



GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT
GÖTTINGEN

Partikelbildung bei der Alkenozonolyse und ihre Kopplung an die Radikalchemie

vorgelegt von

Claudia Keunecke

aus Bad Gandersheim

Göttingen 2012

Partikelbildung bei der Alkenozonolyse und ihre Kopplung an die Radikalchemie

Dissertation zur Erlangung des
mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der
Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Claudia Keunecke
aus Bad Gandersheim

Prüfer:
Dr. T. Zeuch
Prof. Dr. M.A. Suhm

angefertigt im
Institut für Physikalische Chemie
der Georg-August-Universität zu Göttingen

2012

Referent: Dr. T. Zeuch

Korreferent: Prof. Dr. M. A. Suhm

Tag der mündlichen Prüfung: 11.05.2012

Meine von mir verfasste Dissertation ist kein Plagiat, und den Vorwurf weise
ich mit allem Nachdruck von mir.

(Karl Theodor Maria Nikolaus Johann Jacob Philipp Franz Joseph Sylvester
Freiherr von und zu Guttenberg, 2011)

Danksagung

Viele Menschen haben mich in meinem Promotionsvorhaben unterstützt, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Zuerst geht dieser Dank natürlich an die offensichtlichen Personen: Dr. Thomas Zeuch und Prof. Dr. Martin Suhm, die Betreuung bzw. das Korreferat dieser Arbeit übernommen haben. Dr. Zeuch zeichnete sich dabei besonders durch sein Engagement sowie seine Begeisterungsfähigkeit für Messergebnisse und Interpretationsversuche aller Art aus, was das Arbeiten zu einem Erlebnis (der guten Art, um Missverständnisse an dieser Stelle zu vermeiden) machte. Prof. Suhm war bei experimentellen und theoretischen Problemen stets bereit, seine Expertise auf dem Gebiet der IR-Spektroskopie, der Molekulardynamik und zahlreichen anderen Aspekten zur Verfügung zu stellen.

Auch Herrn Prof. Hoyermann danke ich für viele Gespräche (manchmal auch mit wissenschaftlichem Thema) in den letzten Jahren, die Farbe in den Alltag gebracht haben.

Eine große Hilfe im Laboralltag war neben Michael Schlote und Clemens Heymann auf jeden Fall Werner Noack, der jederzeit bereit war, mir bei praktischen Problemen zur Seite zu stehen und mich auch politik- und nachrichtentechnisch auf dem neuesten Stand hielt. Auch bei den Werkstätten, stellvertretend für ihre Mitarbeiter seien die Leiter Volker Meyer, Andreas Knorr und Hans-Joachim Schlette genannt, konnte ich mich immer auf die zeitnahe Erfüllung meiner Wünsche verlassen.

Unterstützung fand ich im letzten Jahr bei experimentellen Arbeiten auch durch einige Bachelorstudenten, denen ich für ihr hohes Engagement und ihr Interesse an dem manchmal nervenraubenden Feld der Aerosolbildung danken möchte. Dies sind Philip Carlsson (zyklische Alkene), Christoph Dierking (ungesättigte Alkohole), Bastian Krüger (lineare Alkene), Benjamin Schröder (ungesättigte Carbonylverbindungen) und Janina Dege (SO₂-Simulationen).

Wenn der Blondinenfaktor zuschlug, fand ich bei Computerproblemen Unterstützung bei Norbert Neisen und Dr. Rainer Oswald, die sich nicht von meiner Unkenntnis (und teilweise auch Beratungsresistenz) abschrecken ließen und damit meist größere Katastrophen abwenden konnten.

Im Laufe des letzten Jahres hat sich außerdem eine Kooperation mit einer

Arbeitsgruppe aus Mainz ergeben, die es sich zur Aufgabe gemacht hat, das produzierte Aerosol zu analysieren. Für den hohen Arbeitsaufwand und die insgesamt nette Zusammenarbeit danke ich daher dem zuständigen Doktoranden Martin Beck wie auch seinem Arbeitsgruppenleiter Prof. Thorsten Hoffmann.

Meine Arbeitsgruppe hat sich in den mittlerweile über vier Jahren meiner Mitgliedschaft bis auf die permanenten Mitarbeiter einmal komplett ausgetauscht. Jeder Zusammensetzung war jedoch das gute Arbeitsklima gemein, so dass sich auch Treffen außerhalb des Institutes zu spaßigen Aktivitäten entwickelten. Besonders hervorheben möchte ich hier die Mitglieder, die diese Arbeit korrekturgelesen haben: Jonas Altnöder, Sascha Abraham und Julia Zischang. Mit Petra Lawecki werde ich wohl immer die Woche bei der H-Bond Tagung in Verbindung bringen, in der wir den Conference Desk gerockt haben. Dr. Jan Lennard Wolf danke ich für die Einarbeitung in die verwendeten Methoden.

Das unterhaltsamste Trio seit Tick, Trick und Track hat in den letzten Monaten viel zu meiner Aufheiterung beigetragen. Mein Dank geht deswegen auch an João Oliveira, Jonas Feldt und ganz besonders Dr. Johannes Dieterich. Johannes danke ich zusätzlich noch für die Zeit, die er in das Korrekturlesen dieser Arbeit, das Gucken schlechter Filme, die Soleiproduktion sowie die Lösung von Computer- und Theoriefragen investiert hat.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Botschwina für jahrelange gute Nachbarschaft, nette Gespräche in Mensen und Cafeterien sowie sein stetes Interesse an meiner Arbeit (und Person) danken.

Der gesamten Institutsbelegschaft, ganz besonders Dr. Markus Hold, danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft, die das Arbeiten sehr angenehm machte.

Die wichtigsten Personen in meinem Leben sollen am Ende genannt werden: meine Familie, die mir – jeder für sich und alle zusammen – jeden Tag aufs neue beweisen, dass Blut doch dicker ist als Wasser. Neben meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben, haben auch mein Bruder Tobias und meine Großmutter stets hinter mir gestanden und meine Ziele geteilt – DANKE! :)

Widmen möchte ich diese Arbeit meiner Oma Gretchen, die leider in der Zeit der Anfertigung verstorben ist.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	13
2.1. Spektroskopische Grundlagen	13
2.1.1. Welle-Korpuskel-Dualismus	14
2.1.2. Schwingungsspektroskopie	15
2.1.3. FTIR-Spektroskopie	18
2.1.4. LAMBERT-BEERSches Gesetz	20
2.2. Die Ozonolyse	22
2.2.1. Der allgemeine Ozonolysemechanismus nach CRIEGEE	22
2.2.2. Die Folgechemie	24
2.2.2.1. Unimolekulare Folgereaktionen	24
2.2.2.2. Bimolekulare Folgereaktionen	27
2.2.2.3. Die Bedeutung von Sauerstoff als Reaktionspartner in bimolekularen Reaktionen	29
2.3. Spezifische Reaktionsverläufe für die untersuchten Substanzen	33
2.3.1. Reine Kohlenwasserstoffverbindungen	34
2.3.2. Voroxidierte Edukte	36
2.4. Die Rolle von Radikalfängern	42
2.4.1. Cyclohexan	43
2.4.2. Butanolisomere	46
2.4.3. Wasserstoffperoxid	47
2.5. Die Kinetik von Ozonolysereaktionen	47
2.6. Struktur-Reaktivitäts-Zusammenhang: SAR	51
2.7. Nukleationstheorien	52
2.8. Der Einfluss von Schwefeldioxid (SO ₂) auf die Ozonolysereaktion	54
2.8.1. Oxidation und Kinetik	54
2.8.2. Auswirkungen von SO ₂ auf den Ozonolysemechanismus	56
3. Versuchsaufbau und experimentelle Methoden	59
3.1. Der experimentelle Aufbau	59
3.1.1. Ozonerzeugung	59
3.1.2. FTIR-Spektrometer	60
3.1.3. SMPS Partikelgrößenverteilungsanalysator	61

3.1.4. Die Aerosolzelle	67
3.1.5. Die Vormischkammern	69
3.2. Die Durchführung verschiedener Experimentvarianten	70
3.2.1. Allgemeines Vorgehen	71
3.2.2. Partikelbildungsmessungen	74
3.2.3. Kinetikmessungen	74
3.2.4. Produktbildungsmessungen	76
3.2.5. Radikalfängerexperimente	76
4. Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung	79
4.1. Kohlenwasserstoffverbindungen	79
4.1.1. Carbonsäuren	79
4.1.2. Alkene, Alkohole, Aldehyd und Keton	81
4.2. Ozon	84
4.2.1. Methoden der Ozonkonzentrationsbestimmung	84
4.2.1.1. IR-Messungen	85
4.2.1.2. UV-Optik	87
4.2.1.3. Der Ozonanalysator	90
4.2.2. Kreuzkalibrierung: UV-Optik vs. Analysator und UV-Optik vs. IR-Messung	93
4.3. Additiva	95
4.3.1. SO ₂	95
4.3.2. H ₂ O	99
4.3.3. C ₆ H ₁₂	101
4.3.4. C ₆ H ₁₀ O	103
5. Auswertungsmethoden	105
5.1. Bestimmung der Ozonkonzentration	105
5.2. Infrarotspektren	107
5.2.1. Kinetikmessungen	108
5.2.2. Produktbildungsstudien	109
5.3. Partikelbildungsmessungen	111
5.4. Quantenchemische Rechnungen	112
6. Ergebnisse	119
6.1. Kinetikstudien	119
6.1.1. C ₆ -Kohlenwasserstoffe	121
6.1.2. Voroxidierte Verbindungen	124
6.1.2.1. Alkohole	124
6.1.2.2. Carbonylverbindungen	125
6.1.2.3. Carbonsäuren	126

6.2.	Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung	130
6.2.1.	C ₆ -Kohlenwasserstoffe	131
6.2.1.1.	Methylcyclopenten	131
6.2.1.2.	1-Hexen und 2-Methyl-1-penten	136
6.2.2.	Voroxidierte Verbindungen	140
6.2.2.1.	Ungesättigte Alkohole	140
6.2.2.2.	Carbonylverbindungen	143
6.2.2.3.	Carbonsäuren	149
6.2.3.	Ketenbildung - Zusammenfassung	153
6.2.4.	Produktstudien unter SO ₂ -Beteiligung	159
6.2.4.1.	Endozyklische Alkene	160
6.2.4.2.	Exozyklische Alkene	166
6.3.	Produktstudien - Quantitative Auswertung	169
6.3.1.	OH-Ausbeute	169
6.3.2.	CO-Ausbeute	172
6.3.2.1.	C ₆ -Kohlenwasserstoffe	172
6.3.2.2.	Voroxidierte Verbindungen	174
6.4.	Partikelbildungsstudien	175
6.4.1.	C ₆ -Kohlenwasserstoffe	177
6.4.1.1.	Einfluss des Gesamtdruckes und des Badgases	177
6.4.1.2.	Einfluss von Radikalfängern	183
6.4.2.	Voroxidierte Verbindungen	188
6.4.2.1.	Alkohole	188
6.4.2.2.	Fazit: Partikelbildung durch die Ozonolyse un- gesättigter Alkohole	194
6.4.2.3.	Carbonylverbindungen	196
6.4.2.4.	Fazit: Partikelbildung durch die Ozonolyse un- gesättigter Carbonylverbindungen	200
6.4.2.5.	Carbonsäuren	202
6.4.2.6.	Untersuchung der Bedeutung sekundärer Reak- tionen	207
6.4.2.7.	Fazit: Partikelbildung durch die Ozonolyse un- gesättigter Carbonsäuren	214
6.4.3.	Fazit: Partikelbildung aus der Alkenozonolyse	216
6.5.	Experimente unter Schwefeldioxidzugabe	219
6.5.1.	Cyclohexen	222
6.5.2.	Methylcyclopenten	226
6.5.3.	Methylcyclohexen	227
6.5.4.	α-Pinen	228
6.5.5.	Methylencyclohexan	231
6.5.6.	β-Pinen	232
6.5.7.	Auswirkungen des Gesamtdruckes in SO ₂ -Anwesenheit	233

6.5.8. Einfluss durch Wasserzugabe	242
6.6. Abschätzung der Clusterstabilitäten	244
6.7. Partikelphasenanalyse	249
6.7.1. Methode	249
6.7.2. Analyseergebnisse	250
6.7.2.1. α -Pinen	250
6.7.2.2. Butensäure	252
7. Diskussion	257
7.1. Zentrale Rolle der OH / HO ₂ -Chemie? - Auswirkungen der Verwendung verschiedener Badgase	257
7.1.1. Kinetikstudien	257
7.1.2. Produktbildungsstudien - Abhängigkeit von Gesamtdruck und Badgas	262
7.2. Partikelbildungsmessungen	270
7.2.1. Beeinflussung der Intermediatchemie - Auswirkungen des Badgaswechsels	272
7.2.2. Beeinflussung der Intermediatchemie durch die Struktur des Eduktes	279
7.2.2.1. Auswirkungen der Vorfunktionalisierung der Edukte	279
7.2.2.2. Auswirkungen der Druckabhängigkeit - Die Rolle der CRIEGEE-Intermediate	285
7.3. SO ₂ -Experimente - Neue Ansatzpunkte durch Betrachtung des druckabhängigen Verhaltens?	291
8. Zusammenfassung	297
9. Ausblick	305
A. Anhang	I
A.1. Verwendete Substanzen	I
A.2. Experimentelle Bedingungen	II
A.2.1. Kinetikmessungen	II
A.2.2. Produktbildung	III
A.2.3. Partikelbildungsexperimente	IV
A.3. Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolysereaktion	V
A.3.1. Ergebnisse der einzelnen Kinetikmessungen	VIII
B. Kohlenstoffmonoxidausbeuten der einzelnen Experimente	XI
C. Reinspektren der verwendeten Substanzen (Auswahl)	XIII

D. Ergänzende Abbildungen zu Produktbildungsstudien	XV
D.1. 1-Hexen	XV
D.2. 2-Methyl-1-penten	XVII
D.3. 3-Buten-1-ol	XVIII
D.4. 1-Penten-3-ol	XX
D.5. 4-Penten-1-ol	XXII
D.6. 1-Penten-3-on	XXIV
D.7. 4-Penten-1-al	XXVI
D.8. Methacrylsäure	XXVIII
D.9. Butensäure	XXX
E. Ergänzende Abbildungen zur Partikelbildung - Butensäureozonolyse unter Zugabe verschiedener Additiva	XXXIII
F. Ergänzende Werte zu Clusterstabilitäten unter SO₂-Beteiligung	XXXV
G. Ergänzung zur UV-Analytik	XXXVII
H. Ergänzende Reaktionsmechanismen	XXXIX
I. Potenzielle Folgereaktionen voroxidierter Edukte	XLIII
I.1. Abfangreaktionen des CRIEGEE-Intermediates und gebildete Produkte als Gegenstand zukünftiger Untersuchungen	XLIII
Literaturverzeichnis	LXXI

1. Einleitung

Das Verständnis klimaverändernder Prozesse ist eine der zentralen wissenschaftlichen Herausforderungen der Gegenwart, jedoch sind viele Aspekte dieses Themas noch unverstanden und mit großen Unsicherheiten behaftet.

Der Kohlenstoffkreislauf beinhaltet beispielsweise unter anderem die Aufnahme und Freisetzung gasförmiger Spezies, wie Kohlenstoffdioxid und Methan, bis hin zu biogenen volatilen und semivolatilen organischen Verbindungen. Während erstere ihren Einfluss vor allem auf das Strahlungsbudget der Erde ausüben, spielen letztere eine direkte Rolle in photochemischen Kreisläufen der Atmosphäre und bilden damit einen Teil des globalen Kohlenstoffzyklus. Durch die photochemische Oxidation dieser Spezies werden unter anderem troposphärisches Ozon und *Sekundäres Organisches Aerosol (SOA)* gebildet, wobei die Emission dieser Spezies in allen Arten von Ökosystemen, von jahrhundertalten Wäldern über Grasland bis hin zu städtischen Gegenden, stattfindet. Die Raten sind dabei abhängig vom Typ des emittierenden Systems (Ackerland, Wald, Grasland o.a.), der Gesundheit der Vegetation, Jahreszeit, Temperatur, Intensität der Sonneneinstrahlung und einigen anderen Umgebungsfaktoren. Gleichzeitig sind die Ergebnisse von Feldstudien für eine Abschätzung der emittierten Mengen stark mit Unsicherheiten behaftet, die ihren Ursprung unter anderem in der Messmethode bzw. des in den Untersuchungen gewählten Bezugspunktes haben („*leaf scale vs. tower based methods on canopy scale vs. landscape scale with balloon profiling or aircraft methods*“) [1].

Von neuen, die Luftqualität betreffenden gesetzlichen Regelungen über Maximalgrenzen von Ozon- und Feinstaubgehalt (z.B. *US Ambient Air Quality Standards* oder deutsche *Feinstaubplaketten*, die den Zugang zu verschiedenen Innenstädten regeln [2]) motiviert, wird die Untersuchung *biogener volatiler organischer Substanzen (BVOC)* immer weiter vorangetrieben und auf neue Ebenen gebracht. Dazu gehört die Identifikation neuer biogen emittierter Sub-

stanzen, Messungen ihrer Emissions- und Reaktionsraten auf regionaler oder globaler Ebene, die Bestimmung der dabei entstehenden Reaktionsprodukte und der jeweiligen Ausbeuten.

Nach wie vor bleibt noch immer der atmosphärische Oxidationsmechanismus zu klären, insbesondere für Komponenten, deren Oxidation zu schwerflüchtigen und kondensationsfähigen Produkten führt. Die Charakterisierung des Aerosols bezüglich der entstehenden Ausbeuten und ihres molekularen Aufbaus ist eine Herausforderung für die aktuelle Forschung in diesem Gebiet [1].

Nachdem nachteilige Auswirkungen von aggressiven Spurengasen sowie Feinstaubpartikeln auf die menschliche Gesundheit entdeckt wurden, kam es zur Festlegung bestimmter primärer (für den Schutz der menschlichen Gesundheit) und sekundärer Grenzwerte (z.B. Schutz vor schlechter Sicht, Gesundheit von Tieren und Pflanzen) mit dem Ziel, bis zum Jahr 2020 mehr als 230 000 vorzeitige Todesfälle zu verhindern. Diese Regelungen umfassen neben Ozon auch Kohlenstoffmonoxid, Bleistäube, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid, wobei verschiedene Maximalwerte je nach Expositionsdauer (Stunden- vs. Jahresmittel) definiert sind. In Bezug auf die Feinstaubbelastung (*Particulate Matter* - *PM*) sind zwei Standards definiert, die sich auf den Größenbereich des Partikeldurchmessers beziehen. Damit wird der unterschiedlichen Art der Gefährdung Rechnung getragen, die aus der jeweiligen Partikelgröße resultiert [2]. Ein weiteres Problem ergibt sich jedoch aus der Tatsache, dass die Feinstaubbelastung massebasiert gemessen wird und Grenzwerte festgelegt sind, obwohl Studien darauf hinweisen, dass eher die Anzahl und Größe der Partikel, also eher die Oberfläche als die Masse, für die nachteiligen gesundheitlichen Folgen entscheidend sind [3].

Die Belastung durch *partikuläre Materie*, welche den Oberbegriff für extrem kleine, feste Partikel ebenso wie für flüssige Tröpfchen bildet, ist vor allem in einem Größenbereich unter $10 \mu\text{m}$ problematisch, da diese die natürlichen Barrieren in Nase, Rachen und Bronchien überwinden und daher bis in die Lunge gelangen, wo sie vor allem bei Personen mit geschwächtem Immunsystem, wie älteren Menschen, Kindern oder Erwachsenen mit Vorerkrankungen wie Asthma, negative gesundheitliche Folgen haben können. Dabei kann es zu akuten Erkrankungen, wie entzündlichen Reaktionen oder Herz- und Lungenkrankheiten, wie auch zu Langzeitschäden, etwa einer dauerhaft reduzierten Lungen-

funktion, chronischer Bronchitis und damit zu den bereits erwähnten vorzeitigen Todesfällen kommen.

Partikel unter $10 \mu\text{m}$ werden noch einmal in zwei Unterklassen aufgeteilt, denen spezifische Gefährdungen zugeschrieben werden: Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser zwischen $2.5\text{-}10 \mu\text{m}$ (*inhalable coarse particles*) und Partikel einer Größe von unter $2.5 \mu\text{m}$ (*fine particles*). Erstere werden vor allem durch Industriegänge, wie Abschleifprozesse oder das Aufwirbeln von Staub durch Straßenverkehr oder Wind freigesetzt. *Fine particles* sind so klein, dass sie bezüglich ihrer Oberflächenbeschaffenheit lediglich per Elektronenmikroskop nachgewiesen werden können. Als direkte Quellen kommen dabei alle Arten von Verbrennungsprozessen, einschließlich der in Automotoren, Energiekraftwerken, privater Holzverbrennung und Waldbränden sowie Brandrodungen in Frage. Es existieren für $\text{PM}_{2.5}$ -Partikel auch einige indirekte Quellen, da bei bestimmten Arten von Industrieanlagen sowie den genannten Verbrennungsprozessen Gase (z.B. NO_x , CO , SO_2) emittiert werden, die in der Atmosphäre weiterreagieren und auf diese Weise über sekundäre Reaktionswege zur Partikelbildung führen können [2].

Seit mehr als 50 Jahren ist der Zusammenhang zwischen atmosphärischen Oxidationsmitteln [4], der Emission von Kohlenwasserstoffverbindungen und der aus der Reaktion beider Partner resultierenden Partikelbildung bekannt und Gegenstand intensiver Forschung. Im Herbst 2011 lassen sich mit Google unter den Stichworten „particle formation, atmosphere“ über 3.44 Millionen Einträge im Internet finden, davon sind immerhin noch 661 000 als wissenschaftliche Artikel gekennzeichnet. Wird diese Suche zusätzlich um „isoprene“, das atmosphärisch relevante und in großer Menge (600 Tg/Jahr [5]) emittierte Terpen, eingegrenzt, finden sich 24 800 Treffer, von denen es sich bei 18 600 um Beiträge aus wissenschaftlichen Zeitschriften handelt¹.

Dieses Beispiel soll lediglich zeigen, wie intensiv gegenwärtig auf dem Gebiet der atmosphärischen Partikelbildung geforscht wird, allerdings auch die Problematik verdeutlichen. Aktuell konzentriert sich die Hauptrichtung in der Forschung auf atmosphärische Prozesse und versucht daher, diese Bedingungen möglichst genau zu imitieren, ein Bereich ist dabei die Ozonolyse von Koh-

¹Eingesehen am 6. November 2011.

lenwasserstoffen. Für diese Experimente werden riesige Forschungsreaktoren in Dimensionen eines Einfamilienhauses konstruiert und in Betrieb genommen. Beispiele dafür sind etwa die *AIDA-Smog Chamber* am *KIT* in Karlsruhe mit einem Volumen von 78 m³ oder auch die auf europäischer Ebene von Zusammenschlüssen mehrerer Partnern im Rahmen des *EUROCHAMP*-Projekts konstruierte 200 m³ fassende *EUPHORE*- oder die sogar 270 m³ große *SAPHIR*-Reaktionskammer ².

Ein Problem ließ sich allerdings trotz mit hohem experimentellen Aufwand betriebener Arbeit auf diesem Gebiet noch nicht lösen – niemand kann bisher den Prozess der ozonolyse- oder anderweitig induzierten Partikelneubildung geschlossen erklären, niemand konnte eine allgemeingültige Theorie aufstellen, die auf sämtliche, oder zumindest die wichtigsten, in der Atmosphäre vorkommenden Substanzen und Substanzklassen anwendbar ist. Stattdessen werden immer neue Hypothesen aufgestellt, die den Befund eines bestimmten Experimentes unter bestimmten Bedingungen mit einer bestimmten organischen Verbindung erklären sollen. Allerdings krankt dieses Vorgehen daran, dass durch die Simulation der sehr geringen atmosphärischen Konzentrationen an den Grenzen der Nachweisbarkeit von Edukten und Produkten gearbeitet werden muss. Hier können schon geringe prozentuale Abweichungen zu großen Diskrepanzen in den Ergebnissen führen, die aufgrund des oft singulären Charakters der Messungen nicht als eine zufällige Streuung der Anfangsbedingungen interpretiert werden. Auch die „Compound X“ [6] ist ein beliebter Kandidat für die bisher noch offene Position der nukleationsinitiierenden Substanz, die eventuell für *JEDE* partikelbildende Reaktion verantwortlich sein kann (oder sein soll). Das zugrunde liegende Problem ist daher die Unkenntnis des genauen Mechanismus, der den entscheidenden Schritt zur Nukleation darstellt. Auch was „Compound X“ ist (oder ob sie überhaupt existiert) ist unbekannt, auch wenn einige Arbeitsgruppen die Stoffgruppe der Amine aufgrund von Feld- und Labormessungen für einen vielversprechenden Kandidaten halten [6].

Die Folge dieser Unkenntnis wirkt sich jedoch stark auf die Vorhersagegenauigkeit von Klimamodellen und damit der globalen Erwärmung aus. Partikel kön-

²Unter den genannten Namen lassen sich ebenfalls im Internet detaillierte Beschreibungen abrufen, daher wird hier auf eine Aufzählung der Webseiten verzichtet.

nen das Klima auf verschiedene Arten beeinflussen. Sie können beispielsweise direkte Wirkungen haben, wie die durchmesserabhängige Absorption bzw. Streuung von Infrarotstrahlung, die von der Sonne auf die Erde trifft und zu einer Erwärmung oder, bei Verringerung der auftreffenden Strahlungsmenge durch abschirmende Prozesse, Abkühlung führen kann [7]. Problematisch ist der erste Effekt auch, wenn sich größere (Ruß-) Partikel auf Schnee- und Eisflächen niederschlagen, die absorbierte Wärmeenergie an diese abgeben und damit zu einer erhöhten Schmelze führen [8]. Allerdings überwiegen vermutlich die indirekten Effekte der Partikel, welchen eher abkühlende Effekte zugeschrieben werden. Aerosole mit einem Durchmesser oberhalb von 100 nm können als Wolkenkondensationskeime (*cloud condensation nuclei* - CCN) dienen. In einer übersättigten Wasserdampfumgebung induzieren sie die Kondensation der Wassermoleküle auf ihnen, wodurch die Wolkenbildung gefördert wird. Gleichzeitig beeinflussen sie auch die Eigenschaften der so gebildeten Wolken, indem sie durch das Angebot von vielen Kondensationskeimen die Größe der einzelnen Wassertröpfchen verringern, das Abregnen verzögern und damit die Lebensdauer der Wolken erhöhen [7].

Durch natürliche Nukleationsereignisse wird sowohl direkt wie auch indirekt Einfluss auf Wetter und Klima ausgeübt. Die Unsicherheit in den Vorhersagen von Nukleationsereignissen, ihrer Häufigkeit, Stärke und Lokalisierung hat daher direkte Auswirkung auf die aus diesen Daten erarbeiteten klimarelevanten Simulationen, z.B. die Wolkenbildung und das Albedo der Erde betreffend, wie Abbildung 1.1 zeigt.

Ein weiterer Nachteil der genannten Smog Chamber-Experimente ist die apparativ aufwendige und zeitaufwendige experimentelle Durchführung. Aufgrund der riesigen Volumina dauert die Durchführung eines Nukleationsexperimentes mit den nötigen Evakuierungs-, Befüllungs- und Durchmischungszyklen einen ganzen Tag oder länger, weshalb die erhaltenen experimentellen Ergebnisse sehr ausführlich bearbeitet und interpretiert werden müssen. Allerdings besitzen sie durch die nur schwer mögliche Reproduzierbarkeit der Bedingungen stets eher singulären Charakter, da eine Wiederholung der jeweiligen Experimente sehr aufwendig wäre und daher keine statistische Betrachtung der Messergebnisse möglich ist. Gleichzeitig macht dies eine Reproduktion der Daten nicht einfacher, da vor allem die Durchmischung der Reaktanden mit Propellern

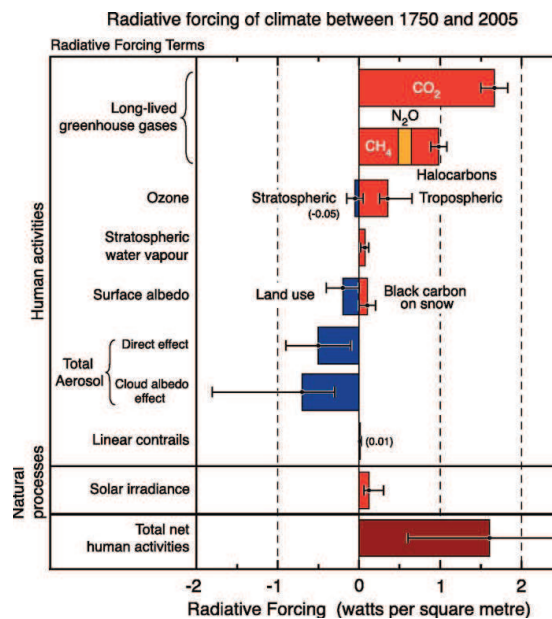


Abb. 1.1.: Verschiedene Effekte auf den vom IPCC eingeführten Strahlungsantrieb (*radiative forcing*) und ihre Unsicherheiten, entnommen aus dem aktuellen Bericht des Weltklimarates (*IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change*) [7].

oder ähnlichem nur bedingt kontrolliert erfolgen kann.

