen Isotopeneffekt, der bei den Meßergebnissen nicht feststellbar ist. Andererseits sind die Redoxpotentiale der untersuchten Aromaten zum großen Teil so niedrig, daß ein Übergang eines Elektrons zu den Radikalanionen möglich ist. Ein Vergleich mit den Reaktionen der Anionen kann daher weitere Hinweise auf den beherrschenden Mechanismus dieser Reaktionen liefern.

Bei den Elektronentransferreaktionen kann man analog zu den H-Atomabstraktionsreaktionen der Radikalanionen in erster Näherung davon ausgehen, daß die Reaktionen durch ähnliche Arrhenius-Gleichungen beschrieben werden. Diese Gleichungen besitzen die gleichen Vorfaktoren und unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie wird im wesentlichen durch die Fähigkeit der Reaktanden, Elektronen zu binden bzw. abzugeben, bestimmt. Als Maß für diese Fähigkeit kann man das Ein-Elektronen-Redoxpotential der Verbindungen verwenden. Die Differenz der Potentiale von Oxidations- zu Reduktionsmittel ist über Gleichung G-28 mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R verknüpft.

$$\Delta G_R = -z \cdot F \cdot (E_0(\text{Radikalanion}) - E_0(\text{Reaktand})) \quad (\text{G-28})$$

In dieser Gleichung bedeuten z und F die Anzahl der übertragenen Elektronen und die Faraday-Konstante. Nach Gleichung G-23 sind gleiche Vorfaktoren gleichbedeutend mit gleichen Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger . Daraus folgt, daß bei gleicher Temperatur nach Gleichung G-29 die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger direkt proportional der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ist.

$$\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T \cdot \Delta S^\ddagger = \Delta G^\ddagger + \text{const.} \quad (\text{G-29})$$

Als weitere Näherung kann man annehmen, daß die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger proportional zur freien Reaktionsenthalpie ΔG_R ist. Gleichung G-29 läßt sich dann durch Einsetzen von G-28 zu Gleichung G-30 umformen.

$$\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + \text{const.} = \alpha \cdot \Delta G_R + \text{const.} = \alpha \cdot (-z \cdot F \cdot \Delta E) + \text{const.} \quad (\text{G-30})$$

Zusammen mit Gleichung G-18 zeigt sich, daß unter den erwähnten Annahmen ein linearer Zusammenhang des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung mit der Differenz der Potentiale der Edukte besteht.

Tab. 2.18.: Experimentelle und aus den Hammett-Parametern σ_p^+ berechnete Ein-Elektronen-Redoxpotentiale $E_0(\text{exp})$ und $E_0(\text{cal})$ der untersuchten aromatischen Verbindungen und Anionen.

Reaktand	$\frac{E_0(\text{exp})}{[\text{V}]}$	$\sigma_{p1}^+{}^a$	$\sigma_{p4}^+{}^a$	$\frac{E_0(\text{cal})}{[\text{V}]}$
Benzol	2.2 ± 0.2 [91]			
Toluol	1.94 ± 0.02 [91]			
Anisol	1.62 ± 0.02 [91]			
Benzoessäure		0.42		2.56
Chlor-benzol		0.11		2.31
N,N-Dimethyl-anilin	0.84 [63]			
p-Xylol		- 0.31	- 0.31	1.74
p-Cresol		- 0.31	- 0.92	1.33
p-Hydroxy-anisol		- 0.92	- 0.78	1.13
p-Dimethoxy-benzol	1.30 ± 0.02 [91]			
p-Anissäure		0.42	- 0.78	1.78
p-Cyano-benzoessäure		0.42	0.66	3.17
Mesitylen		- 0.31	- 0.07 ^b	1.9 ^c
O ₂ ⁻	- 0.16 [90]			
HO ₂	0.12 [90]			
SO ₃ ²⁻	0.74 ± 0.02 [23]			
HSO ₃ ⁻	0.97 ± 0.02 [23]			
NO ₂ ⁻	1.0 ± 0.1 [93]			
OH ⁻	1.9 ± 0.1 [93]			
Br ⁻	2.00 ± 0.08 [93]			
CH ₃ COO ⁻	2.1 ± 0.2 [81]			
HCOO ⁻	2.0 ± 0.3 [81]			
Cl ⁻	2.5 ± 0.2 [93]			
CF ₃ COO ⁻	2.2 ± 0.2 ^c			

^[a] Hansch et al. [92].

^[b] σ_m [0]

^[c] Abgeschätzt (s. Text).

Die Ein-Elektronen-Redoxpotentiale der untersuchten Radikalanionen betragen $E_0(\text{Cl}_2^-/2 \text{Cl}^-) = 2.09 \text{ V}$, $E_0(\text{Br}_2^-/2 \text{Br}^-) = 1.62 \text{ V}$ und $E_0(\text{SO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2.43 \text{ V}$ [90]. Während die Potentiale der organischen und anorganischen Anionen aus der Literatur bekannt sind (Tab. 2.18.), müssen die Potentiale der aromatischen Reaktanden teilweise mit Hilfe der Hammett-Parameter berechnet werden. Jonsson et al. [91] haben für mono- und paradisubstituierte aromatische Verbindungen die empirischen Gleichungen G-31 und G-32 zur Berechnung der Redoxpotentiale aufgestellt.

$$E_0 = 2.22 + 0.82 \cdot \sigma_{p1}^+ \quad (\text{G-31})$$

$$E_0 = 2.2 + 0.8 \cdot (\sigma_{p1}^+ + \sigma_{p4}^+) + 0.4 \cdot (\sigma_{p1}^+ \cdot \sigma_{p4}^+) \quad (\text{G-32})$$

Bei den Berechnungen verwendet man die Hammett-Parameter σ_p^+ der Substituenten, da diese die Mesomerieeffekte der Substituenten bei elektrophilen Angriffen an den aromatischen Ring am besten beschreiben. Die Parameter σ_p^+ der Substituenten stammen aus der Literatur [92]. In Tab. 2.18. sind die Parameter und die berechneten Redoxpotentiale E_0 zusammengestellt.

Das Redoxpotential des Mesitylens kann nicht mit Gleichung G-31 berechnet werden, da die drei Substituenten alle in meta-Stellung zueinander angeordnet sind. Wie der Hammett-Parameter σ_m zeigt, ist der Effekt der Substituenten in meta-Stellung nicht sehr groß. Bei einer Abschätzung wird der dritte Substituent vernachlässigt und der zweite Parameter σ_{p4}^+ durch den Parameter σ_m für die Methylgruppe ersetzt. Die Gleichung G-31 liefert dann einen Wert von $E_0 \approx 1.9 \text{ V}$. Dieses Potential liegt zwischen den Werten von Toluol und p-Xylol und fügt sich somit gut in die übrigen Daten ein.

Tab. 2.19.: Potentialdifferenzen ΔE und gemessene Geschwindigkeitskonstanten für die jeweiligen Reaktionen der Reaktanden mit Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^- bei $T = 298 \text{ K}$ und $I = 0.1 \text{ M}$ (Aromaten) bzw $I \rightarrow 0$ (Anionen).

Reaktand	Cl_2^-		Br_2^-		SO_4^-	
	$\frac{\Delta E}{[\text{V}]}$	$\log k_{2\text{nd}}$	$\frac{\Delta E}{[\text{V}]}$	$\log k_{2\text{nd}}$	$\frac{\Delta E}{[\text{V}]}$	$\log k_{2\text{nd}}$
Benzol	0.1 ± 0.2	5.70 ± 0.09			-0.2 ± 0.2	9.42 ± 0.01^a
Toluol	-0.15 ± 0.02	7.7 ± 0.1			-0.49 ± 0.02	9.3 ± 0.1
Anisol	-0.47 ± 0.02	8.53 ± 0.05^b				
Benzoessäure	0.47	4.70 ± 0.08^c				
Chlor-benzol					-0.12	9.4 ± 0.1

Tab. 2.19.: (Fortsetzung)

N,N-Dimethyl- anilin	- 1.25	9.34 ± 0.08		
p-Xylol	- 0.35	7.11 ± 0.07	- 0.69	8.4 ± 0.1
p-Cresol	- 0.76	8.63 ± 0.05	- 1.10	8.4 ± 0.1
p-Hydroxy- anisol	- 0.96	8.4 ± 0.2		
p-Dimethoxy- benzol	- 0.8 ± 0.2	8.8 ± 0.1		
p-Anissäure	- 0.31	7.38 ± 0.07		
p-Cyano- benzoesäure	1.08	4.3 ± 0.4 ^c		
Mesitylen			- 0.5	9.1 ± 0.1
O ₂ ⁻	- 2.25	9.8 ± 0.2 ^d		
HO ₂	- 1.97	10.1 ± 0.2 ^e		
SO ₃ ²⁻	- 1.35 ± 0.02	7.79 ± 0.02	- 0.88 ± 0.02	7.6 ± 0.1
HSO ₃ ⁻	- 1.12 ± 0.02	8.23 ± 0.05	- 0.65 ± 0.02	7.70 ± 0.03
NO ₂ ⁻	- 1.1 ± 0.1	7.78 ± 0.07	- 0.6 ± 0.1	7.08 ± 0.07
OH ⁻	- 0.2 ± 0.1	6.60 ± 0.07	0.3 ± 0.1	4.0 ± 0.1
CH ₃ COO ⁻	0 ± 0.2	5.4 ± 0.1 ^f	0.5 ± 0.2	2.0 ± 0.3
HCOO ⁻	- 0.1 ± 0.3	6.1 ± 0.1	0.4 ± 0.3	3.7 ± 0.3
CF ₃ COO ⁻			0.6 ± 0.2	1.7 ± 0.3 ^g
Br ⁻			- 0.43 ± 0.08	9.32 ± 0.02
Cl ⁻			0.1 ± 0.2	8.52 ± 0.07

^[a] Reese [11]^[b] I = 0.21 M^[c] I = 0.24 M^[d] Abgeschätzt mit der Obergrenze aus Kap. 2.3.2.2.^[e] I = 0.2 M^[f] Jacobi et al. [75]^[g] Abgeschätzt mit der Obergrenze aus Kap. 2.4.4.

Das Potential des Trifluoracetatanions kann ebenfalls nur abgeschätzt werden. Ebersson [94] gibt einen Wert von 2.0 V an. Er betont aber selbst, daß das Redoxpotential mit einem großen Fehler behaftet ist und eigentlich höher sein sollte. Durch den induktiven Effekt der Fluoratome ist das Trifluoracetatanion wahrscheinlich schwerer zu oxidieren als das Acetatanion. Der Vergleich ergibt daher ein höheres, abgeschätztes Potential von 2.2 ± 0.2 V. Mit den Redoxpotentialen der Radikalanionen und der Reaktanden können nun die Potentialdifferenzen ΔE für alle untersuchten Reaktionen berechnet werden. Tab. 2.19. enthält diese Werte gemeinsam mit den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für $T = 298$ K. Mit Hilfe dieser Daten sind die Abb. 2.49. und 2.50. angefertigt.

Für die vier untersuchten Klassen von Reaktionen (Cl_2^- mit Aromaten bzw. Anionen, Br_2^- mit Anionen und SO_4^- mit Aromaten) wurden getrennte Regressionen durchgeführt. Für das Dichloridradikalanion ergeben sich zwei unterschiedliche Regressionsgeraden. Die beiden Klassen können aus verschiedenen Gründen nicht gemeinsam behandelt werden. Zunächst sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit Anionen korrigiert für Ionenstärke $I \rightarrow 0$, während die Messungen mit den aromatischen Verbindungen in der Regel bei $I = 0.1$ M ausgeführt wurden. Die oberen Grenzen der Konstanten werden durch die Diffusion bestimmt. Bei diffusionskontrollierten Reaktionen in Lösungen ist die Geschwindigkeitskonstante proportional der Summe der Radien bzw. der Diffusionskonstanten der Edukte. Da die Diffusionskonstante jedoch gleichzeitig umgekehrt proportional zu der Summe der Radien ist, heben sich die Moleküleigenschaften der Edukte auf. Übrig bleiben nur Eigenschaften des Lösungsmittels wie Temperatur und Viskosität [76]. Für wäßrige Lösungen läßt sich so eine Obergrenze von ca. $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei $T = 298$ K abschätzen. Diese Grenze wird bei der Reaktion mit HO_2 erreicht. Bei Reaktionen zwischen gleichgeladenen Ionen ist die Obergrenze der Geschwindigkeitskonstanten durch die elektrostatische Abstoßung verringert. Deshalb gilt bei diesen beiden Klassen nicht die Annahme, daß die Vorfaktoren bei allen Reaktionen gleich sind. Diese Abstoßung ist bei der Reaktion mit dem zweifach negativ geladenen Sulfition doppelt so groß. Abb. 2.49. zeigt, daß diese Geschwindigkeitskonstante unterhalb der Regressionsgeraden liegt.

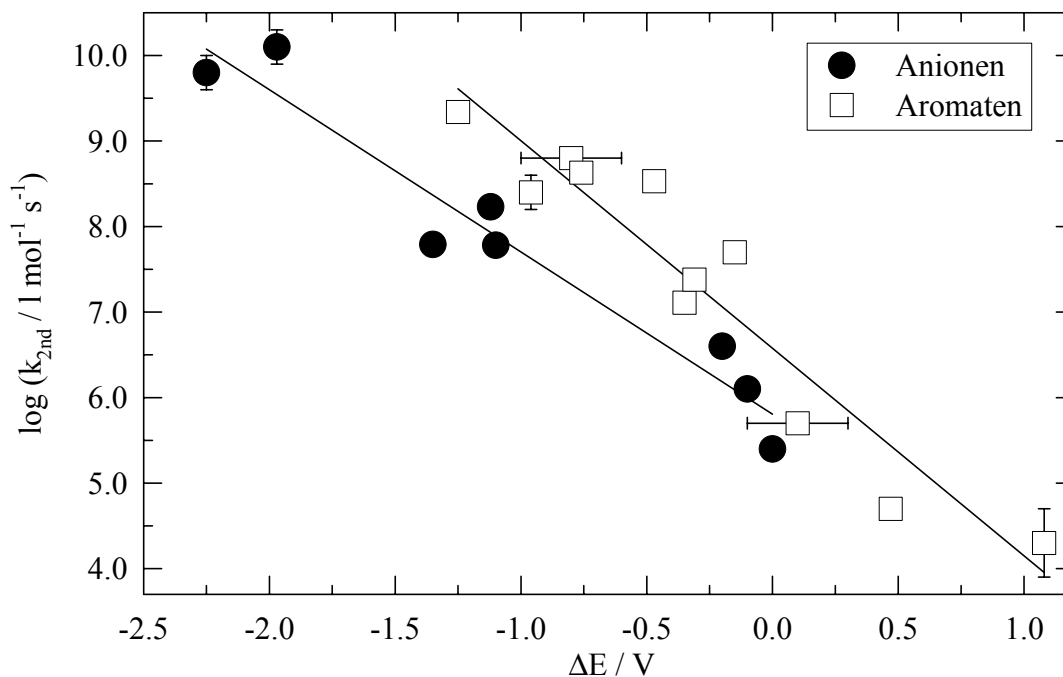


Abb. 2.49.: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gegen die Potentialdifferenz ΔE für Reaktionen des $\text{Cl}_2^{\cdot-}$.

Für die Reaktionen mit den Anionen erhält man die folgende Regressionsgerade:

$$\log k = (5.81 \pm 0.60) - (1.90 \pm 0.47) \cdot \Delta E / [\text{V}] \quad (\text{G-32})$$

Bei den Aromatenreaktionen findet man bei der gleichen Potentialdifferenz in der Regel größere Geschwindigkeitskonstanten verglichen mit den negativ geladenen Anionen wegen der fehlenden elektrostatischen Abstoßung. Für die Regressionsgerade gilt die Gleichung G-33.

$$\log k = (6.58 \pm 0.41) - (2.43 \pm 0.58) \cdot \Delta E / [\text{V}] \quad (\text{G-33})$$

Dieses ähnliche Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten bei beiden Klassen von Reaktionen läßt vermuten, daß beide nach dem gleichen Mechanismus ablaufen. Man kann also davon ausgehen, daß in den Reaktionen mit negativen Potentialdifferenzen ein Elektronentransfer der dominierende Reaktionskanal ist.

Auffällig ist, daß auch bei positiven Potentialdifferenzen wie bei den Reaktionen mit den Benzoesäuren noch meßbare Reaktionen auftreten. Das Dichloridradikalanion ist in diesen Fällen eigentlich nicht in der Lage, diese Reaktanden zu oxidieren. Wie bei den H-Atomabstraktionen besteht jedoch die Möglichkeit, daß aus dem aktivierten Komplex zunächst ein Chloridion eliminiert wird. Im extremsten Fall wäre dann das Chloratom das

reaktive Agens. Aber selbst das Chloratom in wässriger Lösung besitzt mit $E_0(\text{Cl}/\text{Cl}^-) = 2.41 \text{ V}$ [90] ein niedrigeres Potential als Benzoesäure und p-Cyano-benzoesäure. Für das Chloratom besteht wahrscheinlich eher die Möglichkeit, ein Wasserstoffatom zu abstrahieren. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen in einer vergleichbaren Größenordnung wie z.B. beim Methanol, dessen C-H-Bindungsdissoziationsenergie mit 410 kJ mol^{-1} vergleichsweise hoch ist (Kap. 2.7.2.).

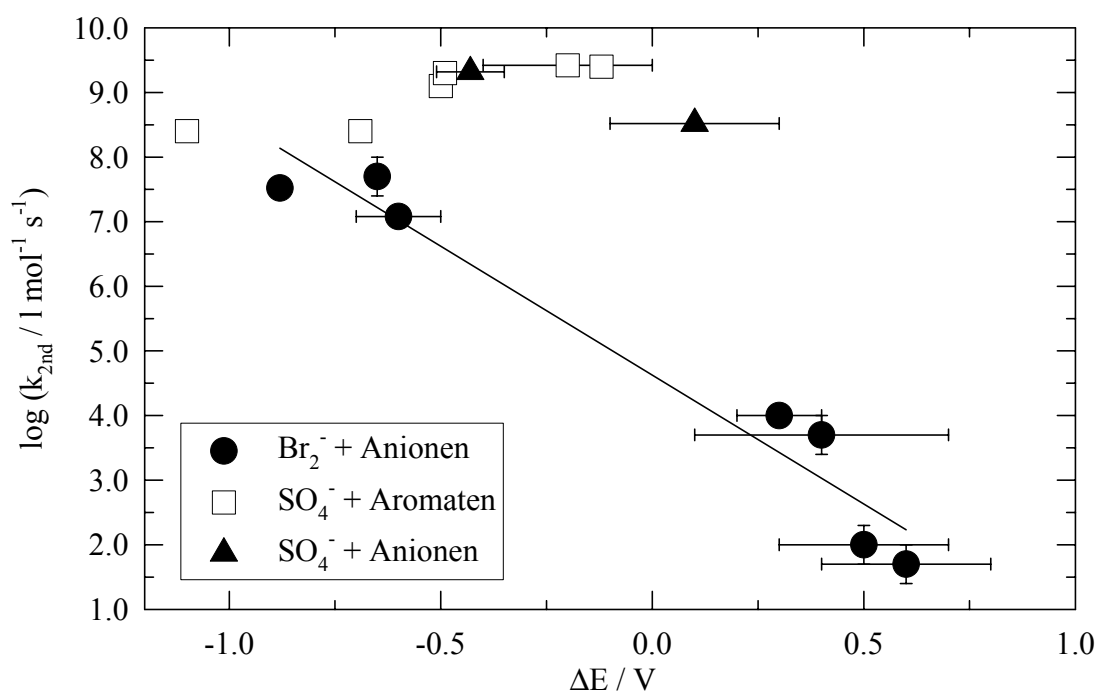


Abb. 2.50.: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gegen die Potentialdifferenz ΔE für Reaktionen des $\text{Br}_2^{\cdot-}$ und $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Für die Reaktionen des Dibromidradikalanions mit den Anionen ergibt sich wie beim $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten und der Potentialdifferenz ΔE . Durch lineare Regression erhält man die folgende Gleichung G-34:

$$\log k = (4.63 \pm 0.63) - (4.0 \pm 1.1) \cdot \Delta E / [\text{V}] \quad (\text{G-34})$$

Der Vergleich mit Gleichung G-32 zeigt, daß die Regressionsgerades für das $\text{Br}_2^{\cdot-}$ nach unten verschoben ist und eine größere Steigung besitzt. Im Gegensatz dazu läßt sich für die Reaktionen des Sulfatradikalanions praktisch keine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit der Potentialdifferenz ΔE feststellen. Deshalb wurde für diese Reaktionen keine lineare Regression durchgeführt. Alle Konstanten liegen in dem Bereich $\log k \approx 8.9 \pm 0.5$, was einer Parallelen zur x-Achse entsprechen würde. Diese Gerade

hätte eine Steigung von $m = 0$, und wäre damit weniger steil als die Regressionsgeraden des Cl_2^- -Radikalanions.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Radikalanionen untereinander unterscheiden. Durch die Verwendung der Potentialdifferenzen sind die verschiedenen Ein-Elektronen-Redoxpotentiale bereits berücksichtigt. Vergleicht man die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen mit Edukten, die die gleichen Potentiale wie die Radikalanionen besitzen, so erhält man einen Anstieg in der Reihenfolge Br_2^- , Cl_2^- und SO_4^- . Die Aktivierungsenergie wird offensichtlich nicht nur durch die Potentialdifferenz bestimmt, die für die Übertragung des Elektrons wichtig ist. Bei einem Vergleich der Produkte erkennt man, daß sich auch hier Unterschiede zwischen den Radikalanionen ergeben. Das Sulfatradikalanion nimmt ein Elektron auf und wird zum Sulfation. Dabei werden keine Bindungen gespalten. Offenbar reicht es bei diesen Reaktionen aus, daß sich die beiden Edukte weit genug annähern. Die Übertragung des Elektrons wird in derartigen aktivierten Komplexen nicht weiter behindert. Hingegen entstehen bei den Reaktionen der Dihalogenidradikalanionen unter Spaltung der Bindung zwischen den Halogenatomen zwei Halogenide. Zusätzlich zur Energie, die benötigt wird, das Elektron zu übertragen, muß bei diesen Reaktionen also noch die Energie zur Spaltung der Bindung aufgewendet werden. Dadurch sind die Reaktionen der Dihalogenidradikalanionen langsamer als vergleichbare Reaktionen des SO_4^- -Radikalanions.

Stanbury berechnete Dissoziationsenergien für die Halogen-Halogen-Bindung von 45.7 kJ mol^{-1} beim Cl_2^- und 40.8 kJ mol^{-1} beim Br_2^- [95]. Obwohl die Dissoziationsenergie beim Cl_2^- höher ist, sind die Reaktionen schneller als beim Dibromidradikalanion. Wie bei den H-Atomabstraktionen besteht die Möglichkeit, daß bei Reaktanden mit hohen Redoxpotentialen zunächst ein Halogenidion aus dem aktivierten Komplex abgespalten wird. Erst anschließend erfolgt der Elektronentransfer auf das Halogenatom und damit die Bildung des zweiten Halogenids. Bei einem Vergleich der Redoxpotentiale der Halogenatome in wäßriger Lösung stellt man fest, daß das Potential des Bromatoms um 0.49 V unter dem Potential des Chloratoms liegt [90]. Dieser Unterschied ist nur 0.02 V größer als bei den Dihalogenidradikalanionen und ist damit auch durch die Verwendung der Potentialdifferenzen berücksichtigt. Eine Umkehrung der energetischen Verhältnisse erhält man jedoch, wenn man auch die Solvation der Moleküle einschließt. Die Lösungsmittelmoleküle können beim aktivierten Komplex den Bruch der Halogen-Halogen-Bindung unterschiedlich beeinflussen. Für die Bildung zweier Halogenidionen aus den Radikalanionen hat Stanbury [95] freie Enthalpien von 25.8 kJ mol^{-1} beim Bromid bzw. 22.3 kJ mol^{-1} beim Chlorid ermittelt. Beim Cl_2^- ist also der Elektronentransfer um ca. 3.5 kJ mol^{-1}

begünstigt, wenn man die Energiebarriere der internen Umstrukturierung durch den Bindungsbruch berücksichtigt. Eine weitere Rolle können zusätzlich noch Solvatationseffekte spielen. Bei der Bildung der Produkte aus dem aktivierten Komplex müssen auch die Lösungsmittelmoleküle der Solvathülle umstrukturiert werden. Auch für diesen Prozess ist ein Energiebeitrag nötig, der sich bei den beiden Dihalogenidradikalanionen natürlich unterscheiden wird und somit ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Berücksichtigt man den großen Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten bei gleicher Potentialdifferenz, so liegt die Vermutung nahe, daß auch dieser Prozeß beim Chlorid energetisch begünstigt ist.

2.7.5. Einfluß der Ionenstärke bei Reaktionen mit ungeladenen Molekülen

Der Einfluß der Ionenstärke auf Reaktionen zwischen geladenen und ungeladenen Molekülen wurde an den Beispielen Cl_2^- mit Formaldehyd bzw. Methanol untersucht (Kap. 2.3.3.1. und 2.3.3.2.). In beiden Fällen erhält man ein ähnliches Verhalten. Der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten nimmt zunächst linear mit der Ionenstärke ab. Bei hohen Ionenstärken werden Grenzwerte erreicht, die bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke nicht unterschritten werden (Abb. 2.51.). Dieser Effekt läßt sich zurückführen auf die Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Edukte durch die Ionenstärke [84]. Da keine Aktivitätskoeffizienten zur Verfügung stehen, kann man in erster Näherung die Aktivitätskoeffizienten des Chlorids zum Vergleich heranziehen. Bei den Meßlösungen handelt es sich um Mehrkomponentenlösungen verschiedener Salze. Sie enthalten neben 0.1 M NaCl und $5 \cdot 10^{-4}$ M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entsprechend der Ionenstärke verschiedene Konzentrationen an NaClO_4 . Die Aktivitätskoeffizienten des Chlorids in derartigen Lösungen werden anhand der Anleitung von Meissner und Kussik [96] berechnet. Dazu werden die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Salze der Literatur entnommen [97, 98].

Die Aktivitätskoeffizienten des Chlorids sind zum Vergleich mit in die Abb. 2.51. aufgenommen. Man erkennt, daß auch die Aktivitätskoeffizienten zunächst stark abnehmen und bei höheren Ionenstärken sogar wieder ansteigen. Qualitativ ergibt sich also eine Übereinstimmung mit den kinetischen Daten. Ein quantitativer Vergleich zeigt jedoch, daß der Effekt bei den Geschwindigkeitskonstanten erheblich größer ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Aktivitätskoeffizienten des Cl_2^- -Radikalanions nur durch die Koeffizienten des Chlorids angenähert werden können. Außerdem wird bei diesen hohen Ionenstärken ja ebenfalls die Aktivität des neutralen Reaktanden beeinflusst. Leider stehen dazu kaum vergleichbaren Messungen zur Verfügung; z.B. nimmt der Aktivitätskoeffizient

von γ -Butyrolacton in 4 M NaClO_4 -Lösungen auf $\log \gamma \approx -0.1$ ab [84]. Weitere Meßdaten sind jedoch in diesem Bereich nötig, um zuverlässigere Aussagen machen zu können.

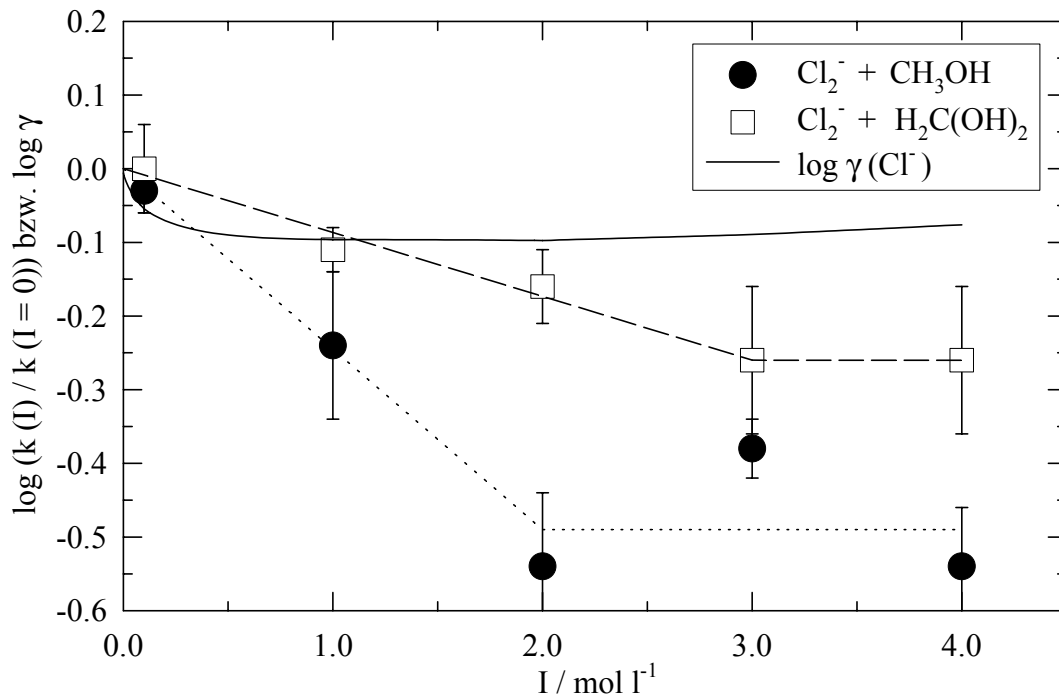


Abb. 2.51.: Auftragung des Logarithmus der reduzierten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen von Cl_2^- mit CH_3OH bzw. $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ und des Aktivitätskoeffizienten von Cl^- gegen die Ionenstärke.

Die von Hasegawa und Neta [33] für die Reaktion von Cl_2^- mit Methanol bei einer Ionenstärke von $I = 1 \text{ M}$ ermittelte Geschwindigkeitskonstante von $3.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist mehr als eine Größenordnung niedriger als der Wert für $I \rightarrow 0$. Diese Verlangsamung kann aber wahrscheinlich nicht nur durch den Ionenstärkeeffekt erklärt werden. Die in dieser Arbeit gemessene Reduktion in Gegenwart von NaClO_4 ist deutlich kleiner. Vielmehr muß beachtet werden, daß die Ionenstärke bei den Messungen von Hasegawa und Neta [33] durch die Anwesenheit von 1 M NaCl zustande kommt. Natriumchlorid hat bei dieser Reaktion aber nicht nur den Effekt eines Neutralsalzes. Wie in Kap. 2.7.1. beschrieben, verläuft die Reaktion wahrscheinlich in der Form, daß aus dem aktivierten Komplex im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Chlorid eliminiert wird. Man kann also davon ausgehen, daß dieser Schritt bei stark erhöhten Chloridkonzentrationen beeinflusst wird und langsamer ist.

3. Untersuchungen zum Ozonabbau in alkalischen Lösungen

Mit einer Stopped-flow-Apparatur wurde der Ozonabbau in alkalischen Lösungen in dem Bereich $10.6 \leq \text{pH} \leq 11.5$ untersucht. Es wurden temperatur- und ionenstärkeabhängige Messungen durchgeführt. Der Zerfall folgt einem Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von OH-Radikalen. Daher kann für die Initiierungsreaktion zwischen O_3 und OH^- nur eine Obergrenze abgeschätzt werden.

3.1. Experimenteller Aufbau und Durchführung

Die Messungen wurden mit einer konventionellen Stopped-flow-Apparatur durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abb. 3.1. wiedergegeben ist.

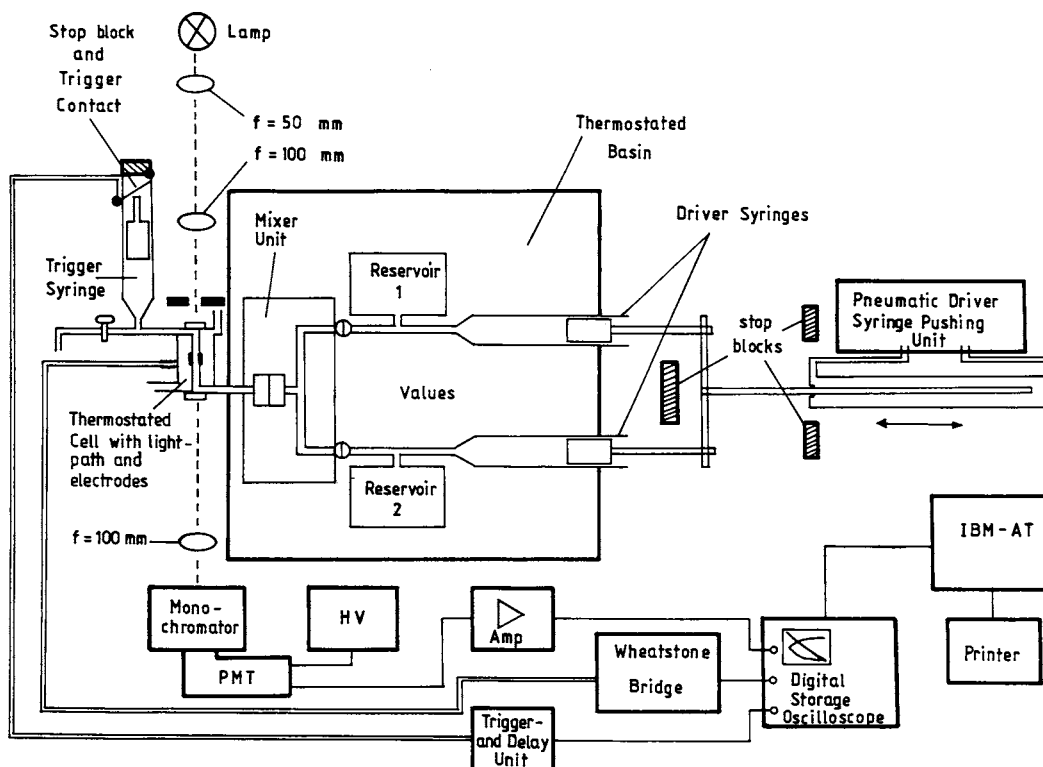


Abb. 3.1.: Schematische Abbildung der Stopped-flow-Apparatur.

Der Ozonabbau wurde untersucht mittels der Absorption von Licht der Wellenlänge $\lambda = 260$ nm. Die Experimente wurden in dem Temperaturbereich von 278 bis 318 K durchgeführt. Die Ionenstärke konnte in dem Bereich von 0.1 bis 2 M variiert werden. Die Meßlösungen wurden mit bidestilliertem und mit einer Millipore-Anlage gereinigtem Wasser hergestellt. Der Widerstand des Wassers war in allen Fällen größer als 18 M Ω . Die Messungen wurden in

karbonatfreien Lösungen durchgeführt. Dazu wurde das gelöste atmosphärische Kohlendioxid durch das 30 minütige Durchblasen von Argon aus den Meßlösungen entfernt. Die Hydroxidlösungen wurden dann durch Zugabe von NaOH (Fa. Merck Suprapur®) hergestellt. Die Ionenstärke wurde mit Natriumperchlorat eingestellt. Die Ozonlösungen wurden direkt in einem der Reservoirgefäße der Apparatur hergestellt. Das Ozon wurde durch elektrische Entladung in einem Sauerstoffstrom in einem Ozonisator hergestellt. Dieser mit Ozon angereicherte Sauerstoffstrom wurde dann in die Meßlösung geleitet. Beide Reservoirgefäße sind mit einem Gasspülsystem ausgestattet. Mit einem konstantem Argonstrom wurde jeder Kontakt zwischen den vorbereiteten Meßlösungen und der Umgebungsluft vermieden. Die O₃-Konzentrationen in den Meßlösungen wurden durch Absorption by $\lambda = 260 \text{ nm}$ bestimmt. Der Extinktionskoeffizient für Ozon bei dieser Wellenlänge beträgt $\epsilon = 3600 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [99]. Die verwendeten Konzentrationen lagen in dem Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Die Hydroxidkonzentrationen betragen hingegen $4 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ und wurden durch pH-Messungen mit einer Glaselektrode (Fa. Schott) direkt im Reservoir bestimmt. Die Ozon- und OH-Lösungen wurden mit zwei verschiedenen Teflonspritzen in die 2 cm lange Zelle gepreßt. Die Spritzen wurden mit einer pneumatischen Einheit bedient. Es wurden Drücke bis zu 4 bar angewandt.

Die Meßergebnisse wurden als Absorptions-Zeit-Profile mit einem digitalen Oszilloskop (HM 205-2, Fa. Hameg) aufgenommen. Die Daten wurden auf einen Computer überspielt und mit passender Software ausgewertet. Die Meßbedingungen stellten sicher, daß der Ozonabbau unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt wurde, da Hydroxid immer in großem Überschuß vorhanden war. Darüberhinaus wurden Auftragungen von $\ln(\ln(U_0/U))$ gegen die Zeit unter den verschiedenen Meßbedingungen angefertigt (Kap. 2.2.), um den Abbau erster Ordnung zu kontrollieren. Die Auswertung konnte daher wie bei den Reaktionen der Radikalanionen erfolgen. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden in allen Fällen über wenigstens drei Halbwertszeiten des Ozons berechnen.

3.2. Ergebnisse

Der Zerfall des Ozon folgte unter den experimentellen Bedingungen einem Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz erster Ordnung. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur [100, 101, 102]. Die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile wurden mit Hilfe der einfachen Differentialgleichung G-35 ausgewertet.

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_{1st} \cdot [\text{O}_3] \quad (\text{G-35})$$

Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung nahmen linear mit den OH⁻-Konzentrationen zu. In Abb. 3.2. ist die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Hydroxidkonzentration für die verschiedenen Meßtemperaturen dargestellt. Aus der Auftragung wird deutlich, daß die untersuchte Reaktion ebenfalls erster Ordnung in bezug auf die OH⁻-Konzentration ist.

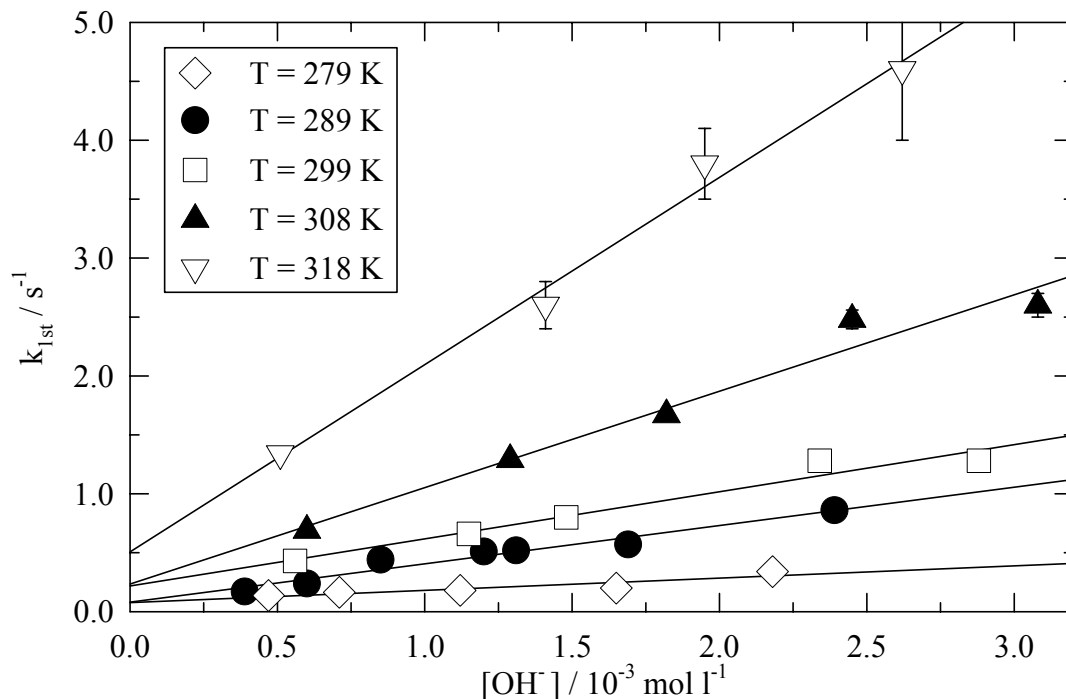


Abb. 3.2.: Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für den Ozonabbau gegen die OH⁻-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen.

Aus den Steigungen konnten daher Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung k_{tot} für den Zerfall des Ozons berechnet werden. Die Konstante nahm von 100 auf 1600 M⁻¹ s⁻¹ in dem Temperaturbereich von 278 bis 318 K zu. Diese Ergebnisse können durch einen Arrhenius-Ausdruck zusammengefaßt werden:

$$k_{\text{tot}}(T) = (1.45 \pm 0.39) \cdot 10^{11} \cdot \exp[-(5800 \pm 1800) / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Aktivierungsenergie beträgt $E_a = (50 \pm 10) \text{ kJ mol}^{-1}$ in dem pH-Bereich von 10.6 bis 11.5.

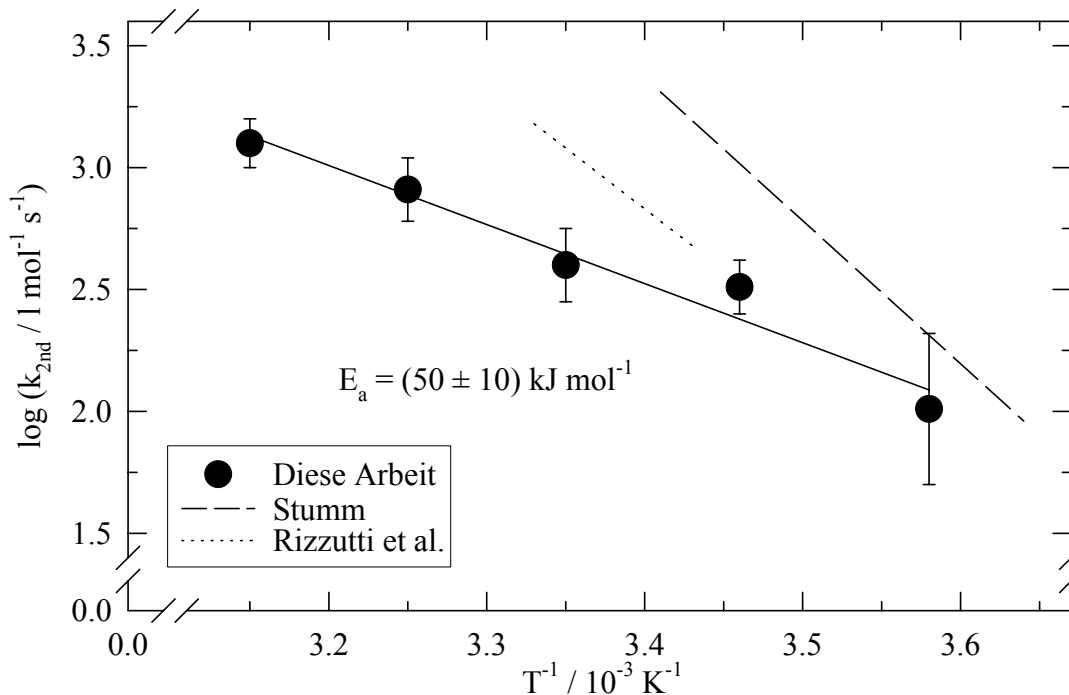


Abb. 3.3.: Arrhenius-Auftragung für den Ozonabbau in alkalischer Lösung und Vergleich mit Literaturdaten (Stumm [103], Rizzutti et al. [102]).

Neben den temperaturabhängigen Messungen wurde der Einfluß der Ionenstärke auf den Ozonabbau untersucht. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante k_{tot} nimmt mit ansteigender Ionenstärke zunächst zu. Eine halblogarithmische Auftragung vom Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen die Ionenstärke zeigt einen linearen Anstieg in dem Bereich $0 < I < 0.25 \text{ M}$ (Abb. 3.4.). Da mit Ozon ein neutrales Molekül an der Reaktion beteiligt ist, entspricht dieses Verhalten den Überlegungen von Debye und McAulay [37]. Für diesen linearen Anstieg läßt sich ein kinetischer Salzkoeffizient von $\beta = 1.8 \text{ M}^{-1}$ angeben. Bei hohen Ionenstärken über 0.5 M erreicht die Geschwindigkeitskonstante einen Grenzwert von $k_{\text{tot}} = 1100 \pm 300 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aus der Auftragung berechnet sich andererseits eine Konstante von $k_{\text{tot}} = 440 \pm 140 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für $I \rightarrow 0$ bei $T = 298 \text{ K}$. Die maximale Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten durch die Ionenstärke kann ebenso durch eine Temperaturerhöhung von $\Delta T = 15 \text{ K}$ erreicht werden.

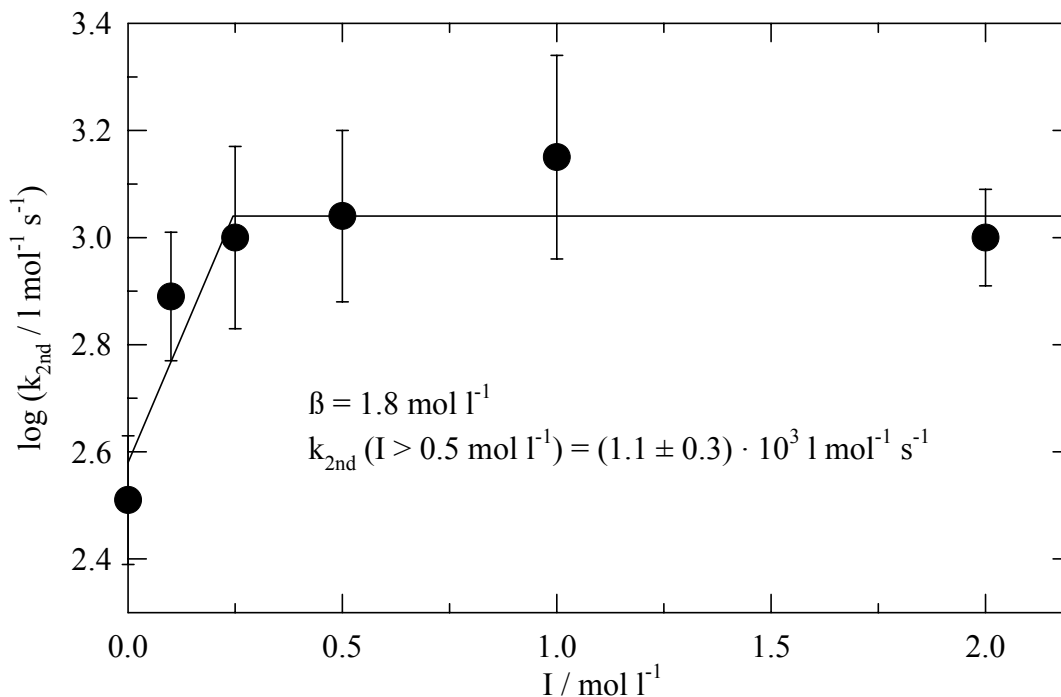


Abb. 3.4.: Einfluß der Ionenstärke auf den Ozonabbau in alkalischer Lösung bei T = 298 K.

3.3. Diskussion

Zum Vergleich mit Literaturdaten wird aus den temperaturabhängigen Messungen eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{tot}} = 310 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei T = 293 K berechnet. Dieser Wert ist kleiner als die Konstanten von Forni et al. [100], Czapski et al. [101] und Rizzutti et al. [102], die für diese Temperatur Werte von $540 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $620 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angeben. Andererseits ermittelten Staehelin und Hoigné [104] mit $240 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ einen noch kleineren Wert.

Der Ozonabbau in basischen Lösungen kann nur mit einem komplexen Reaktionsmechanismus beschrieben werden. Die Reaktion R-80 des Hydroxids mit Ozon ist die Startreaktion [100, 105].



Durch die Reaktion R-80 wird HO_2^- gebildet. Die HO_2^- -Moleküle können mit einem weiterem Ozonmolekül reagieren. Dadurch entstehen weitere hochreaktive Verbindungen wie O_2^- , O_3^- und OH. Der komplette Mechanismus ist gemeinsam mit Literaturdaten für die Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 3.1. zusammengefaßt.

Tab. 3.1.: Mechanismus des Ozonabbaus in alkalischer Lösung mit den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen bei T = 298 K.

Reaktion	$\frac{k_{2nd}}{[M^{-1} s^{-1}]}$	Lit.
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	48	[100]
	70	[104]
	$\leq 100 \pm 40$	Diese Arbeit
$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_3^- + HO_2$	$5.5 \cdot 10^6$	[104]
$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	$8 \cdot 10^{5a}$	[24]
$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	$5 \cdot 10^{10}$	[24]
$O_3 + O_2^- \rightarrow O_3^- + O_2$	$1.6 \cdot 10^9$	[106]
$O_3^- \rightarrow O^- + O_2$	$2.6 \cdot 10^{3a}$	[107]
$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	$1.7 \cdot 10^6$	[108]
$OH^- + OH \rightarrow O^- + H_2O$	$1.2 \cdot 10^{10}$	[108]
$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.1 \cdot 10^8$	[109]

Die verschiedenen Reaktionen in diesem Mechanismus sind durch pulsradiolytische Messungen untersucht worden [104, 106, 107]. Die Bildung des O_3^- wurde durch spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen [100, 106]. In diesem Mechanismus sind alle Folgereaktionen sehr schnell verglichen mit der Startreaktion R-80. Für diese Reaktion wurden Geschwindigkeitskonstanten von $48 M^{-1} s^{-1}$ [100] bzw. $70 M^{-1} s^{-1}$ [104] ermittelt. Der Mechanismus (Tab. 3.1.) zeigt, daß der Ozonabbau von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. In der Gegenwart von OH-Radikalfängern wie z.B. Carbonat oder Acetat nimmt die meßbare Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für den Ozonabbau ab, da dann die Reaktion des OH-Radikals mit Ozon an Bedeutung abnimmt. Weil die Messungen jedoch in carbonatfreien Lösungen durchgeführt wurden, kann man davon ausgehen, daß pro Startreaktion R-1 mindesten drei Ozonmoleküle abgebaut werden [104]. Aus der gemessenen Geschwindigkeitskonstante k_{tot} läßt sich daher eine Obergrenze von $k_{80} \leq k_{tot} / 3 = 100 \pm 40 M^{-1} s^{-1}$ für die Initiierungsreaktion bei T = 293 K angeben, welche in Übereinstimmung mit den beiden Literaturwerten ist.

Die gemessene Aktivierungsenergie von $E_a = (50 \pm 10) kJ mol^{-1}$ kann der Startreaktion R-80 zugeordnet werden, da die Folgereaktionen sehr schnelle Radikal-Molekül-Reaktionen sind, deren Aktivierungsenergien in einem Bereich von 12 bis 20 $kJ mol^{-1}$ liegen [110]. Die

verfügbaren Literaturwerte für die Aktivierungsenergie des Ozonabbaus in wässriger Lösung reichen von 46.4 bis 112 kJ mol⁻¹ für pH-Werte von 0 bis 13.5 [111]. Für pH > 9 findet man drei verschiedenen Aktivierungsenergien. Stumm [103] und Rizzutti et al. [102] ermittelten Werte von 112 kJ mol⁻¹ bzw. 96 kJ mol⁻¹. Die Energien liegen beide ungefähr einen Faktor zwei über der in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergie. Diese Unterschiede sind möglicherweise auf die begrenzten Temperaturbereiche von 1.2 bis 19.8°C bzw. 18 bis 27°C zurückzuführen. In Abb. 3.3. sind die Literaturdaten zum Vergleich mit aufgenommen. Die von Sullivan und Roth [112] angegebene Aktivierungsenergie von 46 kJ mol⁻¹ ist in guter Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Wert. Jedoch variierten Sullivan und Roth [112] bei ihren Messungen den pH-Wert in dem Bereich von 0.5 bis 10. Jüngere Untersuchungen von Sehested et al. ergaben Aktivierungsenergien von 79.5 ± 8.0 kJ mol⁻¹ [110] in Gegenwart von HClO₄ und 82.5 ± 8.0 kJ mol⁻¹ in Gegenwart von Essigsäure [113]. Diese höheren Aktivierungsenergien zeigen einen Wechsel der Initiierungsreaktion in sauren und basischen Lösungen. Bei kleinen pH-Werten gewinnt der Zerfall des Ozons in Sauerstoffatome (O(³P)) und Sauerstoffmoleküle mehr an Bedeutung als Startreaktion und wird vergleichbar mit dem Angriff des Hydroxids (R-80) [110]. In alkalischen Lösungen dominiert die Reaktion R-80. Der hier ermittelte kinetische Salzkoeffizient von $\beta = 1.8 \text{ M}^{-1}$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Maahs [114] angegebenen Bereich von 1.5 bis 2 M⁻¹ für 3.0 ≤ pH ≤ 6.2. Der Ozonabbau in basischen Lösungen wird also nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch die Zusammensetzung der Lösung beeinflusst. Radikalfänger verringern die Kettenlängen und damit die gemessene Geschwindigkeitskonstante. Die Konstante wird z.B. bei T = 293 K von 310 M⁻¹ s⁻¹ auf 210 M⁻¹ s⁻¹ bei einer Konzentration von 0.01 M Carbonat verringert [104]. Hingegen führt die Erhöhung der Ionenstärke durch ein Neutralsalz zu einer Beschleunigung der Reaktion. Durch diesen Effekt ist die Reduktion der Konstanten durch das Carbonat bereits bei einer Ionenstärke von I = 0.1 M kompensiert.

4. Modellrechnungen zur Chemie der troposphärischen flüssigen Phase

Die Konzentrationen vieler Spurenstoffe in der Troposphäre werden durch chemische Umsetzungen stark beeinflusst, wobei insbesondere Radikalreaktionen von Bedeutung sind. Die Umsetzungen finden nicht nur in der Gasphase der Troposphäre statt. Sind Tröpfchen (Wolken, Nebel, Tau, Aerosole usw.) vorhanden, können die Spurenstoffe in die flüssige Phase transportiert werden und dort an Reaktionen beteiligt sein. Dabei werden zum Teil auch Radikale (z.B. OH, NO₃) aus der Gas- in die flüssige Phase transferiert. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität können sie dort in die sekundären Radikalanionen SO₄⁻, Cl₂⁻, Br₂⁻, und CO₃⁻ umgesetzt werden.

Die chemischen Umsetzungen in der troposphärischen flüssigen Phase können bei verschiedenen Subsystemen von Bedeutung sein. Zu diesen Systemen gehören die Oxidation von Schwefel(IV) zu Sulfat, die Oxidation von organischen Verbindungen und die Änderung der Ozonkonzentrationen. Mit Hilfe der Modellrechnungen können die Bedeutungen einzelner Reaktionen oder Verbindungen in einem komplexen Reaktionssystem für diese Subsysteme untersucht werden. Der Einfluß insbesondere der in dieser Arbeit untersuchten Radikalanionen bei den chemischen Umsetzungen soll geprüft werden. Dazu wird zunächst ein möglichst vollständiges Reaktionssystem für die flüssige Phase vorgestellt. Dieses System enthält die Reaktionen, die nach heutiger Kenntnis für die oben genannten Subsysteme wichtig sein können. Außerdem sind die wichtigsten Bildungs- und Abbaureaktionen der Radikale Cl₂⁻, Br₂⁻, SO₄⁻, NO₃ und CO₃⁻ aufgenommen. Ausgehend von diesem umfassenden Reaktionssystem können die Konzentrations-Zeit-Verläufe aller Verbindungen in der Gas- und der flüssigen Phase berechnet werden. Mit Hilfe dieser berechneten Daten wird ein möglichst weitgehend reduziertes System erstellt, das die drei genannten Subsysteme innerhalb gewisser Fehlergrenzen ähnlich gut beschreibt wie das umfassende Reaktionssystem.

4.1. Modellaufbau

Für die Modellrechnungen stand eine von Röth und Ruhnke [115, 116] entwickelte Software zur Verfügung. Es handelt sich dabei um ein Boxmodell. In dieser gedachten Box existieren nebeneinander eine Gas- und eine flüssige Phase. Es wird davon ausgegangen, daß innerhalb der Box und innerhalb der Phasen die Konzentrationen aller Verbindungen räumlich konstant sind. Verbindungen, die in beiden Phasen stabil sind, sind durch Henry-Gleichgewichte miteinander gekoppelt. Transportphänomene über die Phasengrenzen werden dadurch nicht

berücksichtigt. Sehr reaktive Verbindungen können in der flüssigen Phase so schnell umgesetzt werden, daß das Henry-Gleichgewicht nicht erreicht wird. Der Transfer von der Gas- in die flüssige Phase ist in diesen Fällen durch die Diffusion in der Gasphase, die Aufnahme in die flüssige Phase und die Diffusion in der flüssigen Phase limitiert. Die Annahme, daß die Henry-Gleichgewichte immer gewährleistet sind, führt dazu, daß die Konzentrationen der Radikale OH, NO₃ oder HO₂, die in die flüssige Phase transportiert werden können, in dieser möglicherweise zu hoch sind. Dieser Nachteil muß bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Das Rechenprogramm ist in der Lage, beliebige chemische Reaktionssysteme zu analysieren und in Differentialgleichungssysteme umzuwandeln. Für jede Verbindung wird die Differentialgleichung G-36 aufgestellt und gelöst.

$$\frac{d[X]}{dt} = P_{\text{Chem}} - L_{\text{Chem}} \cdot [X] \quad (\text{G-36})$$

P_{Chem} und L_{Chem} sind Produktions- und Destruktionsterme, die aus den Reaktionen des vorgegebenen Systems ermittelt werden, durch die die Verbindung X produziert oder abgebaut werden. Geht man davon aus, daß diese Terme in dem Zeitschritt Δt konstant sind, läßt sich die Differentialgleichung lösen. Es gilt dann folgende Gleichung:

$$[X]_{t+\Delta t} = \frac{P_{\text{chem}}}{L_{\text{chem}}} + \left([X]_t - \frac{P_{\text{chem}}}{L_{\text{chem}}} \right) \cdot \exp(-L_{\text{chem}} \Delta t) \quad (\text{G-37})$$

Es spielt dabei prinzipiell keine Rolle, ob die Verbindungen in der flüssigen oder Gasphase existieren. Vom Zeitpunkt $t = 0$ ausgehend werden die Produktions- und Verlustterme P_{chem} und L_{chem} aller Verbindungen berechnet. Nach Gleichung G-37 werden damit die neuen Konzentrationen zum Zeitpunkt $t = \Delta t$ ermittelt. Bei den Verbindungen, die über Henry-Gleichgewichte in der flüssigen und in der Gasphase gekoppelt sind, werden die Konzentrationen in beiden Phasen abgeglichen. Die Berechnung des Zeitschrittes Δt erfolgt nach einer fehlerkontrollierten Steuerung [116]. Der Zeitschritt wird dabei so klein gewählt, daß die relativen Änderungen der berechneten Produktions- und Verlustterme zwischen zwei Zeitpunkten weniger als 0.05 % betragen.

Die Anfangskonzentrationen aller Verbindungen und die externen physikalischen Größen wie Temperatur, Druck, Längen- und Breitengrad, Höhe, Datum und Flüssigwassergehalt werden vorgegeben.

In der Ausgabedateien sind die berechneten Konzentrationen der Verbindungen in Zeitintervallen von zehn Minuten angegeben. Gleichzeitig wird eine Diagnosedatei erstellt. In dieser Datei sind zu vier verschiedenen Zeitpunkten für alle Verbindungen die Produktions-

und Destruktionsterme aufgeführt. Zusätzlich findet man eine Auflistung aller Reaktionen, an denen die jeweilige Verbindung beteiligt ist, mit ihren relativen Anteilen an der Gesamtproduktion bzw. -destruktion.

4.2. Das Reaktionssystem

Da das Modell gleichzeitig die Chemie in der flüssigen und in der Gasphase berechnet, müssen für beide Phasen Systeme zur Beschreibung der Reaktionen eingegeben werden. Für die Chemie in der Gasphase wird auf das von Stockwell et al. entwickelte RADM2-Modell zurückgegriffen [117]. Für die flüssige Phase wird ein umfassendes System angegeben, in das eine Reihe von kinetischen Daten aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit einfließen.

4.2.1. Die Gasphase

Das RADM2-Modell ist eine ausführliche Beschreibung der Chemie in der Gasphase der Troposphäre. Es umfaßt neben der anorganischen Chemie der stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen auch die Oxidation organischer Komponenten. Während die organischen Verbindungen mit hohen Konzentrationen (Methan, Ethan, Ethen, Isopren, Formaldehyd, Glyoxal, Methylglyoxal und Essigsäure) explizit behandelt werden, sind weitere Kohlenwasserstoffe oder Verbindungen mit funktionellen Gruppen aufgrund ihrer Geschwindigkeitskonstanten der Gasphasenreaktionen mit OH zu Klassen zusammengefaßt. Es gibt weitere drei Klassen für Alkane, zwei Klassen für Alkene, drei Klassen für aromatische Verbindungen und Klassen für Aldehyde, Ketone und Dicarbonylverbindungen. Das System enthält 157 Reaktionen von 63 Verbindungen bzw. Verbindungsklassen.

Während in dem Gasphasenmodell gebrochene stöchiometrische Koeffizienten auftauchen, können in dem Rechenprogramm nur Reaktionen mit ganzzahligen Koeffizienten verarbeitet werden. Solche Reaktionen werden in mehrere Reaktionen aufgeteilt, wobei sich die Geschwindigkeitskonstanten durch Multiplikation der ursprünglichen Konstanten mit den jeweiligen Koeffizienten ergeben.

4.2.2. Die flüssige Phase

Das entwickelte Reaktionssystem in der flüssigen Phase spiegelt eine möglichst umfassende Beschreibung der wichtigsten chemischen Prozesse wider. Ältere Flüssigphasenmodelle zeigen [118 - 122], daß diese Prozesse in verschiedene Subsysteme unterteilt werden können. Die Subsysteme werden als pH-Chemie, HO_x-Chemie, Schwefel-Chemie, Stickstoff-Chemie, organische Chemie und Radikalchemie (Cl₂⁻, Br₂⁻, CO₃⁻) bezeichnet. Einige Reaktionen

können verschiedenen Komplexen zugeordnet werden. Da die Einteilung für die Rechnungen selbst ohne Bedeutung ist, erfolgt die Einordnung so, daß die Übersichtlichkeit bei der Darstellung gewährleistet ist.