Die atmosphärische Partikelbildung kann durch verschiedene Prozesse verursacht werden, von denen ein Teil die atmosphärische Oxidation von biogen oder anthropogen emittierten ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen darstellt. Die Hauptvertreter dieser oxidativen Substanzen sind neben Hydroxyl- (HO) und Nitrat-Radikalen (NO₃) auch das Spurengas Ozon (O₃). Durch Oxidation der organischen Verbindungen wird über meist mehrere Zwischenschritte die Flüchtigkeit der Produkte so weit herabgesetzt, dass ab einem bestimmten Punkt die Nukleation einsetzt [9]. Neben diesen, auf organische Komponenten zurückführbaren Vorgängen der Aerosolbildung sind auch solche unter ausschließlicher Beteiligung anorganischer Verbindungen bekannt. Vertreter sind beispielsweise die binäre (Schwefelsäure / Wasser [10]) oder ternäre (Schwefelsäure / Wasser / Ammoniak [10]) Nukleation. Auch eine ioneninduzierte Partikelbildung [10] oder eine durch Iodoxide und Halogenverbindungen verursachte Aerosolbildung [11] konnte bereits nachgewiesen werden. Zusätzlich wird auch über die Möglichkeit einer Partikelbildung aus der Reaktion von organischen

Verbindungen und Schwefelsäure diskutiert [12].

Neuere Arbeiten erörtern teilweise sehr kontrovers, welche Rolle dem organischen und dem anorganischen Anteil der Partikelbildung für die Keimproduktion, die die Partikelanzahl in einem betrachteten Volumen determiniert, und dem Masseaufbau, als Maß für die Partikelgröße, zukommen. DONAHUE *et al.* [13] kommen in ihren neuesten Arbeiten zu dem Schluss, dass Schwefelsäure und aus oder mit ihr gebildete Cluster sich zwar positiv auf die Aerosolbildung auswirken können, der Hauptteil des Partikelwachstums jedoch auf Kondensationsprozesse mit organischen Verbindungen, etwa oxidierten Ozonolyseprodukten, zurückzuführen ist.

Der in der hier vorgelegten Arbeit verfolgte Ansatz ist in Kenntnis der Problematik bei Experimenten in Rauchkammern ein anderer. Er schließt aus den Vorgängen in der Gasphase, charakterisiert durch die Kinetik und Produktbildung, auf die Entwicklung der Partikelphase. Statt eine Simulation der realen Atmosphäre anzustreben, werden hier ausdrücklich als solche zu verstehende Modellexperimente durchgeführt, in denen nur in einigen Fällen atmosphärenrelevante Konzentrationen oder Substanzen verwendet werden. Die unter vergleichsweise hohen Anfangskonzentrationen erhaltenen Ergebnisse sollen einen Teil zur Grundlagenforschung beitragen, um möglicherweise die entscheidenden, zur Partikelbildung führenden Vorgänge der Ozonolysereaktion zu identifizieren.

Der Untersuchung der Ozonolysereaktion wurde der Vorzug gegenüber anderen möglichen zuvor beschriebenen Varianten gegeben, da sie im Vergleich mit anderen nukleationsinduzierenden Prozessen mit recht einfachen Mitteln unter kontrollierten Bedingungen durchführbar ist (vgl. Abschnitt 3) und Ozon außerdem das in der höchsten Konzentration vorliegende der zuvor genannten Spurengase ist [14].

Der Vorteil in der eingesetzten, lediglich 64 L fassenden Reaktionszelle liegt aufgrund ihrer Konstruktion in der Möglichkeit, die Reaktionsbedingungen sehr präzise kontrollieren zu können. Dies betrifft vor allem die Expansionsbedingungen, die Durchmischung der Reaktanden und die Druckvariation – Parameter, die sich als kritische Punkte innerhalb des Nukleationsprozesses herausgestellt haben, wie sich aus Versuchen mit einer Vorgängerapparatur ergab [15, 16].

Oxidierete Reaktanden: Variation von Oxidationsgrad und Abstand der Funktionalitäten

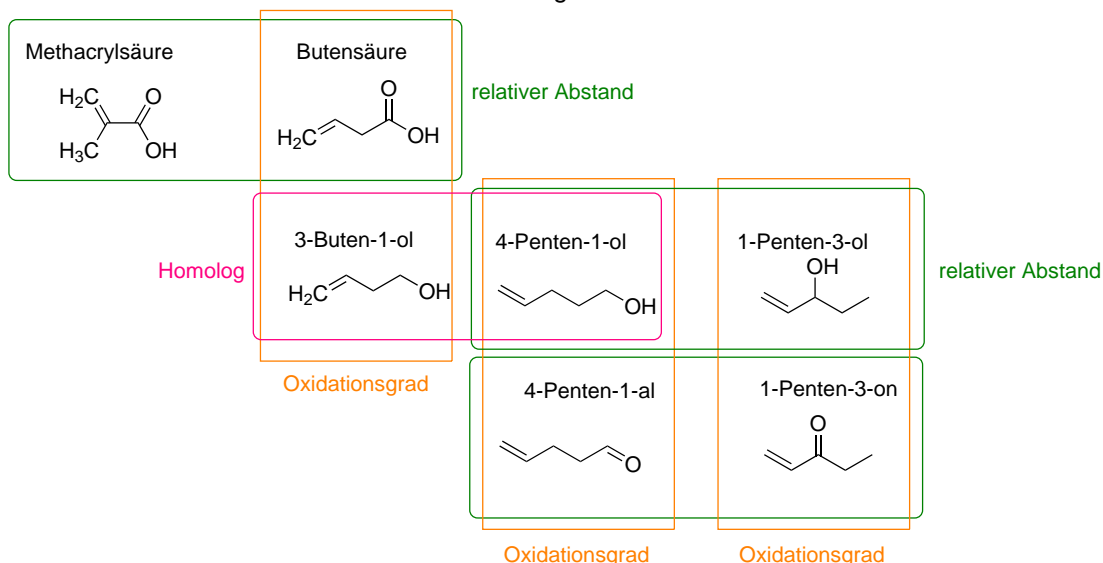


Abb. 1.2.: Oxidierte Komponenten und die betrachteten Abhängigkeiten im Reaktionsverhalten.

Um die genannten kritischen Punkte identifizieren und in ihrer Wirkung charakterisieren zu können, bildet die gezielte Variation verschiedener Parameter den Kernpunkt dieser Arbeit. Zum einen gehört dazu die Auswahl der verwendeten Edukte. Diese umfasst ...

- die Verwendung von Substanzen mit verschiedenartigen funktionellen Gruppen (ungesättigte Carbonsäuren, Carbonylverbindungen, Alkohole), um die Auswirkungen des Oxidationsgrades einer zusätzlichen funktionellen Gruppe im Alken zu analysieren (Abb. 1.2, senkrecht).
- die Variation des relativen Abstandes zwischen den funktionellen Gruppen, um die Auswirkungen auf das Partikelbildungsvermögen und die gebildeten Gasphasenprodukte zu betrachten (Abb. 1.2, waagrecht).
- die Verwendung reiner Kohlenwasserstoffverbindungen³ unter Betrachtung der Auswirkungen auf Partikelausbeuten und Reaktionsprodukte, um durch die Veränderung des reaktiven Zentrums zur Aufklärung verschie-

³Dieser Begriff wird im Folgenden für die nicht voroxidierten Komponenten verwendet, um sie von den sauerstoffhaltigen Edukten abzugrenzen.

Reine Kohlenwasserstoffe: Variation des reaktiven Zentrums

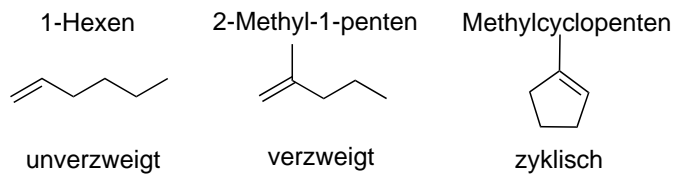


Abb. 1.3.: Reine Kohlenwasserstoffverbindungen und Darstellung der untersuchten Abhängigkeiten.

dener Reaktionskanäle und Verzweigungen innerhalb des Mechanismus zu gelangen (Abb. 1.3).

Zum anderen wird die Reaktionsumgebung von außen beeinflusst. Dies geschieht anhand ...

- der Durchführung der Experimente bei verschiedenen Gesamtdrücken, da die Wahrscheinlichkeit der Stabilisierung energiereicher Zwischenprodukte mit zunehmendem Druck und der daraus resultierenden steigenden Häufigkeit desaktivierender Stöße mit Badgasmolekülen wächst. Es wird i.d.R. der Druckbereich von 30 mbar bis 1000 mbar untersucht, die Variation beträgt also mehr als einen Faktor 30.
- der Verwendung verschiedener Badgaszusammensetzungen, da durch Variation des Sauerstoffgehaltes die Beschreitung bestimmter Reaktionskanäle bevorzugt oder unterdrückt werden kann (s. Abb. 1.4).

Eine entscheidende Weiche im Partikelbildungsprozess stellt nach Untersuchungen zahlreicher Arbeitsgruppen [12, 17–21] der *Vinylhydroperoxidkanal*⁴ dar, über den die in der Ozonolyse entstehenden Intermediate zum Teil zerfallen können. Auf den Zerfall über diesen Reaktionskanal kann, wie in Abb. 1.4 schematisch dargestellt, über Variation des Druckes (Beeinflussung der Intermediatstabilität) und die Wahl der Eduktstruktur oder des Badgases Einfluss (Beeinflussung der Peroxy- / Alkoxychemie) genommen werden. Während die Vorgänge zwischen der Bildung des CRIEGEE-Intermediates in der Ozonolysereaktion und des Eintritts in die Peroxy- / Alkoxychemie recht gut

⁴Die hier angesprochenen Prozesse werden ab Kapitel 2.2.2.1 ausführlich beschrieben.

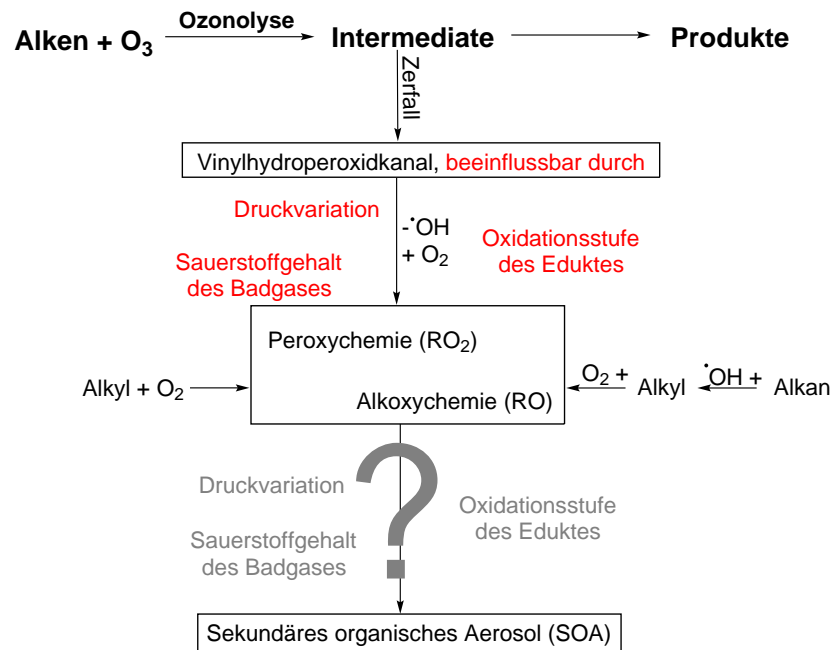


Abb. 1.4.: Einflussmöglichkeiten auf (möglicherweise) entscheidende Schritte im Partikelbildungsprozess.

verstanden sind, bleiben in den Schritten von diesem Punkt bis zur Bildung von sekundärem organischen Aerosol noch einige offene Fragen zu klären. Dies soll durch gezielte Beeinflussung der intermediären Chemie erreicht werden. Dieser Reaktionspfad besitzt wegen des natürlichen Vorkommens von OH-Radikalen auch Bedeutung für die atmosphärischen Vorgänge.

Schließlich werden auch einige atmosphärenrelevante Partikelbildungsexperimente durchgeführt, um zu überprüfen, ob die aus den Modellexperimenten gezogenen Schlüsse auch für biogene Verbindungen anwendbar sind. Bei den in Abbildung 1.5 im oberen Teil gezeigten Verbindungen handelt es sich um häufig in Untersuchungen zur Ozonolyse als Modellsubstanzen verwendete Strukturanaloga zu den unten dargestellten biogen emittierten Terpenen α - und β -Pinen, da sie das gleiche Strukturmotiv am reaktiven Zentrum zeigen.

Mit diesen Substanzen werden vor allem die Auswirkungen von SO₂-Zugaben und ihrer Variation auf Partikel- und Produktbildung während der Ozonolyse untersucht. Dieses Thema wird schon länger in verschiedenen Arbeitsgruppen bearbeitet. Wegen des hohen Nukleationsvermögens in während der

Biogen emittierte Terpene und zugehörige Modellsubstanzen

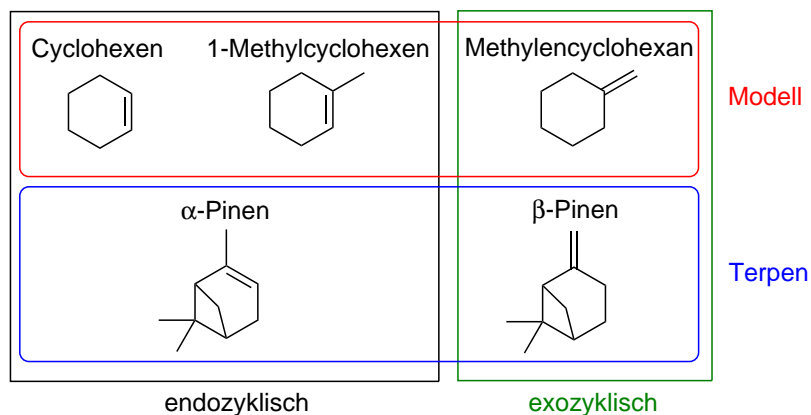


Abb. 1.5.: Reine, biogen emittierte Kohlenwasserstoffverbindungen und zugehörige Modellsubstanzen.

Ozonolyse aus Schwefeldioxid entstehender Schwefelsäure und ihres atmosphärischen Vorkommens (bekannt z.B. aus Verbrennung fossiler Brennstoffe und dem daraus folgenden Auftreten sauren Regens) wurde dieser Säure z.T. schon die Rolle der "Compound X" zugeschrieben, was allerdings in letzter Zeit zunehmend bezweifelt wird [22].

Wegen des hohen Interesses am Schwefelsäureeinfluss wird daher durch Variation der zugegebenen SO_2 -Partialdrücke, als Unterthema der schon genannten Badgasvariation, untersucht, ob die (anorganische) Schwefelsäurebildung oder die (organische) Nukleation durch die Alken-Ozon-Reaktion die Partikelausbeuten dominiert. Zudem werden auch hier Produktstudien durchgeführt, um festzustellen, ob exo- und endozyklische Alkene unterschiedlich auf SO_2 -Anwesenheit reagieren. Von besonderem Interesse ist auch in diesem Themenkomplex die Auswirkung des Gesamtdruckes.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die theoretischen Grundlagen zu den Untersuchungen dargestellt (Kapitel 2), die sich mit verschiedenen Aspekten der Alkenozonolyse beschäftigen. Kapitel 3 behandelt im Anschluss daran den experimentellen Aufbau und beschreibt das Vorgehen bei den verschiedenen Experimentvarianten. Aufgrund der Diversität der verwendeten organischen Edukte und den daraus folgenden unterschiedlichen Eigenschaften

wird in Kapitel 4 der Konzentrationsbestimmung der einzelnen Verbindungen ein eigener Abschnitt gewidmet, bevor in Kapitel 5 eine Beschreibung der Auswertungsmethoden erfolgt. Das Kernstück der hier vorliegenden Arbeit bildet Kapitel 6, in dem die Darstellung der Ergebnisse der verschiedenen Experimente zu Kinetik, Produkt- und Partikelbildung erfolgt. Um für den Leser trotz des großen Umfangs und der Verschiedenartigkeit der untersuchten Edukte und Aspekte dieser Daten ein möglichst hohes Maß an Übersichtlichkeit zu erhalten, erfolgen Teile der Interpretation sowie des Vergleichs mit Literaturstudien bereits am Ende der jeweiligen Auswertungskapitel. Eine globale Zusammenführung erfolgt anschließend in der Diskussion in Kapitel 7, bevor mit Zusammenfassung (Kap. 8) und Ausblick (Kap. 9) die Arbeit beendet wird.

2. Theorie

2.1. Spektroskopische Grundlagen

Spektroskopie ist abgeleitet von lat. *spectrum* für *Bild, Erscheinung* und bezeichnet die Lehre von Erzeugung, Beobachtung, Registrierung, Ausmessung sowie Deutung von Spektren. Ein Spektrum ist dabei die Bezeichnung für jede Anordnung von Dingen oder Eigenschaften nach ihrer Größe. Die Darstellung von elektromagnetischer Strahlung kann z.B. in Abhängigkeit von deren Wellenlänge, Schwingungsfrequenz oder Energie erfolgen ([23], S. 4231).

Die Spektroskopie ist ein experimentelles Verfahren, das anhand der Aufnahme und Auswertung eines Spektums („Farbzerlegung“) von Lichtquellen untersucht, wie Materie und elektromagnetische Strahlung miteinander wechselwirken. Die Deutung der Spektren und ihrer Feinstruktur erfolgt mit Mitteln der Quantenmechanik und der theoretischen Chemie. Durch Absorption, Emission oder Streuung elektromagnetischer Strahlung an Atomen, Molekülen, Ionen und Radikalen kann die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgen. So kann die Konstitution einzelner Spezies ermittelt, ihr Auftreten nachgewiesen und ihre Eigenschaften bestimmt werden ([23], ebd.). Die Methode ist grundsätzlich unabhängig davon einsetzbar, ob die Atome und Moleküle in der Gasphase, flüssig, als Festkörper oder an einem Festkörper adsorbiert vorliegen ([24], S. 1).

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde die *FTIR-Spektroskopie* benutzt, um die Konzentrationen der Reaktanden und die erhaltenen Produkte sowie deren Beschaffenheit zu charakterisieren. Die Grundlagen dieser Methode werden im Folgenden beschrieben¹.

¹Eine ausführliche Einführung in die Thematik bieten z.B. BANWELL und MCCASH [25] sowie HOLLAS [24]. Die folgenden Ausführungen orientieren sich hauptsächlich an diesen.

2.1.1. Welle-Korpuskel-Dualismus

Das Spektrum elektromagnetischer Strahlung erstreckt sich über einen Bereich von Radiowellen ($\lambda = 10^3$ m) bis zur Gammastrahlung ($\lambda = 10^{-12}$ m) (u.a. [24], S. 1). Das für den Menschen sichtbare Licht umfasst lediglich den Wellenlängenbereich zwischen 380 nm und 780 nm ([26], S. 2449). λ [m] bezeichnet dabei die Wellenlänge, die der Abstand zweier benachbarter Wellenorte gleicher Schwingungsphase ist. Sie berechnet sich aus dem Quotienten von Lichtgeschwindigkeit c (ca. $2,998 \cdot 10^8$ m/s im Vakuum) und Schwingungsfrequenz ν [$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$] ([24], S. 37):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2.1)$$

Eine für die Spektroskopie wichtige Größe ist weiterhin die *Wellenzahl* $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}], die als Kehrwert der Wellenlänge die Anzahl von Schwingungen pro einer bestimmten Länge (üblicherweise Zentimeter) angibt. Sie ist proportional zur Energie einer Welle.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.2)$$

Die Definitionen der klassischen Physik behandeln das Licht ausschließlich als Welle. Je kürzer jedoch die Wellenlänge der Strahlung durch einen zunehmenden Impuls wird (*de Broglie-Wellenlänge*), desto mehr ähneln die Eigenschaften der Wellenzüge denen eines bewegten Teilchens (*Welle-Korpuskel-Dualismus*). Die Gesetzmäßigkeiten, die das Licht ausschließlich als Welle betrachten, waren mit wachsenden technischen Möglichkeiten Anfang des 20. Jahrhunderts schließlich nicht mit experimentellen Befunden in Einklang zu bringen².

Dieser Widerspruch wurde mit der Postulierung der *Strahlungsgleichung* am *Schwarzen Strahler* durch MAX PLANCK aufgelöst, nach der die Energie auf diskrete Mengen (*Quanten*) beschränkt wird. Die Energie eines Oszillators der

²Vgl. etwa die ausbleibende *UV-Katastrophe*, die aus dem RAYLEIGH-JEANS-Gesetz folgen würde ([27], S. 338f.).

2.1. Spektroskopische Grundlagen

Frequenz ν kann unter Verwendung der Fundamentalkonstanten $h = 6.62608 \cdot 10^{-34}$ Js (PLANCK'sches Wirkungsquantum) berechnet werden:

$$E_{\text{Photon}} = h \cdot \nu \quad (2.3)$$

Auch von ALBERT EINSTEIN wurde das Licht als Korpuskel, Photonen genannt, interpretiert. Die Definition der Lichtintensität [$\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$] ergibt sich aus der Gesamtenergie E (Produkt aus Anzahl der Photonen und Energie der einzelnen Photonen), die bei Bestrahlung mit Licht pro Zeiteinheit t auf eine Fläche A_F fällt³, in Verbindung mit Gl. 2.3 ([28], S. 5).

$$I = \frac{E}{A_F \cdot t} \quad (2.4)$$

$$= \frac{n_{\text{Photonen}} \cdot h \cdot \nu_{\text{Photon}}}{A_F \cdot t} \quad (2.5)$$

2.1.2. Schwingungsspektroskopie

Wie bereits der Begriff der *elektromagnetischen Strahlung* nahelegt, enthält diese Art Strahlung einen elektrischen (\vec{E}) und einen magnetischen Anteil (\vec{H}), die beiden Felder stehen orthogonal zueinander. Elektromagnetische Strahlung wird durch die periodische Änderung eines Dipolmoments erzeugt, wobei die Frequenz der des oszillierenden Dipols entspricht.

Wie beschrieben, benutzt die Schwingungsspektroskopie im IR-Bereich die Eigenschaft von Materie, mit elektromagnetischer Strahlung zu wechselwirken, indem sie diese beispielsweise absorbiert. Dazu müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Zunächst ist es notwendig, dass sich ein Dipolmoment ausbilden kann. Licht kann lediglich absorbiert werden, wenn es mit einem in gleicher Frequenz oszillierenden Dipol in Wechselwirkung tritt, dessen Energieniveaus nach PLANCK ebenfalls gequantelt sind (s. Gl. 2.6, nach [24], S. 4f.).

³A für die Fläche wird mit dem Index F versehen, um eine Verwechslung mit der Absorbanz A zu vermeiden.

$$E = n \cdot h \cdot \nu \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

Nur in diesem Fall kann ein Photon seine gesamte Energie als Quant an den Oszillator abgeben und diesen in einen energetisch angeregten Zustand überführen. Durch thermische Relaxation, d.h. Stöße mit Nachbarmolekülen, bei denen Überschussenergie in Form von kinetischer Energie übertragen wird, kann das Molekül wieder in seinen Grundzustand zurückkehren. Dieser Effekt ist ebenfalls durch spontane Emission möglich, bei der Strahlung diffus in alle Raumrichtungen ausgesendet wird ([25], S. 13ff.).

Beispielsweise im Falle eines zweiatomigen heteronuklearen Moleküls kann sich ein Dipol ausbilden, sofern sich die Elektronegativitäten der Atome genug unterscheiden. Eine durch Schwingung verursachte periodische Änderung des Dipolmoments kann beispielsweise durch IR-Strahlung angeregt werden. Die Bindungsstärke eines Moleküls beschreibt in diesem Fall gleichzeitig die Stärke der Anziehungskräfte zwischen den beiden entgegengesetzten Ladungen eines Dipols. In der klassischen Physik wird die Molekülschwingung beschrieben durch die Theorie des *harmonischen Oszillators*. Diese wird unter der Annahme abgeleitet, dass die Vibrationsbewegung dem HOOKE'schen Gesetz (Gl. 2.7) gehorcht. Dieses sagt aus, dass die Rückstellkraft F proportional zur Auslenkung vom Gleichgewichtsabstand ($r - r_e$) ist, k ist dabei eine (molekülspezifische) Proportionalitätskonstante (Kraftkonstante $k > 0$).

$$F = -k \cdot (r - r_e) \quad (2.7)$$

Die Potentialkurve wird durch eine Parabel dargestellt und die Quantelung der Schwingungsenergie nach PLANCK liefert durch Lösung der *Schrödinger-Gleichung* für den harmonischen Oszillator äquidistante Energieniveaus nach folgender Gleichung:

$$E_v = h \cdot \nu_0 \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.8)$$

2.1. Spektroskopische Grundlagen

ν steht in dieser Gleichung für die Schwingungsquantenzahl, die ganzzahlige Werte ab Null annehmen kann, ν_0 [Hz] für die Eigenschwingungsfrequenz des Oszillators ([24], S. 23).

Nach dieser Interpretation der Schwingung ist es unmöglich, dass ein Molekül dissoziiert, da die potentielle Energie für große Abstände ins Unendliche läuft. Da in der Realität der Bindungsbruch bei zu großer Auslenkung jedoch stattfindet, kann die Gesetzmäßigkeit von HOOKE nur bei geringen Auslenkungen vom Gleichgewichtsabstand als gültig angesehen werden.

Die dem tatsächlichen Verhalten eines Moleküls eher entsprechende Beschreibung liefert das Bild des *anharmonischen Oszillators*. Da die Federkonstante k bei der Dissoziation (d.h. großen Abständen r) in zwei neutrale und sich daher nicht gegenseitig beeinflussende Atome Null wird, kann r ohne weitere Änderung der potenziellen Energie unendlich groß werden. Daher muss die Potentialkurve bei $r \rightarrow \infty$ gegen einen Grenzwert laufen, diese Asymptote entspricht der Dissoziationsenergie D_e . In der Nähe der Dissoziationsgrenze strebt k gegen Null, die Bindung wird schwächer und die Kurve verläuft im Vergleich zur Potentialkurve des harmonischen Oszillators flacher. Bei einem Abstand der Kerne, der kleiner als der Gleichgewichtsabstand ist, verläuft die Kurve des anharmonischen Oszillators steiler, weil die Abstoßung der positiv geladenen Atomkerne eines Moleküls oder die negativ geladenen inneren Schalen eine weitere Annäherung verhindern. Das *Morse-Potential* $V(x)$ (Gl. 2.9, nach [24], S. 134) ist ein Beispiel für den Verlauf der Potentialkurve eines anharmonischen Oszillators, der jedoch für kleine Molekülabstände keine realen Ergebnisse liefert. Aus ihm folgt weiterhin, dass die gequantelten Energieniveaus nicht äquidistant sind, sondern mit zunehmender Quantenzahl ν in der Nähe der Dissoziationsenergie zusammenrücken.

$$V(x) = D_e \cdot [1 - \exp(-ax)]^2 \quad (2.9)$$

$x = r - r_e$ steht dabei für die Auslenkung, a und D_e sind charakteristische Konstanten für einen bestimmten elektronischen Zustand eines Moleküls.

Während für den harmonischen Oszillator (ohne Berücksichtigung der elektrischen Anharmonizität) lediglich Schwingungsanregungen nach der Auswahl-

regel $\Delta v = \pm 1$ erlaubt sind, sind für den anharmonischen Oszillator auch Übergänge mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3...$ möglich, welche als Obertonschwingungen bezeichnet werden.

2.1.3. FTIR-Spektroskopie

Allgemein kann die Lage eines Moleküls aus N Atomen im Raum durch drei Raumkoordinaten pro Atom beschrieben werden, es besitzt somit $3N$ Freiheitsgrade. Da für die Translations- und Rotationsbewegung jeweils 3 Freiheitsgrade für jede Raumachse abgezogen werden müssen, bleiben $3N-6$ Freiheitsgrade für die Schwingungsbewegung bestehen. Sofern ein betrachtetes Molekül linear ist und bei der Rotation um die Bindungsachse nahezu kein Trägheitsmoment besitzt, entfällt dieser Freiheitsgrad und es sind $3N-5$ *Grundschnwingungen* möglich ([25], S. 94). Schwingungen entlang einer Bindungsachse werden als *Valenz-* oder *Streckschwingungen* bezeichnet, bei *Deformations-* oder *Knickschwingungen* handelt es sich um Schwingungen, bei denen sich der Bindungswinkel ändert. In beiden Fällen handelt es sich um so genannte *Normalschwingungsmoden*, bei denen alle Atome des bewegten Moleküls in derselben Frequenz schwingen und gleichzeitig ihre Ruhelage durchlaufen ([25], S.95f.).

Mit wachsender Atomzahl nimmt auch die Zahl der möglichen Schwingungen zu, weshalb hochmolekulare Verbindungen komplexe Spektren aufweisen, die in festgelegten Bereichen als Gesamtbild für bestimmte Strukturen spezifisch sind (*Fingerprintbereich*, bei C–C-Gerüstschnwingungen z.B. im Bereich von $700-1400\text{ cm}^{-1}$). Funktionelle Gruppen zeigen unabhängig von der Gesamtstruktur einer bestimmten Substanz stets eine oder mehrere charakteristische Banden im selben Frequenzbereich, die so genannten *charakteristischen Gruppenfrequenzen* ([25], S. 110ff.). Somit ist es möglich, Rückschlüsse auf die Struktur einer unbekanntes Substanz zu ziehen und in Verbindung mit weiteren analytischen Verfahren wie der NMR-Spektroskopie oder Massenspektrometrie eine Strukturaufklärung zu erreichen.