Die Reaktionen der verschiedenen Komplexe sind in den Tab. 4.1. bis 4.8. zusammengefaßt. Dabei sind zunächst Henry-Konstanten für die Gleichgewichte der Verbindungen angegeben, die sowohl in der flüssigen als auch in der Gasphase existieren. Die Henry-Konstanten werden als Verhältnis der Konzentration in der flüssigen zur Konzentration in der Gasphase in der Einheit M atm^{-1} angegeben. In den Tabellen folgen dann die Säure-Base-Gleichgewichte bzw. Gleichgewichte für Metallkomplexe. Die Gleichgewichtskonstanten sind nur zur besseren Vergleichbarkeit aufgeführt, werden bei den Rechnungen jedoch nicht verwendet. Die Gleichgewichte sind in allen Fällen durch die Hin- und Rückreaktionen dargestellt. Anschließend werden die Photolysen und die Reaktionen in den Tabellen dargestellt. Die Reaktionen werden in dem Rechenprogramm in der üblichen Form als Arrhenius-Gleichung G-17 eingegeben.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{G-17})$$

In den Tabellen sind die Geschwindigkeitskonstanten bei $T = 298 \text{ K}$ und die Quotienten aus Aktivierungsenergie und Gaskonstante E_a / R angegeben. Stehen keine temperaturabhängigen Daten zur Verfügung, werden die aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten für alle Temperaturen verwendet. Die Änderung der Henry-Konstante mit der Temperatur wird durch die folgende Gleichung beschrieben G-38:

$$K_H(T) = K_H(298 \text{ K}) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{K}}\right)\right) \quad (\text{G-38})$$

In den Tabellen sind die Quotienten $\Delta H / R$ angegeben.

Tab. 4.1.: pH-Chemie

Nr.	Henry-Gleichgewichte	$\frac{K_{H298K}}{[M \text{ atm}^{-1}]}$	$\frac{\Delta H / R}{[K]}$	Lit.
1.1.+	$\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$	$3.11 \cdot 10^{-2}$	- 2423	[118]
1.2.+	$\text{HCl}(\text{g}) \leftrightarrow \text{HCl}(\text{aq})$	1.10	- 2020	[123]
1.3.+	$\text{NH}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$	60.7	- 3920	[124]
Gleichgewichte		$\frac{K_{298K}^a}{[M^\nu]}$	$\frac{\Delta H / R}{[K]}$	
	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.80 \cdot 10^{-16}$	6800	[125]
	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$2 \cdot 10^{-4}$		[33]
	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4.69 \cdot 10^{-11}$	1820	[125]
	$\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$1.72 \cdot 10^6$	- 6890	[123]
	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.77 \cdot 10^{-5}$	560	[125]
Reaktionen		$\frac{k_{298K}^b}{[M^{\alpha-1} \text{ s}^{-1}]}$	$\frac{E_a / R}{[K]}$	
1.4.+	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$2.34 \cdot 10^{-5}$	6800	[125]
1.5.+	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \cdot 10^{11}$		[33]
1.6.+	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	$6.93 \cdot 10^{-4}$	9250	[126]
1.7.+	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	24.4	8500	[127]
1.8.+	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$1 \cdot 10^7$		[33]
1.9.+	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	$5 \cdot 10^{10}$		[33]
1.10.+	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	2.35	1820	[125]
1.11.+	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$	$5 \cdot 10^{10}$		[33]
1.12.+	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$8.6 \cdot 10^{16}$	- 6890	[123]
1.13.+	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$	$5 \cdot 10^{10}$		[33]
1.14.+	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$6.02 \cdot 10^5$	560	[125]
1.15.+	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3.4 \cdot 10^{10}$		[33]

^[a] $\nu = \text{Anzahl(Produkte)} - \text{Anzahl(Edukte)}$

^[b] $\alpha = \text{Anzahl(Edukte)}$

Die wichtigste Funktion der teilweise gut löslichen Verbindungen Kohlendioxid, Salzsäure und Ammoniak für die Chemie der flüssigen Phase ist ihr Einfluß auf den pH-Wert. In Wasser gelöstes CO_2 bildet die instabile Kohlensäure, die als schwache Säure zur Erniedrigung des pH-Wertes führt. Sind keine weiteren Säuren oder Basen vorhanden, so stellt sich in der flüssigen Phase der Troposphäre alleine durch das gelöste CO_2 ein pH-Wert von 5.7 [33] ein. HCl und NH_3 sind starke Säuren bzw. Basen, die in der Gasphase vorhanden sind. Das Gleichgewicht zwischen den H^+ - und OH^- -Konzentrationen wird durch das Autoprotolyse-Gleichgewicht des Wassers hergestellt.

Tab. 4.2.: Sauerstoff-Chemie

Nr.	Henry-Gleichgewichte	K_{H298K}	$\Delta H / R$	Lit.
		$[M \text{ atm}^{-1}]$	$[K]$	
2.1.+	$O_3(g) \leftrightarrow O_3(aq)$	$1.14 \cdot 10^{-2}$	- 2300	[128]
2.2.+	$HO_2(g) \leftrightarrow HO_2(aq)$	$9 \cdot 10^3$		[129]
2.3.+	$OH(g) \leftrightarrow OH(aq)$	25	- 5280	[119]
2.4.+	$H_2O_2(g) \leftrightarrow H_2O_2(aq)$	$1.02 \cdot 10^5$	- 6340	[130]
		K_{298K}^b	$\Delta H / R$	
	Gleichgewichte	$[M^v]$	$[K]$	
	$HO_2 \leftrightarrow H^+ + O_2^-$	$1.6 \cdot 10^{-5}$		[24]
	$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(OH)]^{2+} + H^+$	$1.1 \cdot 10^{-4}$		[131]
	$[Fe(OH)]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + H^+$	$1.4 \cdot 10^{-7}$		[132]
		j^c		
	Photolysen	$[s^{-1}]$		
2.5.+	$H_2O_2 \rightarrow 2 OH$	$7.19 \cdot 10^{-6}$		
2.6.+	$[Fe(OH)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + OH$	$4.51 \cdot 10^{-3}$		
2.7.+	$[Fe(OH)_2]^+ \rightarrow Fe^{2+} + OH + OH^-$	$5.77 \cdot 10^{-3}$		
		k_{298K}^d	E_a / R	
	Reaktionen ^a	$[M^{\alpha-1} s^{-1}]$	$[K]$	
2.8.+	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	$8.0 \cdot 10^5$		[24]
2.9.+	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	$5 \cdot 10^{10}$		^e
2.10.+	$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)]^{2+} + H^+$	$4.7 \cdot 10^4$		[131]
2.11.+	$[Fe(OH)]^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O$	$4.3 \cdot 10^8$		[131]
2.12.+	$[Fe(OH)]^{2+} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)_2]^+ + H^+$	$1.1 \cdot 10^3$		[132]
2.13.+	$[Fe(OH)_2]^+ + H^+ \rightarrow [Fe(OH)]^{2+} + H_2O$	$8.0 \cdot 10^9$		[132]
2.14.	$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow HO_2 + H^+ + Fe^{2+}$	$6.0 \cdot 10^2$		[120]
2.15.+	$H_2O_2 + [Fe(OH)]^{2+} \rightarrow HO_2 + H_2O + Fe^{2+}$	$6.0 \cdot 10^2$		[120]
2.16.+	$H_2O_2 + [Fe(OH)_2]^+ \rightarrow HO_2 + OH^- + Fe^{2+} + H_2O$	$6.0 \cdot 10^2$		[120]
2.17.+	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow OH + OH^- + Fe^{3+}$	76		[133]
2.18.+	$H_2O_2 + Mn^{3+} \rightarrow HO_2 + H^+ + Mn^{2+}$	$7.3 \cdot 10^4$		[134]
2.19.+	$H_2O_2 + Cu^+ \rightarrow OH + OH^- + Cu^{2+}$	$7.0 \cdot 10^3$		[135]
2.20.	$O_2^- + Fe^{3+} \rightarrow O_2 + Fe^{2+}$	$1.5 \cdot 10^8$		[136]
2.21.	$HO_2 + [Fe(OH)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H_2O$	$1.3 \cdot 10^5$		[137]
2.22.+	$O_2^- + [Fe(OH)]^{2+} \rightarrow O_2 + Fe^{2+} + OH^-$	$1.5 \cdot 10^8$		[136]
2.23.	$O_2^- + [Fe(OH)_2]^+ \rightarrow O_2 + Fe^{2+} + 2 OH^-$	$1.5 \cdot 10^8$		[136]
2.24.+	$O_2^- + Fe^{2+} \xrightarrow{2H^+} H_2O_2 + Fe^{3+}$	$1.0 \cdot 10^7$		[136]
2.25.+	$HO_2 + Fe^{2+} \xrightarrow{H^+} H_2O_2 + Fe^{3+}$	$1.2 \cdot 10^6$	5050	[138]
2.26.+	$OH + Fe^{2+} \rightarrow [Fe(OH)]^{2+}$	$4.3 \cdot 10^8$	1100	[139]
2.27.+	$O_2^- + Mn^{2+} \xrightarrow{2H^+} H_2O_2 + Mn^{3+}$	$1.1 \cdot 10^8$		[140]
2.28.+	$HO_2 + Mn^{2+} \xrightarrow{H^+} H_2O_2 + Mn^{3+}$	$2 \cdot 10^5$		[120]
2.29.	$OH + Mn^{2+} \rightarrow OH^- + Mn^{3+}$	$2.6 \cdot 10^7$		[141]
2.30.+	$O_2^- + Cu^+ \xrightarrow{2H^+} H_2O_2 + Cu^{2+}$	$9.4 \cdot 10^9$		[142]
2.31.+	$HO_2 + Cu^+ \xrightarrow{H^+} H_2O_2 + Cu^{2+}$	$2.3 \cdot 10^9$		[143]
2.32.+	$OH + Cu^+ \rightarrow OH^- + Cu^{2+}$	$3 \cdot 10^9$		[144]

Tab. 4.2.: (Fortsetzung)

2.33.+	$\text{HO}_2 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cu}^+ + \text{H}^+$	$1.2 \cdot 10^9$		[145]
2.34.+	$\text{O}_2^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cu}^+$	$1.1 \cdot 10^{10}$		[145]
2.35.+	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$	$3 \cdot 10^7$		[146]
2.36.+	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$	$3 \cdot 10^7$		[146]
2.37.	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+ + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$3 \cdot 10^7$		[146]
2.38.+	$\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$	$1.46 \cdot 10^4$		[147]
2.39.+	$\text{O}_3 + \text{O}_2^- \xrightarrow{\text{H}^+} 2 \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1.5 \cdot 10^9$		[148]
2.40.	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$8.3 \cdot 10^5$	2720	[24]
2.41.+	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9.7 \cdot 10^7$	1060	[24]
2.42.+	$\text{HO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.0 \cdot 10^{10}$		[149]
2.43.	$\text{O}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1.1 \cdot 10^{10}$	2120	[150]
2.44.+	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^7$	1680	[151]
2.45.+	$\text{MHP} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^7$	1680	^f
2.46.+	$\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^-$	$2.7 \cdot 10^9$		[152]
2.47.	$\text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{SO}_3^-$	$4.6 \cdot 10^9$		[152]

^[a] MHP: CH_3OOH

^[b] $\nu = \text{Anzahl}(\text{Produkte}) - \text{Anzahl}(\text{Edukte})$

^[c] Photolyserate um 11:30 des zweiten Tages (Kap. 4.2.3.)

^[d] $\alpha = \text{Anzahl}(\text{Edukte})$

^[e] Abgeschätzt nach [33]

^[f] Abgeschätzt: $k_{2.45} = k_{2.44}$

Zu den wichtigsten Komponenten für die Chemie der Troposphäre in beiden Phasen gehören die reaktiven Sauerstoffverbindungen. Dazu zählen die wasserlöslichen Spezies OH, HO₂, O₃ und H₂O₂. OH-Radikale sind an der Oxidation aller reduzierten Verbindungen beteiligt. Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen können dabei Hydroperoxyradikale entstehen, die durch die Selbstreaktion Wasserstoffperoxid bilden. Die Reduktion von HO₂ zu H₂O₂ wird darüberhinaus von den Übergangsmetallen Eisen, Mangan und Kupfer katalysiert. Die Metalle werden dabei von der reduzierten in die oxidierte Form überführt. Durch Reaktionen mit diesen oxidierten Formen der Metallionen können HO₂ und O₂⁻ wiederum oxidiert werden, wodurch Sauerstoff entsteht. H₂O₂ wird tagsüber photolysiert, wodurch wieder OH-Radikale produziert werden. Gelöstes HO₂ ist eine schwache Säure. Durch Dissoziation werden Hydroperoxyradikalanionen (O₂⁻) gebildet, die mit Ozon reagieren können. Außer in dieser Reaktion wird Ozon in der flüssigen Phase noch durch weitere Reaktionen abgebaut. Durch die Modellrechnungen sollen die Bedeutungen dieser Reaktionen berechnet werden. Dabei soll untersucht werden, ob durch den Abbau des Ozons in der flüssigen Phase die Konzentration in der Gasphase beeinflusst werden kann. So berechnen z.B. Lelieveld und Crutzen [121] beträchtliche Reduktionen der Ozonkonzentrationen bei Anwesenheit der flüssigen Phase.

Tab. 4.3.: Schwefel-Chemie

Nr.	Henry-Gleichgewichte ^a	K_{H298K}	$\Delta H / R$	Lit.
		$[M \text{ atm}^{-1}]$	$[K]$	
3.1.+	$\text{SO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{aq})$	1.24	-3300	[20]
3.2.+	$\text{HCHO}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	$3.0 \cdot 10^3$	-7200	[153]
3.3.+	$\text{MHP}(\text{g}) \leftrightarrow \text{MHP}(\text{aq})$	$3.05 \cdot 10^2$	-5320	[130]
3.4.+	$\text{PAC}(\text{g}) \leftrightarrow \text{PAC}(\text{aq})$	$6.69 \cdot 10^2$	-5860	[130]
Gleichgewichte ^a		K_{298K}^b	$\Delta H / R$	
		$[M^v]$	$[K]$	
	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$3.13 \cdot 10^{-4}$	-1940	[20]
	$\text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$6.22 \cdot 10^{-8}$	-1960	[20]
	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{OH})_2$	36	-4030	[39]
	$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	-2700	[154]
	$[\text{HCHO} + \text{CH}_2(\text{OH})_2] + \text{HSO}_3^- \leftrightarrow \text{HMS}^-$	$3.6 \cdot 10^6$	-2540	[155]
	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+$	$1.8 \cdot 10^{-2}$		[131]
Photolyse		j^c		
		$[s^{-1}]$		
3.5.	$[\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^-$	$6.43 \cdot 10^{-5}$		
Reaktionen ^a		k_{298K}^d	E_a / R	
		$[M^{\alpha-1} s^{-1}]$	$[K]$	
3.6.+	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$6.27 \cdot 10^4$	-1940	[20]
3.7.+	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^8$		[33]
3.8.+	$\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	3110	-1960	[20]
3.9.+	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$	$5 \cdot 10^{10}$		[33]
3.10.+	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})_2$	0.18	-4030	[39]
3.11.+	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$		[156]
3.12.	$\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1.02 \cdot 10^9$	-2700	[154]
3.13.	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^-$	$1 \cdot 10^{11}$		[33]
3.14.+	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HMS}^- + \text{H}_2\text{O}$	790	2990	[155]
3.15.+	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HMS}^- + \text{OH}^-$	$2.5 \cdot 10^7$	2450	[155]
3.16.+	$\text{HMS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{HSO}_3^-$	$3.95 \cdot 10^{-6}$	5530	[155]
3.17.	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+$	$3.2 \cdot 10^3$		[131]
3.18.	$[\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$1.8 \cdot 10^5$		[131]
3.19.	$\text{HMS}^- + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{HCOOH} + \text{HSO}_3^-$	$3 \cdot 10^8$		[157]
3.20.	$\text{HMS}^- + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HCHO} + \text{SO}_3^-$	$2.8 \cdot 10^6$		[157]
3.21.	$\text{HMS}^- + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HCHO} + \text{SO}_3^-$	$4.2 \cdot 10^6$		[158]
3.22.	$\text{HMS}^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{HCHO} + \text{SO}_3^-$	$5.0 \cdot 10^5$		D.A. ^e
3.23.	$\text{HMS}^- + \text{Br}_2^- \rightarrow 2 \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{HCHO} + \text{SO}_3^-$	$5 \cdot 10^4$		f
3.24.+	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	$6.9 \cdot 10^7$	4000	[159]
3.25.+	$\text{HSO}_3^- + \text{MHP} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + \text{P}$	$1.8 \cdot 10^7$	3800	[160]
3.26.+	$\text{HSO}_3^- + \text{PAC} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + \text{P}$	$4.8 \cdot 10^7$	3990	[160]
3.27.	$\text{SO}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HSO}_4^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$2.4 \cdot 10^4$		[161]
3.28.+	$\text{HSO}_3^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{O}_2$	$3.7 \cdot 10^5$	5530	[161]

Tab. 4.3.: (Fortsetzung)

3.29.+	$\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	$1.5 \cdot 10^9$	5280	[161]
3.30.	$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	39		[137]
3.31.	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{HSO}_5^-$	$4.3 \cdot 10^7$		[162]
3.32.	$\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{SO}_4^-$	$3 \cdot 10^4$		[137]
3.33.	$\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Mn}^{3+} + \text{HSO}_5^- + \text{OH}^-$	$4.6 \cdot 10^6$		[162]
3.34.	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$3.5 \cdot 10^7$		[137]
3.35.	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^- + \text{H}^+$	12		[137]
3.36.	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{O}_2$	$1.8 \cdot 10^8$	2600	[163]
3.37.	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^- + \text{O}_2$	$7.2 \cdot 10^6$	2600	[163]
3.38.	$\text{SO}_5^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{O}_2$	$1.7 \cdot 10^9$		[164]
3.39.	$\text{SO}_5^- + \text{O}_2^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HSO}_5^- + \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1.7 \cdot 10^9$		f
3.40.	$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^-$	$2.5 \cdot 10^9$		[152]
3.41.	$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^-$	$8.6 \cdot 10^3$		[152]
3.42.	$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^- + \text{H}^+$	$3.6 \cdot 10^2$		[152]
3.43.	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^-$	$2.13 \cdot 10^5$		[152]
3.44.	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$	$5.5 \cdot 10^5$		[152]
3.45.	$\text{OH} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^-$	$3.5 \cdot 10^5$		[165]
3.46.	$\text{SO}_4^- + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$1.6 \cdot 10^8$		[163]
3.47.	$\text{SO}_4^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- + \text{H}^+$	$3.2 \cdot 10^8$		[11]
3.48.	$\text{SO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^-$	$3.2 \cdot 10^8$	1200	[11, 152]
3.49.	$\text{SO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SO}_4)]^+$	$3 \cdot 10^8$		[166]
3.50.	$\text{SO}_4^- + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Mn}^{3+}$	$2 \cdot 10^7$		[167]
3.51.	$\text{SO}_4^- + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}^{2+}$	$3 \cdot 10^8$		f
3.52.	$\text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2$	$2.8 \cdot 10^7$		[11]
3.53.	$\text{SO}_4^- + \text{MHP} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{O}_2$	$2.8 \cdot 10^7$		g
3.54.	$\text{SO}_4^- + \text{HO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3.5 \cdot 10^9$		[168]
3.55.	$\text{SO}_4^- + \text{O}_2^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	$3.5 \cdot 10^9$		f
3.56.	$\text{SO}_4^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3$	$5.0 \cdot 10^4$		[169]
3.57.	$\text{SO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}$	$1.4 \cdot 10^7$		[163]
3.58.	$\text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{OH}$	11	1110	[163]
3.59.	$\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$	$7.14 \cdot 10^6$		[170]
3.60.	$\text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	$7.14 \cdot 10^6$		[170]
3.61.	$\text{HSO}_5^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_5^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.7 \cdot 10^7$		[171]

[a] MHP: CH_3OOH , PAC: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$, HMS⁻: $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\text{SO}_3^-$

[b] $v = \text{Anzahl}(\text{Produkte}) - \text{Anzahl}(\text{Edukte})$

[c] Photolyserate um 11:30 des zweiten Tages (Kap. 4.2.3.)

[d] $\alpha = \text{Anzahl}(\text{Edukte})$

[e] Diese Arbeit

[f] Abgeschätzt

[g] Abgeschätzt: $k_{2.53} = k_{2.52}$

Der wichtigste Prozess in der Schwefelchemie ist die Oxidation von Schwefel(IV) zu Schwefel(VI). Schwefel(IV) kommt in der Gasphase als Schwefeldioxid vor. In Wasser gelöst

bildet es die instabile schweflige Säure. Durch Dissoziation entstehen Hydrogensulfit- und Sulfitionen. Für die Oxidation bestehen verschiedene Reaktionspfade. Hydrogensulfit und Sulfit können durch die Oxidationsmittel H_2O_2 , O_3 , CH_3OOH oder $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$ direkt oder durch Protonen katalysiert in Sulfat überführt werden. Daneben existiert ein radikalischer Mechanismus, der nicht nur durch die Radikale, sondern auch durch Eisen(III) initiiert werden kann. Im ersten Schritt entstehen SO_3^- -Radikalanionen, die durch die Addition von gelöstem Sauerstoff in SO_5^- -Radikalanionen umgewandelt werden. Die Peroxomonosulfatradikalanionen werden durch Reaktionen mit HO_2 , S(IV)-Verbindungen oder Fe^{2+} reduziert. Das dabei gebildete Peroxomonosulfat HSO_5^- wird in einem weiteren Schritt erneut reduziert. Bei der Reaktion mit Fe^{2+} entstehen einerseits SO_4^- -Radikalanionen, bei der Komproportionierung mit gelösten Schwefel(IV)-Verbindungen andererseits Sulfat. SO_4^- gehört zu den Radikalanionen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Es ist ein sehr starkes Oxidationsmittel und reagiert sehr schnell mit Anionen und Aromaten unter Elektronentransfer und mit anderen Verbindungen unter H-Atomabstraktion. Wichtiges Ziel der Modellrechnungen ist es, die Bedeutung der einzelnen Oxidationspfade unter verschiedenen Bedingungen zu vergleichen.

Tab. 4.4.: Stickstoff-Chemie

Nr.	Henry-Gleichgewichte	$\frac{K_{\text{H}298\text{K}}}{[\text{M atm}^{-1}]}$	$\frac{\Delta\text{H} / \text{R}}{[\text{K}]}$	Lit.
4.1.+	$\text{HNO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{HNO}_3(\text{aq})$	$1.2 \cdot 10^5$	- 8700	[118]
4.2.+	$\text{NO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{NO}_3(\text{aq})$	0.6		[172]
4.3.	$\text{NO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{NO}_2(\text{aq})$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	- 1300	[173]
4.4.	$\text{HNO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{HNO}_2(\text{aq})$	49	- 4880	[174]
4.5.	$\text{HO}_2\text{NO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2(\text{aq})$	$1 \cdot 10^5$		^e
	Gleichgewichte	$\frac{K_{298\text{K}}^{\text{b}}}{[\text{M}^{\text{v}}]}$	$\frac{\Delta\text{H} / \text{R}}{[\text{K}]}$	
	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	22	- 1800	[154, 175]
	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$5.30 \cdot 10^{-4}$	1760	[174]
	$\text{HO}_2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\text{NO}_2^-$	$1.0 \cdot 10^{-5}$		[176]
	Photolysen	$\frac{j^{\text{c}}}{[\text{s}^{-1}]}$		
4.6.	$\text{NO}_2^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{NO} + \text{OH}$	$2.57 \cdot 10^{-5}$		
4.7.+	$\text{NO}_3^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{NO}_2 + \text{OH}$	$4.28 \cdot 10^{-7}$		
	Reaktionen ^a	$\frac{k_{298\text{K}}^{\text{d}}}{[\text{M}^{\alpha-1} \text{s}^{-1}]}$	$\frac{E_{\text{a}} / \text{R}}{[\text{K}]}$	
4.8.+	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	$1.1 \cdot 10^{12}$	- 1800	[154, 175]

4.9.+	$H^+ + NO_3^- \rightarrow HNO_3$	$5 \cdot 10^{10}$		[33]
Tab. 4.4.: (Fortsetzung)				
4.10.	$HNO_2 \rightarrow H^+ + NO_2^-$	$2.65 \cdot 10^7$	1760	[174]
4.11.	$H^+ + NO_2^- \rightarrow HNO_2$	$5 \cdot 10^{10}$		[33]
4.12.	$HO_2NO_2 \rightarrow H^+ + O_2NO_2^-$	$5 \cdot 10^5$		[176]
4.13.	$H^+ + O_2NO_2^- \rightarrow HO_2NO_2$	$5 \cdot 10^{10}$		f
4.14.+	$N_2O_5(g) \rightarrow 2 H^+ + 2 NO_3^-$	$1.1 \cdot 10^6$		[177]
4.15.	$NO_3 + OH^- \rightarrow NO_3^- + OH$	$9.4 \cdot 10^7$	2700	[169]
4.16.	$NO_3 + Fe^{2+} \rightarrow NO_3^- + Fe^{3+}$	$8 \cdot 10^6$		[178]
4.17.	$NO_3 + Mn^{2+} \rightarrow NO_3^- + Mn^{3+}$	$1.1 \cdot 10^6$		[167]
4.18.+	$NO_3 + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H^+ + HO_2$	$4.9 \cdot 10^6$	2000	[179]
4.19.	$NO_3 + MHP \rightarrow NO_3^- + H^+ + CH_3O_2$	$4.9 \cdot 10^6$	2000	g
4.20.+	$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_3^- + H^+ + O_2$	$3.0 \cdot 10^9$		[180]
4.21.+	$NO_3 + O_2^- \rightarrow NO_3^- + O_2$	$3 \cdot 10^9$		h
4.22.+	$NO_3 + HSO_3^- \rightarrow NO_3^- + H^+ + SO_3^-$	$1.3 \cdot 10^9$	2000	[169]
4.23.	$NO_3 + SO_3^{2-} \rightarrow NO_3^- + SO_3^-$	$3.0 \cdot 10^8$		[169]
4.24.	$NO_3 + HSO_4^- \rightarrow NO_3^- + H^+ + SO_4^-$	$2.6 \cdot 10^5$		[181]
4.25.	$NO_3 + SO_4^{2-} \rightarrow NO_3^- + SO_4^-$	$5.6 \cdot 10^3$		[182]
4.26.	$NO_2 + OH \rightarrow NO_3^- + H^+$	$1.2 \cdot 10^{10}$		[183]
4.27.	$NO_2 + O_2^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	$1 \cdot 10^8$		[184]
4.28.	$NO_2 + NO_2 \xrightarrow{H_2O} HNO_2 + NO_3^- + H^+$	$8.4 \cdot 10^7$	- 2900	[174]
4.29.	$NO_2 + HO_2 \rightarrow HO_2NO_2$	$1.0 \cdot 10^7$		[184]
4.30.	$HO_2NO_2 \rightarrow NO_2 + HO_2$	$4.6 \cdot 10^{-3}$		[176]
4.31.	$O_2NO_2^- \rightarrow NO_2^- + O_2$	$4.5 \cdot 10^{-2}$		[176]
4.32.	$NO_2^- + OH \rightarrow NO_2 + OH^-$	$1.1 \cdot 10^{10}$		[185]
4.33.	$NO_2^- + SO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + NO_2$	$7.2 \cdot 10^8$		[11]
4.34.	$NO_2^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + NO_2$	$1.4 \cdot 10^9$	0	[181]
4.35.	$NO_2^- + Cl_2^- \rightarrow 2 Cl^- + NO_2$	$6 \cdot 10^7$		D.A. ⁱ
4.36.	$NO_2^- + Br_2^- \rightarrow 2 Br^- + NO_2$	$1.2 \cdot 10^7$	1720	D.A. ⁱ , [23]
4.37.	$NO_2^- + CO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + NO_2$	$6.6 \cdot 10^5$	850	[186]
4.38.	$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$5 \cdot 10^5$	7000	[187]
4.39.	$HNO_2 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	$1 \cdot 10^9$		[119]

[a] MHP: CH₃OOH

[b] $v = \text{Anzahl(Produkte)} - \text{Anzahl(Edukte)}$

[c] Photolyserate um 11:30 des zweiten Tages (Kap. 4.2.3.)

[d] $\alpha = \text{Anzahl(Edukte)}$

[e] Vergleichbar zu $K_{H2.4}$ und $K_{H4.1}$ [176]

[r] Abgeschätzt nach [33]

[g] Abgeschätzt: $k_{4.15} = k_{4.14}$

[h] Abgeschätzt

[i] Diese Arbeit

In der Gasphase wird die Stickstoffchemie tagsüber stark von den beiden Stickoxiden NO₂ und NO bestimmt. Diese spielen wegen ihrer geringen Löslichkeit in der flüssigen Phase praktisch keine Rolle. Wichtiger sind dort die Säuren HNO₂, HNO₃ und HNO₄, wobei insbesondere die Salpetersäure aufgrund ihrer hohen Löslichkeit zur Erniedrigung des pH-

Wertes beiträgt. Die gleiche Wirkung besitzt N_2O_5 , das durch Hydrolyse ebenfalls Salpetersäure bildet. Als einzige Ausnahme wird der Transport von N_2O_5 in die flüssige Phase nicht durch das Henry-Gleichgewicht beschrieben, da die Henry-Konstante sehr groß ist. Stattdessen wird eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für den Transport verwendet, der mit Hilfe der Diffusions- und Stickingkoeffizienten berechnet ist [177]. Nitrit wirkt als Reduktionsmittel und kann so zum Abbau von Radikalen in der flüssigen Phase beitragen. HNO_4 und das entsprechende Anion NO_4^- fungieren hauptsächlich als Reservoir für NO_2^- und HO_2 . Nitrat stellt das stabile Oxidationsprodukt des Stickstoffs dar. Es kann nur in geringem Umfang durch Sulfatradikalanionen weiter zu NO_3 -Radikalen oxidiert werden. Das NO_3 -Radikal wird tagsüber wieder photolysiert und kann daher nur nachts beträchtliche Konzentrationen erreichen. Es wird nicht nur in der flüssigen Phase produziert, sondern auch aus der Gas- in die flüssige Phase transportiert. Dieses Radikal ist ähnlich wie die in dieser Arbeit untersuchten Radikalanionen an Elektronentransfer- und H-Atomabstraktionsreaktionen mit verschiedenen Reaktanden beteiligt.

Tab. 4.5.: Organische Chemie

Nr.	Henry-Gleichgewichte ^a	$\frac{K_{H298K}}{[M \text{ atm}^{-1}]}$	$\frac{\Delta H / R}{[K]}$	Lit.
5.1.+	$CH_3OH_{(g)} \leftrightarrow CH_3OH_{(aq)}$	$2.2 \cdot 10^2$	- 5390	[188]
5.2.+	$ETOH_{(g)} \leftrightarrow ETOH_{(aq)}$	$1.9 \cdot 10^2$	- 6290	[188]
5.3.+	$CH_3CHO_{(g)} \leftrightarrow CH_3CH(OH)_2_{(aq)}$	11.4	- 6300	[153]
5.4.+	$HCOOH_{(g)} \leftrightarrow HCOOH_{(aq)}$	$5.53 \cdot 10^3$	- 5630	[189]
5.5.+	$HAc_{(g)} \leftrightarrow HAc_{(aq)}$	$5.50 \cdot 10^3$	- 5890	[189]
5.6.+	$CH_3O_2_{(g)} \leftrightarrow CH_3O_2_{(aq)}$	6	- 5640	[119]
5.7.+	$ETHP_{(g)} \leftrightarrow ETHP_{(aq)}$	6	- 5640	^d
	Gleichgewichte ^a	$\frac{K_{298K}^b}{[M^v]}$	$\frac{\Delta H / R}{[K]}$	
	$HCOOH \leftrightarrow HCOO^- + H^+$	$1.77 \cdot 10^{-4}$	- 12	[125]
	$HAc \leftrightarrow Ac^- + H^+$	$1.75 \cdot 10^{-5}$	- 46	[125]
	$CH_3CHO_{(g)} + H_2O \leftrightarrow CH_3CH(OH)_2_{(aq)}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	- 2500	[39]
	Reaktionen ^a	$\frac{k_{298K}^c}{[M^{\alpha-1} s^{-1}]}$	$\frac{E_a / R}{[K]}$	
5.8.+	$HCOOH \rightarrow HCOO^- + H^+$	$8.85 \cdot 10^6$	- 12	[125]
5.9.+	$HCOO^- + H^+ \rightarrow HCOOH$	$5 \cdot 10^{10}$		[33]
5.10.+	$HAc \rightarrow Ac^- + H^+$	$8.75 \cdot 10^5$	- 46	[125]
5.11.+	$Ac^- + H^+ \rightarrow HAc$	$5 \cdot 10^{10}$		[33]
5.12.+	$CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)_2$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	- 2500	[190]
5.13.+	$CH_3CH(OH)_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	$5.69 \cdot 10^{-3}$		[39]
5.14.+	$CH_3OH + OH \xrightarrow{O_2} H_2O + HO_2 + HCHO$	$1.0 \cdot 10^9$	580	[107]

Tab. 4.5.: (Fortsetzung)

5.15.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	$9.0 \cdot 10^6$	2190	[191]
5.16.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	$5.4 \cdot 10^5$	4300	[192]
5.17.+	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$2 \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	$5.1 \cdot 10^4$	5500	D.A. ^e
5.18.+	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$2 \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	$1.0 \cdot 10^3$		[11]
5.19.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_3^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	$2.6 \cdot 10^3$		[193]
5.20.+	$\text{ETOH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	$1.9 \cdot 10^9$		[25]
5.21.	$\text{ETOH} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	$4.1 \cdot 10^7$	1760	[191]
5.22.+	$\text{ETOH} + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	$2.2 \cdot 10^6$	3300	[192]
5.23.+	$\text{ETOH} + \text{Cl}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$2 \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	$1.2 \cdot 10^5$		D.A. ^e
5.24.+	$\text{ETOH} + \text{Br}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$2 \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	$3.8 \cdot 10^3$		[11]
5.25.	$\text{ETOH} + \text{CO}_3^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	$1.5 \cdot 10^4$		[194]
5.26.+	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	$1.0 \cdot 10^9$	1020	[195, 196]
5.27.	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	$1.4 \cdot 10^7$	1300	[197]
5.28.	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	$1.0 \cdot 10^6$	4500	[192]
5.29.	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$2 \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	$3.1 \cdot 10^4$	4400	D.A. ^e
5.30.	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{Br}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$2 \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	$3 \cdot 10^3$		f
5.31.	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HCOOH}$	$1.3 \cdot 10^4$		[193]
5.32.+	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{HAC}$	$1.2 \cdot 10^9$		[198]
5.33.+	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{HAC}$	$3.6 \cdot 10^9$		[198]
5.34.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HAC}$	$2 \cdot 10^7$		f
5.35.+	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HAC}$	$1.9 \cdot 10^6$		[181]
5.36.+	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$2 \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HAC}$	$4 \cdot 10^4$		D.A. ^e
5.37.+	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$2 \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HAC}$	$4 \cdot 10^3$		f
5.38.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^- \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{HAC}$	$1 \cdot 10^4$		f
5.39.+	$\text{HCOOH} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$1.3 \cdot 10^8$	1000	[25, 196]
5.40.+	$\text{HCOO}^- + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2}$	$\text{OH}^- + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$3.2 \cdot 10^9$	1000	[25, 199]

Tab. 4.5.: (Fortsetzung)

5.41.	$\text{HCOOH} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$2.5 \cdot 10^6$		[11]
5.42.	$\text{HCOO}^- + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$2.1 \cdot 10^7$		[11]
5.43.	$\text{HCOOH} + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$3.8 \cdot 10^5$	3400	[200]
5.44.	$\text{HCOO}^- + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_3^- + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$5.1 \cdot 10^7$	2200	[200]
5.45.	$\text{HCOOH} + \text{Cl}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$8.0 \cdot 10^4$	4500	D.A. ^e
5.46.+	$\text{HCOO}^- + \text{Cl}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Cl}^- + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$1.3 \cdot 10^6$		D.A. ^e
5.47.	$\text{HCOOH} + \text{Br}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$4 \cdot 10^3$		[11]
5.48.	$\text{HCOO}^- + \text{Br}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Br}^- + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$4.9 \cdot 10^3$		D.A. ^e
5.49.	$\text{HCOO}^- + \text{CO}_3^- \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_3^{2-} + \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$1.4 \cdot 10^5$	3300	[193]
5.50.+	$\text{HAc} + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2\text{O} + \text{ETHP} + \text{CO}_2$	$1.5 \cdot 10^7$	1330	[196, 201]
5.51.+	$\text{Ac}^- + \text{OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{OH}^- + \text{ETHP} + \text{CO}_2$	$1.0 \cdot 10^8$	1800	[196, 202]
5.52.	$\text{HAc} + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{ETHP} + \text{CO}_2$	$2.0 \cdot 10^5$		[11]
5.53.	$\text{Ac}^- + \text{SO}_4^- \xrightarrow{\text{O}_2} \text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$	$2.8 \cdot 10^7$	1210	[11, 65]
5.54.+	$\text{HAc} + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{ETHP} + \text{CO}_2$	$1.4 \cdot 10^4$	3800	[200]
5.55.+	$\text{Ac}^- + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_3^- + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$	$2.9 \cdot 10^6$	3800	[200]
5.56.+	$\text{HAc} + \text{Cl}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{ETHP} + \text{CO}_2$	$5 \cdot 10^3$	4800	[75]
5.57.+	$\text{Ac}^- + \text{Cl}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$	$2.6 \cdot 10^5$	4800	[75]
5.58.	$\text{HAc} + \text{Br}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{ETHP} + \text{CO}_2$	10		[11]
5.59.	$\text{Ac}^- + \text{Br}_2^- \xrightarrow{\text{O}_2} 2 \text{Br}^- + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$	100		D.A. ^e
5.60.	$\text{Ac}^- + \text{CO}_3^- \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CO}_3^{2-} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$	580		[193]
5.61.+	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO} + \text{O}_2$	$1.7 \cdot 10^8$	2200	[11]
5.62.+	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{MHP} + \text{SO}_3^-$	$5 \cdot 10^5$		[11]
5.63.+	$\text{ETHP} + \text{ETHP} \rightarrow \text{Prod.}$	$1 \cdot 10^8$		[11]

[a] ETOH: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, HAc: CH_3COOH , Ac^- : CH_3COO^- , ETHP: Peroxyradikale mit zwei C-Atomen, MHP: CH_3OOH

[b] ν = Anzahl(Produkte) - Anzahl(Edukte)

[c] α = Anzahl(Edukte)

[d] Abgeschätzt: $K_{\text{H} 5.6} = K_{\text{H} 5.5}$

[e] Diese Arbeit

[f] Abgeschätzt

In den meisten bisher bekannten Modellen zur Chemie in der flüssigen Phase sind nur organische Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom vertreten [118 - 122]. Durch diesen Mechanismus wird die vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit einem oder zwei C-Atomen von den Alkoholen bis zum Kohlendioxid beschrieben. Die Kohlenwasserstoffe Methan und Ethan werden wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser nicht berücksichtigt. Ausgangspunkte sind daher Methanol und Ethanol. Die Oxidation wird durch die Radikale OH , SO_4^- , NO_3 , Cl_2^- , Br_2^- und CO_3^- gestartet. In den Reaktionen werden von dem α -C-Atom der Alkohole ein Wasserstoffatom abstrahiert. Die gebildeten organischen Radikale stabilisieren sich in der Reaktion mit gelöstem Sauerstoff durch die Abgabe des alkoholischen

H-Atoms. Da dieser Folgeschritt um Größenordnungen schneller als der Angriff der Radikale verläuft, können beide Reaktionsschritte zusammengefaßt werden. Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten sind die Konstanten der Radikalreaktionen. Durch die Abgabe des Wasserstoffatoms entstehen Formaldehyd bzw. Acetaldehyd. Die Aldehyde stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Diolen. Die Aldehyde oder Diole können durch die oben genannten Radikale erneut oxidiert werden. Die Oxidation verläuft nach dem gleichen Schema wie bei den einfachen Alkoholen. Es entstehen die organischen Säuren Ameisen- und Essigsäure. Sie sind mittelstarke Säuren, die in sauren Lösungen teilweise dissoziieren. Sowohl die undissoziierten Säuren, als auch deren Anionen werden von den Radikalen weiter oxidiert. Im Falle der Ameisensäure entsteht entweder ein HCOO- oder ein COOH-Radikal. Beide Radikale geben in Reaktionen mit Sauerstoff das Wasserstoffatom ab. Man erhält so Kohlendioxid als das Endprodukt der Oxidation. Bei den Reaktionen der undissoziierten Essigsäure mit allen Radikalen oder des Acetations mit OH entstehen durch H-Atomabstraktion und anschließender Addition von Sauerstoff Essigsäureperoxyradikale. Über weitere Reaktionen dieses Radikals ist wenig bekannt. Bisher ist nur die Selbstreaktion als Senke für diese Verbindung untersucht. In den Reaktionen der übrigen Radikale mit Acetat findet ein Elektronentransfer statt. Das CH₃COO-Radikal spaltet CO₂ ab. Übrig bleibt ein Methylradikal, welches ebenfalls Sauerstoff addiert und somit ein Methylperoxyradikal bildet. Das Methylperoxyradikal kann einerseits mit sich selbst, andererseits aber auch mit Hydrogensulfit reagieren. Bei der Selbstreaktion entstehen Methanol und Formaldehyd, die dann den beschriebenen Oxidationsmechanismus durchlaufen.

Tab. 4.6.: Cl₂⁻-Chemie

Nr.	Henry-Gleichgewicht	K_{H298K}	$\Delta H / R$	Lit.
		$[M \text{ atm}^{-1}]$	$[K]$	
6.1.	Cl _{2(g)} ↔ Cl _{2(aq)}	$9.15 \cdot 10^{-2}$	2490	[203]
	Gleichgewicht	K_{298K}^b	$\Delta H / R$	
		$[M^v]$	$[K]$	
	Cl + Cl ⁻ ↔ Cl ₂ ⁻	$1.9 \cdot 10^5$		[4]
	Reaktionen ^a	k_{298K}^c	E_a / R	
		$[M^{\alpha-1} s^{-1}]$	$[K]$	
6.2.+	Cl + Cl ⁻ → Cl ₂ ⁻	$2.7 \cdot 10^{10}$		D.A. ^d
6.3.+	Cl ₂ ⁻ → Cl + Cl ⁻	$1.4 \cdot 10^5$		[4]
6.4.+	OH + Cl ⁻ → OH ⁻ + Cl	$4.1 \cdot 10^7$		D.A. ^d
6.5.	SO ₄ ⁻ + Cl ⁻ → SO ₄ ²⁻ + Cl	$3.3 \cdot 10^8$	0	D.A. ^d , [65]
6.6.+	NO ₃ + Cl ⁻ → NO ₃ ⁻ + Cl	$1.0 \cdot 10^7$	4300	[169]
6.7.	Cl ₂ ⁻ + Cl ₂ ⁻ → Cl ₂ + 2 Cl ⁻	$8.7 \cdot 10^8$		[2]
6.8.+	Cl ₂ ⁻ + Fe ²⁺ → 2 Cl ⁻ + Fe ³⁺	$1.0 \cdot 10^7$	3030	[204]
6.9.	Cl ₂ ⁻ + Mn ²⁺ → 2 Cl ⁻ + Mn ³⁺	$8.5 \cdot 10^6$	4090	[205]
6.10.+	Cl ₂ ⁻ + Cu ⁺ → 2 Cl ⁻ + Cu ²⁺	$1 \cdot 10^7$		^e
6.11.+	Cl ₂ ⁻ + H ₂ O ₂ → 2 Cl ⁻ + H ⁺ + HO ₂	$7.0 \cdot 10^5$	3340	D.A. ^d , [60]
6.12.+	Cl ₂ ⁻ + MHP → 2 Cl ⁻ + H ⁺ + CH ₃ O ₂	$7.0 \cdot 10^5$	3340	^f
6.13.	Cl ₂ ⁻ + OH ⁻ → 2 Cl ⁻ + OH	$4.0 \cdot 10^6$		D.A. ^d
6.14.+	Cl ₂ ⁻ + HO ₂ → 2 Cl ⁻ + H ⁺ + O ₂	$1.3 \cdot 10^{10}$		D.A. ^d
6.15.+	Cl ₂ ⁻ + O ₂ ⁻ → 2 Cl ⁻ + O ₂	$6 \cdot 10^9$		D.A. ^d
6.16.+	Cl ₂ ⁻ + HSO ₃ ⁻ → 2 Cl ⁻ + H ⁺ + SO ₃ ⁻	$1.7 \cdot 10^8$	400	D.A. ^d
6.17.	Cl ₂ ⁻ + SO ₃ ²⁻ → 2 Cl ⁻ + SO ₃ ⁻	$6.2 \cdot 10^7$		D.A. ^d
6.18.	Cl ₂ + H ₂ O → H ⁺ + Cl ⁻ + HOCl	0.401	7900	[206]

[a] MHP: CH₃OOH

[b] $v = \text{Anzahl(Produkte)} - \text{Anzahl(Edukte)}$

[c] $\alpha = \text{Anzahl(Edukte)}$

[d] Diese Arbeit

[e] Abgeschätzt

[f] Abgeschätzt: $k_{6.12} = k_{6.11}$

Die wichtigsten Quellen und Senken der Radikalanionen Cl₂⁻, Br₂⁻ und CO₃⁻ sind in den Tabellen 4.6. bis 4.8. zusammengestellt. Die Dihalogenidradikalanionen stehen mit den Halogenatomen im Gleichgewicht. Diese werden durch die Halogenidreaktionen mit den Radikalen OH, SO₄⁻ und NO₃ gebildet. Neben den Reaktionen mit den organischen Verbindungen sind Reaktionen mit den Übergangsmetallionen, den Peroxiden, HO₂ und Schwefel(IV) berücksichtigt. Darüberhinaus sind die Selbstreaktionen möglich, in denen Cl₂ und Br₂ entstehen. Die Halogene können einerseits hydrolysieren, andererseits aber auch wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit in die Gasphase transportiert werden.

Tab. 4.7.: Br₂⁻-Chemie

Nr.	Henry-Gleichgewicht	$\frac{K_{H298K}}{[M \text{ atm}^{-1}]}$	$\frac{\Delta H / R}{[K]}$	Lit.
7.1.	Br _{2(g)} ↔ Br _{2(aq)}	0.758	3800	[207]
	Gleichgewicht	$\frac{K_{298K}^b}{[M^v]}$	$\frac{\Delta H / R}{[K]}$	Lit.
	Br + Br ⁻ ↔ Br ₂ ⁻	6 · 10 ⁵		[208]
	Reaktionen ^a	$\frac{k_{298K}^c}{[M^{\alpha-1} s^{-1}]}$	$\frac{E_a / R}{[K]}$	
7.2.+	Br + Br ⁻ → Br ₂ ⁻	1.2 · 10 ¹⁰		[208]
7.3.+	Br ₂ ⁻ → Br + Br ⁻	1.9 · 10 ⁴		[208]
7.4.+	OH + Br ⁻ → OH ⁻ + Br	1.1 · 10 ¹⁰		[5]
7.5.	SO ₄ ⁻ + Br ⁻ → SO ₄ ²⁻ + Br	2.1 · 10 ⁹		D.A. ^d
7.6.+	NO ₃ + Br ⁻ → NO ₃ ⁻ + Br	3.8 · 10 ⁹		[10]
7.7.	Br ₂ ⁻ + Br ₂ ⁻ → Br ₂ + 2 Br ⁻	1.7 · 10 ⁹		[11]
7.8.+	Br ₂ ⁻ + Fe ²⁺ → 2 Br ⁻ + Fe ³⁺	3.6 · 10 ⁶	3330	[204]
7.9.	Br ₂ ⁻ + Mn ²⁺ → 2 Br ⁻ + Mn ³⁺	6.3 · 10 ⁶	4330	[205]
7.10.	Br ₂ ⁻ + Cu ⁺ → 2 Br ⁻ + Cu ²⁺	3.6 · 10 ⁶		^e
7.11.+	Br ₂ ⁻ + H ₂ O ₂ → 2 Br ⁻ + H ⁺ + HO ₂	1.0 · 10 ⁵		[11]
7.12.+	Br ₂ ⁻ + MHP → 2 Br ⁻ + H ⁺ + CH ₃ O ₂	1.0 · 10 ⁵		^f
7.13.	Br ₂ ⁻ + OH ⁻ → 2 Br ⁻ + OH	1.1 · 10 ⁴		D.A. ^d
7.14.+	Br ₂ ⁻ + HO ₂ → 2 Br ⁻ + H ⁺ + O ₂	6.5 · 10 ⁹		[209]
7.15.+	Br ₂ ⁻ + O ₂ ⁻ → 2 Br ⁻ + O ₂	1.7 · 10 ⁸		[210]
7.16.+	Br ₂ ⁻ + HSO ₃ ⁻ → 2 Br ⁻ + H ⁺ + SO ₃ ⁻	5.0 · 10 ⁷	780	D.A. ^d , [23]
7.17.	Br ₂ ⁻ + SO ₃ ²⁻ → 2 Br ⁻ + SO ₃ ⁻	3.3 · 10 ⁷	650	D.A. ^d , [23]
7.18.	Br ₂ + H ₂ O → Br ⁻ + H ⁺ + HOBr	1.7	7500	[211]

[a] MHP: CH₃OOH

[b] v = Anzahl(Produkte) - Anzahl(Edukte)

[c] α = Anzahl(Edukte)

[d] Diese Arbeit

[e] Abgeschätzt

[f] Abgeschätzt: k_{7.12} = k_{7.11}

Carbonatradikalanionen werden durch Reaktionen von Hydrogencarbonat oder Carbonat mit den übrigen Radikalen OH, SO₄⁻, NO₃, Cl₂⁻ und Br₂⁻ produziert. Auch beim CO₃⁻ sind die Reaktionen mit den Übergangsmetallen, den Peroxiden, HO₂ und Schwefel(IV)-Verbindungen die wichtigsten Senken.

Tab. 4.8.: CO₃⁻-Chemie

	Reaktionen ^a	k_{298K}^b [M ^{α-1} s ⁻¹]	E_a/R [K]	Lit.
8.1.	HCO ₃ ⁻ + OH ⁻ → H ₂ O + CO ₃ ⁻	1.7 · 10 ⁷	1900	[193]
8.2.	CO ₃ ²⁻ + OH ⁻ → OH ⁻ + CO ₃ ⁻	3.9 · 10 ⁸	2840	[25, 212]
8.3.	CO ₃ ²⁻ + SO ₄ ⁻ → SO ₄ ²⁻ + CO ₃ ⁻	4.1 · 10 ⁷		^c
8.4.	HCO ₃ ⁻ + SO ₄ ⁻ → SO ₄ ²⁻ + CO ₃ ⁻ + H ⁺	2.8 · 10 ⁶	2090	[65]
8.5.	CO ₃ ²⁻ + NO ₃ ⁻ → NO ₃ ⁻ + CO ₃ ⁻	1.7 · 10 ⁷		^c
8.6.	CO ₃ ²⁻ + Cl ₂ ⁻ → 2 Cl ⁻ + CO ₃ ⁻	2.7 · 10 ⁶		^c
8.7.	CO ₃ ²⁻ + Br ₂ ⁻ → 2 Br ⁻ + CO ₃ ⁻	1.1 · 10 ⁵		[64]
8.8.	CO ₃ ⁻ + CO ₃ ⁻ $\xrightarrow{O_2}$ 2 O ₂ ⁻ + 2 CO ₂	2.2 · 10 ⁶		[65]
8.9.	CO ₃ ⁻ + Fe ²⁺ → CO ₃ ²⁻ + Fe ³⁺	2 · 10 ⁷		^c
8.10.	CO ₃ ⁻ + Mn ²⁺ → CO ₃ ²⁻ + Mn ³⁺	1.5 · 10 ⁷		[213]
8.11.	CO ₃ ⁻ + Cu ⁺ → CO ₃ ²⁻ + Cu ²⁺	2 · 10 ⁷		^c
8.12.	CO ₃ ⁻ + H ₂ O ₂ → HCO ₃ ⁻ + HO ₂	4.3 · 10 ⁵		[214]
8.13.	CO ₃ ⁻ + MHP → HCO ₃ ⁻ + CH ₃ O ₂	4.3 · 10 ⁵		^d
8.14.	CO ₃ ⁻ + HO ₂ → HCO ₃ ⁻ + O ₂	6.5 · 10 ⁸		^c
8.15.	CO ₃ ⁻ + O ₂ ⁻ → CO ₃ ²⁻ + O ₂	6.5 · 10 ⁸		[215]
8.16.	CO ₃ ⁻ + HSO ₃ ⁻ → HCO ₃ ⁻ + SO ₃ ⁻	1 · 10 ⁷		^c
8.17.	CO ₃ ⁻ + SO ₃ ²⁻ → CO ₃ ²⁻ + SO ₃ ⁻	5.0 · 10 ⁶	470	[186, 193]

[a] MHP: CH₃OOH

[b] α = Anzahl(Edukte)

[c] Abgeschätzt

[d] Abgeschätzt: k_{8.13} = k_{8.12}

Der komplette Mechanismus umfaßt 25 Henry-Gleichgewichte, sechs photolytische Reaktionen und 247 Reaktionen. In diesem Mechanismus sind 22 Säure-Base-und Komplex-Gleichgewichte eingeschlossen.

4.2.3. Photolysereaktionen

Der komplette Reaktionsmechanismen umfaßt 21 photolytische Reaktionen in der Gasphase und sechs in der flüssigen Phase. Die Photolyserraten für diese Reaktionen sind mit einem von Röth entwickelten Strahlungsmodell berechnet [216]. Das Programm ist in der Lage, den Strahlungsfluß durch alle Schichten der Atmosphäre zu modellieren. Mit Hilfe der Absorptionsspektren und Quantenausbeuten lassen sich damit die Photolyserraten als Funktion der Höhe ermitteln. Für die Gasphasenreaktionen wurden die von Stockwell et al. [117] angegebenen Literaturdaten verwendet, für die Photolysen in der flüssigen Phase hingegen die Spektren und Quantenausbeuten, die auch von Ruggarber et al. [217] benutzt wurden.

Der Strahlungsfluß hängt von der Zusammensetzung der Atmosphäre und den Höhenprofilen verschiedener Spurenstoffe und der Aerosole ab. Da diese atmosphärischen Eigenschaften

räumlichen und jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen sind, können der Strahlungsfluß und damit die Photolyseraten nur für definierte Bedingungen berechnet werden. Abgestimmt auf die späteren Modellrechnungen wurden Photolyseraten für den 21. Juni für kontinentale und marine Bedingungen berechnet. In den Tab. 4.1. bis 4.8. sind die berechneten Photolyseraten um 11:30 unter kontinentalen Bedingungen angegeben. Der tageszeitliche Verlauf der Photolyseraten wird von dem Boxmodell abhängig vom Stand der Sonne automatisch berechnet.

4.3. Externe Parameter

Die Rechnungen wurden für den 21. Juni durchgeführt. An diesem Datum ist auf der Nordhalbkugel der Tag am längsten; daher ist dann die photochemische Aktivität am größten. Als Ortskoordinaten wurden 40° nördliche Breite und 7.5° östliche Länge gewählt. Aus diesen Daten wird von dem Rechenprogramm automatisch der Tagesgang des Sonnenstandes berechnet. Sonnenauf- und untergang sind um 4:05 bzw. 18:55. Alle Zeitangaben sind auf die sogenannte Universal Time (UT) bezogen. Dabei handelt es sich um die Zeit, die für 0° östliche Länge gilt. Bei 7.5° östlicher Länge wird daher der höchste Stand der Sonne bereits um 11:30 erreicht. Die mittlere Temperatur beträgt 25 °C. Die Temperatur schwankt im Verlaufe des Tages leicht mit einem Maximum von 27 °C um 16:00 und einem Minimum von 23 °C um 6:00. Die Rechnungen wurden für Erdbodennähe durchgeführt, d.h. der Druck beträgt $p = 1 \text{ atm}$. Der Flüssigwassergehalt ist während der Rechnungen konstant. Er beträgt 0.3 g m^{-3} . Die Rechnungen starten jeweils um 6:00 und gehen über zwei Tage. Für die Auswertung der Ergebnisse werden die Daten des zweiten Tages verwendet. Alle Parameter sind in Tab. 4.9. zusammengefaßt.

Tab. 4.9.: Externe Parameter

Parameter	Wert
Datum	21. Juni
Ort	40° Nord, 7.5° Ost
Sonnenaufgang	4:05 (UT)
Sonnenuntergang	18:55 (UT)
Mitlere Temperatur	25 °C
Höhe	0
Druck	1 bar, $M = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Flüssigwassergehalt	0.3 g m^{-3}

4.4. Die Szenarien

Spurenstoffe in der Troposphäre zeichnen sich durch hohe zeitliche und räumliche Variabilität hinsichtlich ihrer Konzentrationen aus. Es lassen sich daher praktisch keine durchschnittlichen Konzentrationen angeben. Um einen möglichst großen Bereich abdecken zu können, wurden bei den Rechnungen drei Szenarien berücksichtigt, die einerseits für verschiedene troposphärische Bereiche typisch sind und andererseits untereinander möglichst unterschiedlich sind. Die Szenarien sollen belastete und unbelastete kontinentale bzw. marine Bedingungen widerspiegeln. Sie unterscheiden sich durch die gewählten Anfangskonzentrationen der wichtigsten stabilen Verbindungen.

Die Konzentrationen der Gasphasenspezies sind von Zimmermann und Poppe [218] übernommen. Sie führten mit dem RADM2-Mechanismus Rechnungen zur Gasphasenchemie ebenfalls unter drei verschiedenen Bedingungen „urban“, „rural“ und „remote“ durch. Die Anfangswerte wurden daher direkt für die Verbindungen und Verbindungsklassen des Gasphasenmechanismus eingesetzt.

Tab. 4.10.: Anfangskonzentrationen für die Szenarien unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen in ppb (Gasphase) bzw. M (flüssige Phase).

Verbindung	Belastete Bedingungen		Unbelastete Bedingungen		Marine Bedingungen	
NO _x	4.5	[218]	1.5	[218]	3 · 10 ⁻⁴	[218]
HNO ₃	1	[33]	0.3	[33]	0.15	[119]
O ₃	90	[218]	60	[218]	40	[218]
SO ₂	10	^a	1	[33]	0.1	[119]
HCl	6	[33]	0.7	[33]	0.5	[119]
NH ₃	25	[33]	1.5	[33]	0.05	[119]
CO ₂	5 · 10 ⁵	[33]	3.3 · 10 ⁵	[33]	3.3 · 10 ⁵	[33]
NMOC	6.8	[218]	4.0	[218]	2.4	[218]
CH ₃ OH	5	[219]	2	[221]	0.8	[119]
ETOH	1	[219]	0.24	[221]	2.4 · 10 ⁻³	^a
O ₂ (aq)	3 · 10 ⁻⁴	[33]	3 · 10 ⁻⁴	[33]	3 · 10 ⁻⁴	[33]
pH	4.5	^a	4.5	^a	5.2	[118]
Cl ⁻	1 · 10 ⁻⁴	^a	1 · 10 ⁻⁴	^a	5.6 · 10 ⁻⁴	[222]
Br ⁻	3 · 10 ⁻⁶	^a	3 · 10 ⁻⁷	^a	1.8 · 10 ⁻⁶	[222]
Fe ³⁺	5 · 10 ⁻⁶	[122]	5 · 10 ⁻⁷	[122]	5 · 10 ⁻⁸	[122]
Mn ³⁺	2.5 · 10 ⁻⁷	[122]	2.5 · 10 ⁻⁸	[122]	1 · 10 ⁻⁹	[122]
Cu ⁺	2.5 · 10 ⁻⁷	[122]	2.5 · 10 ⁻⁸	[122]	1 · 10 ⁻⁹	[122]
HSO ₄ ⁻	3 · 10 ⁻⁵	[220]	3 · 10 ⁻⁵	[220]	3 · 10 ⁻⁶	[118]
SO ₄ ²⁻	3 · 10 ⁻⁵	[220]	3 · 10 ⁻⁵	[220]	3 · 10 ⁻⁶	[118]

^[a] Abgeschätzt

Für die Konzentrationen in der flüssigen Phase wurde größtenteils auf die Daten von Graedel und Weschler [33] zurückgegriffen. Für die Übergangsmetalle Eisen, Mangan und Kupfer

haben Matthijsen et al. [122] Ergebnisse von Feldmessungen ausgewertet und Konzentrationsbereiche für verschieden belastete Bereiche angegeben.

Die Anfangskonzentrationen für die drei Szenarien sind mit den Literaturquellen in der Tab. 4.10. zusammengestellt. Bei den Gasphasenspezies sind nur ausgewählte Klassen von Verbindungen angegeben, um die Szenarien zu charakterisieren. Die genaue Aufteilung erfolgte wie bei Zimmermann und Poppe [218].

4.5. Ergebnisse

Die Modellrechnungen liefern eine Vielzahl von Einzelergebnissen. In dieser Arbeit kann daher nur eine Auswahl der Ergebnisse dargestellt werden. Als wichtige Kenngröße der verschiedenen Szenarien wird die Entwicklung des pH-Wertes unter den unterschiedlichen Bedingungen dargestellt. Die weitere Auswahl konzentriert sich einerseits auf die in dieser Arbeit untersuchten Radikalanionen Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^- . Ihre wichtigsten Quellen und Senken und ihre Tagesgänge werden beschrieben. Andererseits werden die drei Prozesse Schwefel(IV)-Oxidation, Änderung der Ozonkonzentration und Oxidation von organischen C_1 - und C_2 -Verbindungen analysiert. Abschließend wird ein reduzierter Mechanismus vorgeschlagen, der die drei genannten Prozesse verglichen mit dem umfassenden Mechanismus innerhalb gewisser Fehlergrenzen ebenso berechnet.

4.5.1. Entwicklung des pH-Wertes

Eine wichtige Größe zur Beschreibung wäßriger Systeme ist der pH-Wert. In allen drei Szenarien kommt es zu einer sehr schnellen Erniedrigung des ursprünglichen pH-Wertes. Die Zunahme der H^+ -Konzentration ist jedoch in allen Fällen unterschiedlich. Nach diesem ersten Sprung im pH-Wert setzt anschließend eine kontinuierliche Entwicklung ein, die zu einer weiteren Abnahme des pH-Wertes führt.

Die beiden Vorgänge sind mit unterschiedlichen Prozessen verbunden. Zu Beginn der Rechnungen geht die in der Gasphase vorhandene Salpetersäure wegen ihrer hohen Wasserlöslichkeit nahezu vollständig in die flüssige Phase über. Als sehr starke Säure führt sie dort zu der schnellen Erhöhung der H^+ -Konzentration. In allen drei Szenarien entspricht der schnelle pH-Sprung auch quantitativ den HNO_3 -Gasphasenkonzentrationen, wenn man von einer vollständigen Aufnahme in die flüssige Phase und dortiger Dissoziation ausgeht.

Die längerfristigen, kontinuierlichen Zunahmen der H^+ -Konzentrationen in allen drei Szenarien sind auf die Oxidationsprozesse zurückzuführen. In der Gasphase werden die

Stickoxide zu salpetriger oder Salpetersäure und die organischen Verbindungen zu organischen Säuren oxidiert. Dabei handelt es sich um gut wasserlösliche mittelstarke bis starke Säuren, die nach dem Transfer in die flüssige Phase zur Abnahme des pH-Wertes beitragen. Die Oxidation von S(IV)-Verbindungen oder den löslichen C₁- und C₂-Verbindungen führen auch direkt in der flüssigen Phase zur Bildung von Säuren.