Die Absorptionsspektroskopie weist in der Praxis den Mangel auf, dass durch die Aufspaltung in die einzelnen Frequenzen an einem Gitter der Lichtstrahl nur in abgeschwächter Form bei Probe bzw. Detektor angelangt. Zudem muss

2.1. Spektroskopische Grundlagen

durch sukzessive Verstellung des Gitters oder Bewegung des Detektors jede Wellenlänge einzeln durchgescannt werden, was die Aufnahme eines Spektrums zeitlich ausdehnt. Es bietet also Vorteile, wenn gleichzeitig die gesamte Lichtintensität aller sich überlagernder Wellen auf eine Probe trifft und auch detektiert werden kann. Die von der Strahlungsquelle ausgesendete Strahlung besteht aus vielen sich überlagernden Wellenlängen, die von der Kreisfrequenz ω_1 und Zeit t abhängt. Die allgemeine Darstellung einer Schwingung S_1 in Form einer Cosinusfunktion ergibt sich dabei als $S_1 = A_1 \cdot \cos(\omega_1 \cdot t)$, wobei A_1 die maximale Amplitude ist. Da die verschiedenen Frequenzen des Lichts damit jedoch auch gleichzeitig verschiedene Schwingungszustände beeinflussen können, ist das sich ergebende Gesamtbild in einem Spektrum nicht sofort eindeutig einer bestimmten Anregung zuzuordnen. Abhilfe bietet die so genannte *Fourier-Transformations-Spektroskopie*, die auch in der vorliegenden Arbeit angewandt wird. Diese Methode ermöglicht, die einzelnen Intensitäten und Frequenzen einer Schwingung zu ermitteln. Zu den genaueren mathematischen Zusammenhängen sei auf die Arbeiten von NOTHDURFT [29] und dort zitierten Arbeiten sowie BANWELL [25], S. 26ff., und HOLLAS [24], S. 45ff., verwiesen.

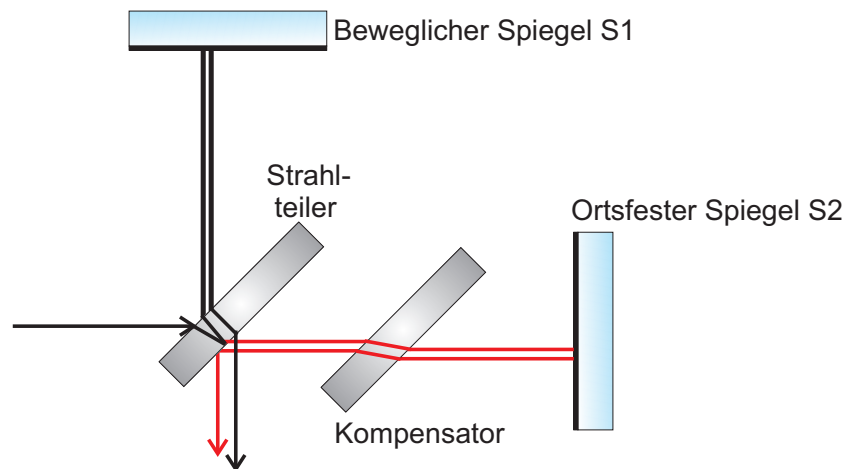


Abb. 2.1.: Schematischer Aufbau eines MICHELSON-Interferometers, nach [27], S. 512.

Während es für die Spektroskopie in niederfrequenten Bereichen unter 100 GHz Detektoren mit kurzen Reaktionszeiten gibt, so dass Spektren in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen werden können, bietet sich im Bereich von IR- und UV / VIS-Strahlung ($\nu > 600$ GHz) eher eine Auftragung gegen

die Frequenz an. Dazu wird ein *Michelson-Interferometer* wie in Abb. 2.1 verwendet, durch welches das Spektrum direkt in der Längendomäne gemessen werden kann ([24], S. 49f.).

Das Interferometer besteht aus einem festen (S2) und einem beweglichen Spiegel (S1) ebenso wie einem Strahlteiler aus einem geeigneten lichtdurchlässigen Material, das so beschichtet ist, dass die Hälfte der einfallenden Strahlung reflektiert wird ([25], S. 123f.). Trifft ein monochromatischer Strahl auf den Strahlteiler, wird ein Teil durch ihn auf den beweglichen Spiegel und von dort aus zurück durch den Strahlteiler auf den Detektor gelenkt. Der zweite Teilstrahl wird auf den festen Spiegel geworfen und anschließend wiederum auf den Strahlteiler, wo er erneut geteilt wird. Ein Teil wird dabei auf den Detektor abgebildet. Erreichen die Strahlen den Detektor, haben sie zwei verschiedene optische Wege mit der Differenz Δs zurückgelegt, die von der Stellung des beweglichen Spiegels abhängig ist. Ist diese Differenz exakt Null oder ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ($\Delta s = n \cdot \lambda$, $n = 0, 1, 2, \dots$), kommt es zu konstruktiver Interferenz, d.h. die Amplitudenmaxima werden addiert. Von destruktiver Interferenz wird gesprochen, wenn sich die Teilstrahlen auslöschen. Sie liegt vor bei $\Delta s = (2n + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}$ ([30], S. 2772). Ein im Aufbau enthaltener Kompensator stellt dabei sicher, dass die Lichtstrahlen den gleichen Weg durch das Material des Strahlteilers zurücklegen.

Nach Fouriertransformation des Interferogramms aus der Längen- in die Wellenzahl-domäne resultiert ein Spektrum, in dem die Intensitäten in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen sind.

2.1.4. LAMBERT-BEERSches Gesetz

In der Praxis können weder Emission der Strahlungsquelle noch Empfindlichkeit des Detektors als absolut konstant angenommen werden. Die von einer in den Strahlengang eingebrachten Probe herbeigeführte Absorption wird daher durch den Vergleich des Intensitätsspektrums I mit dem Intensitätsspektrum I_0 des reinen Signalwegs bestimmt. Durch Bildung des Quotienten wird ein *Transmissionsspektrum* erhalten, wobei sich die Transmission T in die *dekadische Absorbanz* A umrechnen lässt.

2.1. Spektroskopische Grundlagen

$$T := \frac{I}{I_0} \quad (2.10)$$

$$A := -\lg(T) \quad (2.11)$$

Über den experimentellen Befund, dass die Intensitätsänderung dI eines Lichtstrahls beim Durchgang durch eine Probe proportional zur Konzentration c selbiger, der Intensität I der Lichtquelle sowie der Änderung der vom Lichtstrahl durch die Probe zurückgelegten Weglänge dL ist, ergibt sich nach Umformung das LAMBERT-BEERSCHE GESETZ (Gl. 2.14, [27], S. 514f.).

$$dI = -\kappa \cdot c \cdot I \cdot dL \quad (2.12)$$

$$\epsilon := \frac{\kappa}{\ln(10)} \quad (2.13)$$

$$\Rightarrow A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.14)$$

In diesen Gleichungen stellen sowohl κ als auch ϵ stoffspezifische Konstanten dar. Im ersten Fall handelt es sich um den *natürlichen molaren Absorptionskoeffizienten* [$\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$], letzterer ist der *dekadische molare Absorptionskoeffizient* [$\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$]. In Gl. 2.14 wird ein linearer Zusammenhang zwischen Absorbanz und Konzentration hergestellt, durch Messung der Absorbanz kann also die Konzentration in einer Probe bestimmt werden. Da in praktischen Messungen das Signal in einem Spektrum eine endliche Linienbreite besitzt, ist es erforderlich, die Absorbanz über den Wellenzahlbereich der vollständigen Bande zu ermitteln und zu integrieren. Dabei bleibt die Linearität des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes erhalten und der Einfluss unsystematischer Fehler verringert. Es wird die *integrale Absorbanz* \tilde{A} und der *integrale Absorptionskoeffizient* \mathcal{A} erhalten [$\frac{\text{m}^2}{\text{mol}}$], wofür sich folgender Zusammenhang ergibt ([27], S. 514):

$$\tilde{A} := \mathcal{A} \cdot c \cdot l \quad (2.15)$$

2.2. Die Ozonolyse

In den folgenden Abschnitten wird zunächst der allgemeine Reaktionsablauf bei der Ozonolyse beschrieben. Anschließend wird näher auf die Folgechemie in der Gasphase eingegangen, bevor schließlich die speziellen literaturbekannten Erkenntnisse zum jeweiligen Reaktionsmechanismus und wichtiger Einflussgrößen bezüglich der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen vorgestellt werden.

2.2.1. Der allgemeine Ozonolysemechanismus nach CRIEGEE

Bereits seit kurz nach der Entdeckung des Ozons im 19. Jahrhundert durch CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN [31] wurde kontrovers über die Art, wie dieses mit Kohlenwasserstoffverbindungen reagiert, diskutiert. 1975 hat RUDOLF CRIEGEE den damaligen Kenntnisstand für die Reaktionsfolge bei der Ozonolysereaktion in flüssiger Phase vorgestellt [32], der seitdem zunehmend detaillierter untersucht und weiterentwickelt wurde [21, 33]. Diese unter der Bezeichnung CRIEGEE-MECHANISMUS bekannte Reaktionsfolge (Abb. 2.2) ist mit einigen Einschränkungen auch auf die Gasphasenreaktion übertragbar.

In Lösung wie auch der Gasphase wird in Reaktionsfolge (I.) das Ozonmolekül zunächst an die Doppelbindung der ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung addiert (konzertierte [2+3]-Cycloaddition), woraus das sogenannte *Primärozonid* (POZ) resultiert. Dieses zerfällt aufgrund seiner hohen Überschussenergie von 200-250 kJ/mol (*chemische Aktivierung*) [33] durch vor allem in der Gasphase nur unzureichend erfolgende Stoßstabilisierung zunächst unter Cycloreversion in eine Carbonylverbindung sowie ein Carbonyloxid. Letzteres wird in der Literatur häufig als CRIEGEE-Intermediat (CI) bezeichnet. Dabei kann das CI in verschiedenen Konformationen entstehen: der *syn*- und der *anti*-Konformation, je nachdem, ob die O–O-Bindung des CI in die gleiche oder entgegengesetzte Richtung zum Rest R_1-R_4 mit der höchsten Priorität zeigt (vgl. Abb. 2.3). Die höchste Priorität ergibt sich in der Regel aus dem höheren Molekulargewicht eines der Substituenten, da es sich bei den Resten meist um reine Kohlenwasserstoffketten handelt.

2.2. Die Ozonolyse

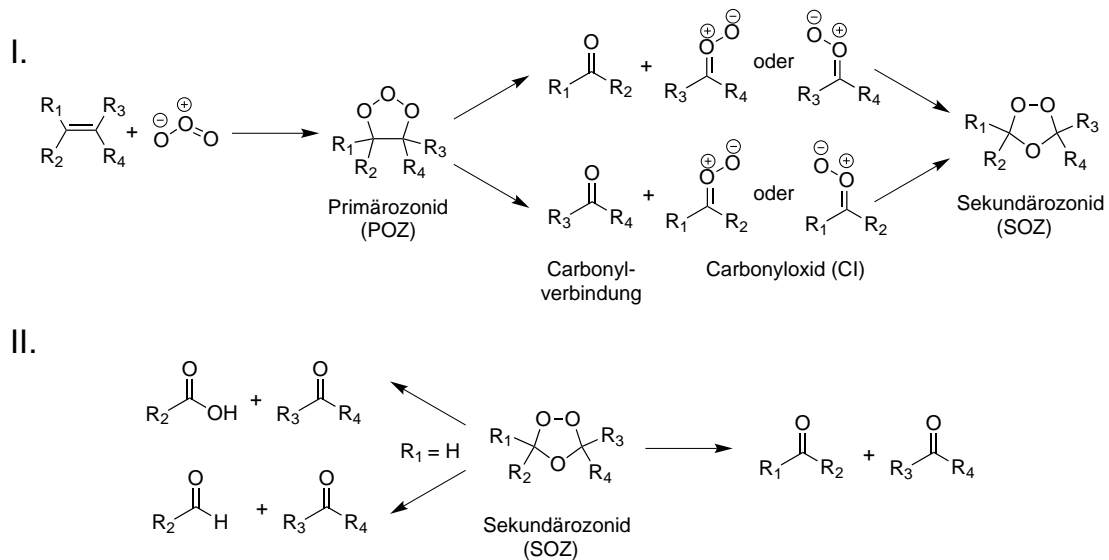


Abb. 2.2.: Der CRIEGEE-Mechanismus, nach [32].

Im Unterschied zur flüssigen Phase wird das CRIEGEE-Intermediat in der Gasphasenreaktion meist nicht als Zwitterion, sondern als Diradikal dargestellt, wie in Abbildung 2.3 gezeigt. In der Realität muss wohl von einer Art Mischcharakter ausgegangen werden, wie UHEREK festgestellt hat [34]. Das CI besitzt noch immer eine so hohe Überschussenergie, dass in der Gasphase durch eine ineffektive Energieabführung aufgrund des fehlenden Lösungsmittelkäfigs die Rekombination von Carbonylverbindung und CI zum Sekundärozonid nicht mehr quantitativ erfolgen kann – dies ermöglicht eine Vielzahl von Nebenreaktionen, die, oft über radikalische Zwischenstufen, zu einer großen Zahl sekundärer Reaktionsfolgen führen.

Auch nach dem Zerfall des Primärozonids und der daraus resultierenden Verteilung der Überschussenergie auf Translations-, Rotations- und Vibrationsmoden sind die Bruchstücke noch energetisch angeregt, diese schwingungsangeregten Verbindungen sind also ebenfalls *chemisch aktiviert* [33, 35].

Nur bei ausreichend langer Lebensdauer und hohen Konzentrationen in der Gasphase reagieren das *stabilisierte CI (SCI)* und die typischerweise stoßstabilisierbare Carbonylverbindung (Keton oder Aldehyd) anschließend in einem weiteren Reaktionsschritt zum *Sekundärozonid (SOZ)*, welches schließlich in die Produkte zerfällt (Teil II. in Abb. 2.2). Abhängig von der Substitution an

der Doppelbindung sowie den Reaktionsbedingungen können hier Carbonyl-, Säure- und andere Funktionalitäten in der Verbindung entstehen. Liegt das CRIEGEE-Intermediat ausreichend lange im Reaktionsgemisch vor, ist die bimolekulare Reaktion mit der Carbonylverbindung zum Sekundärozonid jedoch nur eine der Möglichkeiten. Auch Reaktionen mit anderen Substanzen der Reaktionsmischung sind neben den stets favorisierten, da auf kürzeren Zeitskalen ablaufenden, unimolekularen Zerfallsreaktionen und Isomerisierungen des Cl denkbar [18, 33, 36].

2.2.2. Die Folgechemie

2.2.2.1. Unimolekulare Folgereaktionen

Die aus dem Primärozonid entstehenden CRIEGEE-Intermediate können in drei Gruppen eingeteilt werden, innerhalb derer sich bestimmte Merkmale der jeweiligen Folgechemie charakterisieren lassen. Neben dem unsubstituierten Cl (auch C₁-CRIEGEE-Intermediat genannt) existieren mono- und disubstituierte Intermediate, wobei die letzten beiden in *syn*- oder *anti*-Konformation auftreten können (vgl. Abb. 2.3).

Substitutionsgrad:

Konformation: Priorität $R_x > R_y$

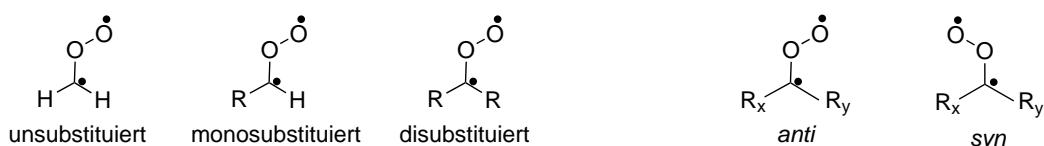


Abb. 2.3.: Mögliche Strukturen der CRIEGEE-Intermediate in Gasphasenreaktionen.

Streng gilt diese Benennung zwar nur für monosubstituierte Verbindungen, allerdings kann sie zur besseren Unterscheidung auch auf Verbindungen mit unterschiedlichen Resten unterschiedlicher Priorität angewandt werden. Da die C–O-Bindung aufgrund ihres partiellen Doppelbindungscharakters nicht frei drehbar ist, ist die Unterscheidung der beiden Konformere und ihrer spezifischen Reaktionskanäle sinnvoll [33]. An welchem der beiden an der Doppel-

2.2. Die Ozonolyse

bindung beteiligten Kohlenstoffatome das Cl gebildet wird, ist von der Alkenstruktur determiniert. Nach Untersuchungen von RICKARD *et al.* [37] wird das CRIEGEE-Intermediat bevorzugt an dialkylsubstituierten Kohlenstoffatomen gebildet.

Das unsubstituierte CRIEGEE-Intermediat besitzt nur ein Kohlenstoffatom. Aus ihm kann nach Dioxiranbildung *heiße*, d.h. schwingungsangeregte Ameisensäure sowie, wiederum in einem druckabhängigen Kanalverhältnis, kleinere Bruchstücke, wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid sowie HCO-, OH- und H-Radikale, entstehen (Abb. 2.4). Dies ist beispielsweise für die Ethenozonolyse bei NEEB *et al.* beschrieben [38]. Wie in Tabelle 2.1 anhand verschiedener Studien gezeigt, können sich die experimentell bestimmten Ausbeuten der einzelnen Zerfallsprodukte stark unterscheiden. Anhand der Fragmente wird üblicherweise auf die Verteilung auf die verschiedenen Reaktionskanäle des C₁-Cl-Zerfalls und indirekt auch auf die Ausbeute für das gebildete Cl rückgeschlossen. Diese Differenzen problematisieren daher die Interpretation der Bedeutung der CRIEGEE-Intermediate im Ozonolysemechanismus und somit in der Partikelbildung.

Zerfallsreaktion	Atkinson [39]	Neeb [38]	Alam [40]
$\text{H}_2\text{COO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}$	0.06	} 0.23	0.05
$\text{H}_2\text{COO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	0.13		} 0.24
$\text{H}_2\text{COO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	0.44	} 0.23	
$\text{H}_2\text{COO} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	0		0.04
$\text{H}_2\text{COO} \rightarrow \text{HCOOH}$	0	0.50	0.54
$\text{H}_2\text{COO} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{COO}$	0.37		

Tab. 2.1.: Ausbeuten der Zerfallsreaktionen des C₁-Cl.

Das monosubstituierte *anti*-Konformer zeigt ein ähnliches Verhalten wie das unsubstituierte CRIEGEE-Intermediat (Abbildung 2.4), da beide aufgrund der Struktur keine direkte H-Radikalabstraktion und Bildung eines OH-Radikals erlaubt. Auch bei dem C₁-Cl wird zunächst aus einem Dioxiran die später weiter zerfallende schwingungsangeregte Säure gebildet, jedoch konkurriert dieser unimolekulare Zerfall aufgrund der höheren Stabilisierungswahrscheinlichkeit mit bimolekularen Reaktionen.

Dem *syn*-konformierten sowie dem disubstituierten CRIEGEE-Intermediat

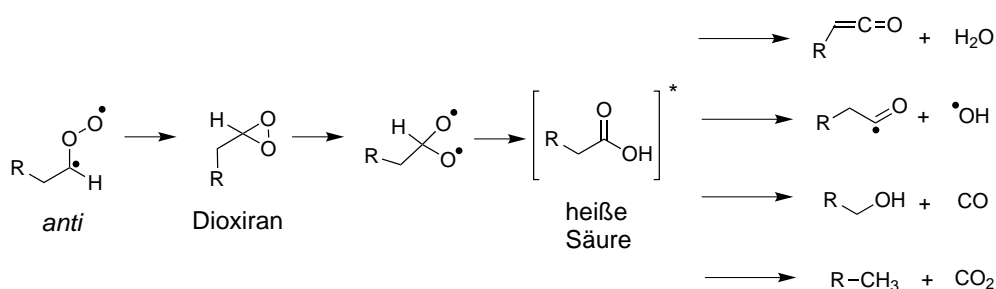


Abb. 2.4.: Zerfall der schwingungsangeregten Ameisensäure aus einem *anti*-CI, nach JOHNSON und MARSTON [33].

ist die Weiterreaktion über den *Vinylhydroperoxidkanal* möglich, da beide ein H-Atom in β -Position zur Carbonyloxidgruppe besitzen, was eine 1,4-H-Umlagerung zum Vinylhydroperoxid und anschließenden Zerfall in ein OH- und ein Vinoxylradikal zur Folge hat (Abb. 2.5).

Die verschiedenen spezifischen Folgereaktionen bieten die Möglichkeit, auch die Anteile gebildeter *syn*- und *anti*-Konformere zu bestimmen. Da erstere über den Hydroperoxidkanal unter Bildung eines OH-Radikals zerfallen, kann über den Anteil der gebildeten Radikale auf die Wahrscheinlichkeit der Bildung des *syn*-CI rückgeschlossen werden. Dies geschieht häufig über den Einsatz von Radikalfängern wie Cyclohexan und anschließender Quantifizierung der in der Reaktion $C_6H_{12} + OH$ gebildeten Produkte (vgl. Abb. 2.19 in Abschnitt 2.4.1). Eine Isomerisierung zwischen *syn*- und *anti*-Konformation wird aufgrund der hohen Barriere von ca. 120 kJ/mol als eher unwahrscheinlich angesehen [33].

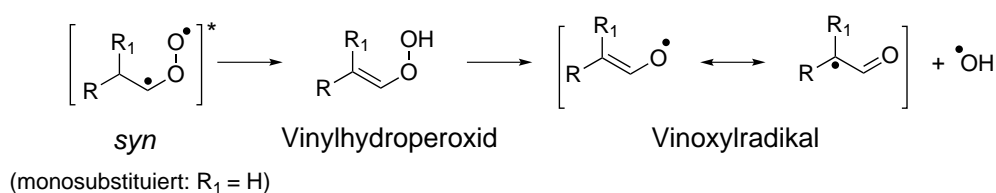


Abb. 2.5.: Zerfall eines *syn*-CI, nach JOHNSON *et al.* [33].

Ein Spezialfall des disubstituierten CRIEGEE-Intermediates ist das zyklische, das mit seiner Struktur ebenfalls zur 1,4-H-Umlagerung fähig ist. Die Weiterreaktion unter CO_2 -Abspaltung ist gegenüber der über den Vinylhydroperoxidkanal nur von untergeordneter Bedeutung [33].

2.2.2.2. Bimolekulare Folgereaktionen

Falls das CRIEGEE-Intermediat seine Überschussenergie effektiv durch Stöße abgeben kann, steht dieses nun *stabilisierte CI (SCI)* aufgrund seiner längeren Lebensdauer neben der weiterhin möglichen unimolekularen Chemie auch als Reaktionspartner für bimolekulare Folgereaktionen zur Verfügung. Zumindest das C₁-CI konnte bereits in der Gasphase nachgewiesen werden [41]. Der Anteil an SCI ist erhöht, falls der Hydroperoxidkanal blockiert ist, da der unimolekulare Zerfall über diesen Kanal wesentlich schneller als die meisten bimolekularen Reaktionen verläuft [42]. Das wiederum hat zur Folge, dass lediglich eine Konkurrenzsituation zwischen langsameren unimolekularen und möglichen bimolekularen Reaktionen besteht, was letztere auch bei geringeren Partialdrücken wahrscheinlicher werden lässt.

Alken	Y _{SCI} [%]
Cyclohexen	3.2
Methylcyclohexen	10.4
α-Pinen	12.5
Methylencyclohexan	21.6
β-Pinen	24.9

Tab. 2.2.: Ausbeuten des stabilisierten CRIEGEE-Intermediates (SCI) für verschiedene zyklische Alkene. Sämtliche Werte stammen von PAULSON *et al.* [43].

Mehrere Faktoren üben dabei einen Einfluss auf die Stabilisierung der angeregten Intermediate und damit die SCI-Ausbeute aus. Beispielsweise ist dieser Anteil für exozyklische Reaktanden höher als bei endozyklischen, da die Ozonolyse von Substanzen mit Doppelbindungen außerhalb des Ringes zur Bildung von zwei Molekülen führt (z.B. CO₂-Abspaltung) [43,44]. Dadurch wird die Überschussenergie zum einen als Translationsenergie auf die beiden Produktverbindungen verteilt, zum anderen bietet die Beibehaltung der Ringstruktur eine große Anzahl von Schwingungsmoden, die eine Engergieumverteilung und -speicherung ermöglichen [45]. Auch die Molekülgröße hat Einfluss auf die SCI-Ausbeute, da mit der Anzahl der Kohlenstoffatome auch die Anzahl verfügbarer Schwingungsmoden steigt, so dass die im Molekül enthaltene Überschussenergie mit höherer Effizienz in nichtreaktive Moden verteilt werden kann [44]. Diese

Auswirkungen auf die Stabilisierbarkeit lassen sich an den in Tabelle 2.2 gegebenen Werten ablesen [43].

Der entscheidende Parameter für die Stabilisierung von CRIEGEE-Intermediaten ist der Gesamtdruck, da er sich direkt über die steigende Wahrscheinlichkeit der stattfindenden energieabführenden Stöße auf die Effektivität der Stoßstabilisierung auswirkt [46, 47].

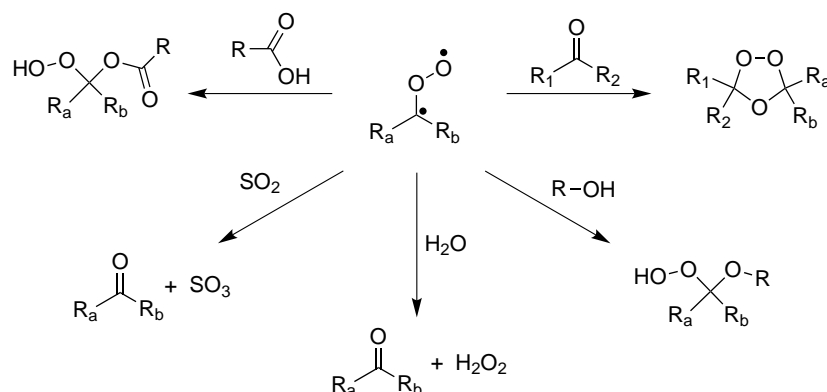


Abb. 2.6.: Mögliche bimolekulare Reaktionen des CRIEGEE-Intermediats, nach [18, 33, 48–51].

In der natürlichen Atmosphäre ist Wasser der wichtigste Reaktionspartner für das stabilisierte CRIEGEE-Intermediat, da es durch seine hohe Konzentration den geringen Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion kompensiert [18, 33, 52] (s. Abb. 2.6). Schneller läuft die Reaktion dagegen mit oxidierten Verbindungen wie Säuren [18], Alkoholen [52], Schwefeldioxid [33, 46] sowie Carbonylverbindungen [18] ab, wobei der letzte Vorgang die Reaktion zum Sekundärozonid darstellt.

SADEZKY *et al.* [36, 53] postulieren zudem, dass aus der Selbstreaktion der CI langkettige Oligomere gebildet werden, bis diese Kettenreaktion durch HO_2 -Radikale unterbrochen wird; beispielsweise für das C_1 -CI sowie die Ozonolyse von *trans*-3-Hexen (vgl. Abb. 2.7) konnte dies bereits nachgewiesen werden.

Wie hier gezeigt, sind dabei der Kettenstart durch die Reaktion des Alkens mit einem OH-Radikal, wie es in der Ozonolysereaktion entsteht und die Anlagerung eines Sauerstoffmoleküls nötig, bevor die kettenverlängernden Reaktionen der CI stattfinden können. Daher wird im folgenden Abschnitt kurz auf die Bedeutung von Sauerstoff in der Folgechemie der Ozonolysereaktion ein-

2.2. Die Ozonolyse

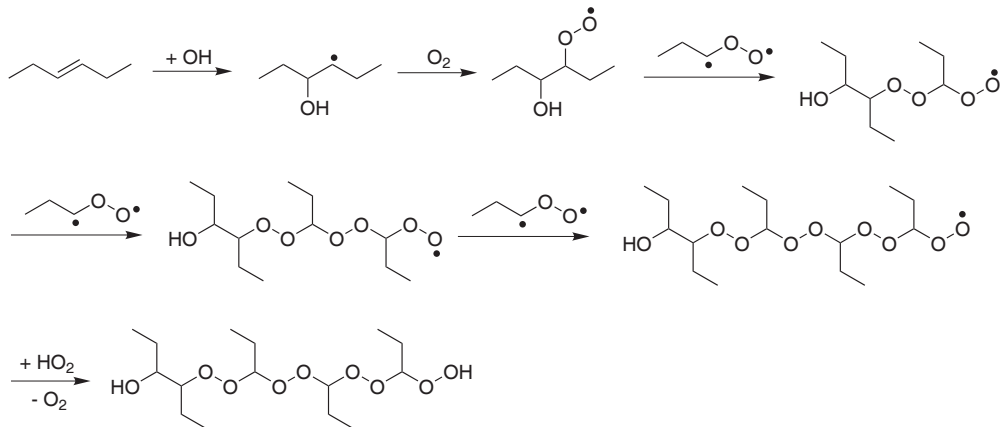


Abb. 2.7.: Postulierte Oligomerisierungsreaktion bei der *trans*-3-Hexen-Ozonolyse, nach SADEZKY *et al.* [36].

gegangen.