An der Entwicklung des pH-Wertes erkennt man deutlich, daß unter marinen Bedingungen mit erhöhter photochemischer Aktivität während des Tages der Anstieg der H⁺-Konzentration größer ist. In den beiden anderen Szenarien ist dieser Unterschied zwischen Tag und Nacht nicht ausgeprägt, da sich die H⁺-Konzentrationen schon auf sehr hohem Niveau befinden. Nach jeweils 42 Stunden ergeben sich pH-Werte von 2.9, 3.6 und 4.4 unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

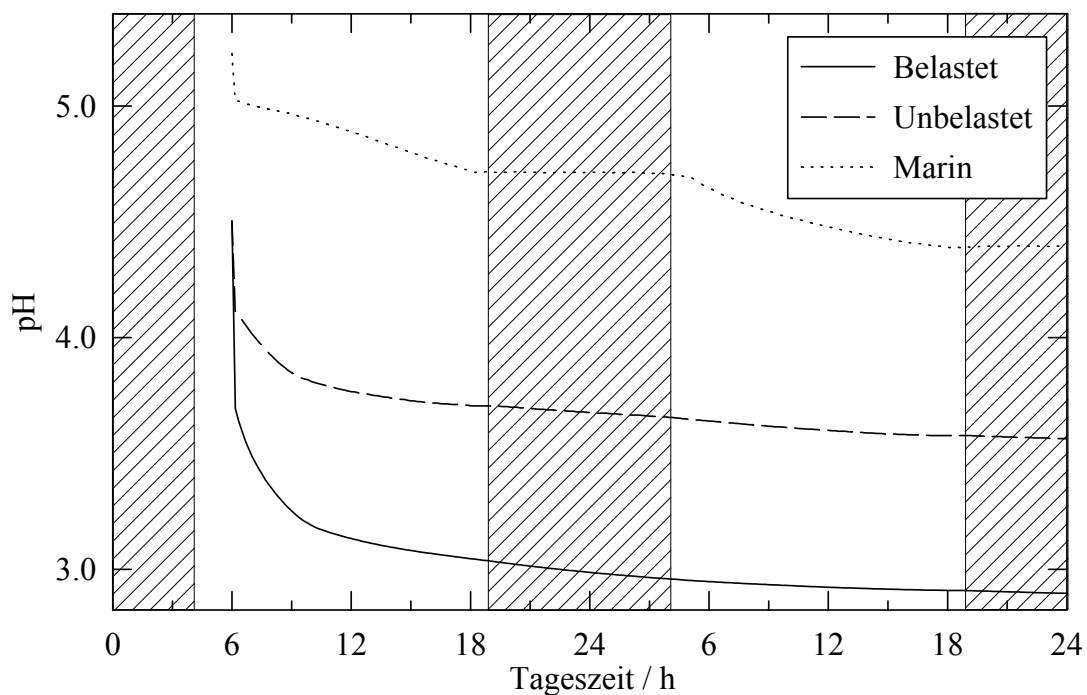


Abb. 4.1.: Entwicklung der berechneten pH-Werte unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

4.5.2. Tagesgänge für Cl₂⁻, Br₂⁻ und SO₄⁻

Die Tagesgänge der Dihalogenidradikalanionen sind qualitativ sehr ähnlich, wobei die absoluten Konzentrationen stark von den Halogenidkonzentrationen abhängen. Maximale

Konzentrationen werden jeweils zwischen 11:00 und 12:00 erreicht. Die Konzentrationen sind nachts deutlich geringer. Unter unbelasteten und marinen Bedingungen sind die Br_2^- Konzentrationen sogar vernachlässigbar. Beim Cl_2^- sind unter allen Bedingungen auch nachts beträchtliche Konzentrationen zu verzeichnen. Unter marinen Bedingungen ist der Tagesgang am stärksten ausgeprägt.

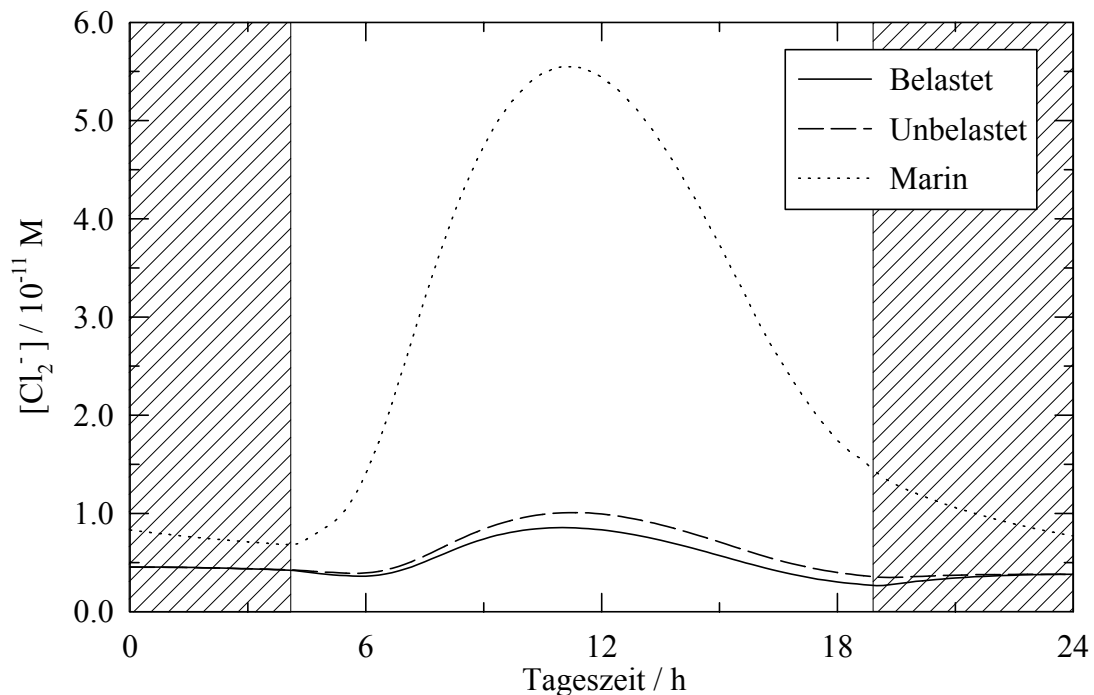


Abb. 4.2.: Berechneter Tagesgang der Cl_2^- -Konzentration unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

Die berechneten Konzentrationsmaxima beim Cl_2^- betragen $8.6 \cdot 10^{-12}$ M unter belasteten, $1.0 \cdot 10^{-11}$ M unter unbelasteten und $5.5 \cdot 10^{-11}$ M unter marinen Bedingungen. Das Dibromidradikalanion erreicht unter den gleichen Bedingungen maximale Konzentrationen von $1.4 \cdot 10^{-10}$ M, $1.3 \cdot 10^{-13}$ M bzw. $1.0 \cdot 10^{-13}$ M. Die Dihalogenidradikalkonzentrationen hängen von den Halogenidkonzentrationen ab. Daher werden beim Cl_2^- unter marinen Bedingungen die höchsten Konzentrationen erreicht, beim Br_2^- unter belasteten kontinentalen Bedingungen. Für Bromid wurde in diesem Szenario die höchste Anfangskonzentration angenommen, da Feldmessungen in urbanen Gebieten sehr hohe Werte ergeben haben [223]. Die höheren Bromidkonzentrationen können dort vermutlich durch den Abbau von bromierten organischen Verbindungen entstehen. Wichtig für das Konzentrationsniveau der

Dihalogenidanionen ist offenbar auch das Verhältnis der Halogenidkonzentrationen, da die chemischen Quellen und Senken sehr ähnlich sind. Dieses Verhältnis ist für Bromid in dem Szenario für belastete Bedingungen am günstigsten. Dadurch werden dort hohe Br_2^- -Konzentrationen ermöglicht. Unter marinen Bedingungen erhält man bei höhere Cl_2^- - als Br_2^- -Konzentrationen. Dieses Ergebnis gilt möglicherweise nur für acide Bedingungen, wie sie bei diesen Berechnungen auftreten. Bei höheren pH-Werten ist die Bildung des Cl_2^- durch das OH-Radikal stark behindert, die Br_2^- -Bildung jedoch nicht. In alkalischen Lösungen kann sich daher das Verhältnis der Dihalogenidkonzentrationen durchaus umkehren, wie Überlegungen von Zafiriou et al [224] gezeigt haben.

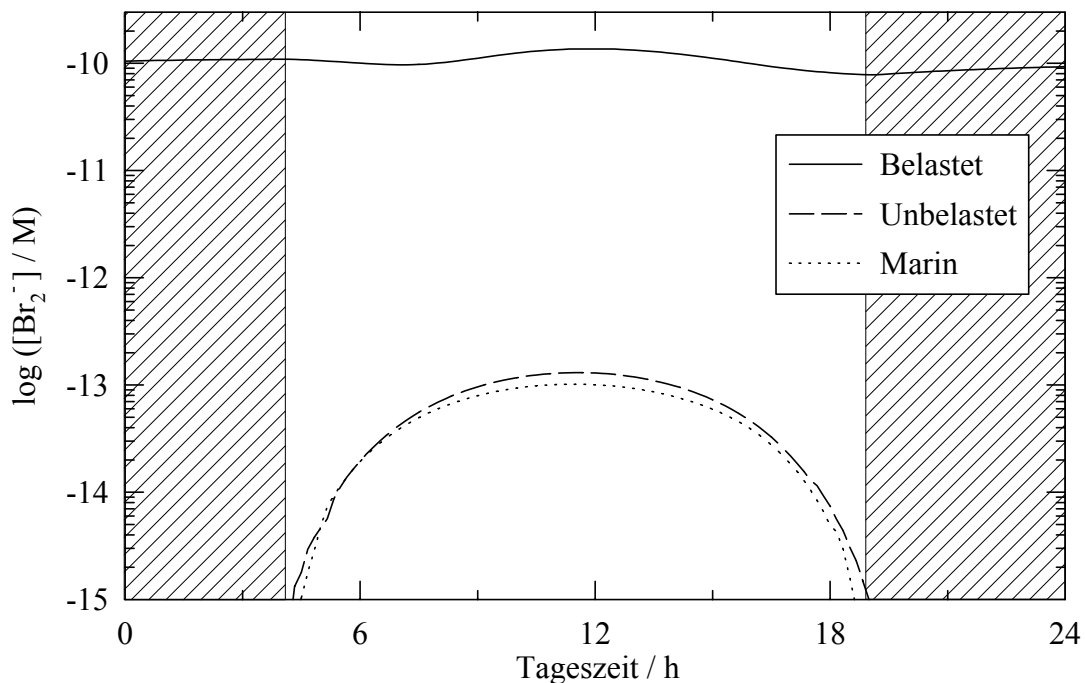


Abb. 4.3.: Berechneter Tagesgang der Br_2^- -Konzentration unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

Für kurzlebige atmosphärische Spurenstoffe können die Konzentrationsverläufe durch den Vergleich von chemischen Quellen und Senken untersucht werden. Daher werden die wichtigsten Bildungs- und Abbaureaktionen zu den beiden Zeitpunkten 11:30 und 23:30 verglichen. Die Reaktionen mit ihren jeweiligen Anteilen sind in den beiden Abb. 4.4. und 4.5. dargestellt. Berücksichtigt sind nur Reaktionen, die einen Anteil von mehr als 1 % aufweisen. Wie bei den Tagesgängen zeigen sich auch hier bei beiden

Dihalogenidradikalanionen ähnliche Muster. Um 11:30 ist der höchste Stand der Sonne und damit auch die höchste photochemische Aktivität erreicht. Das OH-Radikal besitzt zu diesem Zeitpunkt ebenfalls seine maximale Konzentration und stellt damit sowohl für das Cl_2^- , als auch für das Br_2^- durch die Reaktion mit den Halogeniden die dominierende Quelle dar. Beim Dichloridradikalanion erkennt man, daß in den einzelnen Szenarien die maximalen Konzentrationen parallel mit den maximalen OH-Konzentrationen zunehmen, die wiederum mit abnehmender Belastung ansteigen (Tab. 4.11.). Die Unterschiede sind bei den nächtlichen Konzentrationen des Cl_2^- nicht so groß, wodurch die Ausprägung des Tagesgangs im marinen Milieu am stärksten ist. Die mit Abstand wichtigsten Senken sind die sehr schnellen Reaktionen mit $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$. Die Reaktionen mit H_2O_2 , Fe^{2+} oder HSO_3^- tragen gemeinsam in allen drei Szenarien weniger als 6 % zum Abbau der Radikalanionen bei. An der relativen Beteiligung der einzelnen Reaktionen ist festzustellen, daß die Reaktionen mit Fe^{2+} und Hydrogensulfit unter belasteten bis zu marinen Bedingungen immer mehr an Bedeutung verlieren, da auch die Konzentrationen an Eisen und S(IV) in der gleichen Reihenfolge abnehmen. Beim Br_2^- kann die Reaktion mit HSO_3^- sogar unter allen Bedingungen vernachlässigt werden.

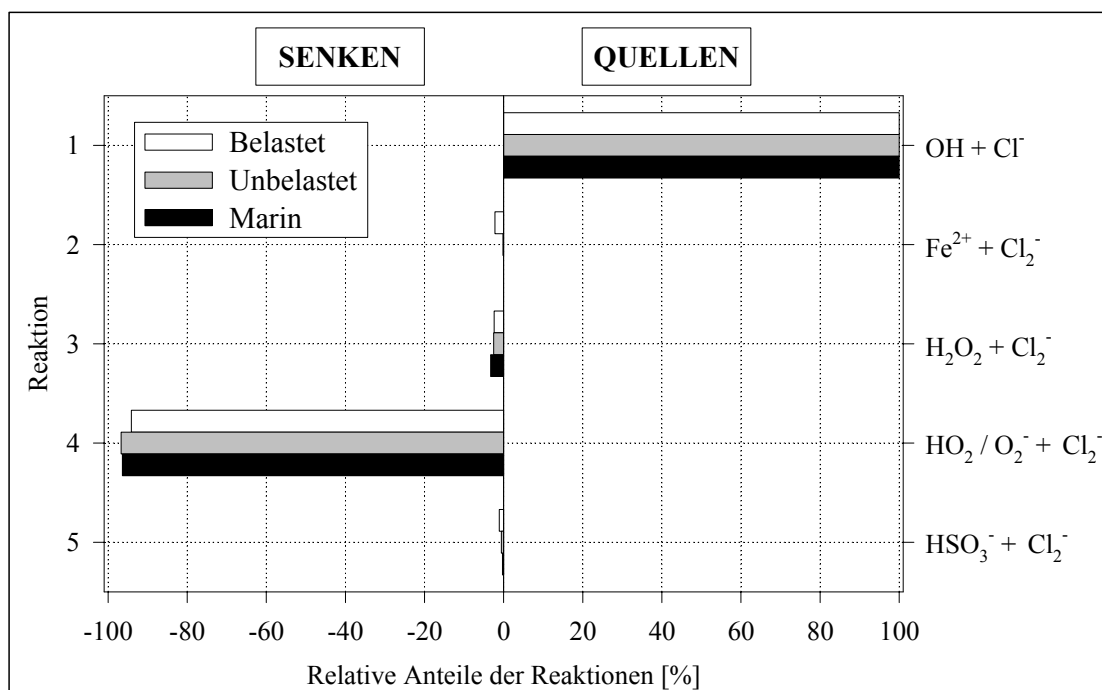


Abb. 4.4.: Quellen und Senken für Cl_2^- um 11:30 unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

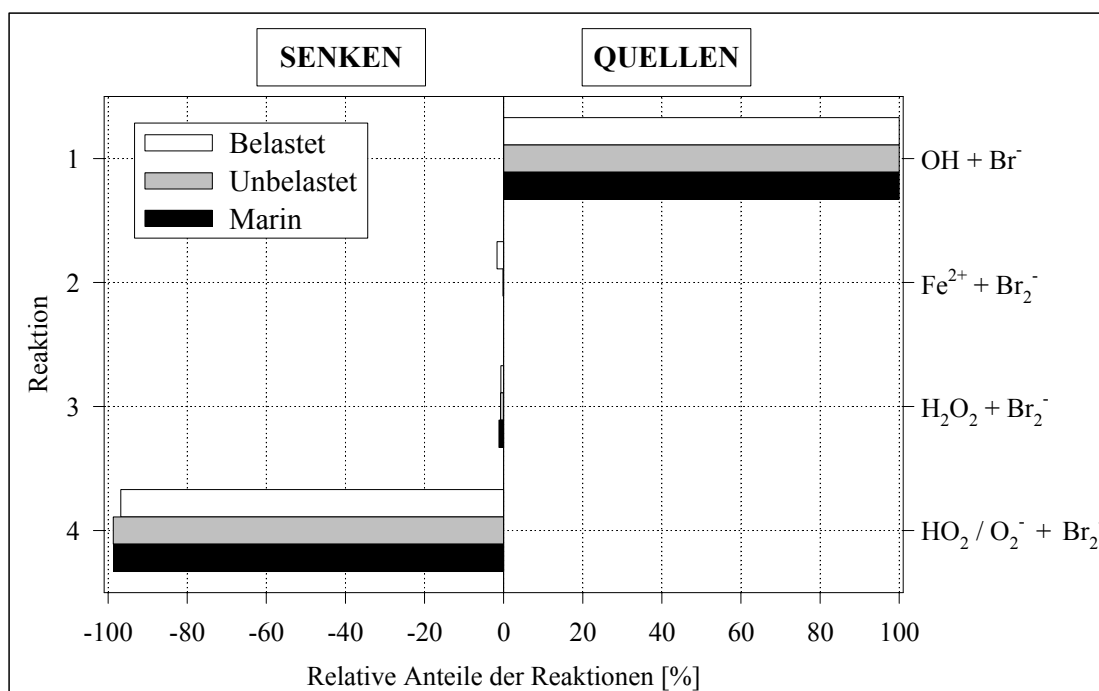


Abb. 4.5.: Quellen und Senken für Br_2^- um 11:30 unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

Die maximalen Konzentrationen des wichtigsten Vorläufers OH und der wichtigsten Senke $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$ der Dihalogenidradikalanionen am Tage sind für die drei verschiedenen Szenarien in der Tab. 4.11. zusammengefaßt. Der weitere Tagesgang der Konzentrationen verlaufen parallel zur Strahlungsintensität. Nachts sind die Konzentrationen deutlich kleiner als am Tag. Bei den Berechnungen sind die Konzentrationsverhältnisse der Radikale in beiden Phasen durch die Henry-Gleichgewichte miteinander gekoppelt. Dies ist beim OH-Radikal offensichtlich (Tab. 4.11.). Die Gesamtkonzentrationen $[\text{HO}_2] + [\text{O}_2^-]$ in der flüssigen Phase verglichen zu den HO_2 -Konzentrationen in der Gasphase nehmen von den belasteten kontinentalen zu den marinen Bedingungen immer mehr zu, denn durch den höheren pH-Wert steigt durch die zunehmende Dissoziation der O_2^- -Anteil. Nur die HO_2 -Konzentration in der flüssigen Phase ist in diesem Fall durch das Henry-Gleichgewicht festgelegt. Die OH- und HO_2 -Radikale gelangen jedoch nicht nur durch den Transport aus der Gas- in die flüssige Phase. Sie werden auch in-situ produziert. Beim OH ist die Hauptquelle der Produktion in der flüssigen Phase die H_2O_2 -Photolyse. Unter den kontinentalen Bedingungen spielt auch die Nitratphotolyse eine Rolle. Unter den belasteten Bedingungen macht die NO_3^- -Photolyse 14 %, unter unbelasteten Bedingungen 5 % der in-situ-Produktion aus. Der Rest stammt aus der

H₂O₂-Photolyse, die unter marinen Bedingungen die einzige chemische Quell in der flüssigen Phase von Bedeutung ist. Das HO₂-Radikal entsteht u.a. als Nebenprodukt der Oxidation organischer Verbindungen in der flüssigen Phase (Kap. 4.5.5).

Tab. 4.11.: Maximale OH- und HO₂-Konzentrationen in der Gas- und der flüssigen Phase unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen um 11:30.

	Belastet	Unbelastet	Marin
[OH] _(g)	$4.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$5.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$7.4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$
[OH] _(aq)	$4.7 \cdot 10^{-12} \text{ M}$	$5.3 \cdot 10^{-12} \text{ M}$	$7.4 \cdot 10^{-12} \text{ M}$
[HO ₂] _(g)	$4.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$	$4.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$	$5.1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$
[HO ₂] _(aq) + [O ₂] _(aq)	$1.7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	$1.7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	$2.8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

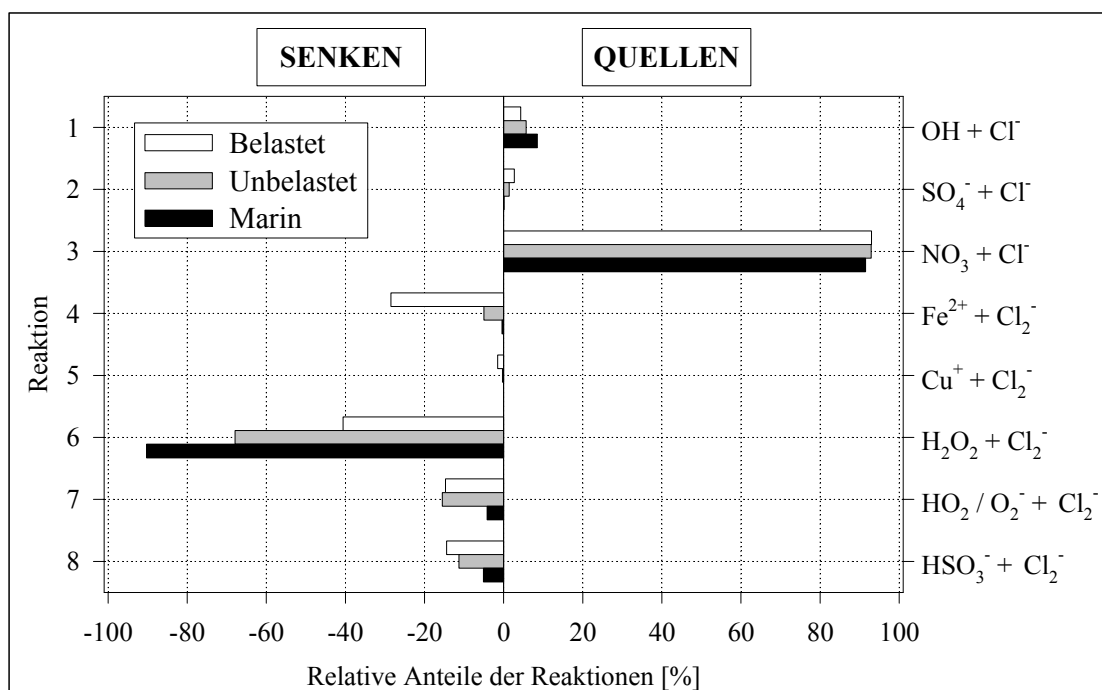


Abb. 4.6.: Quellen und Senken für Cl₂⁻ um 23:30 unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

Nachts ergibt sich für die Produktion und den Abbau der Dihalogenidradikalanionen ein differenzierteres Bild. Hauptquelle ist dann die Reaktion des NO₃-Radikals mit den Halogeniden. Allerdings trägt auch die OH-Reaktion einige Prozent zur Bildung bei.

Wichtigste Senke ist in allen Fällen die Reaktion mit H_2O_2 . Nur unter belasteten Bedingungen kann die Reaktion mit Fe^{2+} damit konkurrieren. Wie auch die Reaktionen mit Cu^+ und HSO_3^- nimmt die Bedeutung dieser Reaktion bis zu den marinen Bedingungen ab. Die Bedeutung der Reaktion mit dem Hydroperoxyradikal ist nachts deutlich geringer als tagsüber.

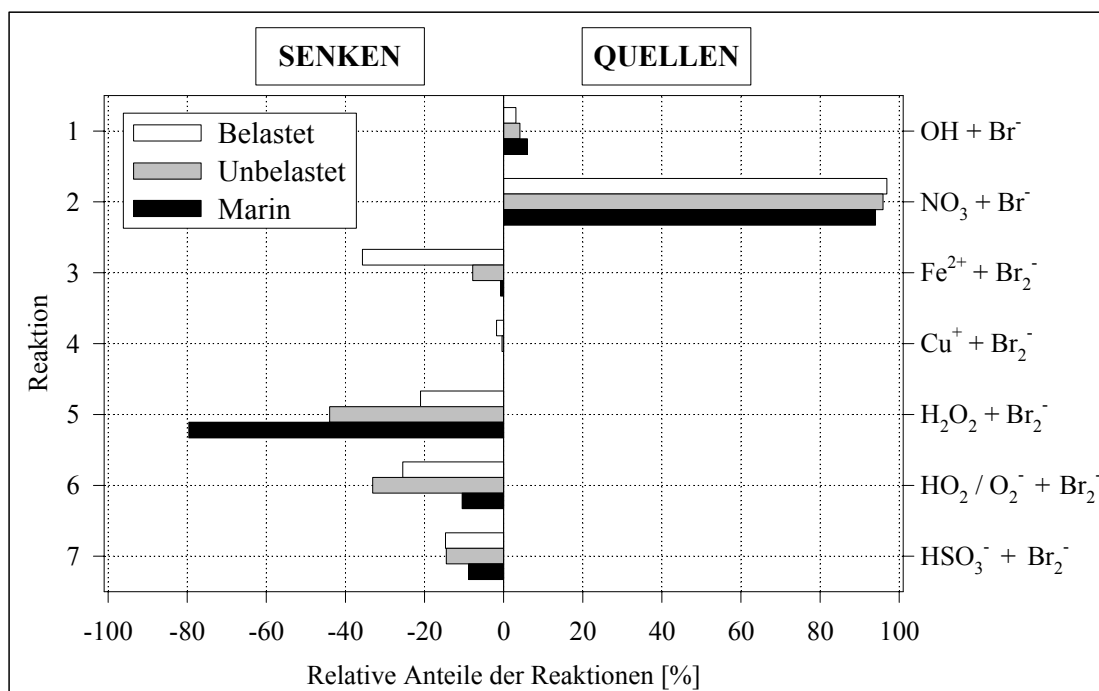


Abb. 4.7.: Quellen und Senken für Br_2^- um 23:30 unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

Das SO_4^- -Radikalanion zeigt einen anderen Tagesgang. Unter allen Bedingungen findet man im Mittel nachts höhere Konzentrationen als tagsüber. Die Konzentrationen fallen bei Sonnenaufgang stark ab. In dem Szenario für unbelastete kontinentale Bedingungen ist eine Abnahme um eine Größenordnung festzustellen. Während des Tages folgen die Konzentrationen der Strahlungsintensität, so daß die täglichen Maxima zwischen 11:00 und 12:00 erreicht werden. Der Tagesgang ist unter unbelasteten kontinentalen Bedingungen am stärksten ausgeprägt. Die absoluten Konzentrationen unterscheiden sich in den einzelnen Szenarien sehr extrem. Die maximale SO_4^- -Konzentration liegt im marinen Szenario um über zwei Größenordnungen niedriger als unter den belasteten Bedingungen.

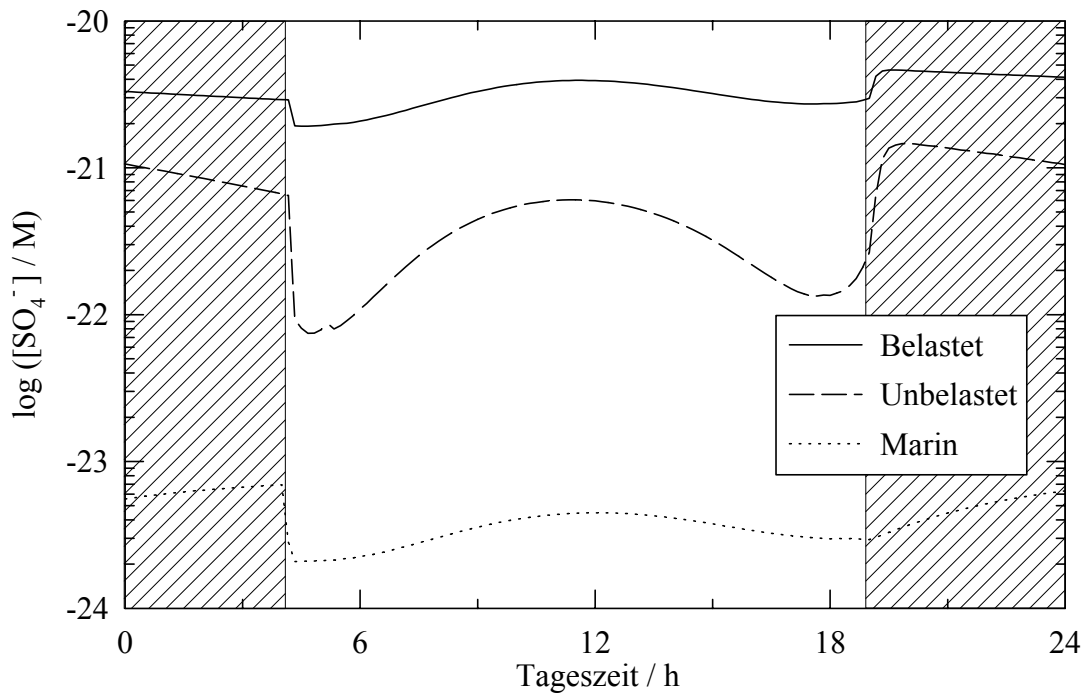


Abb. 4.8.: Berechneter Tagesgang der SO_4^- -Konzentration unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

Auch für das Sulfatradikalanion wurden die wichtigsten Quellen und Senken untersucht. Die Abb. 4.9. und 4.10. zeigen, daß sich die Senken zwischen Tag und Nacht kaum unterschieden. Die mit Abstand wichtigsten Senken sind die Reaktionen mit den Halogeniden, die in allen drei Szenarien sowohl um 11:30, als auch um 23:30 zu mehr als 90 % am Abbau des SO_4^- beteiligt sind. Die Reaktion mit Fe^{2+} ist auch für das SO_4^- mit zunehmender Belastung von Bedeutung. Die Reaktionen mit $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$ und mit H_2O_2 spielen nur untergeordnete Rollen. Auch die Reaktion mit Wasser ist eine relativ unwichtige Senke. Wie bei den Dihalogenidradikalanionen gibt es wichtige Bildungsreaktionen unter Beteiligung der primären Radikale OH und NO_3 . Gelöste Schwefel(VI)-Verbindungen können durch beide Radikale zu SO_4^- oxidiert werden. Aufgrund der höheren Geschwindigkeitskonstanten für die NO_3 -Reaktion ist die Quellstärke und damit die SO_4^- -Konzentration nachts höher. Insbesondere findet man einen scharfen Abfall der Konzentrationen bei Sonnenaufgang und umgekehrt einen schnellen Anstieg bei Sonnenuntergang. Einen vergleichbaren Tagesgang besitzt das NO_3 -Radikal, das tagsüber durch photolytische Reaktionen effektiv abgebaut wird. Tagsüber erkennt man einen Tagesgang parallel zum Tagesgang des OH -Radikals. Eine

weitere Quelle ist die Reaktion von Fe^{2+} mit HSO_5^- . Hydrogenperoxomonosulfat ist eine Verbindung die durch die radikalische oder durch Fe^{3+} initiierte Oxidation von gelösten Schwefel(IV)-Spezies entsteht. Diese Reaktion spielt unter unbelasteten kontinentalen Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle. Daher ist dort der Tagesgang sehr ausgeprägt. In den anderen beiden Szenarien werden die Schwankungen der Produktion durch OH und NO_3 durch die HSO_5^- -Reaktion teilweise überdeckt.

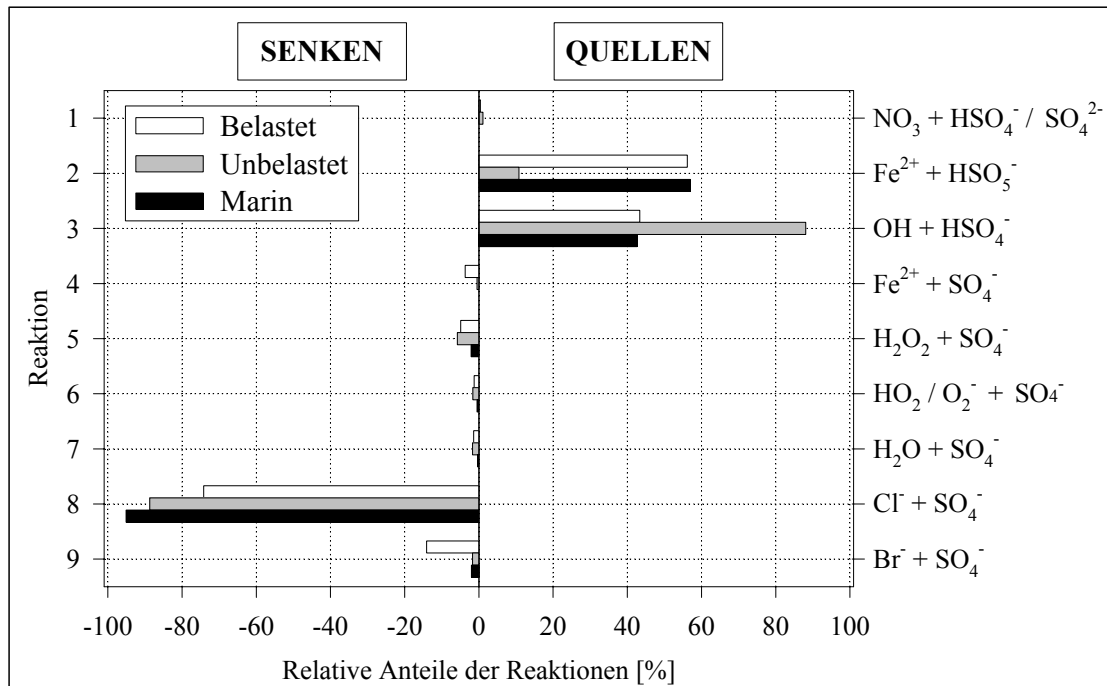


Abb. 4.9.: Quellen und Senken für SO_4^{2-} um 11:30 unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

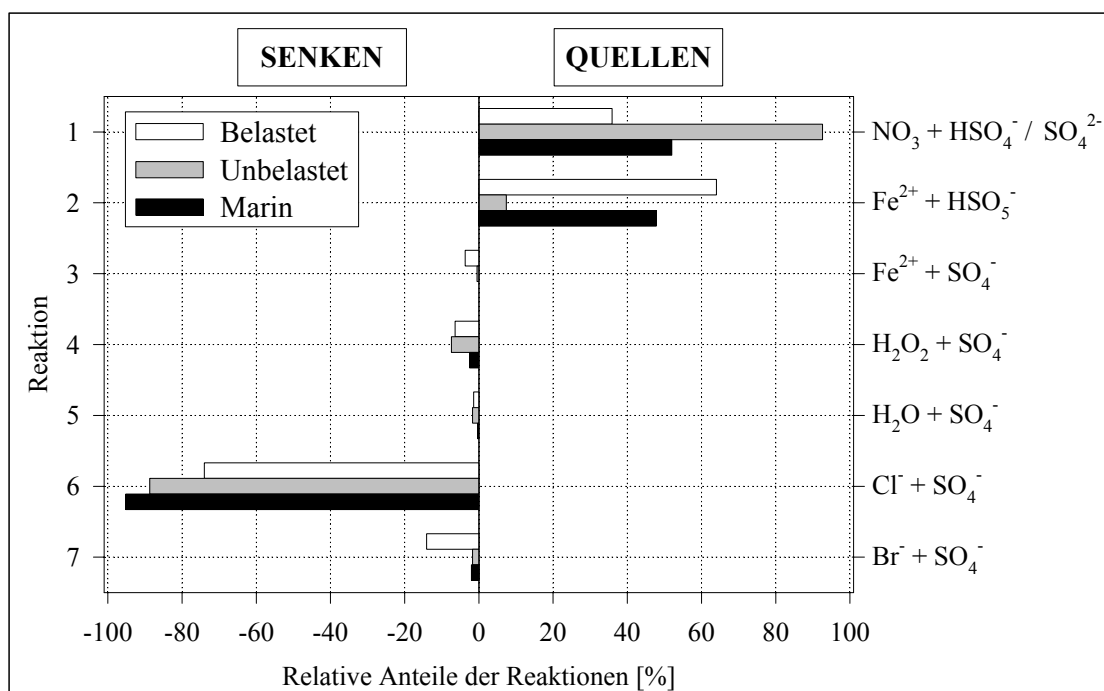


Abb. 4.10.: Quellen und Senken für SO_4^- um 23:30 unter belasteten und unbelasteten kontinentalen bzw. marinen Bedingungen.

4.5.3. Schwefel(IV)-Oxidation

Gelöste Schwefel(IV)-Verbindungen können in der troposphärischen Flüssigphase durch verschiedene Reaktionen zu Sulfat oxidiert werden. Als Oxidationsmittel wirken Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Peroxyessigsäure. Den Peroxidreaktionen 3.24. bis 3.26. ist gemeinsam, daß sie durch höhere H^+ -Konzentrationen beschleunigt werden. Die Oxidation durch gelöstes Ozon in Reaktionen 3.27. bis 3.29. ist hingegen unabhängig vom pH-Wert. Daneben existieren radikalische Oxidationsmechanismen, die durch Eisen(III) (Reaktion 3.30.) oder durch die freien Radikale OH , SO_4^- , NO_3 , Cl_2^- , Br_2^- und CO_3^- initiiert werden können. Der Mechanismus schließt dabei die Verbindungen SO_3^- , SO_5^- , HSO_5^- und SO_4^- ein. Ein schematischer Ablauf ist in den Abb. 4.11. bis 4.13. dargestellt.

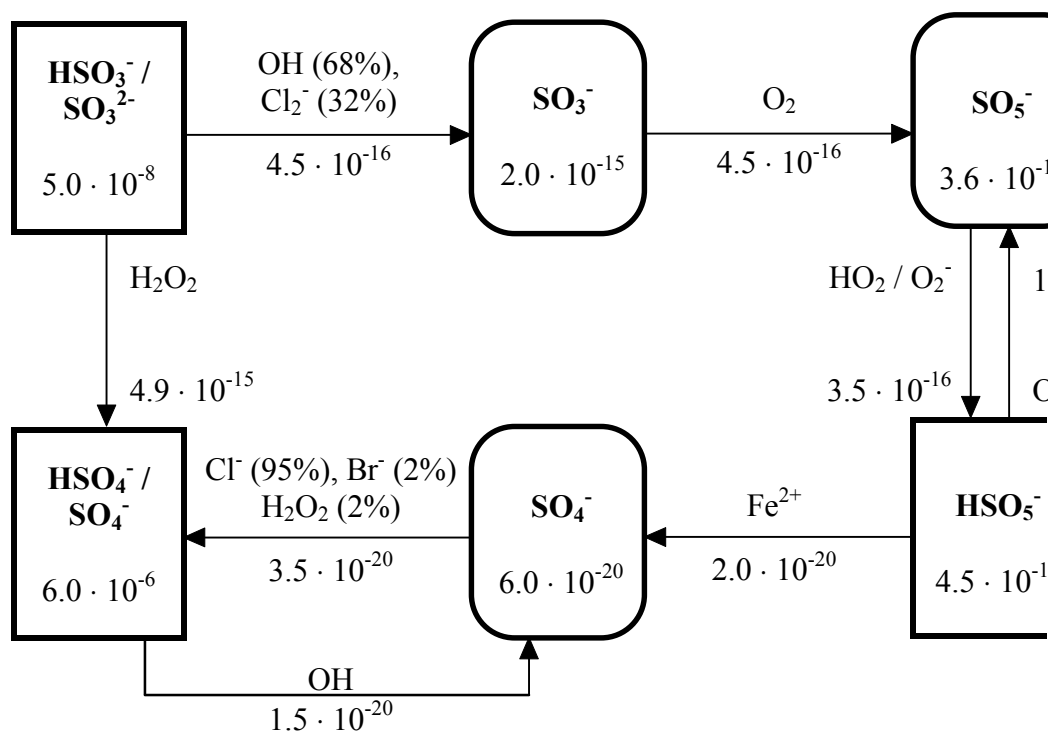


Abb. 4.11.: Schematische Darstellung der Schwefel(IV)-Oxidation um 11:30 unter marinen Bedingungen (Konzentrationen in M, Stoffflüsse in M s⁻¹).

In allen drei Szenarien ist die Oxidation durch H₂O₂ der dominierende Reaktionspfad. Nur unter marinen Bedingungen sind die Reaktionen mit den Radikalen bedeutende Senken für S(IV)-Verbindungen. Tagsüber erreicht dieser Pfad einen Anteil von ca. 8 %, der jedoch nachts auf unter 1 % sinkt. Beteiligt sind dabei am Tag die Radikale OH und Cl₂⁻, nachts die Radikale NO₃ und Cl₂⁻. Die in diesen Reaktionen gebildeten SO₃⁻-Radikalanionen setzen sich vollständig mit gelöstem Sauerstoff zu SO₅⁻ um, dieses wiederum in den Reaktionen 3.38. und 3.39. mit HO₂ bzw. O₂⁻ zu HSO₅⁻. Peroxomonosulfat besitzt eine mit H₂O₂ vergleichbare Reaktivität. Es reagiert mit Fe²⁺ schneller, mit S(IV) hingegen langsamer als H₂O₂. Da die HSO₅⁻-Konzentration jedoch mehrere Größenordnungen kleiner als die H₂O₂-Konzentration ist, ist der Stofffluß zum SO₄⁻-Radikalanion deutlich kleiner als bei der Oxidation von Schwefel(IV) durch H₂O₂. HSO₅⁻ wirkt als Reservoir für die durch die freien Radikale oxidierten S(IV)-Verbindungen. Die Sulfatradikalanionen werden, wie in Kap. 4.5.2. ausführlicher beschrieben, hauptsächlich durch die Halogenide und H₂O₂ zu Sulfat reduziert. Für das SO₄⁻ ist jedoch auch die Reaktion 3.45. von OH mit Hydrogensulfat eine wichtige Quelle. Da HSO₅⁻ in dieser Reaktionskette als Reservoir wirkt, ist der Beitrag der S(VI)-

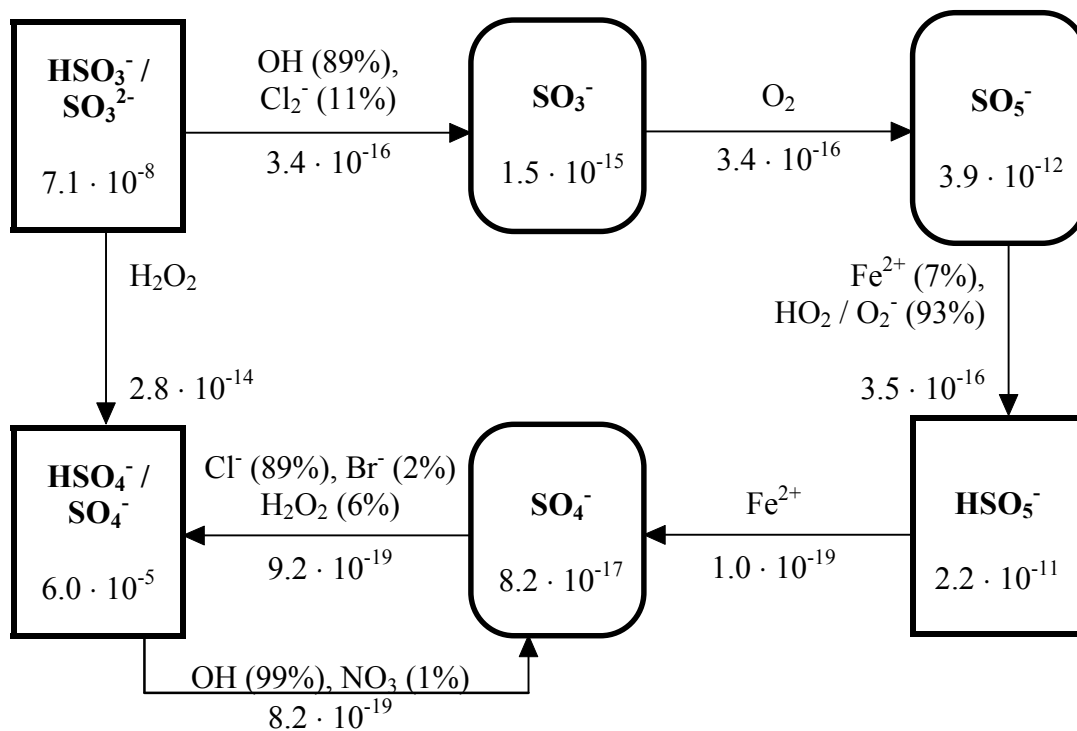


Abb. 4.12.: Schematische Darstellung der Schwefel(IV)-Oxidation um 11:30 unter unbelasteten kontinentalen Bedingungen (Konzentrationen in M, Stoffflüsse in M s⁻¹).

Bildung durch die radikalische Oxidation vernachlässigbar. Die Bildung durch die H₂O₂-Reaktion ist weitaus wichtiger.

In den kontinentalen Szenarien ergeben sich die gleichen Muster. Wegen der höheren Eisenkonzentrationen ist allerdings die Reservoirwirkung des HSO₅⁻ vermindert. Die SO₃⁻-Bildung durch die Reaktionen der freien Radikale mit Hydrogensulfit bzw. Sulfit ist in allen drei Szenarien von vergleichbarer Größenordnung. Ihr Anteil an der Gesamtoxidation nimmt aber mit den Belastungen in den Szenarien ab. Die pH-Werte der flüssigen Phase nehmen umgekehrt mit den Belastungen immer mehr ab (Kap. 4.5.1.). Dadurch wird die H₂O₂-Reaktion immer mehr begünstigt. Die direkte Oxidation durch Wasserstoffperoxid nimmt daher vom marinen zum belasteten kontinentalen Fall um fast zwei Größenordnungen zu.

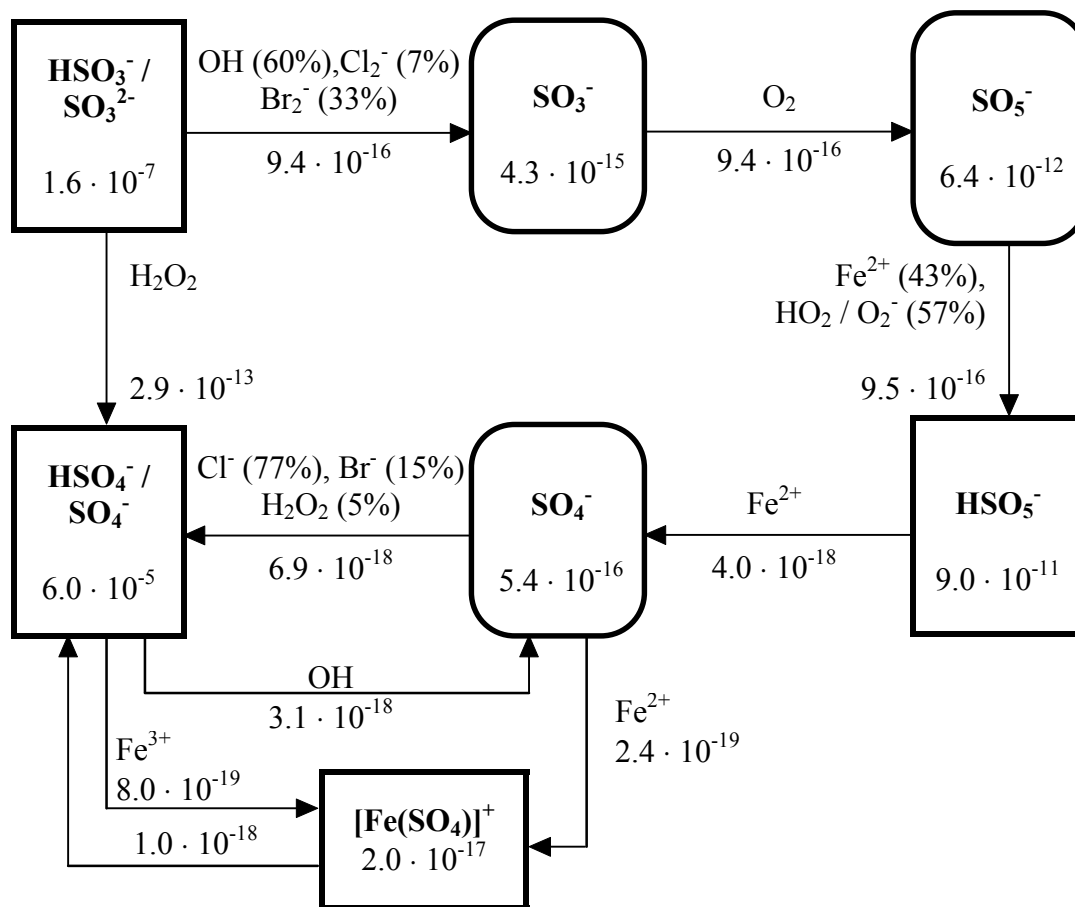


Abb. 4.13.: Schematische Darstellung der Schwefel(IV)-Oxidation um 11:30 unter belasteten kontinentalen Bedingungen (Konzentrationen in M, Stoffflüsse in M s^{-1}).

Unter den belasteten kontinentalen Bedingungen ist die Eisenkonzentration sogar so hoch, daß die Bildung des Eisen(III)-sulfato-Komplexes aus Fe^{2+} und SO_4^- eine Rolle spielt. Dieser Komplex steht gleichzeitig im Gleichgewicht mit Fe^{3+} und Sulfat und eröffnet eine weitere Möglichkeit zur Reduktion von SO_4^- . Allerdings ist die Initiierung durch Eisen(III) auch unter diesen Bedingungen ohne Bedeutung.

Die Oxidation von S(IV)-Verbindungen durch Ozon ist in den hier untersuchten Szenarien vernachlässigbar. Unter marinen Bedingungen erreicht sie einen Anteil von 0.3 %. In den anderen Fällen ist der Anteil noch kleiner. Entsprechendes gilt für die Reaktionen von Methylperoxid und Peroxyessigsäure.

Chameides und Jacob haben ebenfalls einen Vergleich der Schwefel(IV)-Oxidation durch verschiedenen Oxidantien und durch die Radikale OH , SO_4^- , NO_3 und Cl_2^- [118] bzw. OH , SO_4^- und Cl_2^- [119] durchgeführt. Bei den Berechnungen von Chameides [118] steigt der Anteil der H_2O_2 -Reaktion an der S(IV)-Oxidation immer mehr an, während der pH-Wert

sinkt. Bei einem pH-Wert von 4.8 macht die H_2O_2 -Reaktion ca. 80 % aus. Daneben sind noch die Reaktionen mit Ozon und OH mit Anteilen von jeweils ca. 10 % wichtig. Jacob [119] stellt fest, daß die Schwefel(IV)-Oxidation bei pH-Werten unter 4 zu fast 100 % von der H_2O_2 -Reaktion dominiert wird. Dieser Anteil nimmt bei höheren pH-Werten stark ab. Umgekehrt steigt dann der Anteil der Ozonreaktion. Die Oxidation durch das OH-Radikal kann maximal 20 % ausmachen.

Diese Berechnungen sind in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten. Die Schwefel(IV)-Oxidation wird unter den hier untersuchten Bedingungen durch die Reaktion mit H_2O_2 dominiert. Bei pH-Werten unter 5 ist der Anteil der radikalischen Oxidation unter 10 %. Auch der Einfluß der Radikalanionen Cl_2^- , Br_2^- und CO_3^- kann den Anteil der radikalischen S(IV)-Oxidation nicht erhöhen. Die Radikalanionen Br_2^- und CO_3^- wurden von Chameides und Jacob nicht berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Cl_2^- mit Hydrogensulfit bzw. Sulfit wurden von Chameides und Jacob nur abgeschätzt und sind dort fast einen Größenordnung zu niedrig. Die radikalische Oxidation kann auch durch Eisen(III) initiiert werden. Aber auch dieser Beitrag kann bei den hier angenommen Eisenkonzentrationen vollständig vernachlässigt werden. Zu Beginn der Entstehung einer Wolke kann der pH-Wert jedoch deutlich höher sein (Abb. 4.1.), so daß dann die H_2O_2 -Reaktion weniger wichtig ist und die Bedeutung der radikalischen und Eisen(III)-initiierten S(IV)-Oxidation ansteigen kann.

4.5.4. Einfluß auf die Ozonkonzentration

Um den Einfluß der flüssigen Phase auf das Ozon zu studieren, wurden zum Vergleich Rechnungen unter den gleichen Bedingungen jedoch ohne die flüssige Phase durchgeführt. Durch die flüssige Phase wird in dem Boxmodell die Ozonkonzentration in der Gasphase jedoch nur wenig beeinflusst. In den Szenarien mit unbelasteten kontinentalen und marinen Bedingungen ist praktisch keine Änderung sichtbar. Exemplarisch ist der berechnete Konzentrationsverlauf des Ozons am zweiten Tag mit und ohne flüssige Phase in Abb. 4.14. wiedergegeben.

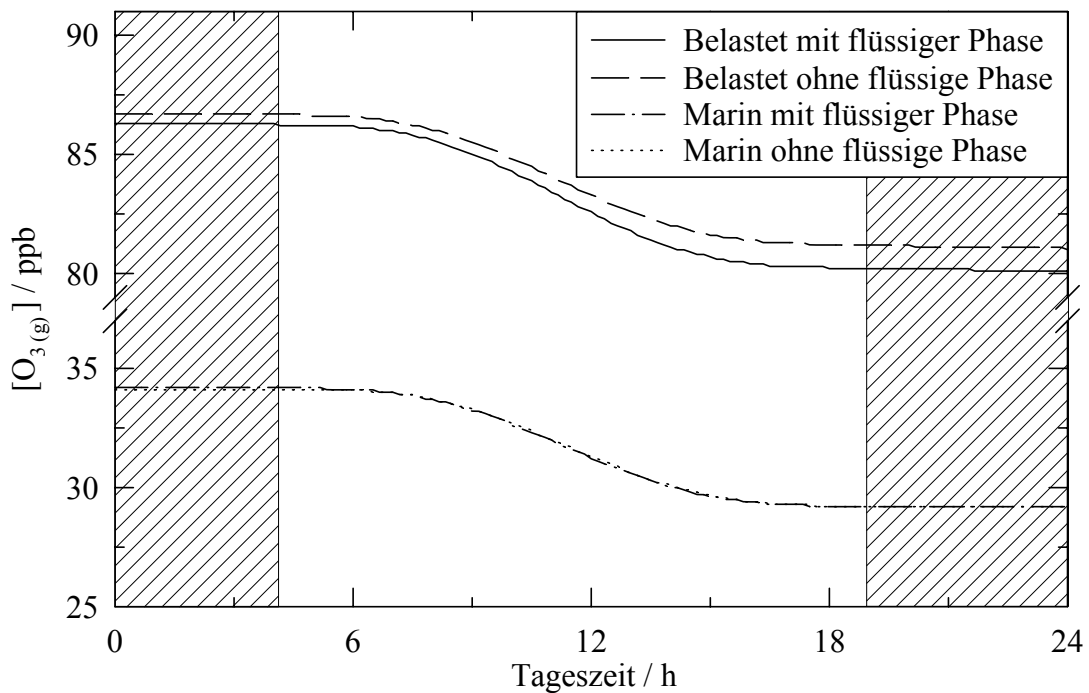


Abb. 4.14.: Konzentrationsverlauf für $O_3(g)$ am zweiten Tag mit und ohne flüssige Phase unter belasteten kontinentalen und marinen Bedingungen.

In dem Szenario für belastete kontinentale Bedingungen ist eine Reduktion der Ozonkonzentration feststellbar. Der Unterschied ist jedoch nicht sehr groß und beträgt am Ende des zweiten Tages 1.5 ppb.

Dieser Unterschied ist jedoch nicht auf Abbaureaktionen in der flüssigen Phase zurückzuführen. Aufgrund der geringen Löslichkeit mit einer Henry-Konstante von $K_{H\ 2.1.} = 1.14 \cdot 10^{-2} \text{ M atm}^{-1}$ ist nur einer sehr kleiner Bruchteil des Gesamt Ozons in der flüssigen Phase. Daher sind auch die Reaktionen in der flüssigen Phase verglichen mit den Reaktionen in der Gasphase wenig effektiv. Ein Vergleich der Quell- und Senkenstärken des Ozons in der Gasphase zeigt trotzdem einige Unterschiede durch die Anwesenheit der flüssigen Phase (Abb. 4.15.), die die Differenzen in den Konzentrationen erklären. Die wichtigste Quelle des Ozons ist tagsüber die Photolyse von NO_2 . Die Ozonproduktion ist in Gegenwart der flüssigen Phase deutlich kleiner, da die Stickstoffverbindungen über HNO_3 und N_2O_5 ständig in die flüssige Phase transportiert werden. Man sieht daher auch, daß die Senkenstärke durch die Reaktion mit NO geringer ist, wenn die flüssige Phase anwesend ist. Da aber die

Abnahme der Quellstärke überwiegt, ist die Ozonkonzentration mit der flüssigen Phase insgesamt kleiner.

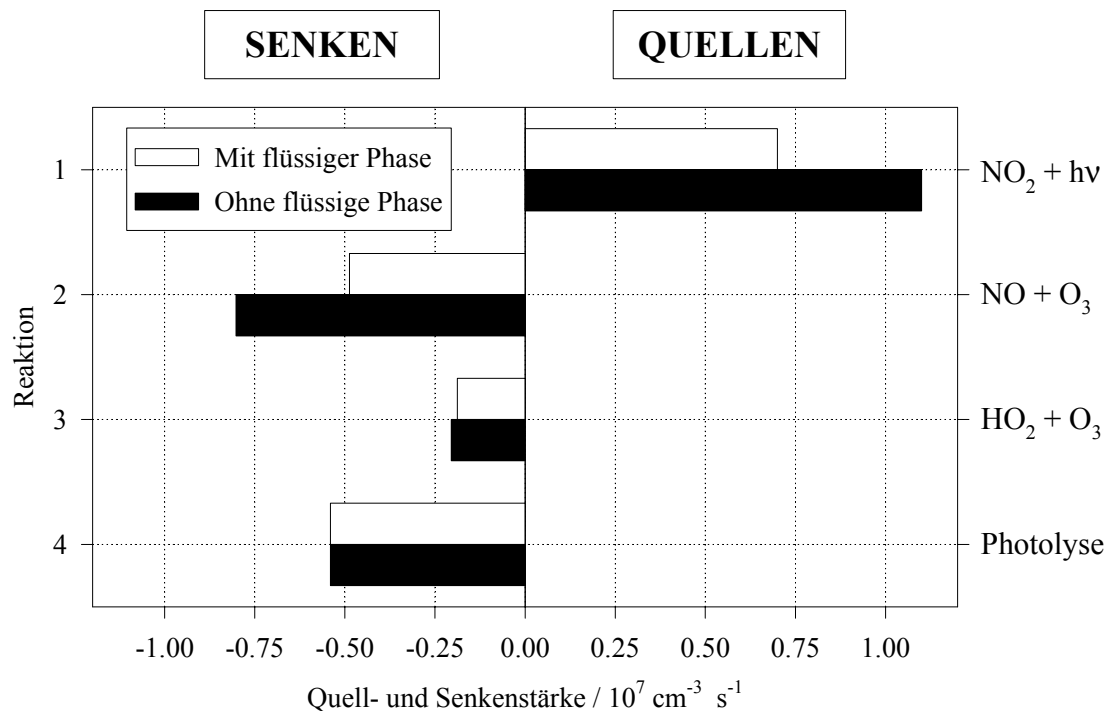


Abb. 4.15.: Quell- und Senkenstärken für $\text{O}_3(\text{g})$ um 11:30 mit und ohne flüssige Phase unter belasteten kontinentalen Bedingungen.

4.5.5. Oxidation von organischen C_1 - und C_2 -Verbindungen

In dem Reaktionsmechanismus der flüssigen Phase ist die Oxidation der organischen C_1 - und C_2 -Verbindungen berücksichtigt. Die Oxidation beginnt bei den Alkoholen und verläuft über die Aldehyde zu den Säuren. Die Ameisensäure wird noch weiter zu CO_2 oxidiert. Der Abbau der Essigsäure führt teilweise zu Methylperoxyradikalen, die in den Oxidationsprozess der C_1 -Verbindungen integriert sind, teilweise zu Peroxiden mit zwei Kohlenstoffatomen, die zu der Klasse ETHP zusammengefaßt werden. Über das weitere Schicksal dieser Radikale ist kaum etwas bekannt.