2.2.2.3. Die Bedeutung von Sauerstoff als Reaktionspartner in bimolekularen Reaktionen

Wie schon in Abbildung 2.5 im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, zerfällt das *syn*-konformierte CRIEGEE-Intermediat über den Vinylhydroperoxidkanal, im Verlauf der Reaktionsfolge bildet sich nach OH-Radikalabspaltung ein mesomeriestabilisierbares Vinoxylradikal. Dieses kann in verschiedenen Kanälen weiter zerfallen bzw. reagieren, abhängig von Faktoren wie z.B. der Art des verwendeten Badgases. In Abbildung 2.8 ist dargestellt, wie sich Sauerstoffanwesenheit auf den Reaktionsverlauf auswirkt.

Das Vinoxylradikal (Teil I.) kann entweder mit Sauerstoff zu einem Peroxyradikal (im Folgenden auch als „RO₂“ abgekürzt) reagieren, das mit einem weiteren dieser Art unter Sauerstoffabspaltung ein stabilisiertes Alkoxyradikal („RO“) bildet. Dieses kann, ebenso wie das Peroxyradikal selbst, möglicherweise als „nukleationsinduzierendes Molekül“ (NIM) wirken [18] und in der Folge entweder zerfallen oder isomerisieren.

Die Bedeutung der genannten Verbindungen als Partikelvorläufer ist abhängig von ihrer Stabilisierung bzw. Isomerisierung, da hier größere Moleküle vorhanden bleiben als bei auftretenden Zerfallsreaktionen. Analog zur mit dem Gesamtdruck steigenden Wahrscheinlichkeit der CI-Stabilisierung [47] nimmt

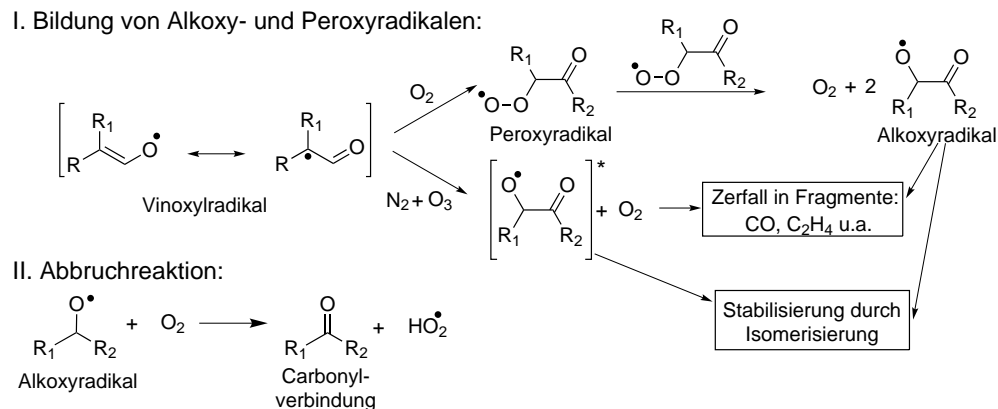


Abb. 2.8.: Postulierte Folgechemie des Vinylhydroperoxidradikals nach HOYERMANN *et al.* sowie WOLF [20, 48].

auch in der Alkoxy- / Peroxychemie die Bedeutung der Isomerisierung gegenüber dem Zerfall bei höheren Reaktionsdrücken zu, wie HOYERMANN *et al.* [20] für die Reaktion zyklischer Kohlenwasserstoffverbindungen mit Sauerstoffatomen und die daraus entstehenden zyklischen Alkoxyradikale zeigen konnten. In der Dissertation von WOLF [48] wird zudem die These aufgestellt, dass schon Alkoxyradikale mit einem kleinerem C₆-Grundkörper aus der Ozonolysereaktion bei atmosphärischen Bedingungen stabilisiert werden können, da sie durch ihren Ursprung aus der Alken + O₃-Reaktion eine geringere Überschussenergie besitzen sollten als Produkte, die aus der Reaktion von Sauerstoffatomen stammen.

In Teil II. der Abbildung 2.8 wird die mögliche Abbruchreaktion mit Sauerstoff gezeigt, bei der das Alkoxyradikal zu einer Carbonylverbindung und einem HO₂-Radikal reagiert. Als Abbruchreaktion wird sie in diesem Zusammenhang wegen ihrer tendenziell hemmenden Auswirkung auf die Bildung von Partikelkeimen durch die Entstehung von Produkten mit niedrigerem Molekulargewicht bezeichnet. Zudem können die entstehenden HO₂-Radikale möglicherweise ablaufende Oligomerisierungsreaktionen (vgl. Abb. 2.7) unterbinden. Die in beiden Fällen I. und II. mögliche Fragmentierung der sauerstoffhaltigen Radikale kann zu verschiedenen, durch Infrarotspektroskopie nachweisbaren Gasphasenprodukten, wie CO, Ethen und verschiedenen Ketenderivaten führen, die als Maß für den Zerfall über den Hydroperoxidkanal und allgemein das Stabilisierungsvermögen des Systems durch verschiedene experimentelle Bedingungen

2.2. Die Ozonolyse

genutzt werden (vgl. Kap. 6.2).

Radikalinduzierte Reaktionsschritte bei der β -Pinen-Ozonolyse in Sauerstoffanwesenheit

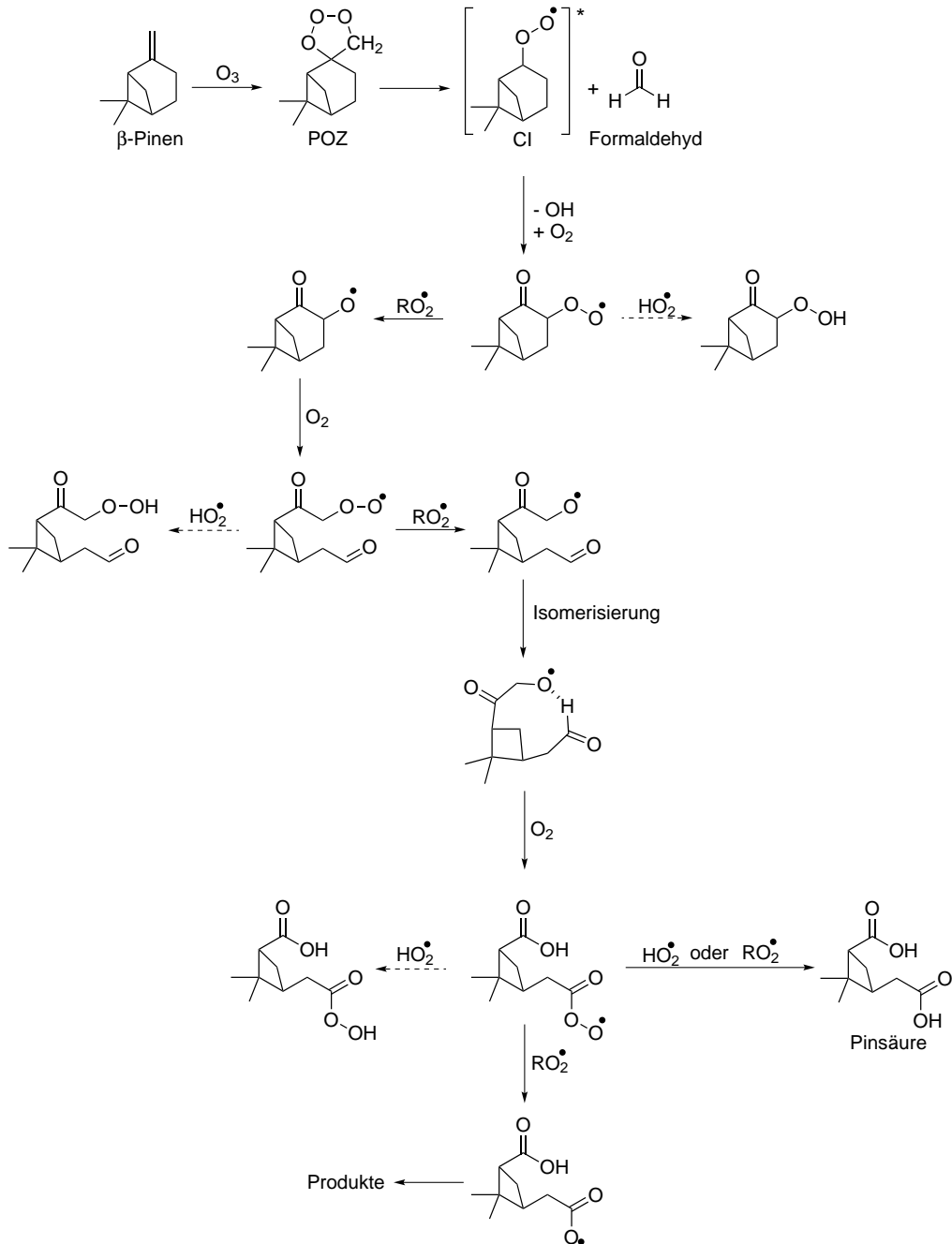


Abb. 2.9.: Einfluss auf gebildete Produkte durch Radikale bei der β -Pinenozonolyse nach DOCHERTY *et al.* [54].

In verschiedenen Studien wurde festgestellt, dass sich das Verhältnis von HO₂- und Peroxyradikalen auf die Partikelbildung auswirken kann. Der Effekt ist jedoch abhängig von der Alkengrundstruktur des eingesetzten Eduktes. Während eine Erhöhung des Verhältnisses von HO₂ zu RO₂ bei der Ozonolyse von endozyklischen Verbindungen wie Cyclohexen [55] oder α -Pinen [19] für eine Zunahme der Aerosolausbeute sorgt, wurde beim exozyklischen β -Pinen ein Rückgang beobachtet [54].

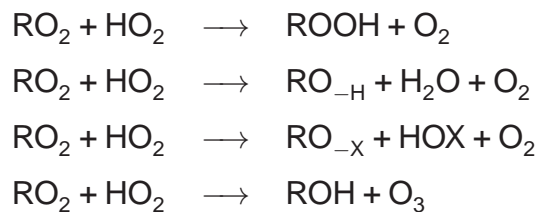
Für diesen Befund werden Acylperoxyradikale (Strukturmotiv R-(C=O)-O-O) verantwortlich gemacht, denen in ihrem Verhältnis zu HO₂-Radikalen eine Bedeutung für die Nukleation zugeschrieben wird. Die Interpretation von KEYWOOD *et al.* [55] bzw. DOCHERTY *et al.* [54] besagt, dass bei direkter Bildung dieser Strukturen durch ein niedriges OH / Peroxyradikal-Verhältnis weniger Aerosol gebildet wird, während für Alkene, aus denen die Acylperoxyverbindungen erst nach mehreren Zwischenschritten entstehen, ein höheres Verhältnis für die Unterdrückung nötig ist. Dieser Effekt wird durch den Mechanismus in Abbildung 2.9 erklärt, in dem die Bildung schwerflüchtiger, zur Nukleation fähiger Verbindungen erst nach mehreren Reaktionsschritten erfolgt. Da die Reaktionen von HO₂-Radikalen mit entstehenden Peroxyverbindungen zunächst zu Substanzen mit geringerer Flüchtigkeit führen, kann somit eine hohe HO₂-Konzentration zur Unterdrückung der Aerosolbildung führen.

Dieser Reaktionsverlauf ist allerdings nur für relativ große Alkene als bedeutsam anzusehen. Für kleine Kohlenstoffgerüste kann nicht von einer genügenden Reduktion des Dampfdrucks durch Ozonolyse und Bildung von Alkoxy- und Peroxyverbindungen für die effektive Bildung von Partikeln oder ihren Vorläufern ausgegangen werden. Hier ist die Bildung von Oligomerstrukturen nach dem Vorbild von SADEZKY *et al.* [36, 53], gezeigt in Abb 2.7, wahrscheinlicher, wobei die Erhöhung der HO₂-Konzentration sich aufgrund ihrer kettenabbruchenden Funktion negativ auf das Partikelbildungsvermögen des betrachteten Systems auswirken sollte.

Die HO₂-Konzentration in der Reaktionsmischung sollte höher sein, wenn Stickstoff statt Synthetischer Luft als Badgas verwendet wird, da zum einen die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass bei Bildung von OH-Radikalen während der Ozonolyse die in Tabelle 2.3 (Kap. 2.5) genannte Reaktion $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ abläuft. Der Abbau der HO₂-Radikale durch Ozon besitzt dabei nicht nur einen

2.3. Spezifische Reaktionsverläufe für die untersuchten Substanzen

langsameren Geschwindigkeitskoeffizienten, sondern sollte auch wegen der geringeren HO₂- gegenüber der OH-Konzentration in wesentlich geringerem Maße ablaufen. Entscheidend sollte jedoch sein, dass zum anderen in Sauerstoffabwesenheit während der Ozonolysereaktion Peroxyradikale (RO₂) in geringerem Maße gebildet werden. Dies hat zur Folge, dass der Abbau von HO₂-Radikalen nach dem folgenden Schema ([56], S. 81 ff.) nicht mehr ablaufen kann.



2.3. Spezifische Reaktionsverläufe für die untersuchten Substanzen

Nach der Darstellung der allgemeinen Abläufe und möglichen Reaktionskanälen bei der Ozonolyse im vorangegangenen Abschnitt sollen nun die speziellen Reaktionen und aus ihnen folgenden Zwischen- und Endprodukte vorgestellt werden. Vor allem die entstehenden CRIEGEE-Intermediate und die aus ihnen gebildete spezifischen Folgeprodukte wurden in mehreren Arbeiten anderer Arbeitsgruppen (z.B. [21, 36, 53, 57]) als entscheidend für die Produkt- und Partikelbildung durch die Ozonolysereaktion benannt. Vor allem die Ozonolyseprodukte, denen aus strukturellen Gründen nicht der Zerfall über den Vinylhydroperoxidkanal offensteht, können über verschiedene Prozesse zur partikulären Materie beitragen. Sie können unter bestimmten Umständen stabilisiert werden und ihr Dampfdruck durch sekundäre Reaktionen soweit reduziert werden, dass *sekundäres organisches Aerosol* (SOA) entsteht [21], welches dann in Partikelbildungsmessungen nachweisbar ist.

2.3.1. Reine Kohlenwasserstoffverbindungen

Zunächst können in Abbildung 2.10 die möglichen Strukturen der CRIEGEE-Intermediate für einige der untersuchten reinen Kohlenwasserstoffverbindungen betrachtet werden. Hier wird zu jeder der verwendeten Grundstrukturen ein Beispiel gegeben, da die Reaktion für strukturell ähnliche Substanzen (z.B. Methylcyclohexen vs. Methylcyclopenten) analog verläuft. Dabei fällt auf, dass lediglich in der Ozonolyse von 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten C₁-Cl gebildet werden, die die nach dem Vorschlag von SADEZKY *et al.* [36] eine Oligomerisierungsreaktion eingehen können.

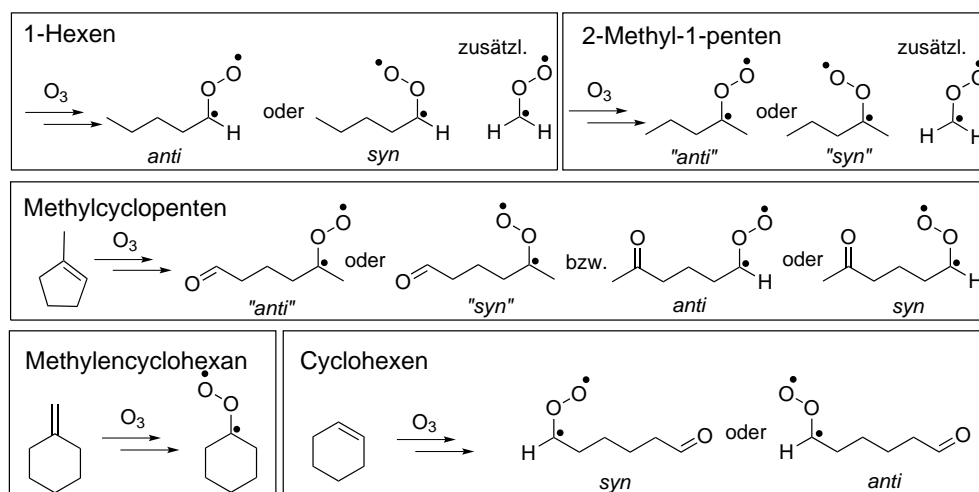


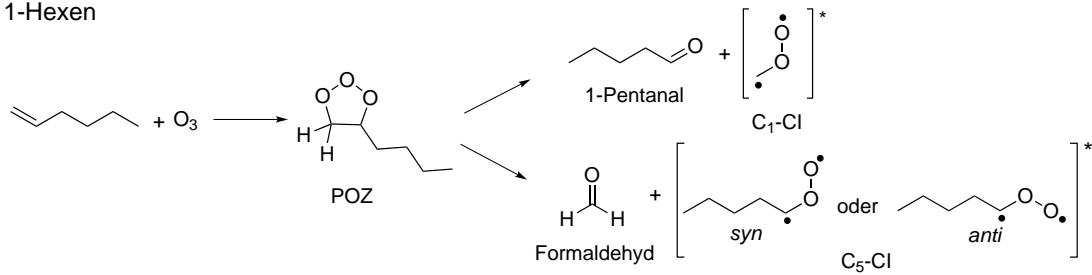
Abb. 2.10.: Mögliche Strukturen der CRIEGEE-Intermediate für die verwendeten Grundstrukturen der reinen Kohlenwasserstoffverbindungen.

Weiterhin ist zu beachten, dass bei den zyklischen Ausgangsverbindungen nur ein Cl gebildet wird, weshalb durch das Fehlen einer Translationsmode eine höhere Überschussenergie aus der Ozonanlagerung im Molekül verbleibt und die Cl des endozyklischen Methylcyclopentens und Cyclohexens schlechter zu stabilisieren sein sollten (vgl. Tabelle 2.2, S. 27). Günstiger für die Verteilung dieser Energie ist dagegen die Beibehaltung der zyklischen Struktur im Falle des exozyklischen Methylencyclohexans [44].

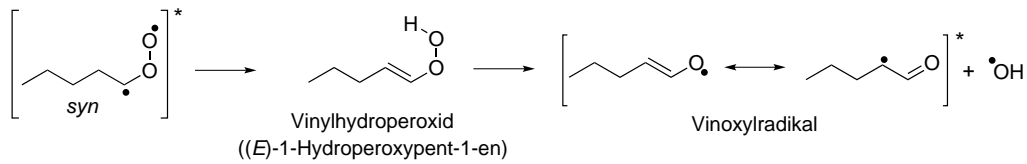
Beispielhaft ist in Abbildung 2.11 dargestellt, wie der Zerfall des Primärozonids zu den verschiedenen Carbonyl- und Carbonyloxidverbindungen führt und wie letztere unimolekular weiterreagieren. Die dargestellten Reaktionen sind

2.3. Spezifische Reaktionsverläufe für die untersuchten Substanzen

1-Hexen



Unimolekulare Folgereaktionen:
Zerfall des *syn*-Cl über den Hydroperoxidkanal



Zerfall von $\text{C}_1\text{-Cl}$ ($\text{R}=\text{H}$) und *anti*-Cl ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$)

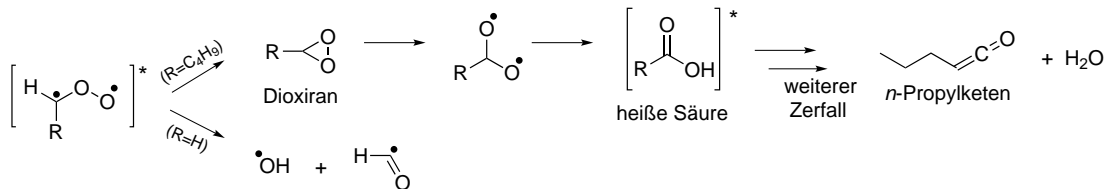


Abb. 2.11.: Unimolekulare Folgechemie des 1-Hexens, adaptiert nach WOLF [48].

dabei lediglich als explizites Beispiel für die im vorherigen Abschnitt in den Abbildungen 2.4 und 2.5 allgemein gezeigten unimolekularen Folgereaktionen der Intermediate zu sehen.

Wie in Abschnitt 2.2.2.1 bereits beschrieben, erfolgt die Bildung der Cls nicht statistisch, sondern bevorzugt an dem Kohlenstoffatom der Doppelbindung mit der höheren Alkylsubstituierung [37]. Für 1-Hexen, das nur un- und einfachsubstituierte Intermediate bilden kann, ergibt sich nach Untersuchungen von RICKARD *et al.* [37] beispielsweise ein Verhältnis von 50:50 für C_1 - und C_5 -Cl, für 2-Methyl-1-buten mit der Möglichkeit zur Bildung eines disubstituierten Cl liegt das Verhältnis von C_1 - zu C_4 -Cl dagegen schon bei 28:72. Aus diesen Verhältnissen ergeben sich folglich auch verschieden ausgeprägte Ausbeuten der entstehenden Folgeprodukte, die in der Folge auf die ablaufenden Prozesse bei der Partikelbildung Einfluss ausüben. Eine weitere Unterscheidung zwischen

syn- und *anti*-Konformeren ist zudem beispielsweise für 1-Hexen anhand der zusätzlichen Information, dass mit einer Ausbeute von 32 % das OH-Radikal gebildet wird ($Y_{OH} = 0.32$), möglich. Dies wird als Maß für den unimolekularen Zerfall des *syn*-CI gesehen, da es unter OH-Radikalbildung über den Vinylhydroperoxidkanal weiter reagiert. Zwar wird aufgrund fehlender Gegenbeweise meist davon ausgegangen, dass das *syn* / *anti*-Verhältnis 1:1 beträgt [33, 42], allerdings ist für einzelne Substanzen bereits gezeigt worden, dass diese Annahme nicht immer gerechtfertigt ist [45].

2.3.2. Voroxidierte Edukte

Nach Untersuchungen zur Ethenozonolyse von NEEB *et al.* [57] haben stabilisierte CRIEGEE-Intermediate (Abb. 2.12) neben einer unimolekularen Folgechemie (vgl. Abb. 2.13) die Möglichkeit, mit Hydroxylverbindungen bimolekulare Reaktionen einzugehen.

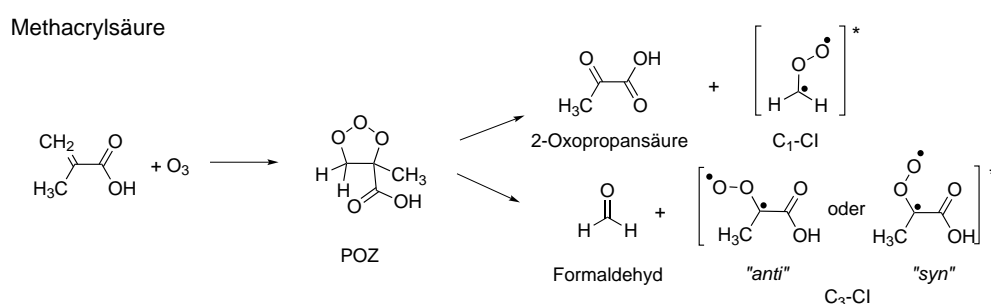


Abb. 2.12.: Initialer Schritt der Methacrylsäureozonolyse.

Dies ist nicht nur bei der Verwendung von speziell eingesetzten Fänger-molekülen, wie Ameisensäure, Essigsäure und Methanol [57] bzw. Formaldehyd [58], von Bedeutung. Vielmehr ergeben sich im Zusammenhang der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente vor allem interessante Möglichkeiten für Reaktionen der gebildeten CI mit den Eduktmolekülen der verwendeten voroxidierten Verbindungen. In einer weiteren Arbeit von NEEB *et al.* [59] wird diese Reaktionsmöglichkeit explizit für Acryl- und die in dieser Arbeit verwendete Methacrylsäure angegeben. Die Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten haben dabei gezeigt, dass die verwendeten ungesättigten Carbonsäureedukte signifikant langsamer

2.3. Spezifische Reaktionsverläufe für die untersuchten Substanzen

Unimolekulare Folgereaktionen:
Zerfall des *disubstituierten* CI über den Hydroperoxidkanal

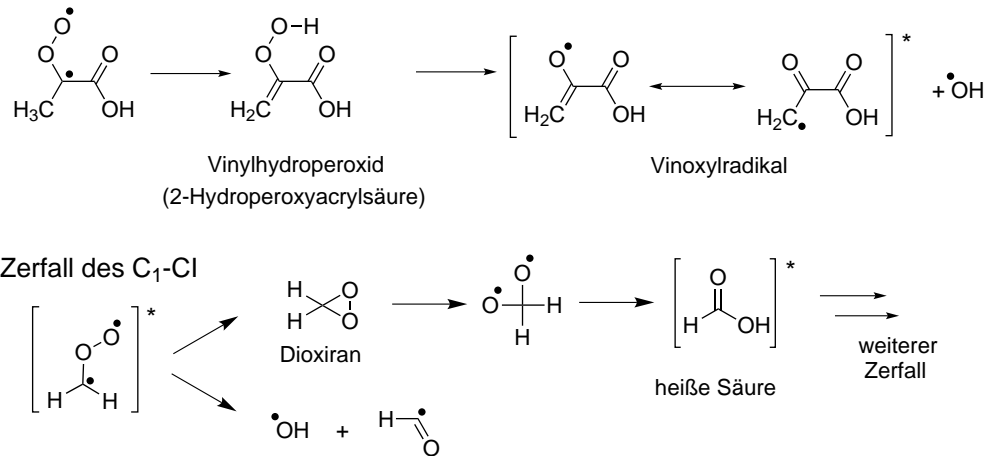


Abb. 2.13.: Unimolekulare Folgechemie der Methacrylsäureozonolyse.

verbraucht werden, sobald der Reaktionsmischung Ameisensäure zugesetzt wurde. Da aufgrund der Verwendung von Cyclohexan in großem Überschuss⁴ OH-Radikale als zusätzliche Reaktionspartner ausgeschlossen werden konnten, folgern die Autoren, dass der schnellere Abbau der Säuremoleküle auf bimolekulare Reaktionen mit den stabilisierten CI zurückzuführen sei. Ein vergleichbarer Effekt konnte bei der Untersuchung analoger Aldehyd- und Ketonstrukturen (Methacrolein und Methylvinylketon) nicht festgestellt werden.

HATAKEYAMA *et al.* [58] postulieren dagegen eine Abfangreaktion der CI durch Carbonylverbindungen. Sie schließen sich dem ursprünglich von NIKI *et al.* [60] gemachten Vorschlag zur CI + Aldehydreaktion an, der in Abb. 2.14 gezeigt ist, machen allerdings keine Angaben zur Effizienz dieser Reaktion im Vergleich zu der mit anderen Verbindungen.

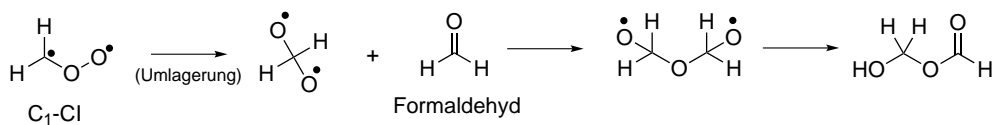


Abb. 2.14.: Vorschlag zur C₁-CI + Aldehyd-Reaktion nach HATAKEYAMA *et al.* [58].

⁴Etwas 60fach im Vergleich zum umgesetzten Alken, um > 90 % OH-Radikale abzufangen.