Die einzelnen Oxidationsschritte werden in der flüssigen Phase durch die freien Radikale OH , SO_4^- , NO_3 , Cl_2^- , Br_2^- und CO_3^- initiiert. Die Radikale besitzen unterschiedliche Bedeutungen, die zusätzlich mit der Tageszeit variieren. Als Beispiel ist die Oxidation schematisch in den Abb. 4.16. und 4.17. dargestellt. Die Abbildungen zeigen die Konzentrationen und Stoffflüsse für die verschiedenen organischen Verbindungen. Zusätzlich sind die Anteile der einzelnen

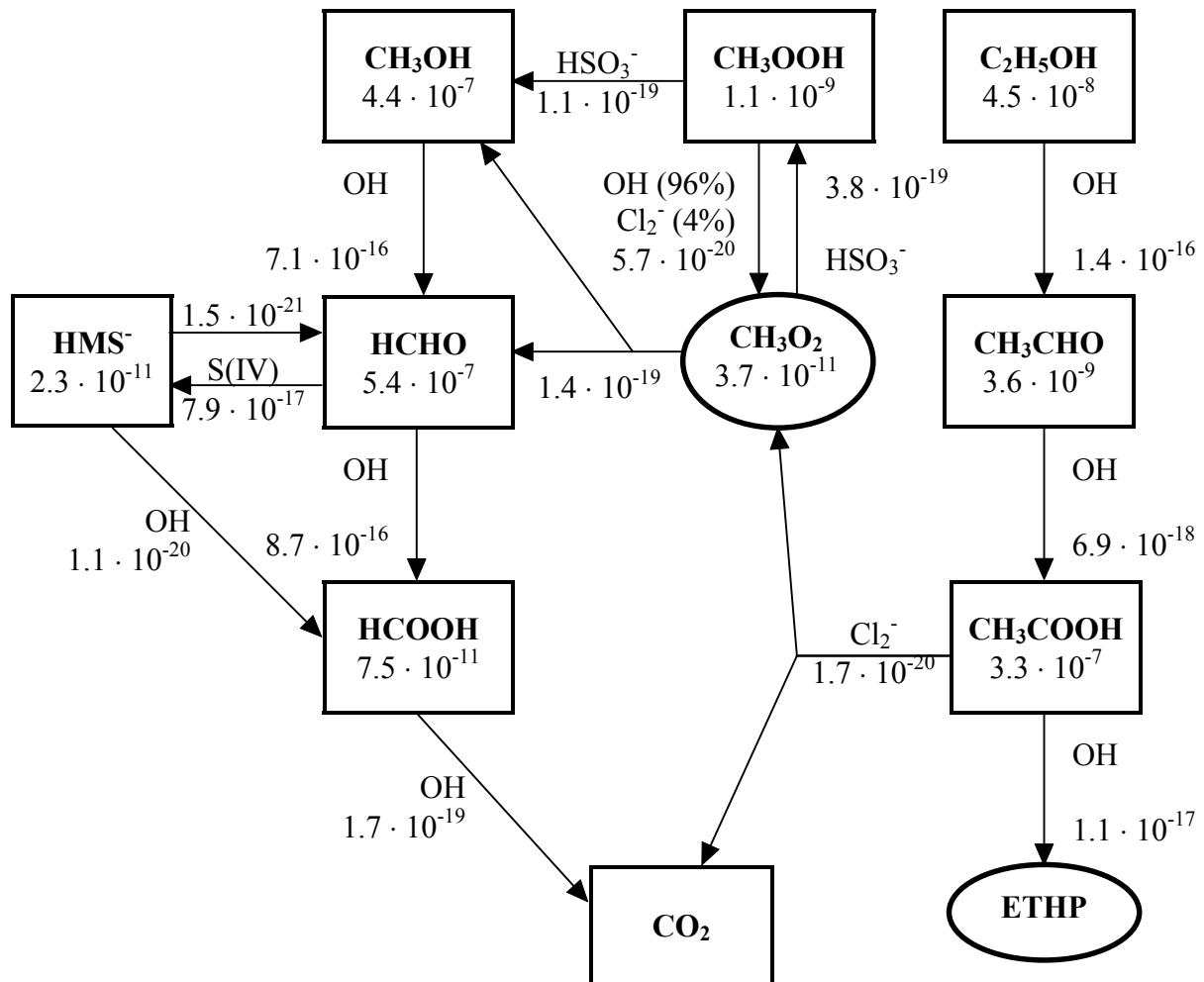


Abb. 4.16.: Schematische Darstellung der Oxidation der organischen C₁- und C₂-Verbindungen um 11:30 unter unbelasteten kontinentalen Bedingungen (Konzentrationen in M, Stoffflüsse in M s⁻¹).

Radikale an den Stoffflüssen angegeben. Abgebildet sind die Verhältnisse unter unbelasteten kontinentalen Bedingungen um 11:30 und 23:30.

Tagsüber wird die Oxidation eindeutig durch das OH-Radikal dominiert. Bis auf die Oxidation des Methylhydroperoxids findet in allen Fällen die Oxidation zu über 99 % durch das OH-Radikal statt. Bei jedem Schritt wird nicht nur ein organisches Molekül oxidiert, sondern auch ein Hydroperoxyradikal produziert. Durch das OH-Radikal wird jeweils ein Wasserstoffatom abstrahiert. Dadurch entstehen in den Reaktionen mit Essigsäure und Acetat Essigsäureperoxyradikale. Die übrigen Radikale reagieren hingegen mit Acetat unter Elektronentransfer. Dadurch entsteht das CH₃COO-Radikal, das sich durch die Abspaltung von CO₂ stabilisiert. Gleichzeitig ist durch die Bildung des Methylperoxyradikals der Anschluß an die Oxidation der C₁-Verbindungen gewährleistet. Am Tag ist dieser Anteil

jedoch vernachlässigbar gering. Die Oxidation des Acetats durch das Cl_2^- -Radikalanion liegt um fast drei Größenordnungen unter der Oxidation durch das OH-Radikal. Die Bildung von Hydroxymethansulfonat (HMS^-) stellt für Formaldehyd neben der Reaktion mit OH eine beträchtliche Senke dar. HMS^- wird auch durch das OH-Radikal unter Bildung von Ameisensäure oxidiert. Jedoch sind die Senkenstärken um Größenordnungen kleiner als die Quellstärken. Daraus wird deutlich, daß selbst am zweiten Tag Hydroxymethansulfonat bzw. Formldehyd und S(IV) noch nicht im Gleichgewicht stehen, da die Bildungsreaktionen 3.14. und 3.15. relativ langsam sind. Unter diesen Bedingungen ist HMS^- für die Formaldehydoxidation ohne Bedeutung.

Um 23:30 zeigt sich ein differenzierteres Bild. Neben OH sind die Radikale NO_3 und Cl_2^- an den verschiedenen Oxidationsschritten beteiligt. Der Anteil des OH-Radikals überwiegt bei den H-Atomabstraktionen immer noch, da die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit NO_3 und Cl_2^- deutlich kleiner als beim OH-Radikal sind. Bei den Reaktionen mit den Säureanionen, die mit NO_3 und Cl_2^- unter Elektronentransfer reagieren, können sie mit OH konkurrieren. Daher ist nachts die Bildung der Methylperoxyradikale bei der Essigsäureoxidation vergleichbar mit der Produktion der C_2 -Peroxyradikale. Die Oxidation von HMS^- durch die Radikale spielt nachts keine Rolle. Insgesamt ist die Oxidation der organischen Verbindungen erwartungsgemäß deutlich geringer als tagüber bei hoher photochemischer Aktivität.

In den beiden Szenarien sind die Verhältnisse vergleichbar. Tagsüber dominiert eindeutig das OH-Radikal. Nachts sind die Radikale NO_3 und Cl_2^- auch an der Oxidation beteiligt. Unter den stark belasteten Bedingungen sind die Br_2^- -Konzentrationen so hoch, daß das Radikalanion auch einige Prozent zur Oxidation beiträgt. In dem Szenario, das marinen Bedingungen entspricht, ist hingegen die Bedeutung des Cl_2^- größer. Die Umsätze sind unter den belasteten Bedingungen hauptsächlich wegen den größeren Konzentrationen der organischen Verbindungen höher, im marinen Szenario dagegen kleiner.

Die Radikalanionen SO_4^- und CO_3^- spielen unter allen untersuchten Bedingungen keine Rolle. Ihre Konzentrationen sind so klein, daß sie trotz der größeren Geschwindigkeitskonstanten im Falle des SO_4^- nicht mit den übrigen Radikalen konkurrieren können.

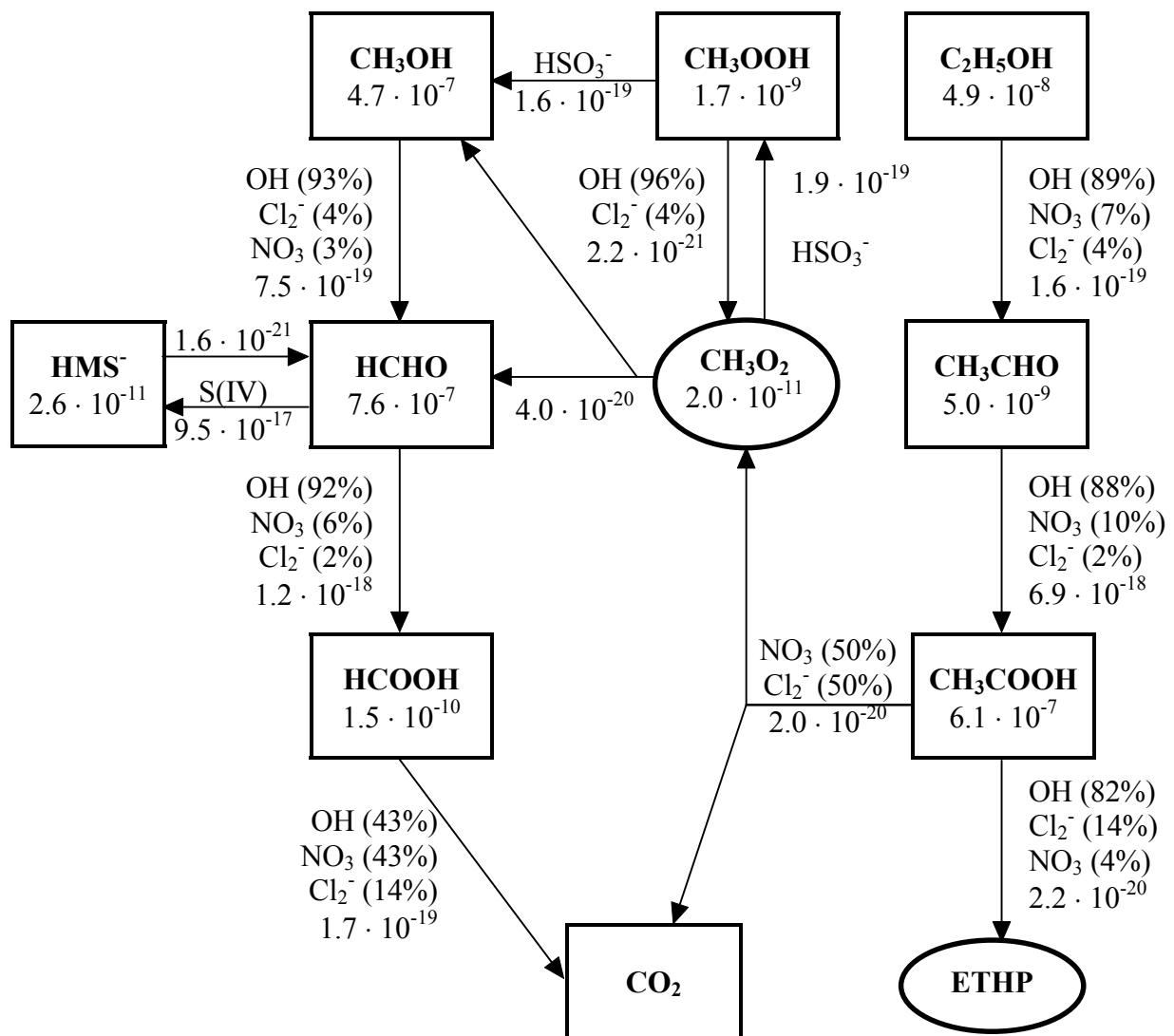


Abb. 4.17.: Schematische Darstellung der Oxidation der organischen C₁- und C₂-Verbindungen um 23:30 unter unbelasteten kontinentalen Bedingungen (Konzentrationen in M, Stoffflüsse in M s⁻¹).

4.5.6. Reduzierter Flüssigphasenmechanismus

Ausgehend von den Ergebnissen der vorangehenden Kapiteln kann ein reduzierter Mechanismus für die Chemie der flüssigen Phase erstellt werden. Als Hilfsmittel steht das von Ruhnke entwickelte Diagnosepaket [115] zur Verfügung. Dieses Programm berechnet zu vier verschiedenen Zeitpunkten die Quell- und Senkenstärken für alle Verbindungen. Außerdem werden die Anteile der einzelnen Reaktionen an der chemischen Produktion und Destruktion aufgeschlüsselt. Diese Diagnosen werden bei den Berechnungen für den zweiten Tag für die Zeitpunkte 5:30, 11:30, 17:30 und 23:30 durchgeführt.

Beim Streichen der Reaktionen wird die folgende Vorgehensweise gewählt. Als erstes werden die Verbindungen identifiziert, die an keinem wichtigen Prozess beteiligt sind. Zu diesen Verbindungen gehören Peroxodisulfat, der Eisen(III)-sulfatkomplex, Stickstoffdioxid, die salpetrige und die Peroxosalpetersäure mit ihren Anionen und das Carbonatradikalanion. Auf alle Bildungs- und Abbaureaktionen dieser Verbindungen wird verzichtet. Die radikalische Schwefel(IV)-Oxidation wird ebenfalls nicht berücksichtigt. Das bedeutet, daß auch die Verbindungen SO_3^- , SO_4^- , SO_5^- und HSO_5^- ausscheiden. Die Selbstreaktionen der Dihalogenidradikalanionen mit ihren Folgeprodukten (Cl_2 , HOCl , Br_2 und HOBr) spielen keine Rolle. Die Bildung des Hydroxymethansulfonats ist als Senke für gelöstes Formaldehyd wichtig. Es wird daher das Gleichgewicht zwischen dem Additionsprodukt und Formaldehyd und Schwefel(IV) eingeschlossen, während die Abbaureaktionen für HMS^- durch die Radikale nicht berücksichtigt werden.

Die weiteren Vereinfachungen werden anhand der berechneten Diagnosen durchgeführt. Bei der Oxidation der organischen Verbindungen werden nur noch die Radikalreaktionen übernommen, die an mindestens einem Zeitpunkt der Diagnose wenigstens 1 % zur Gesamtsenke beitragen. Auf die gleiche Weise werden dann die Quellen und Senken der Radikale NO_3^- , Cl_2^- und Br_2^- differenziert. Zum Abschluß des Verfahrens werden alle Reaktionen eliminiert, die zu weniger als 1 % an den Umsätzen aller Edukte und Produkte beteiligt sind.

Nach diesen Vereinfachungen verblieben in dem Reaktionssystem für die flüssige Phase schließlich 20 Henry-Gleichgewichte, 4 Photolysen und 115 Reaktionen. Die ausgewählten Reaktionen und Gleichgewichte sind in den Tabellen 4.1. bis 4.8. mit „+“ nach den Reaktionsnummern gekennzeichnet. Der reduzierte Mechanismus umfaßt nur noch ungefähr die Hälfte der Reaktionen des umfassenden Mechanismus.

Mit dem vereinfachten System wurden neue Berechnungen für das Szenario mit belasteten kontinentalen Bedingungen durchgeführt. In einem derart komplexen System ist es schwer, die Auswirkungen des Vernachlässigens einzelner Reaktionen zu quantifizieren. Bei einer so großen Vereinfachung besteht außerdem die Möglichkeit, daß sich verschiedene Effekte gegenseitig kompensieren oder verstärken. Um die Qualität des neuen Mechanismus zu beurteilen, wird deshalb nur ein einfacher Vergleich der Tagesgänge des Dichloridradikalanions, des Hydroperoxyradikals und der Ameisensäure präsentiert. Beim Cl_2^- kann der direkte Effekt der Auswahl der Quellen und Senken verdeutlicht werden. Das HO_2 -Radikal ist ein wichtiges Nebenprodukt bei der Oxidation organischer Verbindungen, das in der flüssigen Phase die Radikalkonzentrationen und auch die Übergangsmetalle

beeinflusst. Am Beispiel der Ameisensäure läßt sich feststellen, wie sehr die Reduktion des Mechanismus die Oxidation der organischen Verbindungen verändert.

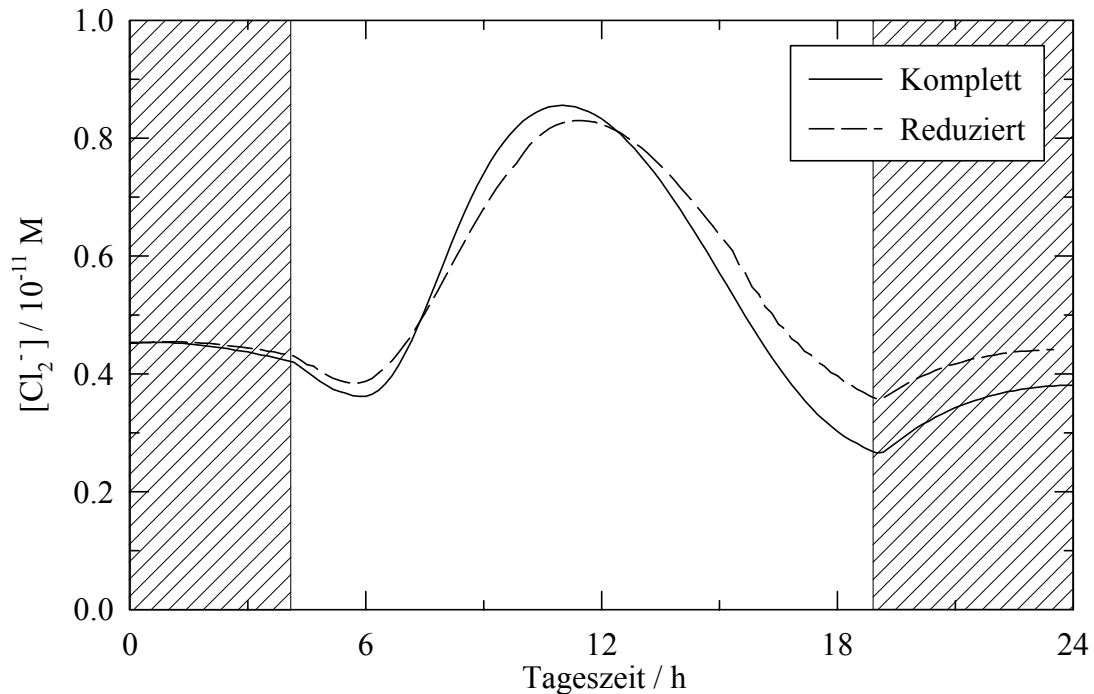


Abb. 4.18.: Konzentrationsverlauf für Cl_2^- am zweiten Tag unter belasteten kontinentalen Bedingungen berechnet mit dem kompletten und dem reduzierten Mechanismus.

Abb. 4.18. zeigt den Vergleich des mit dem reduzierten Mechanismus für den zweiten Tag berechneten Cl_2^- -Tagesgangs mit dem Konzentrationsverlauf, der mit dem umfassenden System erhalten wurde. Auffällig ist, daß eine gute Übereinstimmung bei der Höhe der Konzentrationen erreicht wird, wobei die mit dem reduzierten Mechanismus berechneten nachmittäglichen und abendlichen Konzentrationen höher sind. Es tritt außerdem eine zeitliche Verschiebung ein, die dazu führt, daß das Maximum ca. 25 min später erreicht wird. Die größte Abweichung in der Cl_2^- -Konzentration bei der Verwendung der beiden Mechanismen beträgt 25 % kurz nach Sonnenuntergang.

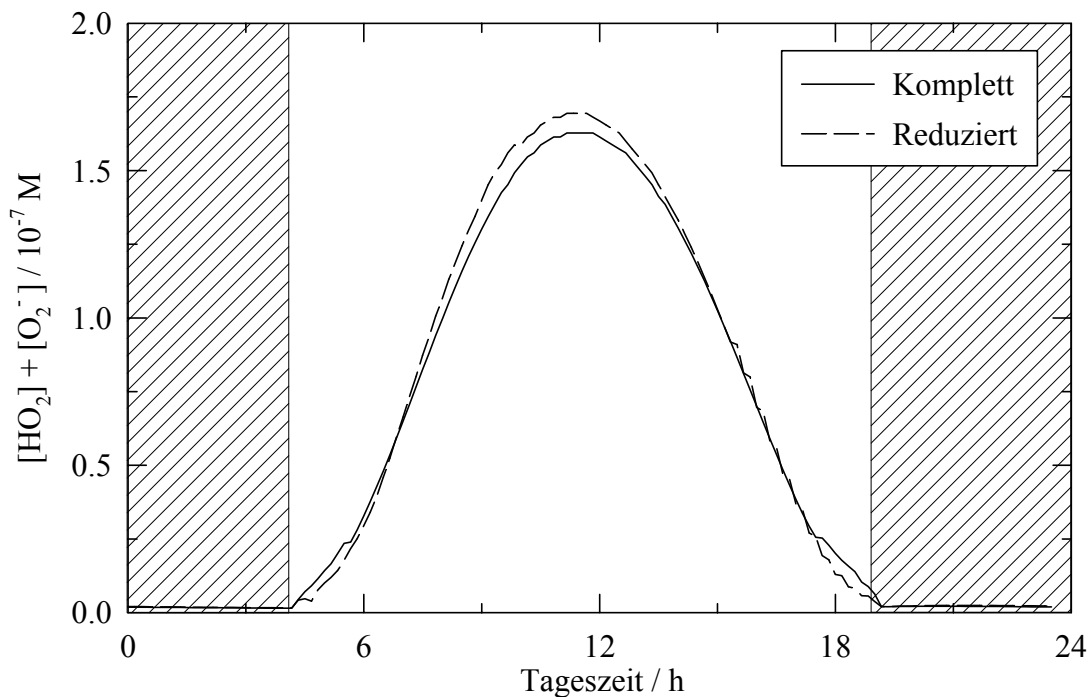


Abb. 4.19.: Konzentrationsverlauf für HO₂ / O₂⁻ am zweiten Tag unter belasteten kontinentalen Bedingungen berechnet mit dem kompletten und dem reduzierten Mechanismus.

Für die Summe der HO₂- und O₂⁻-Konzentrationen ergibt sich eine gute Übereinstimmung bei der Verwendung der beiden Mechanismen. Sowohl die Höhe der Konzentrationen, als auch der zeitliche Verlauf wird durch das vereinfachte Reaktionssystem gut reproduziert. Der durchschnittliche Unterschied der Konzentrationen beträgt am Tag ca. 4 %.

Ein noch bessere Übereinstimmung erhält man bei der Summe der Ameisensäure- und Formiatkonzentrationen. Die maximale Abweichung beträgt 0.5 % und ist vernachlässigbar gering. Der gesamte Konzentrationsverlauf ist nahezu identisch.

Der Vergleich dieser drei Tagesgänge zeigt die verschiedenen Effekte, die man durch die Vereinfachung des Reaktionssystems erwarten kann. Die geringsten Änderungen erhält man bei dem Oxidationsprodukt der organischen C₁-Verbindung. Bei der Beschreibung dieser Oxidation kann man also auf eine Reihe von Radikalreaktionen verzichten. Wie schon beschrieben, ist tagsüber das wichtigste Oxidationsmittel das OH-Radikal, während nachts abhängig von den weiteren Bedingungen die Radikale NO₃, Cl₂⁻ und Br₂⁻ eine Rolle spielen

können. Durch eine Analyse lassen sich an dieser Stelle also viele Reaktionen streichen, ohne das Ergebnis zu verfälschen.

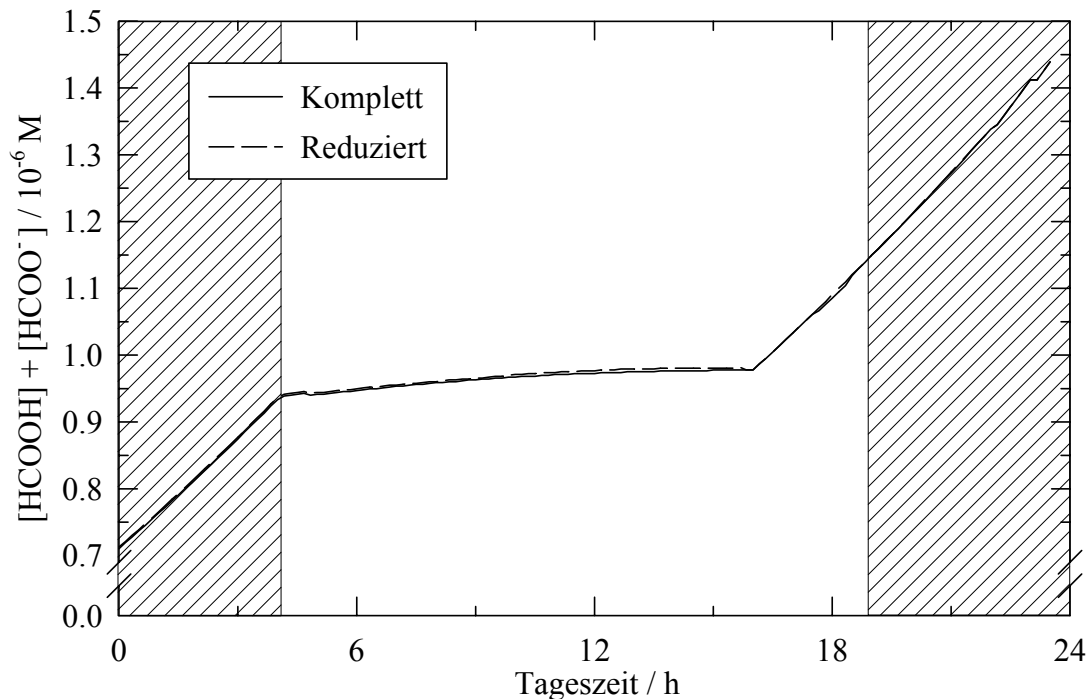


Abb. 4.20.: Konzentrationsverlauf für HCOOH / HCOO⁻ am zweiten Tag unter belasteten kontinentalen Bedingungen berechnet mit dem kompletten und dem reduzierten Mechanismus.

Schwieriger ist die Reduktion des Reaktionssystems, wenn man die Konzentrationsverläufe kurzlebiger Verbindungen betrachtet. Offenbar nehmen die Abweichungen mit der Reaktivität der betrachteten Spezies zu. Bei dem reaktiveren Cl₂⁻-Radikalanion erhält man größere Differenzen als beim Hydroperoxyradikal. Die Differenzen bewegen sich durchaus noch im vertretbaren Rahmen, wenn man berücksichtigt, daß eine Halbierung der Anzahl der Reaktionen erfolgte. Die Auswirkungen z.B. auf die Oxidation der organischen Verbindungen, einer der wichtigen Prozesse in der flüssigen Phase, der untersucht wurde, lassen sich kaum mehr feststellen. Nur geringe Abweichungen bei der Verwendung der beiden Mechanismen finden sich ebenfalls bei den Ozonkonzentrationen in der Gasphase und den Schwefel(IV)- und Essigsäurekonzentrationen in der flüssigen Phase.

5. Zusammenfassung

Es wurden kinetische Parameter einer Vielzahl von Reaktionen des Cl_2^- -Radikalanions in verdünnter wäßriger Lösung bestimmt. Es wurden Reaktionen mit Reaktanden untersucht, die in verschiedene Klassen eingeteilt werden können, da sie unterschiedlichen Reaktionsmechanismen folgen. Man kann davon ausgehen, daß in der Regel H-Atomabstraktionen bei den Reaktionen mit gesättigten organischen Verbindungen stattfinden, während bei Reaktionen mit organischen und anorganischen Anionen vorwiegend ein Elektronentransfer erfolgt. Bei den meisten untersuchten Reaktionen mit aromatischen Verbindungen überwiegt ebenfalls der Elektronentransfermechanismus. Nur bei aromatischen Reaktanden mit hohen Redoxpotentialen wie z.B. Benzoesäure oder p-Cyano-benzoesäure ist auch ein Beitrag durch eine Addition möglich. Die hohen Geschwindigkeitskonstanten bei den untersuchten Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen lassen einen Additionsmechanismus als wahrscheinlich erscheinen. Für H-Atomabstraktions- und Elektronentransferreaktionen des Dichloridradikalanions sind empirische Gleichungen angegeben, die den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der C-H-Bindungsdissoziationsenergie des Reaktanden bzw. der Redoxpotentialdifferenz der beiden Edukte beschreiben. Bei den Elektronentransfers sind unterschiedliche Gleichungen für Reaktionen mit Anionen und aromatischen Reaktanden formuliert. Einige temperaturabhängige Messungen lassen es zu, grobe Abschätzungen für Aktivierungsenergien für Wasserstoffatomabstraktionen des Cl_2^- vorzunehmen. Die Aktivierungsparameter dieser Reaktionen geben einen weiteren Einblick in den Ablauf der Reaktionen. Bei den H-Atomabstraktionen lassen sich zwei extreme Varianten formulieren. Einerseits ist die unmittelbare Übertragung des Wasserstoffatoms mit der Bildung eines HCl_2 -Komplexes, der anschließend zerfällt, möglich. Andererseits kann zunächst der Bruch der Halogen-Halogen-Bindung eintreten, bevor im nächsten Schritt die Abstraktion des H-Atoms folgt. Die zweite Variante tritt vorwiegend bei Reaktanden mit hohen Bindungsdissoziationsenergien auf. Das eigentliche Agens ist im extremsten Fall das Chloratom. Diese Annahme wird bestätigt durch eine gute Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten mit Edukten hoher Bindungsenergien mit den Konstanten der entsprechenden Gasphasenreaktionen des Chloratoms. Ein vergleichbarer Ablauf ist bei den Elektronentransferreaktionen ebenso wahrscheinlich, wenn der Reaktand ein hohes Redoxpotential besitzt. Dadurch erscheinen dann sogar Reaktionen mit Edukten mit Potentialen zwischen dem Cl_2^- -Radikalanion und dem Chloratom möglich. Zum Vergleich wurden Reaktionen des Dibromid- und des Sulfatradikalanions untersucht. Beim Br_2^- beschränkten sich die Messungen auf organische und anorganische Anionen. Für

diese Elektronentransferreaktionen ist wie beim Cl_2^- eine empirische Gleichung zur Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Potentialdifferenzen der Edukte angegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Br_2^- sind bei vergleichbaren Potentialdifferenzen geringer als beim Dichloridradikalanion, was sich darauf zurückführen läßt, daß insbesondere die Bildung der Produkte durch Solvatationseffekte unterschiedlich beeinflußt wird. Die Bildung der Chloridionen wird offenbar durch die Solvatation begünstigt. Die Kinetik des SO_4^- -Radikalanions wurde ebenfalls in Elektronentransferreaktionen mit aromatischen Verbindungen und mit Chlorid und Bromid untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit ca. $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ alle vergleichsweise hoch und zeigen praktisch keine Abhängigkeit von der Potentialdifferenz der Edukte. Die Änderungen der Solvathülle scheinen in diesem Fall die Reaktionen nicht zu beeinflussen. Sobald das SO_4^- sich ausreichend an das Edukt angenähert hat, findet der Elektronentransfer statt.

Der Ozonzerfall in alkalischer Lösung initiiert einen komplexen Reaktionsmechanismus, an dem Radikale wie z.B. OH beteiligt sind. Jedoch ist der erste Reaktionsschritt zwischen dem Ozon und dem Hydroxid sehr langsam, so daß dieser Reaktion keine Bedeutung für die Chemie der Troposphäre spielt. Auch hohe Temperaturen oder Ionenstärken, deren Einfluß untersucht wurde, führen nicht zu einer Beschleunigung, die die Bedeutung der Reaktion wesentlich steigern kann.

Im letzten Abschnitt ist ein umfassender Mechanismus für die Chemie der flüssigen Phase der Troposphäre vorgestellt. Der Mechanismus enthält 25 Henry-Gleichgewichte, sechs Photolysen und 247 Reaktionen. Er beschreibt die Prozesse der Schwefel(IV)-Oxidation, des Einflusses auf die Ozonkonzentration und die Oxidation von organischen C_1 - und C_2 -Verbindungen. An diesen Prozessen können die Reaktionen der Radikale OH, SO_4^- , NO_3 , Cl_2^- , Br_2^- und CO_3^- ebenso wie die Reaktionen der Übergangsmetalle Eisen, Mangan und Kupfer beteiligt sein. Daher sind die Quellen und Senken dieser Spezies eingeschlossen. Mit einem Boxmodell mit gekoppelter Gas- und flüssiger Phase wurden Berechnungen für belastete und unbelastete kontinentale und marine Bedingungen durchgeführt. Die Tagesgänge der Radikalanionen Cl_2^- , Br_2^- und SO_4^- sind dargestellt und ihre wichtigsten chemischen Quellen und Senken am Tage und in der Nacht werden analysiert. Die Schwefel(IV)-Oxidation unter allen Bedingungen wird von der H_2O_2 -Reaktion dominiert. Die radikalische S(IV)-Oxidation spielt unter den marinen Bedingungen eine Rolle. Nur unter belasteten Bedingungen führt die Anwesenheit der flüssigen Phase zu einer Reduktion der Ozonkonzentration in der Gasphase. Dieser Effekt entsteht jedoch nicht durch den Abbaureaktionen in der flüssigen Phase,

sondern durch die Reduktion von NO_2 in der Gasphase. Die Analyse der Oxidation der organischen Verbindungen zeigt, welche Radikale hierbei wichtig sind. Tagsüber geschieht die Oxidation fast ausschließlich durch das OH-Radikal. Nachts sind abhängig von den Bedingungen auch die Radikale NO_3 , Cl_2^- und Br_2^- beteiligt. Die Radikale SO_4^- und CO_3^- sind für die Oxidation organischer Verbindungen unbedeutend. Auf der Grundlage dieser Analysen wurde eine Vereinfachung des Reaktionssystems vorgenommen. Man erhält einen reduzierten Mechanismus mit 20 Henry-Gleichgewichten, 4 Photolysen und 115 Reaktionen, der die genannten Prozesse in ausreichender Genauigkeit beschreibt. Vergleichende Rechnungen wurden für die belasteten kontinentalen Bedingungen durchgeführt. Die Abweichungen nehmen zu, je kürzer die Lebensdauern der Spezies sind. Sehr geringe Abweichungen erhält man jedoch bei den stabilen Oxidationsprodukten wie z.B. bei der Ameisensäure.

6. Literaturverzeichnis

- [1] J.U. White, *J.Opt.Soc.Am.* **42**, 285 - 288 (1942).
- [2] A. Reese, Diplomarbeit, Universität-GH-Essen (1992).
- [3] F. Wicktor, Diplomarbeit, Universität-GH-Essen (1996).
- [4] G.G. Jayson, B.J. Parson und A.J. Swallow, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **69**, 1597 - 1607 (1973).
- [5] D. Zehavi und J. Rabani, *J.Phys.Chem.* **76**, 312 - 319 (1972).
- [6] H. Herrmann, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen (1990).
- [7] H. Herrmann, A. Reese und R. Zellner, *Air Pollution Research Report 45*, J. Peeters (Hrsg.), CEC, Brüssel, 253 - 258 (1992).
- [8] J. Lind, X. Shen, T.E. Ebersson, G. Merenyi und L. Ebersson, *J.Am.Chem.Soc.* **113**, 4629 - 4633 (1991).
- [9] U.K. Klänning und T. Wolff, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **89**, 243 - 245 (1985).
- [10] M. Exner, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen (1992).
- [11] A. Reese, Dissertation, Universität-GH-Essen, in Vorbereitung.
- [12] G.E. Adams, J.W. Boag, J. Currant und B.D. Michael, *Pulse Radiolysis*, M. Ebert, J.P. Keene, A.J. Swallow und J.H. Baxendale (Hrsg.), Academic Press, New York, 131 - 143 (1967).
- [13] R.C. Taylor und P.C. Cross, *J.Am.Chem.Soc.* **71**, 2266 - 2268 (1949).
- [14] H.-J. Benkelberg, A.Schäfer und P. Warneck, *Air Pollution Research Report 33*, K.H. Becker (Hrsg.), CEC, Brüssel, 130 - 133 (1990).
- [15] C.W. Davies, *J.Chem.Soc.*, 2093 - 2098 (1938).
- [16] B.C. Gilbert, J.K. Stell, W.J. Peet und K.J. Radford, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **84**, 3319 - 3330 (1988).
- [17] V. Nagarajan und R.W. Fessenden, *J.Phys.Chem.* **89**, 2330 - 2235 (1985).
- [18] W.J. McElroy, *J.Phys.Chem.* **94**, 2435 - 2441 (1990).
- [19] D.J. Adams, S. Barlow, G.V. Buxton, T.M. Malone und G.A. Salmon, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **91**, 3303 - 3305 (1995).
- [20] S. Beilke und G. Gravenhorst, *Atmos.Environ.* **12**, 231 - 239 (1978).
- [21] A.G. Clarke, *Atmos.Environ.* **15**, 1591 - 1595 (1981).
- [22] R.E. Huie und P. Neta, *Atmos.Environ.* **21**, 1743 - 1747 (1987).
- [23] L.C.T. Shoute, Z.B. Alfassi, P. Neta und R.E. Huie, *J.Phys.Chem.* **95**, 3238 - 3242 (1991).

- [24] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi und A.B. Ross, *J.Phys.Chem.Ref.Data* **14**, 1041 - 1100 (1985)
- [25] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman und A.B. Ross, *J.Phys.Chem.Ref.Data* **17**, 513 - 886 (1988).
- [26] A.V. Gogolev, I.E. Makarov und A.K. Pikaev, *High Energy Chem.* **18**, 390 - 395 (1984).
- [27] C.W. Gilbert, R.B. Ingalls und A.J. Swallow, *Radiat.Phys.Chem.* **10**, 221 - 225 (1977).
- [28] S. Navaratnam, B.J. Parsons und A.J. Swallow, *Radiat.Phys.Chem.* **15**, 159 - 161 (1980).
- [29] T.P. Zhestkova und A.K. Pikaev, *Bull.Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci.* **23**, 877 - 878 (1974).
- [30] A.E. Grigorev, I.E. Makarov und A.K. Pikaev, *High Energy Chem.* **21**, 99 - 102 (1987).
- [31] A.F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81. - 90. Aufl., de Gruyter, Berlin (1976).
- [32] K. Hasegawa und P. Neta, *J.Phys.Chem.* **82**, 854 - 857 (1978).
- [33] T.E. Graedel und C.J. Weschler, *Rev.Geophys.Space Phys.* **19**, 505 - 539 (1981).
- [34] S. Barlow, G.V. Buxton, S.A. Murray und G.A. Salmon, *Air Pollution Research Report 54*, K. H. Becker (Hrsg.), CEC, Brüssel, 451 - 456 (1995).
- [35] G.V. Buxton, D.A. Kirkwood, T.N. Malone, S.A. Murray und G.A. Salmon, *RINOXA Final Report*, Universität-GH-Essen, Contract No. EV5V-CT93-0317, 97 - 112 (1996).
- [36] P. Debye und J. McAulay, *Physik.Zeitschr.* **26**, 22 - 29 (1925).
- [37] H. Herrmann, G. Raabe, H.-W. Jacobi und R. Zellner, *Air Pollution Research Report 54*, K. H. Becker (Hrsg.), CEC, Brüssel, 471 - 475 (1995).
- [38] V.I. Fel'dman, V.I. Popov, V.N. Belevskii, L.T. Bugaenko und V.M. Moralev, *High Energy Chem.* **20**, 102 - 107 (1986).
- [39] R.P. Bell, *Adv.Phys.Org.Chem.* **4**, 1 - 29 (1966).
- [40] I.V. Khmelinskii, V.F. Plyusnin und V.P. Grivin, *Russ.J.Phys.Chem.* **63**, 2722 - 2727 (1989).
- [41] A. Henglein, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **86**, 241 - 246 (1982)
- [42] D.K. Storer, W.L. Waltz, J.C. Brodovitch und R.L. Eager, *Int.J.Radiat.Phys.Chem.* **7**, 693 - 704 (1975).
- [43] *Organikum*, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988).

- [44] G.M. Bennett und W.G. Philip, *J.Chem.Soc.*, 1930 - 1937 (1928).
- [45] H. Führer, *Biochem.Z.* **120**, 153 - 163 (1921).
- [46] R.K. Broszkiewicz, E. Kozłowska-Milner und A. Blum, *J.Phys.Chem.* **85**, 2258 - 2262 (1981)
- [47] C. McAuliffe, *J.Phys.Chem.* **70**, 1267 - 1275 (1966).
- [48] S. Padmaja, P. Neta und R.E. Huie, *J.Phys.Chem.* **96**, 3354 - 3359 (1992).
- [49] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart (1991).
- [50] N.S. Bayliss und L. Hulme, *Aust.J.Chem.* **6**, 257 - 265 (1953).
- [51] H. Herrmann, M. Exner, H.-W. Jacobi, G. Raabe, A. Reese und R. Zellner, *Faraday Discuss.* **100**, 129 - 153 (1995).
- [52] H. Staude und M. Teupel, *Z.f.Elektrochem.* **61**, 181 - 187 (1957).
- [53] H.E. Ungnade, *J.Am.Chem.Soc.* **75**, 432 - 434 (1953)
- [54] R.P. Bell, *Chem.Soc.Rev.* **3**, 513 - 544 (1974).
- [55] D.R. Lide und H.P.R. Frederikse (Hrsg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75. Aufl., CRC Press, Boca Raton (1994).
- [56] E.P. Valby und H.J. Lucas, *J.Am.Chem.Soc.* **51**, 2718 - 2720 (1929).
- [57] I.M. Kolthoff und W. Bosch, *J.Phys.Chem.* **36**, 1685 - 1694 (1932).
- [58] E. Larsson, *Z.physik.Chem.* **153**, 466 - 470 (1931).
- [59] M.M. Fickling, A. Fischer, B.R. Mann, J. Packer und J. Vaughan, *J.Am.Chem.Soc.* **81**, 4226 - 4230 (1959)
- [60] A.J. Elliot, *Radiat.Phys.Chem.* **34**, 753 - 758 (1989).
- [61] P. Neta und R.E. Huie, *J.Phys.Chem.* **89**, 1783 - 1787 (1985).
- [62] M. Erben-Russ, W. Bors, R. Winter und M. Saran, *Radiat.Phys.Chem.* **27**, 419 - 424 (1986).
- [63] R.E. Huie und P. Neta, *J.Phys.Chem.* **90**, 1193 - 1198 (1986).
- [64] R.E. Huie, C.L. Clifton und P. Neta, *Radiat.Phys.Chem.* **38**, 477 - 481 (1991).
- [65] R.E. Huie und C.L. Clifton. *J.Phys.Chem.* **94**, 8561 - 8567 (1990).
- [66] P.H. Wine, Y. Tang, R.P. Thorn, J.R. Wells und D.D. Davis, *J.Geophys.Res.* **94**, 1085 - 1094 (1989).
- [67] A. Slama-Schwok und J. Rabani, *J.Phys.Chem.* **90**, 1176 - 1179 (1986).
- [68] K.-J. Kim und W.H. Hamill, *J.Phys.Chem.* **80**, 2320 - 2325 (1976).
- [69] O.P. Chawla und R.W. Fessenden, *J.Phys.Chem.* **79**, 2693 - 2700 (1975).

- [70] J.L. Redpath und R.L. Willson, *Int.J.Radiat.Biol.Stud.Phys.Chem.Med.* **27**, 389 - 398 (1975).
- [71] W. Roebke, M. Renz und A. Henglein, *Int.J.Radiat.Phys.Chem.* **1**, 39 - 44 (1969).
- [72] G. Merga, C.T. Aravindakumar, B.S.M. Rao, H. Mohan und J.P. Mittal, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **90**, 597 - 604 (1994).
- [73] P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel und R.W. Fessenden, *J.Am.Chem.Soc.* **99**, 163 - 164 (1977).
- [74] M. Chin und P.H. Wine, *J.Photochem.Photobiol. A* **69**, 17 - 25 (1992).
- [75] H.-W. Jacobi, H. Herrmann und R. Zellner, *Air Pollution Research Report 57*, Ph. Mirabel (Hrsg.), CEC, Brüssel, 172 - 176 (1996).
- [76] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim (1987).
- [77] S. Dóbé, M. Otting, F. Temps, H.G. Wagner und H. Ziemer, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **97**, 881 - 887 (1993).
- [78] D.M. Golden und S.W. Benson, *Chem.Rev.* **69**, 125 - 134 (1969).
- [79] S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York (1976).
- [80] D.L. Singleton, G. Paraskevopoulos und R.S. Irwin, *J.Am.Chem.Soc.* **111**, 5248 - 5251 (1989).
- [81] D. Yu, A. Rauk und D.A. Armstrong, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.* **2**, 2207 - 2215 (1994).
- [82] D.R. Cartwright und C.B. Monk, *J.Chem.Soc.*, 2500 - 2503 (1955).
- [83] L.L. Schaleger und F.A. Long, *Adv.Phys.Org.Chem.* **1**, 1 - 33 (1963).
- [84] A.A. Frost und R.G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- [85] W.B. DeMore, D.M. Golden, R.F. Hampson, C.J. Howard, M.J. Kurylo, M.J. Molina, A.R. Ravishankara und S.P. Sander, *JPL Publication 87-41* (1987).
- [86] T.J. Wallington, L.M. Skewes, W.O. Siegl, C.-H. Wu und S.M. Japar, *Int.J.Chem.Kin.* **20**, 867 - 875 (1988).
- [87] S. Koch und G.K. Moortgat, *Chem.Phys.Lett.* **173**, 531 - 536 (1990).
- [88] T.J. Wallington, J.M. Audino, J.C. Ball und S.M. Japar, *J.Atmos.Chem.* **10**, 301 - 313 (1990).
- [89] H. Niki, P.D. Maker, C.M. Savage und L.P. Breitenbach, *Int.J.Chem.Kin.* **12**, 1001 - 1012 (1980).
- [90] D.M. Stanbury, *Adv.Inorg.Chem.* **33**, 69 - 138 (1989).

- [91] M. Jonsson, J. Lind, T. Reitberger, T.E. Eriksen und G. Merényi, *J.Phys.Chem.* **97**, 11278 - 11282 (1993).
- [92] C. Hansch, A. Leo und R.W. Taft, *Chem.Rev.* **91**, 165 - 195 (1991).
- [93] P. Wardman, *J.Phys.Chem.Ref.Data* **18**, 1637 - 1755 (1989).
- [94] L. Ebersson, *Adv.Phys.Org.Chem.* **18**, 79 - 184 (1982).
- [95] D.M. Stanbury, *Inorg.Chem.* **23**, 2914 - 2916 (1984).
- [96] H.P. Meissner und C.L. Kusik, *AIChE Journal* **18**, 294 - 298 (1972).
- [97] W.J. Hamer und Y.-C. Wu, *J.Phys.Chem.Ref.Data* **1**, 1047 - 1099 (1972)
- [98] R.N. Goldberg, *J.Phys.Chem.Ref.Data* **10**, 671 - 764 (1981).
- [99] H. Taube, *Trans.Faraday.Soc.* **53**, 656 - 665 (1957).
- [100] L. Forni, D. Bahnemann und E.J. Hart, *J.Phys.Chem.* **86**, 255 - 259 (1982).
- [101] G. Czapski, A. Samuni und R. Yelin, *Isr.J.Chem.* **6**, 969 - 971 (1968).
- [102] L. Rizzutti, V. Augugliaro und G. Marrucci, *Chem.Eng.Sci.* **31**, 877 - 880 (1976).
- [103] W. Stumm, *Helv.Chem.Acta* **37**, 773 - 778 (1954).
- [104] J. Staehelin und J. Hoigné, *Environ.Sci.Tech.* **16**, 676 - 681 (1982).
- [105] H. Tomiyasu, H. Fukutomi und G. Gordon, *Inorg.Chem.* **24**, 2962 - 2966 (1985).
- [106] R.E. Bühler, J. Staehelin und J. Hoigné, *J.Phys.Chem.* **88**, 2560 - 2564 (1984).
- [107] A.J. Elliot und D.R. McCracken, *Radiat.Phys.Chem.* **33**, 69 - 74 (1989).
- [108] G.V. Buxton, *Trans.Faraday.Soc.* **66**, 1656 - 1660 (1970).
- [109] K. Sehested, J. Holcman, E. Bjergbakke und E.J. Hart, *J.Phys.Chem.* **88**, 4144 - 4147 (1984).
- [110] K. Sehested, H. Corfitzen, J. Holcman, C.H. Fische und E.J. Hart, *Environ.Sci.Tech.* **25**, 1589 - 1596 (1991).
- [111] J.L. Sotelo, F.J. Beltrán, F.J. Benitez und J. Beltrán-Heredia, *Ind.Eng.Chem.Res.* **26**, 39 - 43 (1987).
- [112] D.E. Sullivan und J.A. Roth, *AIChE Symp.Ser.* **76**, 142 - 149 (1980).
- [113] K. Sehested, H. Corfitzen, J. Holcman und E.J. Hart, *J.Phys.Chem.* **96**, 1005 - 1009 (1992).
- [114] H.G. Maahs, *J.Geophys.Res.* **88**, 10721 - 10732 (1983).
- [115] R. Ruhnke, Dissertation, Universität-GH-Essen (1995).
- [116] R. Ruhnke und E.-P. Röth, Ein Box-Trajektorien-Modell zur Analyse atmosphärischer Reaktionssysteme, Berichte des Forschungszentrums Jülich JÜL-3131, ICG 1, Jülich (1996).

- [117] W.R. Stockwell, P. Middleton, J.S. Chang und X. Tang, *J.Geophys.Res.* **95**, 16343 - 16367 (1990).
- [118] W.L. Chameides, *J.Geophys.Res.* **89**, 4739 - 4755 (1984).
- [119] D.J. Jacob, *J.Geophys.Res.* **91**, 9807 - 9826 (1986).
- [120] T.E. Graedel, M.L. Mandich und C.J. Weschler, *J.Geophys.Res.* **91**, 5205 - 5221 (1986).
- [121] J. Lelieveld und P.J. Crutzen, *J.Atmos.Chem.* **12**, 229 - 268 (1991).
- [122] J. Matthijssen, P.J.H. Builtjes und D.L. Sedlak, *Meteorol.Atmos.Phys.* **57**, 43 - 60 (1995).
- [123] A.R.W. Marsh und W.J. McElroy, *Atoms.EnvIRON.* **19**, 1075 - 1080 (1985).
- [124] S.L. Clegg und P. Brimblecombe, *ACS Symposium Series* 416, 58 - 73 (1990).
- [125] H.S. Harned und B.B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3. Aufl., Reinhold, New York (1958).
- [126] M.J. Welch, J.F. Lifton und J.A. Seck, *J.Phys.Chem.* **73**, 3351 - 3356 (1969).
- [127] J.A. Sirs, *Trans.Faraday Soc.* **54**, 207 - 212 (1958).
- [128] L.F. Kosak-Channing und G.R. Helz, *Environ.Sci.Technol.* **17**, 145 - 149 (1983).
- [129] J. Weinstein-Lloyd und S.E. Schwartz, *Environ.Sci.Technol.* **25**, 791 - 800 (1991).
- [130] J.A. Lind und G.L. Kok, *J.Geophys.Res.* **91**, 7889 - 7895 (1986) und Berichtigung *J.Geophys.Res.* **99**, 21119 (1994).
- [131] C. Brandt und R. van Eldik, *Chem.Rev.* **95**, 119 - 190 (1995).
- [132] P. Hemmes, L.D. Rich, D.L. Cole und E.M. Eyring, *J.Phys.Chem.* **75**, 929 - 932 (1971).
- [133] C. Walling, *Acc.Chem.Res.* **8**, 125 - 131 (1975).
- [134] G. Davies, L.J. Kirschenbaum und K. Kustin, *Inorg.Chem.* **7**, 146 - 154 (1968).
- [135] V.M. Berdnikov, *Russ.J.Phys.Chem.* **47**, 1060 - 1062 (1973).
- [136] J.D. Rush und B.H.J. Bielski, *J.Phys.Chem.* **89**, 5062 - 5066 (1985).
- [137] J. Ziajka, F. Beer und P. Warneck, *Atmos.EnvIRON.* **28**, 2549 - 2552 (1994).
- [138] G.G. Jayson, B.J. Parson und A.J. Swallow, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **69**, 236 - 242 (1973).
- [139] H. Christensen und K. Sehested, *Radiat.Phys.Chem.* **18**, 723 - 231 (1981).
- [140] M. Pick-Kaplan und J. Rabani, *J.Phys.Chem.* **80**, 1840 - 1843 (1976).
- [141] S. Baral, C. Lume-Pereira, E. Janata und A. Henglein, *J.Phys.Chem.* **90**, 6025 - 6028 (1986).

- [142] M. von Piechowski, T. Nauser, J. Hoigné und R.E. Bühler, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **97**, 762 - 771 (1993).
- [143] Y.N. Kozlov und V.M. Berdnikov, Russ.J.Phys.Chem. **47**, 338 - 340 (1973).
- [144] S. Goldstein, G. Czapski, H. Cohen und D. Meyerstein, Inorg.Chim.Acta **192**, 87 - 93 (1992).
- [145] D.E. Cabelli, B.H.J. Bielski und J. Holcman, J.Am.Chem.Soc. **109**, 3665 - 3669 (1987).
- [146] K. Sehested, J. Holcman und E.J. Hart, J.Phys.Chem. **87**, 1951 - 1954 (1983).
- [147] H. Diebler und N. Sutin, J.Phys.Chem. **68**, 174 - 180 (1964).
- [148] D.L. Sedlak und J. Hoigné, Atmos.EnvIRON. **27A**, 2173 - 2185 (1993).
- [149] A.J. Elliot und G.V. Buxton, J.Chem.Soc.Faraday Trans. **88**, 2465 - 2470 (1992).
- [150] H. Christensen, K. Sehested und E. Bjergbakke, Water Chem.Nucl.React.Syst. **5**, 141 - 144 (1989).
- [151] H. Christensen, K. Sehested und H. Corfitzen, J.Phys.Chem. **86**, 1588 - 1590 (1982).
- [152] G.V. Buxton, S. McGowan, G.A.Salmon, J.E. Williams und N.D. Wood, Atmos.EnvIRON. **30**, 2483 - 2493 (1996).
- [153] E.A. Betterton und M.R. Hoffmann, Environ.Sci.Technol. **22**, 1415 - 1418 (1988).
- [154] O. Redlich, Chem.Rev. **39**, 333 - 356 (1946).
- [155] T.M. Olson und M.R. Hoffmann, Atmos.EnvIRON. **23**, 985 - 997 (1989).
- [156] R.P. Bell und P.G. Evans, Proc.R.Soc.London Ser.A **291**, 297 - 323 (1966).
- [157] G.V. Buxton, Proceedings of EUROTRAC Symposium '94, P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas und W. Seiler (Hrsg.), SPB Academic Publishing, Den Haag, 978 - 983 (1994).
- [158] H. Herrmann, H.-W. Jacobi, G. Raabe, A. Reese und R. Zellner, Air Pollution Research Report 57, Ph. Mirabel (Hrsg.), CEC, Brüssel, 90 - 95 (1996).
- [159] R. Zellner, H. Herrmann, M. Exner, H.-W. Jacobi, G. Raabe und A. Reese, Abschlußbericht „Bildung und Reaktionen von Oxidantien in flüssiger Phase“, Universität-GH-Essen, Fördernr. FK 07EU7801 (1994).
- [160] J.A. Lind, A.L. Lazrus und G.L. Kok, J.Geophys.Res. **92**, 4171 - 4177 (1987).
- [161] M.R. Hoffmann, Atmos.EnvIRON. **20**, 1145 - 1154 (1986).
- [162] H. Herrmann, H.-W. Jacobi, G. Raabe, A. Reese und R. Zellner, Fresenius J.Anal.Chem. **355**, 343 - 344 (1996).
- [163] H. Herrmann, A. Reese und R. Zellner, J.Mol.Struct. **348**, 183 - 186 (1995).

- [164] G.V. Buxton, T.N. Malone und G.A. Salmon, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **92**, 1287 - 1289 (1996).
- [165] Y. Tang, R.P. Thorn, R.L. Mauldin III. und P.H. Wine, *J.Photochem.Photobiol.* **A44**, 243 - 258 (1988).
- [166] W.J. McElroy und S.J. Waygood, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **86**, 2557 - 2564 (1990).
- [167] P. Neta und R.E. Huie, *J.Phys.Chem.* **90**, 4644 - 4648 (1986).
- [168] P.-Y. Jiang, Y. Katsumura, R. Nagaishi, M. Domae, K. Ishikawa, K. Ishigure und Y. Yoshida, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **88**, 1653 - 1658 (1992).
- [169] M. Exner, H. Herrmann und R. Zellner, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **96**, 470 - 477 (1992).
- [170] E.A. Betterton und M.R. Hoffmann, *J.Phys.Chem.* **92**, 5962 - 5965 (1988).
- [171] P. Maruthamuthu und P. Neta, *J.Phys.Chem.* **81**, 937 - 940 (1977).
- [172] Y. Rudich, R.K. Talukdar, A.R. Ravishankara und R.W. Fox, *J.Geophys.Res.* **101**, 21023 - 21031 (1996).
- [173] S.E. Schwartz und W.H. White, *Adv.Environ.Sci.Technol.* **12**, 1 - 115 (1982).
- [174] J.-Y. Park und Y.-N. Lee, *J.Phys.Chem.* **92**, 6294 - 6302 (1988).
- [175] O. Redlich und G.C. Hood, *Faraday Discuss.* **24**, 87 - 93 (1957).
- [176] G. Lammel, D. Perner und P. Warneck, *J.Phys.Chem.* **94**, 6141 - 6144 (1990).
- [177] R. Sander und P.J. Crutzen, *J.Geophys.Res.* **101**, 9121 - 9138 (1996).
- [178] A.K. Pikaev, G.K. Sibirskaia, E.M. Shirshov, P.Y. Glazunov und V.I. Spitsyn, *Dokl.Phys.Chem., Proc.Acad.Sci.USSR* **215**, 328 - 331 (1974).
- [179] H. Herrmann, M. Exner und R. Zellner, *Geochim.Cosmochim.Acta* **58**, 3239 - 3244 (1994).
- [180] K. Sehested, T. Løgager, J. Holcman und O.J. Nielsen, *Proceedings of EUROTRAC Symposium '94*, P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas und W. Seiler (Hrsg.), SPB Academic Publishing, Den Haag, 999 - 1004 (1994).
- [181] G. Raabe, *Eine laserphotolytische Studie zur Kinetik der Reaktionen des NO₃-Radikals in wäßriger Lösung*, Cuvillier, Göttingen (1996).
- [182] T. Løgager, K. Sehested und J. Holcman, *Radiat.Phys.Chem.* **41**, 539 - 543 (1993).
- [183] I. Wagner, H. Strehlow und G. Busse, *Z.Phys.Chem.* **123**, 1 - 33 (1980).
- [184] P. Warneck und C. Wurzinger, *J.Phys.Chem.* **92**, 6278 - 6283 (1988).
- [185] G.C. Barker, P. Fowles und B. Stringer, *Trans.Faraday Soc.* **66**, 1509 - 1519 (1970).
- [186] R.E. Huie, L.C.T. Shoute und P. Neta, *Int.J.Chem.Kin.* **23**, 541 - 552 (1991).
- [187] D.E. Damschen und L.R. Martin, *Atmos.Environ.* **17**, 2005 - 2011 (1983).

- [188] E.A. Betterton, Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling, J.O. Nriagu (Hrsg.), Wiley, New York, 1 - 50 (1992).
- [189] I. Khan und P. Brimblecombe, *J.Aerosol Sci.* **23**, Suppl. 1, S897 - S900 (1992).
- [190] R.P. Bell, M.H. Rand und K.M.A. Wynne-Jones, *Trans.Faraday Soc.* **52**, 1093 - 1102 (1956).
- [191] C.L. Clifton und R.E. Huie, *Int.J.Chem.Kinet.* **21**, 677 - 687 (1989).
- [192] M. Exner, H. Herrmann, J.W. Michel und R. Zellner, Proceedings of EUROTRAC Symposium '92, P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas und W. Seiler (Hrsg.), SPB Academic Publishing, Den Haag, 615 - 618 (1993).
- [193] M. Exner, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen (1990).
- [194] V.A. Khuz'min, *High Energy Chem.* **6**, 338 - 339 (1972).
- [195] E.J. Hart, J.K. Thomas und S. Gordon, *Radiat.Res.Suppl.* **4**, 74 - 88 (1964).
- [196] M. Chin und P.H. Wine, Aquatic and Surface Photochemistry, G.R. Helz, R.G. Zepp und D.G. Crosby (Hrsg.), Lewis Publishers, Boca Raton, 85 - 96 (1994).
- [197] G.V. Buxton, G.A. Salmon und N.D. Wood, Proceedings of the 5th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, G. Restelli und G. Angeletti (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 245 - 250 (1990).
- [198] M.N. Schuchmann und C. von Sonntag, *J.Am.Chem.Soc.* **110**, 5698 - 5701 (1988).
- [199] A.J. Elliot und A.S. Simsons, *Radiat.Phys.Chem.* **24**, 229 - 231 (1984).
- [200] M. Exner, H. Herrmann und R. Zellner, *J.Atmos.Chem.* **18**, 359 - 378 (1994).
- [201] J.K. Thomas, *Trans.Faraday Soc.* **61**, 702 - 707 (1965).
- [202] M.M. Fisher und W.H. Hamill, *J.Phys.Chem.* **77**, 171 - 177 (1973).
- [203] E. Wilhelm, R. Battino und R.J. Wilcock, *Chem.Rev.* **77**, 219 - 262 (1977).
- [204] A.T. Thornton und G.S. Laurence, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 804 - 813 (1973).
- [205] G.S. Laurence und A.T. Thornton, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1637 - 1644 (1973).
- [206] T.X. Wang und D.W. Margerum, *Inorg.Chem.* **33**, 1050 - 1055 (1994).
- [207] A.G. Loomis, Solubilities of Gases in Water, International Critical Tables Vol. III, McGraw-Hill, New York, 255 - 261 (1928).
- [208] G. Merényi und J. Lind, *J.Am.Chem.Soc.* **116**, 7872 - 7876 (1994).
- [209] A. Rafi und H.C. Sutton, *Trans.Faraday Soc.* **61**, 877 - 890 (1965).
- [210] I. Wagner und H. Strehlow, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **91**, 1317 - 1321 (1987).
- [211] R.C. Beckwith, T.X. Wang und D.W. Margerum, *Inorg.Chem.* **35**, 995 - 1000 (1996).
- [212] G.V. Buxton, N.D. Wood und S. Dyster, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **84**, 1113 - 1121 (1988).

- [213] V.W. Cope, M.Z. Hoffman und S. Chen, *J.Phys.Chem.* **82**, 2665 - 2669 (1978).
- [214] Z.D. Draganic, A. Negron-Mendoza, K. Sehested, S.I. Vujosevic, R. Navarro-Gonzales, M.G. Albarran-Sanchez und I.G. Draganic, *Radiat.Phys.Chem.* **38**, 317 - 321 (1991).
- [215] T.E. Eriksen, J. Lind und G. Merenyi, *Radiat.Phys.Chem.* **26**, 197 - 199 (1985).
- [216] E.-P. Röth, eingereicht bei *J.Geophys.Res.*
- [217] A. Ruggaber, R. Dlugi, A. Bott, R. Forkel, H. Herrmann und H.-W. Jacobi, *Atmos.Environ.* **31**, 3137 - 3150 (1997).
- [218] J. Zimmermann und D. Poppe, *Atmos.Environ.* **30**, 1255 - 1269 (1996).
- [219] P. Saxena und L.M. Hildemann, *J.Atmos.Chem.* **24**, 57 - 109 (1996).
- [220] C.J. Weschler, M.L. Mandich und T.E. Graedel, *J.Geophys.Res.* **91**, 5189 - 5204 (1986).
- [221] E. Leibrock und J. Slemr, Poster präsentiert auf dem EUROTRAC Symposium '96, Garmisch-Partenkirchen, 25. - 29. März 1996.
- [222] H. Herrmann, H.-W. Jacobi, A. Reese und R. Zellner, *Proceedings of the EUROTRAC Symposium '96*, P.M. Borrell, P. Borrell, K. Kelly und W. Seiler (Hrsg.), Computational Mechanics Publications, Southampton, 407 - 411, 1996.
- [223] G. Lammel, *Atmos.Environ.* **29**, 3257 - 3262 (1995).
- [224] O.C. Zafiriou, M.B. True und E. Hayon, *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, W.J. Copper und R.G. Zika (Hrsg.), ACS Symp.Ser.Vol. 327, American Chemical Society, Boston, 89 - 105 (1987).