Untersuchungen von LEE und KAMENS [52] kamen zu dem Ergebnis, dass die Effektivität von SCI-Fängern in der Reihenfolge *Wasser < Acetaldehyd < Methanol < Ameisensäure* zunimmt, also organische Hydroxylguppenträger mit möglichst hohem Oxidationsgrad für diese Aufgabe am besten geeignet sind.⁵

Vorschlag nach Neeb (1999)

Bimolekulare Folgereaktion der stabilisierten CI (am Beispiel Wasser, Ameisensäure und des verwendeten Edukts, weitere Reaktionen analog zu Abb. 2.7):

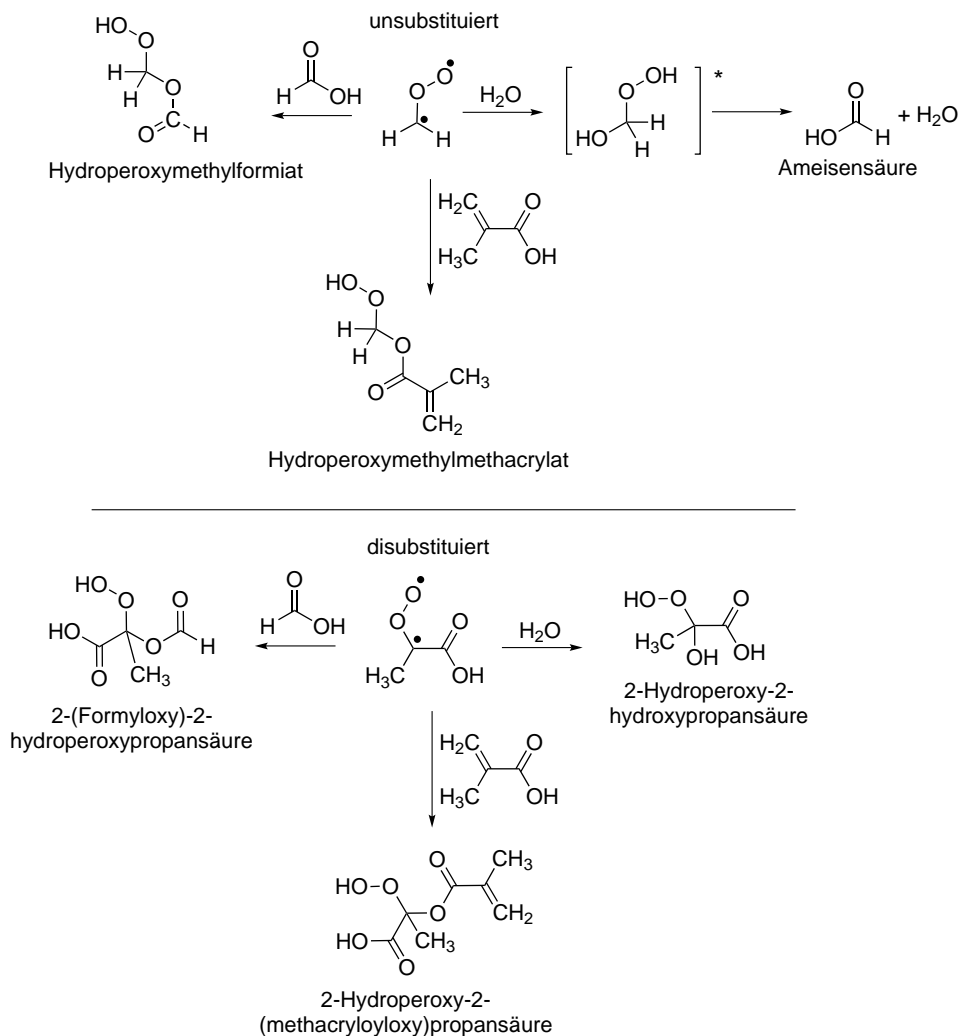


Abb. 2.15.: Bimolekulare Folgechemie der stabilisierten CI der Methacrylsäure, nach einem Vorschlag von NEEB *et al.* [59].

⁵Auf diese Punkte wird im weiteren Verlauf der Arbeit (Kap. 6, Kap. 7) detaillierter eingegangen.

2.3. Spezifische Reaktionsverläufe für die untersuchten Substanzen

Abbildung 2.15 zeigt diese postulierte Reaktion für die CRIEGEE-Intermediate mit verschiedenen Reaktionspartnern, die aus der Ozonolyse von Methacrylsäure entstehen können. Zum einen ist als atmosphärisch relevanter, da in hoher Konzentration vorhandener, Reaktand Wasser dargestellt.

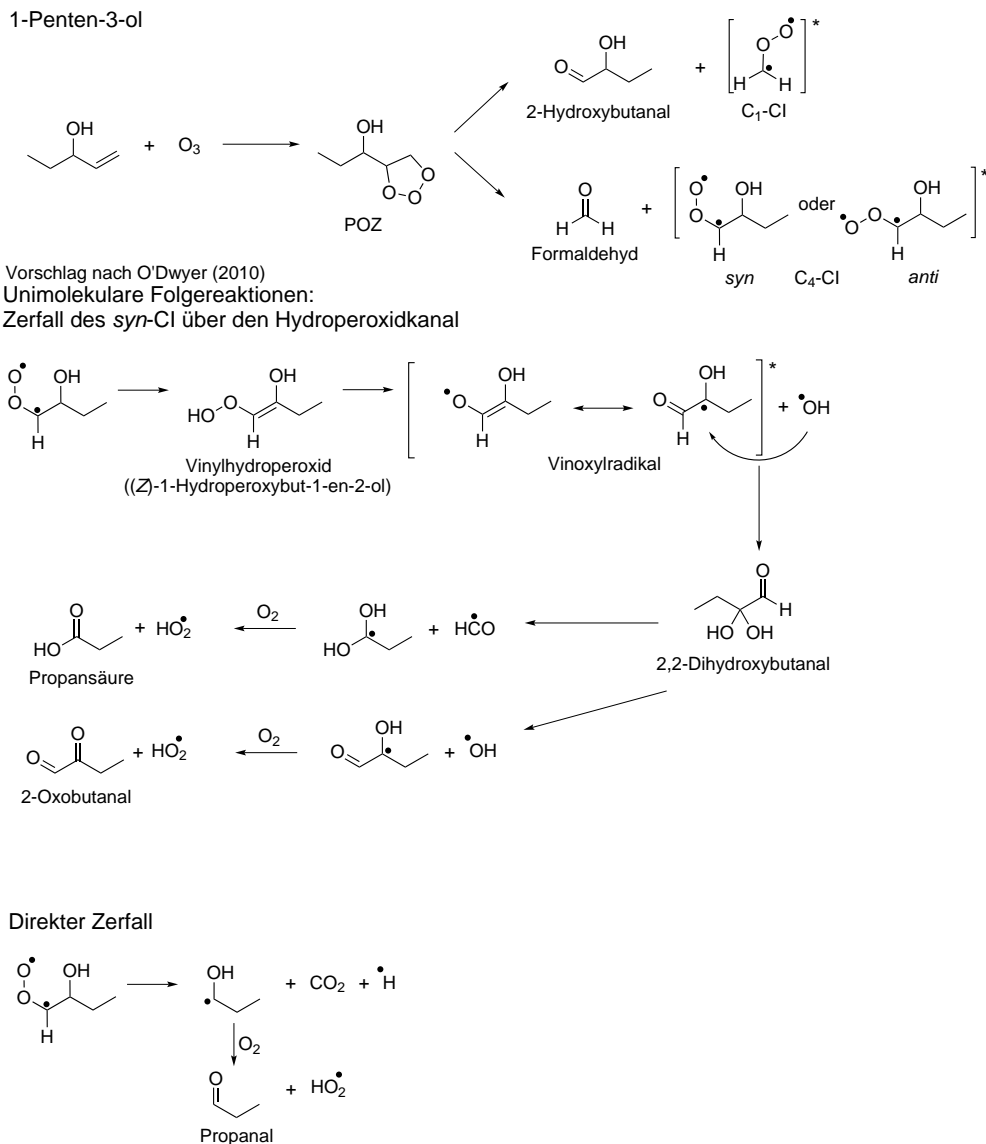


Abb. 2.16.: Ozonolysemechanismus des 1-Penten-3-ol mit Folgereaktionen nach einem Vorschlag von O'DWYER *et al.* [61].

Zum anderen wurden Ameisensäure und Methacrylsäure gewählt, da diese Substanzen für die Laborexperimente wegen erhöhter Konzentrationen von

größerer Bedeutung sind. Während erstere aus der Ozonolyse und ihren Folgereaktionen entstehen kann und somit als Reaktionspartner zur Verfügung steht, ist letztere als Edukt aufgrund ihres hohen Partialdrucks in der Reaktionsmischung der wahrscheinlichste Reaktionspartner. In diesen Reaktionen entstehen innerhalb weniger Reaktionsschritte hochoxidierte Hydroperoxyverbindungen, die durch die Vielzahl an Sauerstoffatomen ein hohes Molekulargewicht und damit meist auch einen geringen Dampfdruck aufweisen. Aus diesem Grund könnten sie durchaus zur partikulären Materie beitragen.

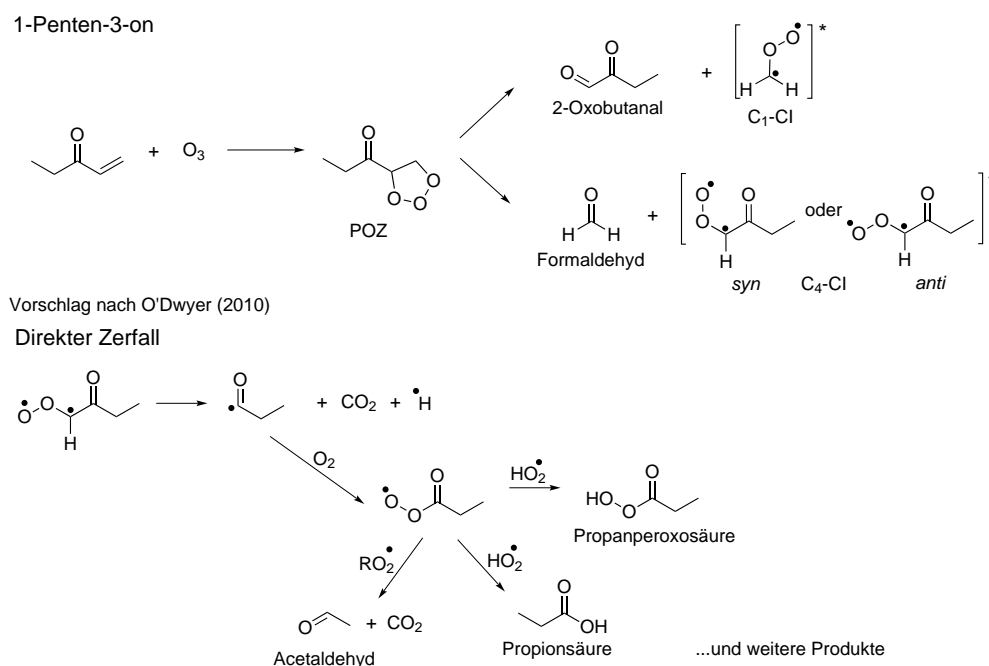
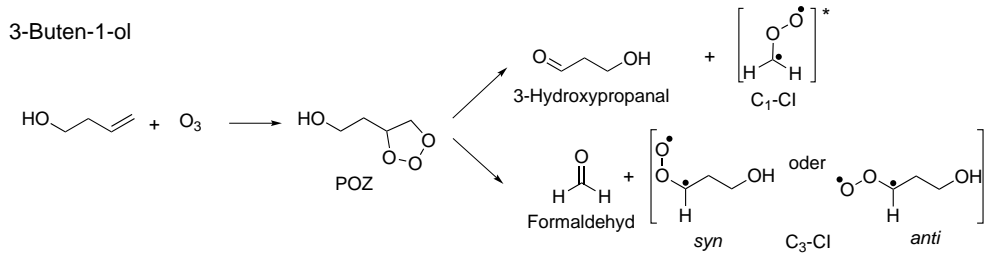


Abb. 2.17.: Ozonolysemechanismus des 1-Penten-3-on mit Folgereaktionen nach einem Vorschlag von O'DWYER *et al.* [61].

Auch für einige der untersuchten Alkohole und Carbonylverbindungen lassen sich Mechanismusvorschläge in der Literatur finden. Diese Verbindungen sind aufgrund ihres natürlichen Vorkommens von Interesse und rücken neben den biogen emittierten Terpenen, wie Isopren, α - und β -Pinen, immer weiter in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen zu atmosphärischen Vorgängen. Von den untersuchten Verbindungen sind 1-Penten-3-ol und das analoge Keton bereits als biogen emittierte VOCs bekannt, sie werden, wie weitere Pentenole und Pentenale, vor allem durch grünblättrige Pflanzen bei Stress

2.3. Spezifische Reaktionsverläufe für die untersuchten Substanzen

durch Verletzungen oder Trocknung abgegeben [62] oder entstehen durch die atmosphärische Oxidation von Alkenen [63]. Auch 3-Buten-1-ol kommt in der natürlichen Atmosphäre vor, allerdings wird es nicht nur biogen, sondern auch anthropogen in Polymersyntheseprozessen der Plastikindustrie freigesetzt [64].



Vorschlag nach Grosjean (1993)

Unimolekulare Folgereaktionen: Zerfall des C₃-Cl (u.a. Hydroperoxidkanal)

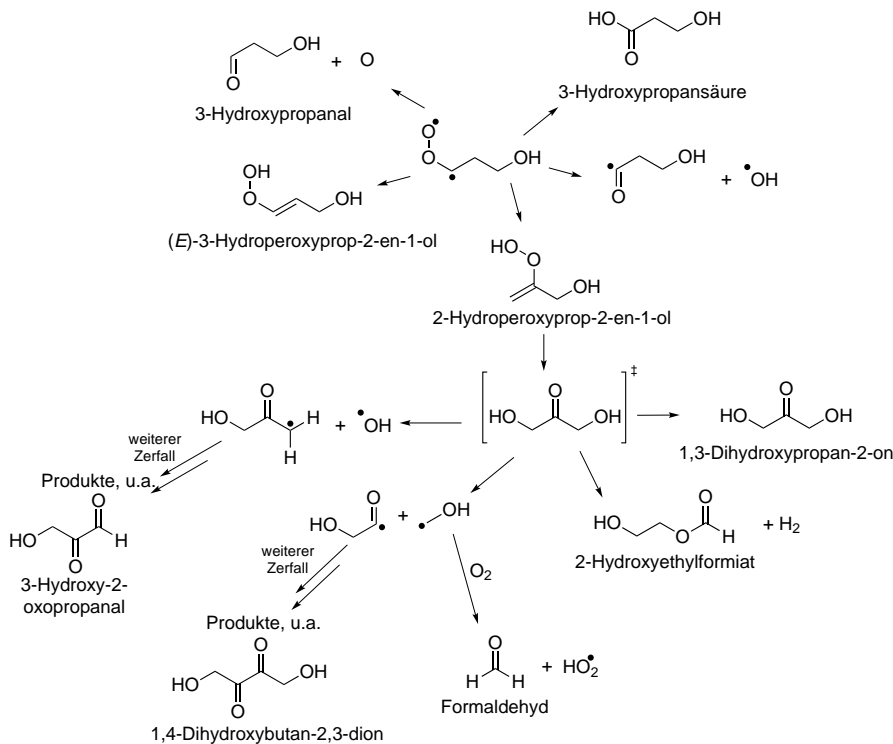


Abb. 2.18.: Ozonolysemechanismus des 3-Buten-1-ol mit unimolekularen Folgereaktionen nach einem Vorschlag von GROSJEAN *et al.* [65].

O'DWYER *et al.* [61] schlagen für 1-Penten-3-ol und 1-Penten-3-on Mechanismen vor, deren Folgereaktionen nach Bildung der Cl ausschließlich unimolekulare Zerfälle bzw. Reaktionen mit Sauerstoffmolekülen des Badgases beinhalten. Dieses untermauern sie durch den FTIR-spektroskopischen

und gaschromatographisch-massenspektrometrischen Nachweis der stabilen Produkte. Im Fall von 1-Penten-3-ol sind dies neben Formaldehyd auch 2-Hydroxybutanal und Propanal (Abb. 2.16). Aus der Ozonolyse von 1-Penten-3-on resultieren nach diesen Untersuchungen die Verbindungen Formaldehyd und 2-Oxobutanal (Abb. 2.17).

Für 4-Penten-1-ol und den entsprechenden Aldehyd sind bisher (u.U. da sie bisher nicht in Feldmessungen nachgewiesen wurden) keine Literatur bezüglich des Ozonolysereaktionsverhaltens vorhanden. Für diese werden jeweils nur die ersten Schritte bis zur Bildung der CRIEGEE-Intermediate gezeigt (Abb. I.5 und I.6), die als gesichert gelten können. Die weiteren potenziellen Reaktionsschritte sind der Vollständigkeit halber an gleicher Stelle in Anhang H zu finden.

3-Buten-1-ol wurde bereits als Modells substanz zusammen mit und für das biogen emittierte *cis*-3-Hexen-1-ol von GROSJEAN *et al.* [65] untersucht. Auch hier haben die Autoren neben dem chromatographischen Produktnachweis einen Vorschlag für die Reaktionswege erarbeitet, der in Abbildung 2.18 gezeigt ist.

2.4. Die Rolle von Radikalfängern

Im Rahmen einiger in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden verschiedene Radikalfänger in die reaktiven Mischungen zugegeben, um die Rolle der während der Ozonolysereaktion gebildeten radikalischen Produkte im Partikel- und Produktbildungsprozess zu untersuchen. Die mechanistischen Grundlagen zu diesen Untersuchungen finden sich in den folgenden Abschnitten, geordnet nach der Art des Fängermoleküls.

Durch den Einsatz dieser Substanzen sollen bestimmte radikalische Intermediate in einer Reaktionsfolge abgefangen und somit die sonst aus ihnen folgenden Reaktionskanäle blockiert werden. Auf diese Weise sollen Experimente in Bezug auf die betrachtete und eigentlich interessierende Hauptreaktion, hier die Ozonolysereaktion ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen, aussagekräftiger werden, da sie nur noch in geringerem Maße von Nebenreaktionen beeinflusst werden sollte. Auch sollte eine Vereinfachung des Mechanismus folgen, da Nebenkanäle auf diese Weise in der Betrachtung vernachlässigt

2.4. Die Rolle von Radikalfängern

sigt werden können. Allerdings ist nicht zu unterschätzen, dass auch die Radikal + Radikalfänger-Reaktion potenziell zu reaktiven und daher für den weiteren Reaktionsverlauf zu beachtenden Produkten führen kann und der Einsatz von eigentlich bestimmte Kanäle blockierenden Substanzen die Interpretation eines beobachteten Effektes deshalb nicht immer vereinfachen muss.

Generell kann eine Vielzahl verschiedener Verbindungen dafür eingesetzt werden, entstehende Radikale in einer reaktiven Mischung abzufangen. Neben gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen oder Alkoholen, wie das im Verlauf der nächsten Kapitel vorgestellte Cyclohexan sowie verschiedene Butanolisomere, ist beispielsweise auch die Verwendung von Kohlenstoffmonoxid möglich, wie in einigen Studien, z.B. denen von O'DWYER *et al.* oder GUTBROD *et al.* [61, 66], vorgestellt wurde. Von der Verwendung dieses Stoffes wurde jedoch Abstand genommen, da er nicht nur schon in geringen Konzentrationen hochgiftig ist, sondern auch in den durchgeführten Kinetik- und Produktstudien die Auswertung gebildeter CO-Ausbeuten behindert hätte, die einen wertvollen Hinweis auf Zerfallskanäle innerhalb des Mechanismus liefern können. Auch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) kann zum Abfangen von OH-Radikalen eingesetzt werden [19].

2.4.1. Cyclohexan

Die am häufigsten in wissenschaftlichen Arbeiten als Radikalfänger eingesetzte Verbindung ist das Cyclohexan (*CHA*; s. z.B. [37, 40, 67–69]), wobei von der Bildung von Folgeprodukten ausgegangen wird, die keinen Einfluss auf den weiteren Reaktionsverlauf und aufgenommene Messwerte ausüben. Das Hauptprodukt der $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{OH}$ -Reaktion in Synthetischer Luft ist Cyclohexanon (im Weiteren als *CHON* abgekürzt) mit einer Ausbeute von $Y_{\text{CHON}} = 0.5$. Die Konzentration dieser Substanz wird daher, gemeinsam mit Cyclohexanol als weiterem Nebenprodukt, oft als Marker für die während der Reaktion gebildeten OH-Radikale benutzt. Wie Abbildung 2.19 zeigt, wird neben dem Hauptprodukt jedoch eine Vielzahl weiterer Intermediate und Zerfallsprodukte gebildet.

Nach einem C–C-Bindungsbruch in β -Position bezüglich der Radikalfunktion liegt das zuvor zyklische Intermediat linear mit jeweils einer radikalischen und einer aldehydischen Endgruppe vor. Erstere kann unter Sauerstoffanlagerung

und weiteren Reaktionen mit Peroxyverbindungen oder weiteren Sauerstoffmolekülen in wenigen Reaktionsschritten zur Bildung hochoxidierter Verbindungen führen. Diese weisen mehrere alkoholische oder aldehydische Struktur motive, aber keine die Instabilität oder Reaktivität erhöhenden Radikalfunktionen mehr auf. So können sie als Endprodukte mit hohen Molekulargewichten und dadurch bedingter reduzierter Flüchtigkeit im Vergleich zur Ausgangsverbindung durchaus in Partikelbildungsexperimenten zur detektierbaren Ausbeute an partikulärer Materie beitragen. Diese Überlegungen werden in den später dargestellten Ergebnissen zur Partikelbildung des 2-Methyl-1-pentens (Kap. 6.4.1.2) von Bedeutung sein.

2.4. Die Rolle von Radikalfängern

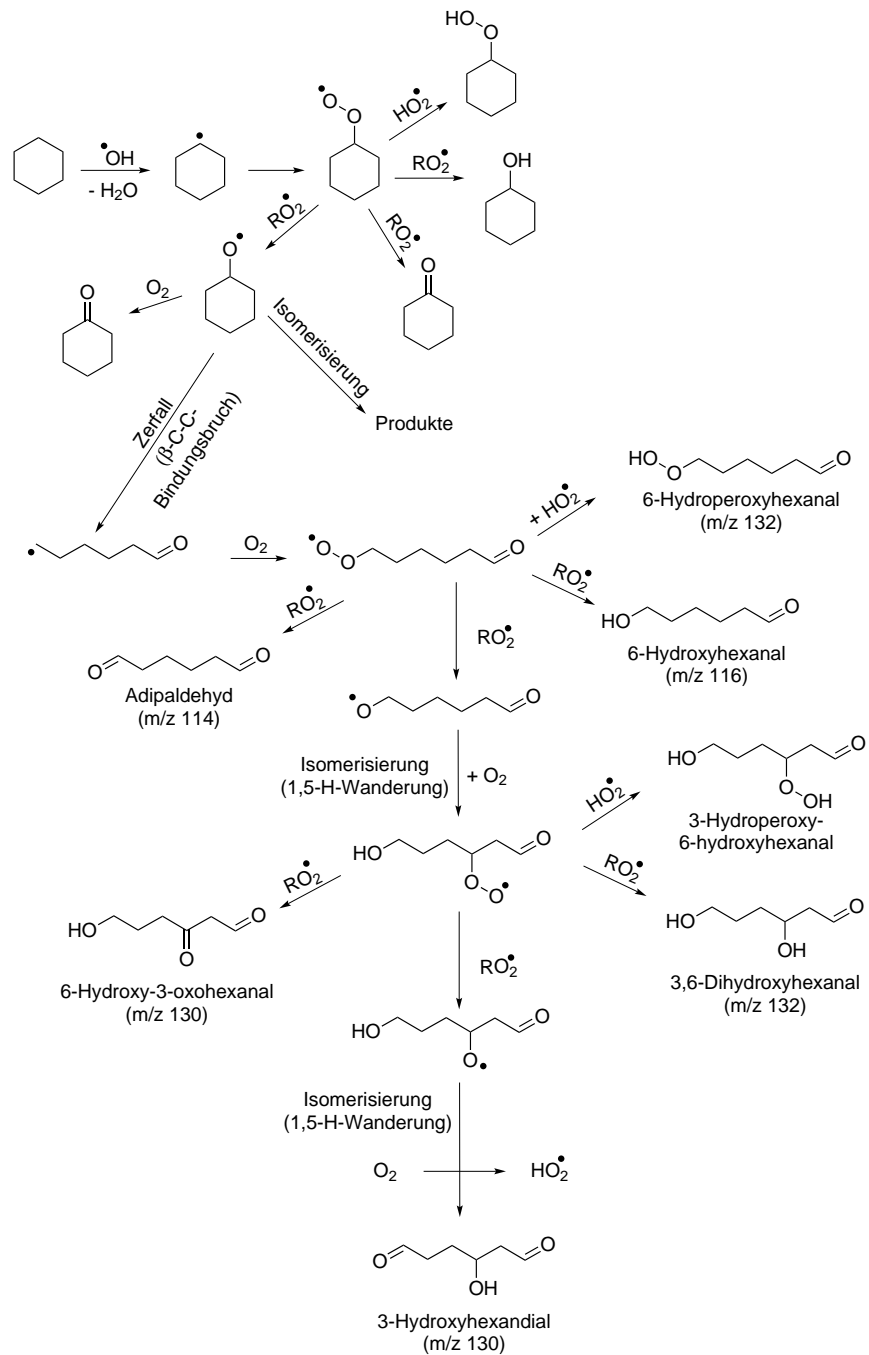


Abb. 2.19.: Folgechemie der $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{OH}$ -Reaktion, nach ALAM *et al.* [40].

2.4.2. Butanolisomere

Auch verschiedene Butanolverbindungen können zum Abfangen von OH-Radikalen benutzt werden. Neben *tert*-Butanol werden auch 1-Butanol (*1BuOH*, [70]) und 2-Butanol (*2BuOH*, [55]) eingesetzt, die letzten beiden wurden auch in einigen der später vorgestellten Experimenten verwendet.

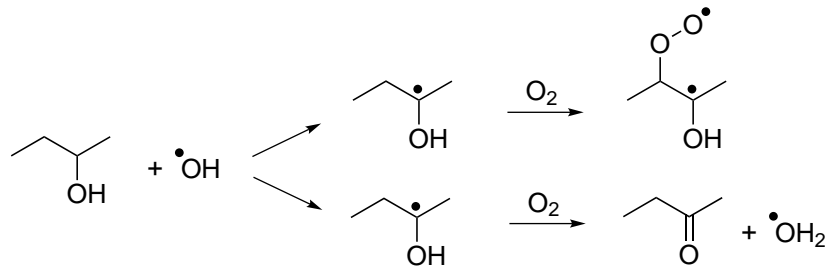


Abb. 2.20.: Folgechemie der 2-Butanol + OH-Reaktion, entnommen aus KEYWOOD *et al.* [55].

Im Vergleich zur Abfangreaktion durch Cyclohexan entstehen hier Endprodukte mit einem geringeren Molekulargewicht, also auch mit einem höheren Dampfdruck. Daher können diese schwerer kondensieren und sollten bei Partikelmessungen nicht zur nachgewiesenen kondensierbaren Materie beitragen. Bei den besagten Produkten handelt es sich vor allem um das höher oxidierte Butanon. In einer Nebenreaktion werden, wie auch beim Cyclohexan, HO₂-Radikale gebildet, wie in dem von KEYWOOD [55] präsentierten Mechanismus (vgl. Abbildung 2.20) gezeigt ist.

Bei der Verwendung von Alkoholen als Fängermoleküle können diese allerdings noch an anderer Stelle in den Mechanismus eingreifen. Unter anderem ist nach Untersuchungen von BONN *et al.* [18] auch die Reaktion von Alkoholverbindungen mit CRIEGEE-Intermediaten möglich, wie sie ebenfalls von TOBIAS und ZIEMANN [71] in der Ozonolyse von 1-Tetradecen beobachtet wurde.

Die Beeinflussung der Messergebnisse durch beide Reaktionen und daraus folgende Nebenprodukte sollte nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

2.4.3. Wasserstoffperoxid

In Kenntnis der für Alkohole als OH-Fänger geschilderten Problematik sprachen sich HENRY und DONAHUE [19] für die Verwendung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) aus. Am Beispiel der α -Pinenozonolyse konnten sie zeigen, dass der Einsatz dieser Substanz, bei dem die Abfangreaktion lediglich HO_2 -Radikale produziert, die Aerosolausbeute im Vergleich zu Experimenten in Butanolanwesenheit erhöht. Dies lässt sich auf das erhöhte HO_2 / RO_2 -Verhältnis zurückführen, da sich unter vermehrter HO_2 -Anwesenheit weniger flüchtige und multifunktionale Hydroperoxide zu bilden scheinen als unter RO_2 -reichen Bedingungen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2.3 angedeutet, wirkt sich die Veränderung des Radikalpools recht empfindlich auf die Aerosolbildung aus. Daher ist auch die Verwendung von H_2O_2 nicht unproblematisch, da es etwa unter Einstrahlung von UV-Licht in OH-Radikale zerfallen kann, was dem Zweck seines Einsatzes entgegensteht.

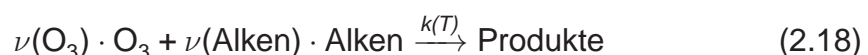
2.5. Die Kinetik von Ozonolysereaktionen

Die Ozonolyse erfolgt nach einer Reaktion zweiter Ordnung, da die Addition der Ozonmoleküle an die Doppelbindung der Kohlenwasserstoffverbindung praktisch irreversibel erfolgt. Es liegt eine Elementarreaktion vor [72]. Eine Reaktion zweiter Ordnung ist von den Konzentrationen beider Reaktanden abhängig, es gilt folglich für die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion [73]:



$$v = k(T) \cdot c(\text{O}_3) \cdot c(\text{Alken}) \quad (2.17)$$

Allgemein ergibt sich die Reaktionsgleichung 2.16 unter Beachtung der stöchiometrischen Faktoren der Edukte und unter Beibehaltung des Geschwindigkeitsgesetzes 2.17 zu [48]:



Folgende Größen werden in den Gleichungen verwendet:

- $k(T)$: temperaturabhängiger Geschwindigkeitskoeffizient der betrachteten Reaktion
- $v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt}$: Reaktionsgeschwindigkeit in festem Volumen V und homogener Phase
- c_i : zeitabhängige Konzentration der Komponente i
- t : Zeit
- ν_i : stöchiometrischer Koeffizient (für Edukte definitionsgemäß negativ, für Produkte positiv).

Die in Gl. 2.18 genannten Produkte umfassen dabei verschiedene Verbindungen und Verbindungsklassen. Neben den resultierenden Kohlenwasserstoff-Sauerstoffverbindungen verschiedener Zusammensetzungen bildet sich bei der Reaktion in der Gasphase auch eine Vielzahl verschiedener Radikale⁶, die in den Ablauf der Reaktion eingreifen und zusätzlich zum Verbrauch der Edukte beitragen. Um nun den Geschwindigkeitskoeffizienten für die eigentlich betrachtete Alken-Ozon-Reaktion bestimmen zu können, muss der aus der Abnahme der Edukte experimentell ermittelte Gesamtgeschwindigkeitskoeffizient um die radikalischen Nebenreaktionen, durch die die Edukte wie auch entstehende (Zwischen-) Produkte simultan abgebaut werden können, korrigiert werden. Die wichtigsten Nebenreaktionskanäle werden durch die Bildung von OH- und HO₂-Radikalen ermöglicht. Allerdings werden, wie im CRIEGEE-Mechanismus (vgl. Kap. 2.2) dargestellt, auch weitere Radikale, wenn auch in geringeren Anteilen, gebildet. Dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeiten unter Radikalbeteiligung oft um ein Vielfaches höher als die eigentlich betrachtete Ozonolysereaktion, wie in Tab. 2.3 beispielhaft für das biogen emittierte α -Pinen und verschiedene relevante Radikalreaktionen gezeigt wird.

In den Kinetikexperimenten ist der Einsatz von Radikal- und Cl-Fängern [59] ebenfalls vielfach üblich, um die weiterführenden Reaktionskanäle zu blockie-

⁶Im Gegensatz zu der ursprünglichen von CRIEGEE betrachteten Reaktion in der flüssigen Phase, in der die Produkte meist zwitterionischer Natur sind, vgl. Kap. 2.2.

2.5. Die Kinetik von Ozonolysereaktionen

Reaktion	$k_{298\text{ K}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{molecul} \cdot \text{s}} \right]$	Referenz
$\alpha\text{-Pinen} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Produkte}$	$(8.3 \pm 1.3) \cdot 10^{-17}$	ATKINSON [74]
$\alpha\text{-Pinen} + \text{OH} \rightarrow \text{Produkte}$	$(5.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-11}$	ATKINSON [75]
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$(7.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-14}$	ATKINSON [76]
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO} + 2 \text{O}_2$	$(2.0 \pm 1.6) \cdot 10^{-15}$	ATKINSON [76]
$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$(2.8 \pm 1.6) \cdot 10^{-11}$	ATKINSON [77]
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$(5.4 \pm 1.3) \cdot 10^{-32} \cdot c(\text{N}_2)$	ATKINSON [76]
$\text{OH} + \text{Cyclohexan} \rightarrow \text{Produkte}$	$(7.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-11}$	ATKINSON [78]
$\text{OH} + 1\text{-Butanol} \rightarrow \text{Produkte}$	$(8.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-12}$	ATKINSON [75]
$\text{OH} + 2\text{-Butanol} \rightarrow \text{Produkte}$	$(8.7 \pm 1.4) \cdot 10^{-12}$	ATKINSON [75]

Tab. 2.3.: Exemplarischer Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolyse- und relevante Radikalreaktionen.

ren und den Geschwindigkeitskoeffizienten ohne Beeinflussung durch Nebenreaktionen zu bestimmen.

Durch diese Nebenreaktionen kann der zusätzliche Verbrauch der Edukte durch verschiedene sekundär gebildete Radikale für die betrachteten Edukte bei experimenteller Bestimmung zu stöchiometrischen Koeffizienten von $\nu_i \neq 1$ führen, trotz einer Reaktion zweiter Ordnung mit einem nominellen Reaktandenverhältnis Alken zu Ozon von 1 : 1. Zur Quantifizierung dieses Einflusses wird die Größe des relativen Alkenverbrauchs als Quotient aus Alken- und Ozonverbrauch definiert:

$$\alpha := -\nu_{\text{Alken}} = \frac{\Delta p(\text{Alken})}{\Delta p(\text{O}_3)} \quad (2.19)$$

Im Falle des bevorzugten Verbrauchs der Alkene durch OH-Radikale würde der relative Verbrauch Werte von $\alpha > 1$ annehmen, falls $\alpha < 1$ bestimmt wird, ist von einem erhöhten Umsatz des Ozons, z.B. durch HO_2 , auszugehen (vgl. Reaktionsgeschwindigkeiten in Tabelle 2.3)⁷.

Bei der folgenden Betrachtung nach einem Vorschlag von NEEB *et al.* [35] wird die Reaktion von HO_2 -Radikalen mit Ozon vernachlässigt. Es wird statt-

⁷Ozon wird trotz eines höheren Geschwindigkeitskoeffizienten nicht überwiegend von OH-Radikalen abgebaut, da letztere bevorzugt mit dem vorliegenden Alken reagieren.

dessen davon ausgegangen, dass diese Radikale ausschließlich mit sich selbst reagieren, daher kann der stöchiometrische Koeffizient des Ozons angenommen werden als $\nu(\text{O}_3) = -1$ [48] und es folgt $\alpha := -\nu(\text{Alken})$.

Der relative Verbrauch α kann experimentell bestimmt werden, indem der Verbrauch von Alken und Ozon gegeneinander aufgetragen werden (s. Abschnitt 5.2.1) und als Ergebnis der Wert der Steigung, α , anschließend in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt wird.

Weiterhin wird die Reaktionsvariable x definiert ([73], S. 167).

$$x(t) := \frac{1}{\nu_1 \cdot V} \int_{t=0}^t dn_i \quad (2.20)$$

Mit dieser können die folgenden Stoffmengenbilanzen aufgestellt werden:

$$c(\text{O}_3) = c_0(\text{O}_3) - x \quad (2.21)$$

$$c(\text{Alken}) = c_0(\text{Alken}) - \alpha \cdot x \quad (2.22)$$

$$= c_0(\text{Alken}) - \alpha \cdot (c_0(\text{O}_3) - c(\text{O}_3)) \quad (2.23)$$

$$= \gamma + \alpha \cdot c(\text{O}_3) \quad (2.24)$$

Innerhalb der vorangegangenen Gleichungen wurde dabei substituiert:

$$\gamma = c_0(\text{Alken}) - \alpha \cdot c_0(\text{O}_3) \quad (2.25)$$

Die allgemeine Lösung der sich aus dem Geschwindigkeitsgesetz 2.17 ergebenden Differentialgleichung nach Trennung der Variablen und Partialbruchzerlegung [73] wird in Gl. 2.26 angegeben.

$$\frac{1}{\nu(\text{Alken})c_0(\text{O}_3) - \nu(\text{O}_3)c_0(\text{Alken})} \cdot \ln \left(\frac{c_0(\text{O}_3)(c_0(\text{Alken}) + \nu(\text{Alken})x)}{c_0(\text{Alken})(c_0(\text{O}_3) + \nu(\text{O}_3)x)} \right) = k(T) \cdot t \quad (2.26)$$

Unter Berücksichtigung der Stoffmengenbilanzen 2.21 - 2.24 folgt daraus die explizite Lösung, die auch zur späteren Auswertung der Kinetikmessungen herangezogen wird (s. Kapitel 5.2.1).

2.6. Struktur-Reaktivitäts-Zusammenhang: SAR

$$\frac{1}{\gamma} \cdot \ln \left(\frac{c_0(\text{O}_3)(\gamma + \alpha \cdot c(\text{O}_3))}{c_0(\text{Alken}) \cdot c(\text{O}_3)} \right) = k(T) \cdot t \quad (2.27)$$

Lösung „L“

Durch dieses Vorgehen ist es gleichzeitig möglich, die Ausbeute an OH-Radikalen (Y_{OH}) zu bestimmen, welche abhängig vom verwendeten Alken ist. Dazu wird näherungsweise davon ausgegangen, dass die Kohlenwasserstoffverbindung neben Ozon ausschließlich von OH-Radikalen verbraucht wird und gleichzeitig auch die Radikale exklusiv mit den Kohlenwasserstoffen reagieren. Unter diesen Annahmen kann die OH-Ausbeute nach der Gleichung 2.28 aus dem experimentell bestimmten Wert von α berechnet werden (vgl. Abschnitt 6.3.1).

$$Y_{\text{OH}} = \alpha - 1 \quad (2.28)$$

2.6. Struktur-Reaktivitäts-Zusammenhang: SAR

In der Theorie der SAR (*Structure Activity Relationship*) wird die Bedeutung der chemischen Struktur für das (z.B. kinetische) Reaktionsverhalten beschrieben. Auf diese Weise gelingt es, Geschwindigkeitskoeffizienten für Verbindungen durch theoretische Betrachtungen zu erhalten, die den zuvor praktisch gemessenen möglichst genau entsprechen sollen [79]. So kann die anschließende ausschließlich theoretisch erfolgende Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten für neue oder nur schlecht praktisch zu vermessende Substanzen Ergebnisse in einem realistischen Größenbereich liefern, wie die Werte in den genannten Arbeiten von MCGILLEN *et al.* [79, 80] für offenkettige und heteroatomige (u.a. voroxidierte) Alkene zeigen.

Generell wird durch Alkylsubstituenten an der Doppelbindung des Alkens die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, was auf den zunehmenden positiven induktiven Effekt zurückzuführen ist. Gleiches gilt, wenn im Edukt eine Ringspannung enthalten ist, wie im Fünfring des Methylcyclopentens [81].

Auf Grundlage dieses Prinzips ist es möglich, strukturell analoge Verbindungen als Vergleichssubstanzen bei der Untersuchung des Verhaltens während

der Ozonolysereaktion heranzuziehen, für den Fall, dass für die Verbindung selbst noch keine experimentell bestimmten Literaturwerte verfügbar sind.

Konkret wurde diese Möglichkeit für Methylcyclopenten genutzt, für das mit 1-Methylcyclohexen eine intensiv untersuchte Modellsubstanz existiert [48], wobei beim ersteren jedoch, die höhere Ringspannung des Moleküls zu beachten ist. Auch für 2-Methyl-1-penten wurde mit 2-Methyl-1-buten [37] ein Struktur-analogon gefunden.

Weitere Vergleiche werden an an den jeweiligen Stellen in der Auswertung bzw. Diskussion (Kap. 6 bzw. 7) der Experimente gezogen und benannt.

2.7. Nukleationstheorien

In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen Ansätze zur Interpretation von Nukleationsprozessen vorgestellt werden, um eine Einordnung der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Phänomene vornehmen zu können.

Üblicherweise wird zwischen *homogener*, *heterogener* und *reaktionskontrollierter* Nukleation unterschieden.

- Homogene Nukleation: Hier findet die Partikelbildung, das heißt die Bildung flüssiger (oder fester) Teilchen, aus einer Phase statt. Dies geschieht, wenn z.B. im Falle eines Einkomponentensystems der Substanz „A“ in einer übersättigten Gasphase (Sättigung $S > 1$) der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck ($p_A^0(T)$) durch den Partialdruck der betrachteten Komponente A (p_A) überschritten wird und folgt Gleichung 2.29.

$$S := \frac{p_A}{p_A^0(T)} \quad (2.29)$$

Bei diesen Bedingungen müssen sich dann ausreichend viele Moleküle zu einer gemeinsamen Struktur zusammenfinden und stabilisiert werden, um letztendlich einen Partikel zu bilden. Dies ist jedoch aufgrund der sphärischen Form flüssiger Partikel und der Gültigkeit der KELVIN-Gleichung ([73], S. 421) relativ unwahrscheinlich, da nach dieser nicht nur

2.7. Nukleationstheorien

der Sättigungsdampfdruck über gekrümmten Oberflächen größer als über ebenen ist, sondern mit wachsendem Tröpfchenradius auch noch weiter zunimmt. Das bedeutet, dass die Moleküle eines Clusters mit steigender Clustergröße mit wachsender Wahrscheinlichkeit abdampfen, während sie sich mit sinkender anlagern. Dies macht die Bildung stabiler Partikel im messbaren Größenbereich in großer Zahl durch rein homogene Nukleation solange eher unwahrscheinlich, bis ein Grenzdurchmesser erreicht ist, ab dem der Partikel aufgrund des Vorliegens eines metastabilen Zustands stabilisiert wird [10].

- Heterogene Nukleation: Die heterogene Nukleation unterscheidet sich von der vorher beschriebenen durch die Verfügbarkeit von Kondensationskeimen. Hier können ionische Moleküle (z.B. NH_3 , H_2SO_4 , HCl) oder andere stabile Oberflächen, wie etwa schon vorhandene Cluster als „Katalysator“ für das Einfangen der Moleküle in der Gasphase dienen. Die entstehenden Partikel sind schon mit kleineren Durchmessern stabil, da etwa bei ionischen Keimen elektrostatische Kräfte wirken. Diese verringern die Verdampfungsrate aus den Partikeln, wodurch auch eine langsamere Aufkondensation eine Durchmesserzunahme ermöglicht und die Nukleation auch einsetzen kann, ohne dass die Gasphase dazu stark übersättigt sein muss [10].
- Reaktionskontrollierte Nukleation: Als reaktionskontrollierte Nukleation wird ein Vorgang bezeichnet, bei dem die Reaktionen leichtflüchtiger Substanzen mit hohem Dampfdruck zu schwerflüchtigen, kondensierbaren Produkten führen. Die Produkte, meist hochoxidierte Verbindungen mit dementsprechend geringem Dampfdruck, die als *NIM* (*nukleationsinduzierende Moleküle*) bezeichnet werden, können dann als Partikelkeime wirken. Hier handelt es sich also um eine Unterklasse der homogenen Nukleation, da im Vorfeld eine chemische Reaktion nötig ist, während die beiden erstgenannten Mechanismen auch durch rein physikalische Vorgänge bestimmt werden.

Neben den in Abschnitt 2.2.2.2 genannten Alkoxy- und Peroxyverbindungen kommen bei Betrachtung einer Ozonolysereaktion auch aus Carbonylverbindung und CRIEGEE-Intermediat gebildete Sekundärozonide

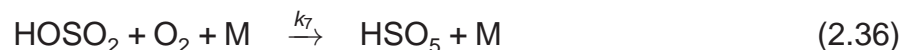
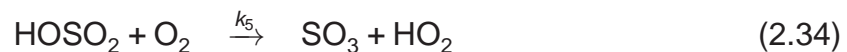
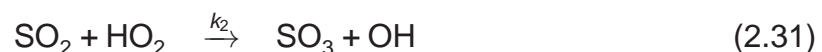
[82] oder die CRIEGEE-Intermediate selbst [48] als Kandidaten für NIM in Frage, ebenso wie die aus Cl gebildeten Oligomere [36].

2.8. Der Einfluss von Schwefeldioxid (SO₂) auf die Ozonolysereaktion

Wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist, kann unter anderem das CRIEGEE-Intermediat mit Schwefeldioxid bimolekulare Reaktionen eingehen. SO₂ aus biogenen (z.B. vulkanische Gase) und anthropogenen (z.B. Verbrennung fossiler Brennstoffe) Quellen stellt einen Teil der atmosphärischen Spurengase dar, daher soll in diesem Abschnitt der Stand der Forschung zu seinem Einfluss auf die Nukleation zusammengefasst werden.

2.8.1. Oxidation und Kinetik

SO₂ kann durch atmosphärische Spurengase wie Ozon, OH-Radikale oder CRIEGEE-Intermediate (Gl. 2.32) oxidiert werden. Folgende Reaktionen sind in der Literatur bekannt, für die meisten davon wurden Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt.



Neben der Oxidation zu Schwefelsäure durch Folgereaktionen mit OH-Radikalen und Wasser (Reaktion 2.33-2.35, STOCKWELL-CALVERT-Mechanismus [87]), die mit den höchsten Geschwindigkeitskoeffizienten die be-

2.8. Der Einfluss von Schwefeldioxid (SO₂) auf die Ozonolysereaktion

Reaktion	$k \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{molec} \cdot \text{s}} \right]$	Referenz
SO ₂ + O ₃	$1.89 \cdot 10^{-22}$	DEMORE [83]
SO ₂ + HO ₂	$2 \cdot 10^{-17}$	BURROWS [84]
SO ₂ + Cl	$4 \cdot 10^{-15}$	JOHNSON [85]
SO ₂ + OH	$1.3 \cdot 10^{-12}$	ATKINSON [76]
HOSO ₂ + O ₂	$4.3 \cdot 10^{-13}$	ATKINSON [76]
SO ₃ + H ₂ O	$9 \cdot 10^{-13}$	REINER [86]
HOSO ₂ + O ₂ + M	nicht bekannt	–

Tab. 2.4.: Geschwindigkeitskoeffizienten der in Gl. 2.30 bis 2.36 gezeigten Reaktionen.

deutendsten sind, kann SO₂ auch direkt mit Ozon reagieren und dabei Partikel bilden. Diese Reaktion läuft jedoch bis zu zehn Größenordnungen langsamer als die übrigen ab. Die Radikalkonzentrationen können daher innerhalb der Reaktionsmischung durch die Ozonolysereaktion nicht in dem Maße angepasst werden, um diese Differenz auszugleichen, wie für Ethen [88] und Isopren [67] bereits festgestellt wurde. Daher ist sie in Anwesenheit von OH-Radikalen, die z.B. während der Ozonolyse von Alkenen gebildet werden, nicht konkurrenzfähig und der in Blindproben ohne Alkenzugabe beobachtete Effekt auf die Partikelbildung daher lediglich bei extrem geringen OH-Konzentrationen⁸ zu beachten.

Wenn die CRIEGEE-Intermediate aus der Ozonolysereaktion ausreichend stabilisiert werden, können sie bimolekulare Reaktionen mit SO₂ eingehen, aus denen das höher oxidierte SO₃ sowie eine Carbonylverbindung entstehen. Allerdings sind die Angaben der Kenngrößen dieser Reaktionen mit einer großen Unsicherheit behaftet [33], da allein schon die Angaben des Anteils an entstehendem stabilisiertem (C₁-) Cl zwischen den einzelnen Untersuchungen stark schwanken. Wie in Tabelle 2.1 (auf Seite 25) exemplarisch gezeigt wurde, schwanken die Vorhersagen zwischen $Y_{C_1} = 0.37$ [39] und $Y_{C_1} = 0.54$ [40]. Diese Unsicherheit in den Anfangskonzentrationen wirkt sich bei Annahme einer

⁸Dies wäre beispielsweise bei Ozonolyseexperimenten mit hohem Ozonüberschuss und nur geringer Alkenanfängskonzentration der Fall. In durchgeführten Blindproben unter Zugabe von ausschließlich Wasser zur SO₂ / O₃-Mischung wurden zwar auswertbare Verteilungen beobachtet, diese lagen jedoch bezüglich Anzahl und Masse weit unter der normalen Streubreite der Messwerte.

Reaktion zweiter Ordnung (analog zur Ozonolyse, vgl. Abschnitt 2.5) direkt auf die Verlässlichkeit der Aussagen zu Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskoeffizient der betrachteten Reaktion (s. Gl. 2.17) aus.

Weiterhin bestehen Unterschiede im Reaktionsverhalten der verschiedenen CI-Konformationen, da theoretische Studien gezeigt haben, dass *anti*-substituierte CI um bis zu fünf Größenordnungen schneller reagieren sollen als ihre *syn*-Pendants oder disubstituierte CI [33, 89, 90]. In einer Studie postulierten LAAKSONEN *et al.* 2008, dass das in Reaktion 2.36 gebildete HSO_5 aufgrund seines höheren Molekulargewichtes ein effektiverer Kandidat für die Rolle eines NIM als Schwefelsäure sein kann [91]. Allerdings wird diese Verbindung nach Aussage der Autoren lediglich oberhalb eines Gesamtdruckes von 80 mbar gebildet und in einer neueren Arbeit von 2010 konnte die Bedeutung der Substanz für die Partikelbildung nicht bestätigt werden [92].

2.8.2. Auswirkungen von SO_2 auf den Ozonolysemechanismus

Wenn die Ozonolyse von Alkenen in Anwesenheit von Schwefeldioxid abläuft, müssen die Mechanismen der $\text{SO}_2 + \text{O}_3$ - und Alken + O_3 -Reaktion zusammengeführt werden. Neben der Oxidation durch OH-Radikale werden auch Reaktionen mit weiteren Ozonolyseprodukten, wie organischen Peroxiden, als bedeutsam angenommen [93].

Durch die Eigenschaften des Schwefeldioxids und aus ihm entstehenden Folgeprodukten wird das Einsetzen von Nukleation nicht ausschließlich von der Flüchtigkeit der gebildeten Produkte bestimmt. Da H_2SO_4 als Säure wirkt, können sich innerhalb der Cluster Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, so dass die Keime bei kleinerer Molekülanzahl stabiler sein können als durch (homogene) organische Nukleation gebildete. Weiterhin können auf diesen Kondensationskeimen durch Säure-Base-Reaktionen schwer- und mittelflüchtige Ozonolyseprodukte gebunden werden und ein „Einfangen“ organischer Ozonolyseprodukte durch die sauren Eigenschaften der Keime zusätzlich katalysiert werden. Auch hier können stabilisierende zwischenmolekulare Wechselwirkungen für eine effektivere Nukleation sorgen. Beispielsweise wird vermutet, dass

2.8. Der Einfluss von Schwefeldioxid (SO₂) auf die Ozonolysereaktion

durch die katalytische Wirkung an den sauren Partikeloberflächen eine Reaktion entstehender Aldehyde zu schwerflüchtigeren Verbindungen wie Carbonsäuren oder eine Oligomerbildung stattfindet [94], was bisher jedoch noch nicht im Detail aufgeklärt werden konnte. Dieser Vorgang würde eine höhere Partikelausbeute bezüglich der detektierbaren Masse bedeuten, allerdings weniger Auswirkungen auf die Anzahl haben. Einen solchen Vorgang, bei dem mittelflüchtige Carbonylverbindungen aus der Gas- in die Partikelphase übergehen, sollte sich anhand der Gasphasenanalyse mittels IR-Spektroskopie nachweisen lassen – die Carbonylbande sollte in Differenzspektren in SO₂-Anwesenheit abnehmen⁹. GARLAND *et al.* schlagen einen in Abbildung 2.21 gezeigten Mechanismus für diese säurekatalysierte Aldehydreaktion vor [95].

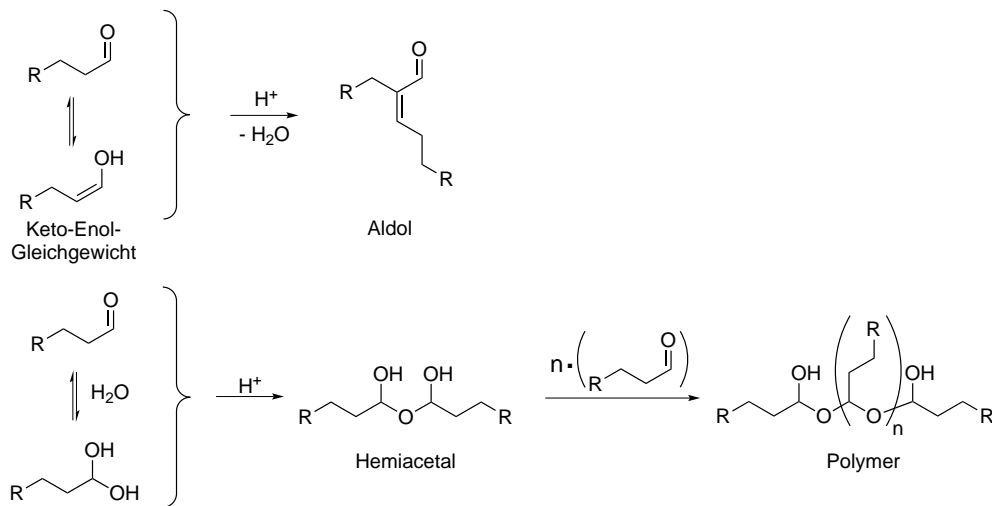


Abb. 2.21.: Die säurekatalysierte Reaktion der Aldehyde, entnommen aus GARLAND *et al.* [95].

Auch ein Mechanismus, in dem das stabilisierte CI das Schwefeldioxid direkt oxidiert ist in der Literatur zu finden, wobei das SCI durch SO₂ im Reaktionsverlauf zu einer Carbonylverbindung reduziert wird [46, 58, 96] (s. Abb. 2.22).

Zusätzlich bleibt eine direkte Reaktion des SO₂ mit aus der Ozonolyse entstehenden Intermediaten und Produkten eine denkbare Möglichkeit. BONN *et al.* berichten in einer neueren Arbeit von der Bildung von Organosulfaten aus der Reaktion SO₂ + SCI und vermuten, dass auch diese Verbindungen als NIM

⁹Das experimentelle Vorgehen wird in Kap. 5.2.2 beschrieben.

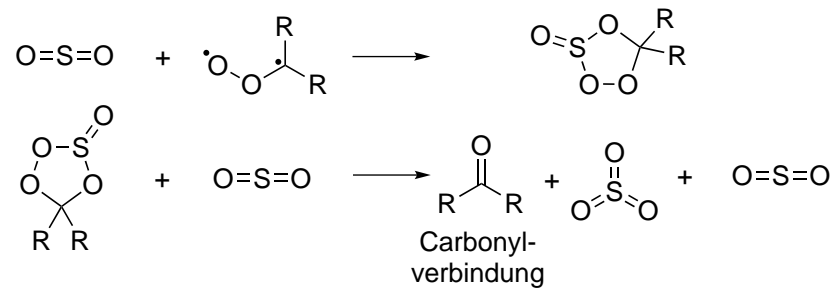


Abb. 2.22.: Reaktion eines stabilisierten CRIEGEE-Intermediates mit SO_2 , nach HATAKEYAMA *et al.* [46, 58, 96].

wirken könnten, genauso wie Produkte aus Schwefelsäure und Sekundärozonid. Diese Reaktionswege werden allerdings hauptsächlich für große Alkene an Bedeutung gewinnen, z.B. Sesquiterpenen, bei denen durch bessere Möglichkeiten zur Energieumverteilung im Molekül ein höherer Anteil der CRIEGEE-Intermediate stabilisiert werden kann [12]. Aufgrund ihrer niedrigen Dampfdrücke sind jedoch auch Cluster aus organischen Säuren in Verbindung mit Schwefelsäure aussichtsreiche Quellen für Nukleationskeime [22].

3. Versuchsaufbau und experimentelle Methoden

Im Rahmen der Doktorarbeit von *Lennard Wolf* [48] wurde die bestehende und im Laufe dieses Kapitels beschriebene Apparatur aus Photolysezelle (PZ), Ozonisorator, FTIR-Spektrometer sowie SMPS-Aufbau um eine weitere Messzelle, im Folgenden *Aerosolzelle (AZ)* genannt, mit *Vormischkammern (VMK)* ergänzt. In diesem Kapitel werden die einzelnen Teile des Gesamtaufbaus in ihrer Funktionsweise beschrieben. Da große Teile schon in meiner 2008 angefertigten Staatsexamensarbeit [15] verwendet und beschrieben wurden, wird sich das folgende Kapitel an diesen Ausführungen orientieren. Dies trifft auch für die experimentellen Abläufe zu, die sich in großen Teilen kaum verändert haben. In den Unterkapiteln folgt die Beschreibung der Hauptbestandteile der Apparatur in einer Reihenfolge, die dem Ablauf während der Experimente entspricht.

3.1. Der experimentelle Aufbau

3.1.1. Ozonerzeugung

In einem Laborozonisorator der *Firma Sander (Laborozonisorator 301.7)* wird durch stille elektrische Entladung zwischen Glas / Aluminium-Elektroden bei einer Spannung von $U = 7$ kV reiner Sauerstoff (O_2 4.5, *Fa. Air Liquide*) in Ozon umgewandelt. Dieses wird auf Silikakugeln in zwei hintereinander geschalteten Kühlfallen, die mit einer Trockeneis / Silikonölmischung auf ca. -40 bis -50 °C heruntergekühlt werden, adsorbiert. In der Regel wird der Ozonisorator ca. 25 bis 30 Minuten bei 200 lph (*liter per hour* bezogen auf 20 °C, 1 bar absolut)

Sauerstofffluss unter Kühlwasserdurchfluss betrieben, um eine für den Mess-tag ausreichende Ozonmenge bereitzustellen. Nach Beendigung des Ozonolysevorganges folgt nach einem zehnminütigen Spülvorgang zur Entfernung von Ozonresten aus dem Gerät die Evakuierung und Entfernung des Restsauerstoffs aus dem System. Anschließend lässt sich das Ozon durch Spülen mit Helium (*He 4.6, Fa. Air Liquide*) wiederum in die Gasphase bringen und kann auf diese Weise über Schlauchverbindungen in die dafür vorgesehene Vormischkammer (s. Abschnitt 3.1.5) eingebracht werden.

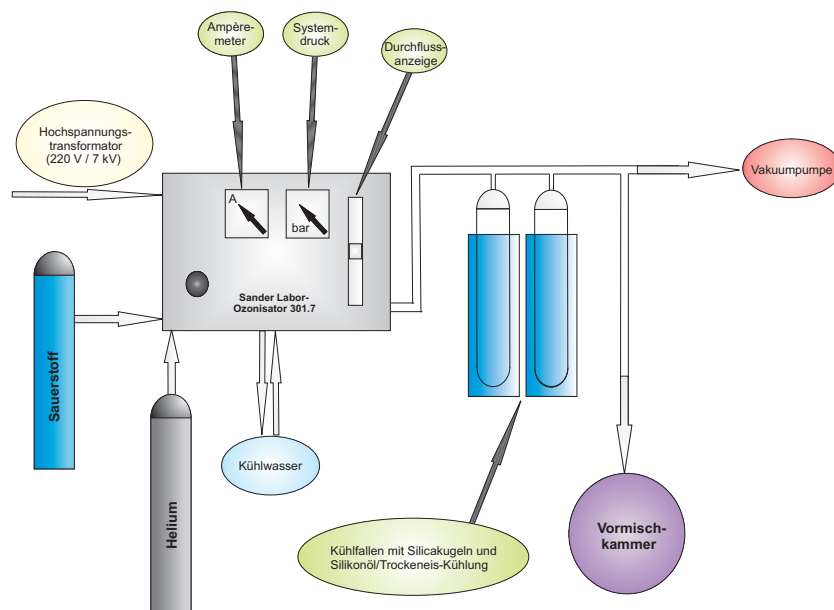


Abb. 3.1.: Schematischer Aufbau des Laborozonisators.

3.1.2. FTIR-Spektrometer

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt über ein IR-Spektrometer (*IFS 66, Fa. Bruker*). Dieses besteht aus der Infrarotquelle, dem Michelson-Interferometer, Probenraum und Detektor. Die Emission der Infrarotstrahlung erfolgt durch einen Globarstift aus Siliciumcarbid im Bereich von 400 bis 6000 cm^{-1} ([29], S. 18). Die Lichtquelle sendet einen Parallelstrahl zum Michelson-Interferometer. Es stehen zwei externe, mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Detektoren zur Verfügung (Hg/Cd/Te, Typ *FTIR-16-1.00* mit 1.00 mm^2 aktiver Detektorfläche, Wellenzahlbereich $500-5000\text{ cm}^{-1}$; außerdem Typ *MCT-13-2.00* mit 4.00 mm^2

3.1. Der experimentelle Aufbau

aktiver Detektorfläche, Messbereich von 570 bis 6000 cm^{-1} , beide Fa. *BFI Optilas*). Dabei wurde der erstgenannte bei Messungen in der für die Experimente nicht verwendeten Photolysezelle, der andere für Experimente in der Aerosolzelle verwendet. Die Datenaufnahme und Kommunikation mit dem Spektrometer erfolgt mit der Messsoftware *OPUS 3.04*. Diese Software ermöglicht auch die weiterführende Bearbeitung und Auswertung der Spektren an einem Rechner unter *OS/2*. Diese Arbeitsschritte bestehen vor allem aus Division und Subtraktion von Spektren, Umwandlung erhaltener Transmissions- in Absorbanzspektren sowie der Integration charakteristischer Banden. Erhaltene Spektren können anschließend als *ASCII*-Dateien ausgegeben und mit Grafikprogrammen (hier: *ORIGIN 8G*) weiterverarbeitet werden.

Die Spektrenaufnahme erfolgte unter folgenden Standardeinstellungen:

- Auflösung: $\Delta\tilde{\nu} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$
- Blende: 5 mm (PZ) bzw. 3 mm (AZ)
- Messbereich: 600 - 5000 cm^{-1}

Abhängig vom zu beobachtenden Experiment wurden unterschiedlich viele Interferogramme zu einem Spektrum gemittelt. Bei schnell ablaufenden Reaktionen sind das in der Regel 72 Interferogramme in 30 Sekunden, bei langsameren Reaktionsabläufen, Kalibriermessungen oder gering konzentrierten Reaktionsmischungen in den Partikelbildungsexperimenten wurden 200 Scans in ca. 85 Sekunden durchgeführt und gemittelt.

3.1.3. SMPS Partikelgrößenverteilungsanalysator

Die Anzahlgrößenverteilung gebildeter Partikel lässt sich direkt mit dem an die Apparatur angeschlossenen **Scanning Mobility Particle Sizer** (*SMPS, Model 3936, Fa. TSI*) bestimmen. Das SMPS stellt eine der genauesten Messmethoden zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen im Nanometer- und niedrigen Mikrometerbereich dar, ist allerdings ungeeignet für flüchtige Substanzen ([97], S. 24). Es besteht aus den zwei Hauptkomponenten

- Elektrostatischer Klassierer (*Model 3080, Fa. TSI*)

- Kondensationspartikelzähler (**C**ondensation **P**article **C**ounter, **CPC** 3022A, Fa. TSI).

Zur Größenselektion der Aerosole steht ein Differentieller Mobilitätsanalyser (**D**ifferential **M**obility **A**nalysen, **DMA** 3081L/3085N, Fa. TSI) zur Verfügung, wobei die lange Trennsäule (**DMA** 3081L, kurz **LDMA**) mit einem theoretischen Messbereich von 13 - 833 nm in der Regel für die Partikelbildungsexperimente, die kurze (**DMA** 3085N, **NDMA** genannt, theoretischer Messbereich 4.4 - 168 nm) dagegen für Experimente mit sehr kleinen erwarteten Partikeldurchmessern, wie etwa Blindproben oder in seltenen Fällen Partikelbildungsexperimente mit sehr kleinen Anfangskonzentrationen, verwendet wurden.

In der Praxis engt sich dieser theoretische Messbereich jedoch abhängig von den Einstellungen für Flussraten sowie Scanzeiten ein, so dass standardmäßig in einem Messbereich von 21.3 - 777.4 nm (**LDMA**) bzw. 5.62 - 205.4 nm (**NDMA**) gearbeitet wurde. Diese Einschränkung war akzeptabel, da sich die Nachweisgrenzen in der Regel außerhalb der auftretenden Partikelgrößenverteilungen befanden. Dabei betrug der interne Umhüllungsfluss (*sheath air* bzw. *Mantelluft*) 2.0 lpm, der Probenfluss durch das Verdünnungsverhältnis 10 : 1 0.2 lpm – das Gerät lief also im *low flow mode*. Zur Vermeidung experimenteller Artefakte wurden die Scanzeiten, also die Zeit, in denen der CPC die Spannung von theoretisch maximal $U = 10 - 10000$ V und wieder zurück durchläuft, auf 75 s (*up scan time*) bzw. 45 s (*down scan time*) festgelegt, was in einem praktisch erreichbaren Spannungsbereich von 10 - 9865 V für den **LDMA** sowie 11 - 9646 V für den **NDMA** und den oben genannten Messbereichen resultierte. Die Aufnahmezeit für eine Partikelgrößenverteilung betrug also insgesamt 2 min.

Der standardmäßig gewählte 120 s-Takt (75 s up scan-, 45 s down scan time), der die Einengung des theoretischen auf den praktisch möglichen Messbereich bedingte, sorgte einerseits für eine möglichst vollständig erfasste Größenverteilung und hielt andererseits die Verfälschung der integrierten Gesamtmasse durch die bezüglich des Partikeldurchmessers kubisch gewichteten Schwankungen in der Partikelanzahl minimal. Bei zu kurzen Scanzeiten können experimentelle Artefakte durch Partikelreste vorheriger Messungen auftreten, die im System verbleiben und fälschlicherweise als weitere Verteilung

3.1. Der experimentelle Aufbau

aufgenommen und gezählt werden.

Das SMPS (Abb. 3.2) arbeitet ausschließlich bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ([97], S. 25). Daher wird bei Reaktionen, die bei variablen Drücken unterhalb von 1 bar ablaufen, nach Abwarten der für die jeweilige Substanz nötigen Reaktionszeit zunächst die Zelle mit dem verwendeten Badgas auf einen Druck von $p_{\text{ges}} = 1.0 \pm 0.05$ bar gebracht. Nach Befüllen der Zelle mit Badgas auf den aktuell herrschenden Atmosphärendruck wird eine Verbindung zum SMPS geöffnet, während gleichzeitig Stickstoff kontrolliert über einen Flussregler nachströmt (FC 260, Fa. Tylan, 2 SLM He, wobei SLM für *standard liter per minute* steht). Als Standardeinstellungen in den hier vorgestellten Experimenten wurde der Zellenregler mit 20.0 ± 2.0 % (Ist-Wert) betrieben.

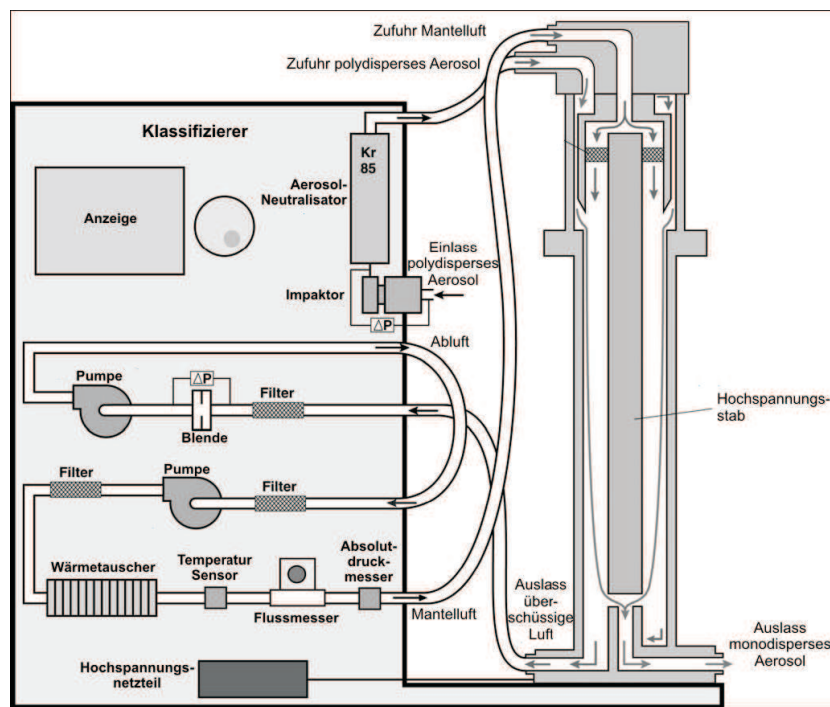


Abb. 3.2.: Schematischer Aufbau des Klassierers 3080L der Firma TSI (Diagramm ©TSI Incorporated [98]), nach BRESCH [99], S. 60.

Durch den Einlass gelangt eine polydisperse Partikelprobe, die Durchmesser verschiedener Größenordnungen aufweist, oder monodisperse Nanopartikel, deren Durchmesser innerhalb einer bestimmten Größenordnung liegen, in das Gerät und werden durch eine Düse beschleunigt. Vor und hinter dieser Düse herrscht eine Druckdifferenz, da die im Klassierer integrierte Pumpe

kontinuierlich arbeitet und so für einen konstanten Gasfluss der Probe sorgt. Dabei werden übergroße Partikel aus dem Luftstrom im Impaktor (Abb. 3.3) mit einem Innendurchmesser von 0.0457 cm abgetrennt, indem die Trägheit größerer Partikel ausgenutzt wird und ausschließlich Aerosol mit Durchmessern unterhalb eines vom Gerät messbaren Maximaldurchmessers mit dem Strom weitergetragen werden. Dies geschieht nach Passage der beschleunigenden Düse durch die Umlenkung des Gasstroms um 90° mittels der Impaktorplatte. Dieser Umlenkung können die größeren Partikel wegen ihrer erhöhten Trägheit nicht folgen, wodurch eine fraktionierte Absetzung erreicht werden kann.

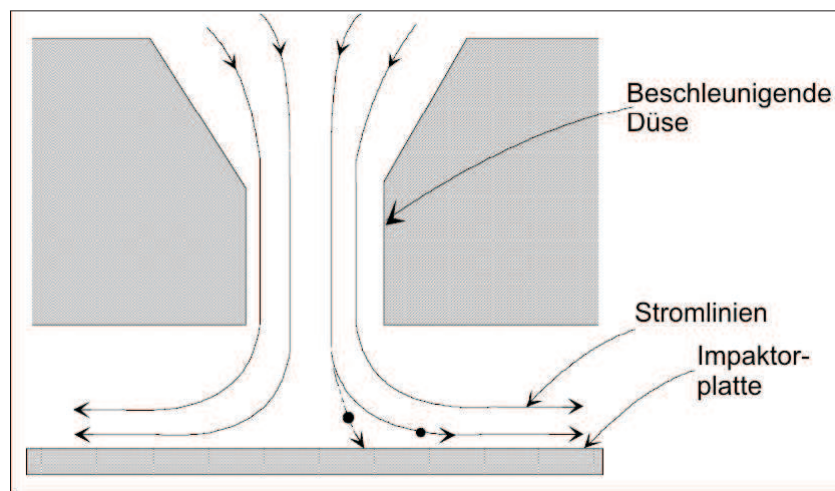


Abb. 3.3.: Funktionsweise des Impaktors, nach BRESCH [99], S. 61.

Nach Durchfluss des Impaktors wird der bipolare Partikelstrom zunächst durch einen ebensolchen Ladungsneutralisator mit ^{85}Kr -Strahlungsquelle, einem β -Strahler, geleitet. Hierbei wird das Aerosol-Trägergas ionisiert, wobei sich als primäre Ionisationsprodukte positiv geladene Ionen und freie Elektronen bilden. Letztere können durch Gasmoleküle mit hoher Elektronenaffinität, wie zum Beispiel Sauerstoff, aufgenommen werden und zur Bildung negativ geladener Ionen führen. Weitere Moleküle, wie z. B. Wasser, können sich an diese zunächst positiv und negativ geladenen Ionen anlagern und ionische Cluster ausbilden. Wenn Mobilität und Masse der positiv und negativ geladenen ionischen Cluster vergleichbar sind, sollten sich die Ladungen neutralisieren

3.1. Der experimentelle Aufbau

([100], S. 867 f.)¹.

Für das Ladungsniveau der Partikel stellt sich nach genügend langer Zeit sowohl für negative als auch für positive Ladungen ein definiertes Gleichgewicht ein, das in seiner Form dem *Boltzmannschen Ladungsgleichgewicht* ähnelt und in einen definierten und berechenbaren Anteil positiver bzw. negativer Partikel separiert werden kann, wenn ein elektrisches Feld angelegt wird. Näheres dazu findet sich in der Arbeit von BRESCH ([99], S. 62).

Nach vollendeter Einstellung eines Ladungsgleichgewichts gelangt der Partikelstrom schließlich in den DMA (Trennsäule, rechts in Abb. 3.2). Dieser besteht aus einem Spannung führenden Stab, der innerhalb eines geschlossenen Gehäuses platziert ist. Dessen elektrisches Feld ist durchstimmbare und an ihm wird der Probenfluss (*Sample Flow*) im Verhältnis 1 : 10 durch den Umhüllungsfluss (*Sheath Flow*) verdünnt in einer definierten Abwärtsbewegung vorbeigeführt. Dem Gehäuse werden die Partikel entsprechend Abbildung 3.2 von oben in einem definierten Abstand zum Spannung führenden Stab zugeführt. Durch die auf die Partikel wirkende Schwerkraft sowie den Gasfluss durch den Sheath Flow bewegen sich diese von oben nach unten am Hochspannungsstab vorbei, wobei positiv geladene Teilchen abhängig von Ladung und Durchmesser sowie Viskosität des verwendeten Badgases und der mittleren freien Weglänge der Partikel zu diesem Stab hin beschleunigt werden².

Im Anschluss an die Selektion nach elektrischer Mobilität werden nur gröÙenselektierte Partikel eines bestimmten Bereichs an den CPC (Abb. 3.4) weitergeleitet, der zum Nachweis der Nanopartikel dient.

Potenziell wäre die Detektion von Partikelproben durch ein Transmissionselektronenmikroskop (*TEM*) möglich, wozu die Proben allerdings abgeschieden werden müssen, was eine *in situ*-Untersuchung zeitabhängiger Effekte ausschließt. Auch der Nachweis, bei dem geladene Partikel auf eine Anode gelenkt und der Strom mit einem Pikoamperemeter gemessen wird, wäre möglich. Dieser ist aber störanfällig auf Umgebungsluft und detektiert lediglich elektrisch geladene Teilchen ([99], S. 66 f.). Eine

¹Genauer zur Theorie der bipolaren Ladungsverteilung ist in der Arbeit von WIEDENSOHLER beschrieben ([101], S. 387-389).

²Zur theoretischen Berechnung der elektrischen Mobilität der Partikel, der vom DMA selektierten Partikel in Abhängigkeit von Durchmesser und Ablenkspannung sei ebenfalls auf BRESCH verwiesen ([99], S. 64-66).

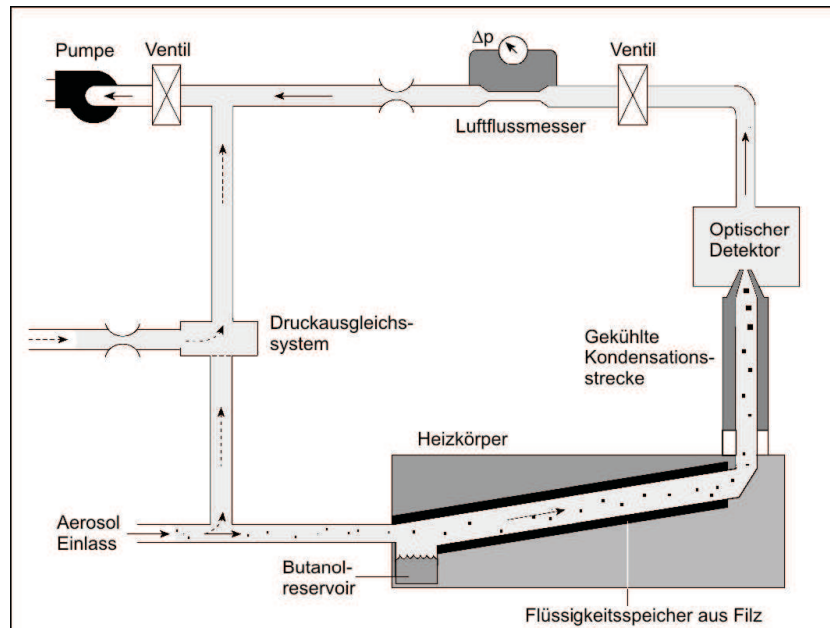


Abb. 3.4.: Schematischer Aufbau des 3022A CPC der Firma TSI (Diagramm ©TSI Incorporated [102]), nach BRESCH [99], S. 67.

dritte Möglichkeit, die in dem hier vorgestellten Experiment auch realisiert wird, besteht in der Detektion der Partikel über Lichtstreuung. Da mit dieser Methode jedoch Nanopartikel mit einem Durchmesser von weniger als $1 \mu\text{m}$ nur schlecht erfasst und die Partikelgrößenverteilung nur unzureichend charakterisiert würde, werden die Partikel im so genannten *Sättiger (saturator)* bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$ einer mit *n-Butanol* gesättigten Atmosphäre ausgesetzt. In dieser Umgebung wirken die Partikel als Kondensationskeime, es setzt sich Flüssigkeit auf ihnen ab, wobei sie auf μm -Größe anwachsen, wenn sie nach dem Sättiger durch einen *Kühler (condensator)* mit einer Temperatur von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ geleitet werden, in dem die dann übersättigte Butanolatmosphäre größenunabhängig auf den Partikeln kondensiert. Das CPC auf Butanolbasis ist eher für Nanopartikel mit einem Durchmesser im Bereich von $10\text{-}500 \text{ nm}$ geeignet ([99], S. 67). Die Partikel können so schließlich durch Laserstreuung detektiert und gezählt werden, wobei dieser Bereich des CPC auf $36 \text{ }^\circ\text{C}$ beheizt ist, damit sich kein Butanol auf den Optikbauteilen niederschlagen kann³. Das Ergebnis ist

³Zur genaueren Funktionsweise und theoretischen Grundlagen s. ebenfalls BRESCH [99], S. 67 f.

3.1. Der experimentelle Aufbau

eine Zuordnung zwischen Partikelgröße und -anzahlkonzentration, die sich in den meisten betrachteten Fällen bei ausreichend hohen Partikelanzahlen als Lognormalverteilung darstellt.

Die Steuerung des SMPS erfolgte über einen Computer unter *Windows XP* mit dem Programm *AIM (Aerosol Instrument Manager)*. Die Ausgabe besteht aus einer tabellarischen Auflistung und liefert die Partikelanzahlgrößen- und Flächenverteilung (unter der Annahme, dass die Partikel sphärisch sind) sowie eine Volumen- bzw. Massenverteilung (unter der Annahme einer homogenen Dichte der Partikel von $\rho_{\text{Partikel}} = 1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Je nach Auswahl einer Messgröße kann ein Spektrum angezeigt werden, wobei eine Statistiktabelle Integralwerte der Verteilungen enthält, womit z.B. die Partikelgesamtzahl und andere Kenngröße der Verteilung, wie Mediane und geometrische Standardabweichungen, geliefert werden.

3.1.4. Die Aerosolzelle

Beim Reaktor handelt es sich um eine doppelwandige temperierbare Edelstahlkugel, die innere und äußere Schale wurde jeweils aus zwei Halbkugelschalen (VA-Edelstahl) von 4 mm bzw. 5 mm Dicke verschweißt, wobei die Innendurchmesser 48.5 cm bzw. 54.3 cm betragen. Der Raum zwischen den Kugelschalen kann mittels Swagelok-Einlässen (\varnothing 10 mm) an der unteren Hälfte sowie Auslässen (\varnothing 14 mm) an der oberen Hälfte der Außenschale mit Wasser-Glykol-Mischungen gefüllt und über einen Kryostaten (Typ *WK 500*, Fa. *Lauda*, effektiver Temperaturbereich 10 - 30 °C) temperiert werden. An der Unterseite der Zelle befindet sich ein 30 cm ISO-K-Flansch mit O-Ring-Vitondichtung, der mit jeweils zwei DN-16-KF- und DN-25-KF-Flanschen versehen ist. Mittels zweier Durchgangshebelventile kann die Zelle mit der angeschlossenen Drehschieberpumpe (*D16BCS*, Fa. *Leybold*, Endvakuum etwa 0.03 mbar, Leckrate $< 3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar L s}^{-1}$) verbunden werden. In einem der beiden Kleinflansche ist ein Ni-CrNi-Thermoelement installiert, der andere ist mit zwei Druckmessköpfen für den Hochdruck- bzw. Niederdruckbereich versehen (1000 mbar bzw. 10 mbar Baratron, Fa. *MKS*). An der Oberseite der Zelle befindet sich ein 16 cm ISO-K-Flansch mit jeweils drei integrierten DN-16-KF- und DN-25-KF-Flanschen. Über zwei Eckventile können die zu untersuchende Substanz über eine Ro-

3. Versuchsaufbau und experimentelle Methoden

tulexverbindung aus Glaskolben bzw. "vom Normalfall abweichende" Badgase (wie reiner Sauerstoff, Schwefelhexafluorid, Helium) direkt in die Zelle eingefüllt werden. Ein Hebeleckventil (DN-16-KF) dient zur Befüllung der Zelle mit Stickstoff als Badgas, eines der größeren (DN-25-KF) hat die gleiche Funktion bei der Verwendung von Synthetischer Luft. Zwei weitere große Hebeleckventile zu beiden Seiten des Badgaseinlasses für Synthetische Luft dienen dazu, die Inhalte der Vormischkammern möglichst schnell und unter gründlicher Durchmischung in die Reaktionszelle zu expandieren.

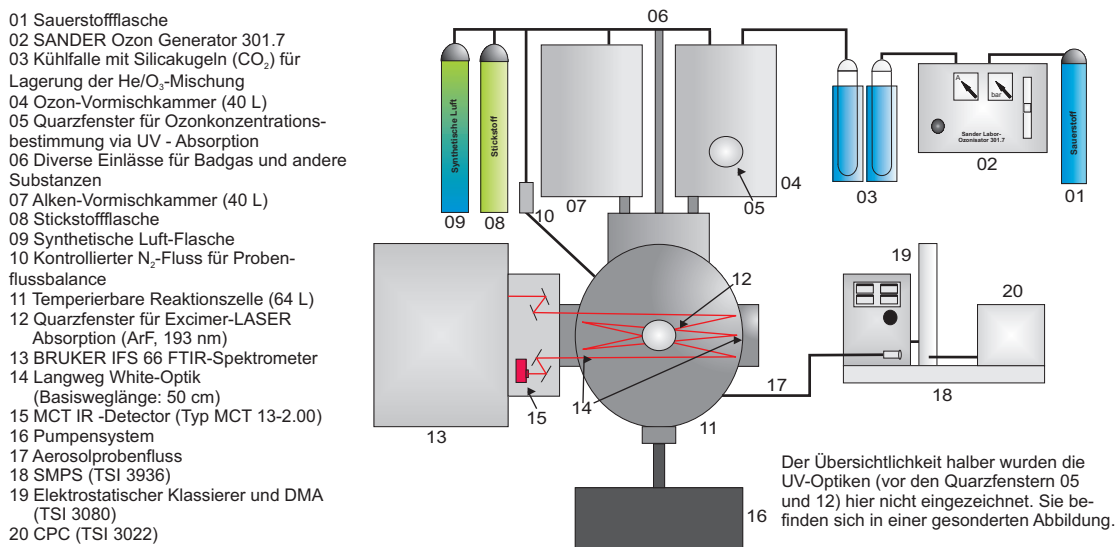


Abb. 3.5.: Schematischer Aufbau der gesamten Apparatur, modifiziert nach WOLF [48], S. 47.

Auf halber Höhe der Reaktionszelle befinden sich parallel zur Orientierung der Vormischkammern zwei gegenüberliegende 8 cm ISO-K-Flansche, in die Quarzfenster (\varnothing 50 mm, $\varnothing_{\text{effektiv}}$ 40 mm, *Fa. Linos*) eingebaut sind. Durch diese kann die Strahlung einer Hg-Dampflampe zur Ozonkonzentrationsbestimmung eingekoppelt werden⁴. Auf gleicher Höhe befinden sich orthogonal zwei ISO-K-Flansche (16 cm), auf denen die von außen durch Schrauben justierbaren Spiegel für die WHITE-Optik installiert sind. Im 45 °Winkel zwischen diesen Flanschen sind vier DN-16-KF-Flansche an der Zelle angebracht. Zwei einander gegenüberliegende sind mit Hebeleckventilen ausgestattet und dienen der

⁴Da ein identischer Aufbau zur Ozonkonzentrationsbestimmung an der Ozon-Vormischkammer angebracht ist, wird im Abschnitt 4.2.1 näher auf diesen eingegangen.

3.1. Der experimentelle Aufbau

Probennahme über eine Verbindung zum SMPS bzw. dem durch einen Flusszähler (FC 260, Fa. Tylan, 2 SLM He) definierten Nachströmen eines Stickstoffflusses zum Druckausgleich für die entnommene Gasmenge. Dabei ist die Verbindung der Zelle zum SMPS über einen möglichst kurzen Gummischlauch hergestellt, was einen schnellen Start der Aerosolmessung sowie eine Verringerung der Depositionsverluste auf dem Weg ermöglicht. Die restlichen zwei bisher ungenutzten Kleinflansche können z.B. für den Anschluss eines Hygrometers oder eines kommerziellen Ozonanalysators genutzt werden.

Die gesamte Zelle ist inklusive aller Flansche mit einer Schichtdicke von etwa $35 \mu\text{m}$ tefloniert (*TempCoat 1505*, Fa. Impreglon) worden, um Wandverluste des Aerosols zu minimieren sowie die Adsorption von Reaktanden und anschließende unkontrollierte Nachreaktion zu verhindern. Das gesamte Kugelvolumen beträgt $64.0 \pm 0.5 \text{ L}$.

3.1.5. Die Vormischkammern

Die Reaktion zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen und Ozon läuft auf kurzen Zeitskalen ab. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Edukte schnell und unter Gewährleistung einer zügigen Durchmischung im Reaktionsbehälter zusammenzuführen, um lokale Konzentrationsgradienten⁵ möglichst gering zu halten. Zu diesem Zwecke besitzt die Apparatur zwei Vormischkammern ($V_{\text{VMK}} = 40.5 \pm 0.3 \text{ L}$), in denen die Reaktanden bereitgestellt und durch Öffnen der Verbindungen schnell und unter effektiver Durchmischung in die Reaktionszelle eingebracht werden können. Durch die Einstellung eines bestimmten Vordrucks in den Vormischkammern kann gleichzeitig der Gesamtdruck während der Reaktion innerhalb der Zelle festgelegt werden. Eine definierte Befüllung der Aerosolzelle ist unter der Berücksichtigung des Volumenverhältnisses der Vormischkammern zur Aerosolzelle (vgl. Gl. 4.3 in Abschnitt 4.2.1.2) durch Expansion innerhalb von 4 s in einem Druckbereich von ca. 10 - 460 mbar möglich. Bei Experimenten oberhalb dieses Druckes musste

⁵Das Hauptmerkmal der hier beschriebenen Einfüllmethode stellt die rasche Befüllung der Zelle dar, wodurch auch die Reaktionszeit unter einem großen Druckgradienten minimiert wird – dies ist besonders unter dem Gesichtspunkt der gesamtdruckabhängigen Partikel- ausbeuten, die im Ergebnisteil beschrieben werden, von großem Vorteil.

die Zelle dann zusätzlich mit dem entsprechenden Badgas direkt aus der Flasche befüllt werden, was bei einem Solldruck von 1 bar maximal 20 s dauert. Eine der Vormischkammern ist wie der Reaktionsbehälter teflonbeschichtet und mit 8 cm ISO-K-Flanschen mit Quarzfestern zur Ozonkonzentrationsbestimmung via UV-Optik und Hg-Dampflampe ausgestattet (diese wird in Abschnitt 4.2.1.2 beschrieben). An der Oberseite beider Kammern befinden sich DN-25-KF-Flansche, an denen durch Verzweigungsrohre Anschlussmöglichkeiten für Bauteile wie elektronische Druckmessköpfe (Alkenvorkammer: 10 mbar Baratron, Ozonvorkammer: 100 mbar Baratron, beide *Fa. MKS*), Federmanometer für 1 bar Gesamtdruck sowie eine Nachströmmöglichkeit für Stickstoff über den Flusszähler bei Betrieb des Ozonanalysators bestehen. An der Unterseite jeder Kammer befinden sich zwei DN-16-KF-Flansche. Über die daran installierten Eckventile können die jeweiligen Badgase bis zu einem zugelassenen Maximaldruck von 1 bar eingefüllt werden. Über eine weitere Kleinflansch-Eckventil-Verbindung kann das Ozon / Helium-Gemisch in die Ozon-VMK bzw. über eine Kleinflansch-Rotulex-Verbindung leichtflüchtige ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen oder andere Additiva (Radikalfänger) direkt aus den Glaskolben in die Alken-VMK eingegeben werden, wobei die eingegebenen Konzentrationen volumetrisch über den Druckanstieg bestimmt werden. Beide Vormischkammern sind über Wellblechschläuche (DN-25-KF-Flansch) mit der Aerosolzelle verbunden, so dass eine Expansion aus den Vorkammern sowohl simultan aus beiden Vorratsbehältern oder einzeln in beliebiger Reihenfolge erfolgen kann. Seitlich sind die Kammern über identische Flansch-Wellblechschlauch-Verbindungen an das Pumpsystem angeschlossen, so dass alle Teile der Gesamtapparatur unabhängig voneinander evakuiert werden können.

3.2. Die Durchführung verschiedener Experimentvarianten

In diesem Abschnitt wird zunächst das allgemeine Vorgehen bei einem Experiment geschildert, anschließend folgt die Beschreibung der einzelnen Varianten.

3.2.1. Allgemeines Vorgehen

Zu Beginn jedes Messtages wurde zunächst, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, Ozon hergestellt und der Aufbau für 10 Minuten passiviert. Dazu wurde in Ozon-Vormischkammer und Aerosolzelle etwa 70 mbar Ozon / Helium-Gemisch eingegeben (entspricht einem Ozonpartialdruck von etwa 150-200 Pa), um eventuell vorhandene Substanzreste vorheriger Messungen oxidativ zu entfernen. Dieser Vorgang wurde bei der Verwendung von voroxidierten Kohlenwasserstoffverbindungen auch zwischen den Partikelbildungsversuchen wiederholt, da diese Verbindungen durch ihre reduzierte Flüchtigkeit potenziell schwieriger über reine Spülvorgänge aus dem System zu entfernen waren und reproduzierbare Anfangsbedingungen geschaffen werden sollten. Zwischen Produkt- bzw. Kinetikmessungen oder bei Verwendung von nicht voroxidierten Kohlenwasserstoffverbindungen wurde nicht passiviert, da bei ersteren lediglich IR-Spektren aufgenommen wurden und letztere durch Spülen mit Badgas und Abpumpen ausreichend gut aus dem System zu entfernen waren.

Generell stand neben der Ozonvormischkammer auch ein analoger Behälter zur Verfügung, in dem die verwendeten organischen Edukte für die Versuche aus einem Glaskolben über Kleinflansch-Rotulexverbindungen vorgelegt werden konnte (Alken-VMK). Diese Möglichkeit wurde allerdings lediglich bei Messungen mit nicht voroxidierten Komponenten genutzt, da nur von diesen aufgrund des hohen Dampfdruckes problemlos ausreichend große Substanzmengen eingefüllt werden konnten⁶. Auf Grund des niedrigen Dampfdruckes der verwendeten voroxidierten Komponenten wurden diese nicht in die Vormischkammern, sondern direkt in die Aerosolzelle eingebracht. Dazu wurde zunächst ein Glaskolben mit der Substanz befüllt, dieser an die Zelle angeschlossen und die Atmosphäre über der Flüssigkeit abgepumpt. So konnte bis zum Beginn der Messungen innerhalb des Kolbens wieder genug Substanz in

⁶Aufgrund des Volumenverhältnisses zwischen Vorkammer und Aerosolzelle konnte höchstens das 0.26-fache der in der VMK eingefüllten Substanz in die AZ übergehen (vgl. Gl.4.3), weshalb fast das Vierfache der später im Experiment gewünschten Substanzmenge vorgelegt werden musste. Dies wäre bei Substanzen mit geringer Flüchtigkeit (z.B. Carbonsäuren) nur mit extrem langen Befüllzeiten und damit verbundenen Unsicherheiten durch Leckrate o.ä. zu erreichen. Außerdem ist die Alkenvormischkammer nicht mit einer Teflonbeschichtung versehen, was vor allem bei der Verwendung von Carbonsäuren die Entfernung aus dem System schwieriger gestaltet.

die Gasphase übergehen und den Sättigungsdampfdruck erreichen, um auch mit den schwerflüchtigeren Carbonsäuren höhere Konzentrationen in der Reaktionszelle zu erzielen, wenn dies gewünscht war. Ein weiterer Vorteil dieses Vorgehens ist der geringere Substanzverbrauch als beim Einfüllen über die Vormischkammer. Die Verunreinigung der Dampfphase im Kolben durch eventuell eingedrungene Raumlufte ist grundsätzlich als so gering anzusehen, dass der Druckanstieg in der Zelle durch Einlass aus dem Kolben mit dem Anfangspartialdruck der Substanz in der Reaktionsmischung gleichgesetzt werden kann.

Nachdem die Reaktionszelle mehrfach mit dem gewählten Badgas gespült und wieder evakuiert worden ist, werden mit dem Infrarotspektrometer Leerkanalspektren für den späteren Reaktionsdruck aufgenommen ($p_{\text{ges}} = 10\text{--}1000$ mbar, immer 200 Scans gemittelt). Während der Aufnahme wird die Ozonvormischkammer mit der gewünschten Konzentration und dem für die Reaktion nötigen Gesamtdruck präpariert, die Alkenvormischkammer wird nach eventuellem Befüllen mit dem verwendeten organischen Edukt mit Badgas auf den gleichen Gesamtdruck aufgefüllt. Nach erneuter Evakuierung der Aerosolzelle bis auf den Enddruck (ca. $p_{\text{ges}} = 0.05$ mbar) wird der gewünschte Eduktpartialdruck (falls die Vormischkammer nicht verwendet wird) direkt in die Zelle eingegeben und der Inhalt beider Vormischkammern (in diesem Fall ist die Alken-VMK lediglich mit Badgas befüllt, um gleiches Durchmischungsverhalten und schnelle Befüllung der AZ zu gewährleisten) in die Aerosolzelle expandiert, womit der Startzeitpunkt $t_{\text{Start}} = 0$ s der Reaktion festgelegt ist.

Als letzter Schritt wird die Zelle umgehend, falls nötig bei einem gewünschten Reaktionsdruck von $p_{\text{ges}} > 460$ mbar, mit Badgas auf den gewünschten Gesamtdruck aufgefüllt und die FTIR-Messung gestartet. Die genauen Konzentrationen der ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen in der Reaktionsmischung werden durch Vergleich der ersten FTIR-Messung mit Spektren von im Vorfeld durchgeführten Kalibriermessungen und den sich daraus ergebenden Konzentrationsumrechnungen (s. Kap. 4) bestimmt.

Die substanz- und experimentabhängigen Einfüllschemata lassen sich Tabelle 3.1 entnehmen. Bei Experimenten, in denen außer Ozon und untersuchtem Kohlenwasserstoff weitere Additiva verwendet wurden, wurden die Substanzen so eingefüllt, dass es nicht zu einer verfrühten Reaktion einzelner Komponenten kommen konnte.

3.2. Die Durchführung verschiedener Experimentvarianten

EXPERIMENTFORM (verwendete Substanzen)	Aerosol- zelle	Alken-VMK	Ozon-VMK
PARTIKELBILDUNG $f(p_{\text{ges}})$ (voroxidierte Alkene, 1HEX, 2M1P, MCPE)	Alken	Badgas (optional + Radikalfänger)	Ozon
PARTIKELBILDUNG $f(p_{\text{ges}})$ (Pinene, cHEX, MCHa, MCHe)	-*	Badgas (optional + Radikalfänger)	Ozon
PARTIKELBILDUNG $f(p_{\text{O}_2})$ (voroxidierte Alkene)	O ₂ , Alken	Badgas	Ozon
PARTIKELBILDUNG $f(p_{\text{SO}_2})$ (Pinene, cHEX, MCHa, MCHe, MCPE)	H ₂ O, SO ₂	Alken	Ozon
KINETIK-/ PRODUKTSTUDIEN (voroxidierte Alkene, 1HEX, 2M1P, MCPE)	Alken	Badgas (optional + Radikalfänger)	Ozon
PRODUKTSTUDIEN $f(p_{\text{SO}_2})$ (cHEX, α -Pinen)	SO ₂	Alken	Ozon

Tab. 3.1.: Einfüllschema der Edukte, abhängig von ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindung und Experimentvariante.

*Bei Radikalfängerexperimenten wurde das Alken in der Aerosolzelle vorgelegt.

3.2.2. Partikelbildungsmessungen

Nach der Expansion aus den Vormischkammern und ggf. Einstellen des gewünschten Reaktionsdrucks wurde die IR-Messung nach $t_{\text{Reaktion}} = 20$ s gestartet. Durch das Absorbanzspektrum dieser ersten FTIR-Messung erfolgte die grobe Überprüfung der in der Aerosolzelle befindlichen Startkonzentrationen, um Befüllungsfehler auszuschließen. Gegen Ende der auf Basis der Geschwindigkeitskoeffizienten ermittelten Reaktionszeit wurde ein weiteres IR-Spektrum aufgenommen, um zu überprüfen, ob das Ozon vollständig umgesetzt worden war. Anschließend wurde die Zelle, wie bei der Durchführung von Niederdruckexperimenten nötig, auf $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar aufgefüllt und die Verbindung zum Nachströmen des N_2 geöffnet. Anschließend wurde die Verbindung zum SMPS geöffnet, die Messung gestartet und über 6 - 8 Samples verfolgt. Nach Ende der Messung wurden die Verbindungen wieder geschlossen und die Zelle abgepumpt. Danach folgte ein Spülzyklus (bei Messungen mit voroxidierte Alkenen zusätzlich mit zehnmütiger Passivierungsphase) und Evakuierung bis auf den Enddruck, bevor das nächste Leerkanalspektrum für die Folgemessung aufgenommen wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit standen zwei verschiedene DMA-Modelle zur Verfügung, der LDMA ($L = \text{Long}$), der für den theoretischen Messbereich von 13 - 833 nm optimiert ist (praktisch: 21.3 - 777.4 nm) sowie ein NDMA ($N = \text{Nano}$), dessen theoretischer Messbereich 4.4 - 168 nm (praktisch: 5.62 - 205.4 nm, vgl. Abschnitt 3.1.3) umfasst. Dabei wurde der LDMA grundsätzlich für Partikelbildungsexperimente eingesetzt, der NDMA vor allem für Blindproben und teilweise für Partikelbildungsexperimente, bei denen Verteilungen mit geringen Medianen von vornherein erwartet oder nach Einsatz des LDMA, z.B. wegen abgeschnittener Verteilungen im Bereich kleiner Mediane, für nötig befunden wurde.

3.2.3. Kinetikmessungen

Die Vorbereitung dieser Experimente entspricht der der Partikelbildungsexperimente (s. Tabelle 3.1). Bei Kinetikmessungen werden beide Vormischkammern jedoch grundsätzlich auf 1000 mbar Vordruck aufgefüllt und der Inhalt in die Ae-

3.2. Die Durchführung verschiedener Experimentvarianten

rosolzelle expandiert, so dass die Experimente bei einem Reaktionsdruck von $p_{\text{ges}} \approx 460 \pm 10$ mbar ablaufen. Dieser Druck entspricht dem durch reine Expansion aus den Vormischkammern maximal erreichbaren Enddruck und stellt einen Kompromiss dar. Zum einen ist er ausreichend hoch, um die Ergebnisse mit denen anderer Arbeitsgruppen zu vergleichen, die meist bei Atmosphärendruck arbeiten, zum anderen muss der Druck nach der Expansion nicht manuell durch Badgaszugabe erhöht werden. Dies hätte nicht nur einen potenziellen Unsicherheitsfaktor bedeutet, sondern auch den Beginn der ersten IR-Messung verzögert⁷, was vor allem bei schnell reagierenden Kohlenwasserstoffverbindungen und hohen Anfangskonzentrationen problematisch wäre.

Die Anfangskonzentrationen wurden sowohl absolut wie auch im relativen Verhältnis zueinander variiert, um zufällige Ausreißer besser identifizieren zu können, bevor die in den einzelnen Messungen erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten zu einem Gesamtergebnis gemittelt wurden.

Die erste IR-Messung in den später beschriebenen Experimenten wurde nach $t_{\text{Reaktion}} = 2$ s gestartet. Zunächst wurden zehn Spektren à 72 Scans über eine Zeitdauer von je 30 Sekunden aufgenommen. Anschließend folgten mit Beginn der 6. und 8. Reaktionsminute noch einmal zwei Aufnahmen mit jeweils 200 Scans in 85 s. Von diesem Schema wurde lediglich bei der Substanz Methylcyclopenten abgewichen, da diese Substanz sehr schnell mit Ozon reagiert und bei dem beschriebenen Vorgehen schon nach Aufnahme des ersten Spektrums so weit abgereagert ist, dass eine Auswertung nicht mehr sinnvoll möglich ist. Daher wurde bei dieser Verbindung neben dem üblichen Verfahren mit 72-Scan-Spektren bei $t_{\text{Reaktion}} = 2$ s (hiervon jedoch nur vier, da die Reaktion danach vollständig abgelaufen war) auch Messungen von vier Spektren mit jeweils lediglich 37 Scans durchgeführt, die dann in nur 20 s aufgenommen werden können, allerdings auch ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen.

⁷Das Auffüllen der Zelle von 460 mbar auf 1000 mbar dauert bei einem Vordruck von 3 bar am Reduzierventil der Badgasflasche etwa 15 Sekunden.

3.2.4. Produktbildungsmessungen

Auch bei Produktstudien wurden die Edukte wie in Tabelle 3.1 zusammengefasst für das Experiment bereitgestellt. Hier wurden verglichen mit Partikelmessungen deutlich höhere, jedoch stets konstante Ausgangskonzentrationen, verwendet, damit auch die Produkte in höheren Konzentrationen gebildet wurden. Dadurch traten in den IR-Spektren höhere Absorbanzsignale der gebildeten Spezies auf und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbesserte sich, was die Identifikation bestimmter Linien vereinfachte. Um sowohl Zwischen- als auch Endprodukte zu detektieren, wurden nicht nur am Ende der geschätzten Reaktionszeit (meist nach 10 - 12 Minuten), sondern bereits ab der sechsten Messminute alle zwei Minuten 200-Scan-Spektren aufgenommen. Die hohe Zahl an Scans, über die gemittelt wurde, sorgte zusätzlich für verhältnismäßig rauscharme Spektren.

Allgemein wurden Produktspektren unter variablen Bedingungen aufgenommen, die anhand der Partikelmessungen als vielversprechend hinsichtlich potenziell unterschiedlicher bevorzugter Reaktionspfade und damit der Bildung unterschiedlicher Endprodukte identifiziert wurden. Da mit der Variation des Gesamtdruckes während der Reaktion sowie, bei einigen untersuchten Substanzen, der An- und Abwesenheit von O_2 bei ansonsten konstanten Eduktkonzentrationen verschiedene Partikelausbeuten erhalten wurden, wurden auch Produktstudien im Hoch- bzw. Niederdruckregime und in verschiedenen Badgasen (Synthetische Luft bzw. reiner Stickstoff) durchgeführt, um anhand der IR-Absorbanzen die bei einem auftretenden oder ausbleibenden Nukleationsereignis gebildeten Gasphasenprodukte zu identifizieren und so möglicherweise auf entscheidende Verzweigungen im ablaufenden Reaktionsmechanismus rückschließen zu können.

3.2.5. Radikalfängerexperimente

Beim Einsatz von Substanzen, die die in der Ozonolysereaktion (vgl. Abschnitt 2.2 und 2.4) intermediär entstehenden OH-Radikale abfangen sollen, wurden diese in die Vormischkammern eingegeben und das jeweils verwendete Alken in der Aerosolzelle vorgelegt (s. Tabelle 3.1). Um den meist um mehrere

3.2. Die Durchführung verschiedener Experimentvarianten

Größenordnungen über der Ozonolysereaktion liegenden Geschwindigkeitskoeffizienten für Reaktionen von OH-Radikalen mit Alken Rechnung zu tragen (Tabelle 2.3), wurden die Anfangskonzentrationen der Fängermoleküle so eingestellt, dass ein merklicher Anteil der Radikale bevorzugt mit dem Fänger und nicht dem Alken reagieren sollte.

Teilweise wurde auch der Partialdruck der Fängersubstanz variiert, um aus möglichen Unterschieden in den Messergebnissen bei verschiedenen Anteilen abgefangener Radikale aus der reaktiven Mischung auf die Bedeutung der radikalischen Nebenreaktionen innerhalb des Gesamtmechanismus rückschließen zu können.

Grundsätzlich wurde der in der Aerosolzelle während der Reaktion vorliegende Partialdruck der Fängersubstanzen volumetrisch über Druckanstieg in der Vormischkammer und anschließender Berücksichtigung des Volumenverhältnisses (Gl. 4.3) bestimmt. Eine Konzentrationsbestimmung per IR-Messung war wegen der extrem hohen verwendeten Konzentrationen und teilweise nicht-linearem Verhalten der Signale, von denen sich einige zusätzlich in der Sättigung befinden, nicht genau genug möglich.

Die experimentellen Bedingungen befinden sich in den vorangegangenen Abschnitten, weil die Radikalfängerexperimente jeweils Variationen der Partikel- (Abschnitt 3.2.2), Kinetik- (Abschnitt 3.2.3) und Produktmessungen (Abschnitt 3.2.4) darstellen.

4. Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung

In diesem Kapitel wird das Vorgehen bei der Kalibrierung der verwendeten Substanzen zur späteren Konzentrationsbestimmung in den Hauptexperimenten beschrieben. Diese werden dabei der Übersicht halber nach ihrer Funktion im Reaktionsablauf (Reaktand, Additiv) und innerhalb dessen weiter nach ihrem Hauptstrukturmotiv (Oxidationsgrad, relativer Abstand funktionaler Gruppen usw.) aufgeteilt.

4.1. Kohlenwasserstoffverbindungen

Generell konnte die Konzentrationsbestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen über volumetrische Eingabe in die Reaktionszelle in Verbindung mit Infrarotspektroskopie erfolgen. Allerdings ließ sich diese Art der Bestimmung nicht problemlos auf die Carbonsäuren anwenden, wie in den folgenden Abschnitten beschrieben wird.

4.1.1. Carbonsäuren

Da die Carbonsäuren Acrylsäure und Methacrylsäure schon in meiner 2008 angefertigten Staatsexamensarbeit [15] im Mittelpunkt der Untersuchungen standen, waren die Probleme bei der Konzentrationsbestimmung dieser Substanzen mittels Infrarotspektroskopie bekannt.

Das Hauptproblem ließ sich in der Bildung von Carbonsäuredimeren lokalisieren, die partialdruck- und temperaturabhängig erfolgte. Normalerweise ist es sinnvoll, einen für die jeweilige Substanz charakteristischen überlagerungsfrei-

en Peak zu wählen, der zum einen eine möglichst hohe Intensität besitzt, um die sich aus dem *Signal-zu-Rausch-* (S/R) Verhältnis ergebenden Unsicherheiten zu minimieren und zum anderen möglichst schmal ist. Eine geringe FWHM (*full width at half maximum*) minimiert Unsicherheiten, die auf potenziellen Grundlinienabweichungen vom waagerechten Idealfall basieren und verringert außerdem die Wahrscheinlichkeit, dass die Bande später durch entstehende Produkte überlagert wird. Weiterhin sollte die gewählte Bande möglichst nicht im Bereich der Wasser- oder Kohlenstoffdioxidssignale liegen, da diese Banden durch stark nichtlineares Verhalten bei Konzentrations- und Druckänderungen oft nicht vollständig aus aufgenommenen Spektren herausgerechnet werden können und bei geringen Konzentrationen der interessierenden Substanz für eine Fehlbestimmung sorgen können (vgl. z.B. SO₂, Abschnitt 4.3.1). Für den experimentellen Ablauf erwies sich als problematisch, dass aus der volumetrisch in die Zelle eingegebenen Menge nicht linear auf die per IR-Messung bestimmten Konzentration geschlossen werden konnte. Die Auswertung von im IR-Spektrum auftretenden Peaks ist grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten möglich: über die Auswertung der integralen Absorbanz oder der Peakhöhen (-verhältnisse).

Bei der Betrachtung der integralen Absorbanz wird über den ausgewählten Peak integriert und das Integral als Maß für die weitere Auswertung genutzt. Bei Auswertung über die reinen Peakhöhen, die sich anbietet, wenn kein über die gesamte Peakbreite freistehendes Signal zur Integration vorhanden ist, kann das relative Höhenverhältnis zwischen zwei charakteristischen Punkten (vorzugsweise zueinander benachbarte Maxima und Minima) als Bezugsmaß dienen. Im Idealfall sollte die Absorbanz gemäß dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz bei einer Auftragung gegen die eingefüllte Konzentration linear von dieser abhängen (Gl. 4.5). Allerdings ergaben die Kalibriermessungen für die genannten Carbonsäuren weder einen linearen Zusammenhang noch durchlief eine lineare Annäherung der gemessenen Absorbanzwerte den Ursprung (nicht gezeigt). Auch konnte kein anderer mathematischer Zusammenhang, wie Polynome verschiedener Grade, den Verlauf geschlossen erklären. Als weiterer Effekt trat in der Anfangsphase der Reaktion eine Änderung der relativen Intensitäten der Monomer- (Wellenzahlbereich ca. 3650-3550 cm⁻¹) hin zu den Dimerpeaksignalen (ca. 3500-2500 cm⁻¹) auf, die wohl auf den Expansionsvorgang zu-

4.1. Kohlenwasserstoffverbindungen

rückzuführen ist, wo sich nach starken Druckgradienten und daraus folgenden Temperaturschwankungen im Verlauf der ersten zwei Folgeminuten ein Gleichgewicht erst neu einstellen musste. Da in der Literatur diese Probleme bekannt sind und sich trotz intensiver Bemühungen¹ keine korrekte Korrelation über den gesamten gewünschten Konzentrationsbereich ergab, wurde die Konzentration der Carbonsäuren bei den in dieser Arbeit präsentierten Experimenten nach dem Vorbild von NEEB *et al.* [59] lediglich volumetrisch bestimmt, ohne auf die tendenzielle Unterschätzung der tatsächlich vorliegenden Konzentration durch Dimerisierung der Säuremoleküle Rücksicht zu nehmen. Die Experimente zur Untersuchung der Partikelbildung wurden bei einem konstanten, über Druckanstieg bestimmten Partialdruck von $p_{\text{Säure}} = 5 \text{ Pa}$ durchgeführt, wobei diese jeweils zu Beginn der Reaktion anhand eines IR-Spektrums relativ zu einem Referenzspektrum überprüft wurde. Im Fall von Kinetik- und Produktbildungsstudien wurden direkt im Anschluss der Reaktion Referenzspektren mit gleichen Substanzkonzentrationen zu den gleichen Zeitpunkten nach der Expansion aufgenommen, um im Reaktionsspektrum verbleibene Edukte möglichst umfassend aus den Spektren herausrechnen zu können.

4.1.2. Alkene, Alkohole, Aldehyd und Keton

Die Kalibrierungen können für Substanzen, die sich in ihrer Signalintensität linear mit der Konzentration verhalten, immer nach dem gleichen Schema ablaufen. Es werden zunächst Leerkanalspektren (Intensität I_0) bei Niederdruckbedingungen ($p_{\text{ges}} \approx 30 \text{ mbar}$) und im Hochdruckregime ($p_{\text{ges}} \approx 1000 \text{ mbar}$) aufgenommen. Nach Abpumpen des Badgases auf den Enddruck wurde die Leckrate (Druckanstieg in der Zelle bei geschlossener Verbindung zur Pumpe innerhalb einer bestimmten Zeitspanne) bestimmt. Anschließend werden nacheinander verschiedene Partialdrücke der zu kalibrierenden Substanz in die Zelle eingegeben, diese zunächst auf einen Gesamtdruck von 30 mbar und anschließend auf 1000 mbar mit Badgas aufgefüllt, wobei bei jedem Druckregime ein IR-Spektrum aufgenommen wird (Intensität I). So sollten eventuell vorhan-

¹Es wurden theoretische Berechnungen der relativen Intensitäten auf *B3LYP 6-311+G(d,p)*-Niveau mit dem Programm *GAUSSIAN 03* [103] durchgeführt und anschließend eine Umrechnung der postulierten Dimer- in eine Monomerkonzentration getestet, ohne jedoch eine ausreichende Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung zu erreichen.

dene druckabhängige Veränderungen der Absorbanzsignale entdeckt und ihnen bei der späteren Bestimmung des Kalibrierkoeffizienten Rechnung getragen werden. In den nach Gleichung 4.1 aus aufgenommenen Einkanalspektren berechneten Absorbanzspektren werden nun eine oder mehrere überlagerungsfreie Signale ausgewählt und zwischen zwei Grenzpunkten integriert. Die Banden sollten dabei möglichst nicht im Bereich der Kohlenstoffdioxid- oder Wassersignale liegen, damit die Rotationsbanden dieser beiden schlecht oder gar nicht aus den Spektren abzuziehenden „Hintergrundsubstanzen“ durch additives Verhalten der Signale die Integrationswerte nicht verfälschen². Die gemessenen integralen Absorbancen werden im nächsten Schritt gegen die tatsächlich, das heißt um die Leckrate korrigierte, eingefüllte Substanzmenge aufgetragen.

Der Auftragung der Kalibriergeraden lag dabei eine Abhängigkeit basierend auf dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (Gl. 4.5, 4.1) zugrunde:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (4.1)$$

Da sowohl der Absorptionskoeffizient ϵ_λ der Substanz als auch die durchstrahlte Schichtdicke d während der Experimente konstant sind, ist die Absorbanz direkt von der eingefüllten Konzentration c abhängig. Aus einer Auftragung der integralen Absorbanz gegen den jeweilig eingefüllten Partialdruck der Substanz und der sich bei linearem Verlauf ergebenden konstanten Steigung (entspricht dem *Kalibrierkoeffizienten* κ) kann die Substanzkonzentration daher bei anschließenden Messungen aus der Absorbanz berechnet werden:

$$\begin{aligned} A &= \kappa \cdot c \\ c &= \frac{A}{\kappa} \end{aligned} \quad (4.2)$$

²Im verwendeten Programm *OPUS* stehen mehrere Integrationsmethoden zur Wahl. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde immer nach *Methode „B“* vorgegangen. Bei dieser werden die äußeren Grenzen des Integrals vorgegeben, die Berechnung der Fläche des Peaks erfolgt dann bis zu einer Geraden, die zwischen den Grenzen des Integrals gezogen wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass eine vorherige Korrektur der Grundlinienhöhe auf einen Absorbanzwert von Null, wie er bei schlechter werdendem Detektorsignal durch Erwärmung über den Tag auftritt, überflüssig wird.

4.1. Kohlenwasserstoffverbindungen

Für die betrachteten Integrationsbereiche ergaben sich dabei folgende Werte für die Kalibrierkoeffizienten:

Substanz	Integrationsgrenzen [cm^{-1}]	Koeffizient κ [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]
Ozon	1073 - 970	1.797
3-Buten-1-ol	3125 - 3045	2.066
	3045 - 2805	0.242
1-Penten-3-ol	3130 - 3050	0.0215
	3050 - 2800	0.2643
1-Penten-3-on	1233 - 1145	0.3551
4-Penten-1-al	960 - 870	0.5394
1-Hexen	958.8 - 861.8	0.543
2-Methyl-1-penten	933 - 845	0.557
Methylcyclopenten	3100 - 3020	0.2145
Cyclohexan	2990 - 2820	4.40
α -Pinen	807 - 768	0.195
	3030 - 2805	8.326
β -Pinen	910 - 835	0.594
	3030 - 2830	7.031
1-Methylcyclohexen	3030 - 2820	5.578
Methylencyclohexan	925 - 825	0.669

Tab. 4.1.: Angabe der experimentell für den verwendeten Versuchsaufbau ermittelten Kalibrierkoeffizienten. Die Werte für Ozon, α -, β -Pinen, Methylencyclohexan und 1-Methylcyclohexen wurden von WOLF [48] übernommen.

4.2. Ozon

4.2.1. Methoden der Ozonkonzentrationsbestimmung

Eine verlässliche Bestimmung der in der Reaktionszelle vorliegenden Ozonkonzentration ist problematisch. Die Ozonkonzentrationsmessung konnte während der Experimentdurchführung nur über IR-Spektren erfolgen, da eine Auswertung der UV-Aufzeichnungen erst nach Ende des Messtages möglich war (s. dazu Abschnitt 4.2.1.2). Allerdings war dadurch nur eine grobe Abschätzung der enthaltenen Ozonmenge zu erreichen, da die charakteristische ν_3 -Schwingung zwischen $1080 - 980 \text{ cm}^{-1}$ nicht immer einen Rückschluss auf den wahren Konzentrationswert zuließ. Aus diesen Gründen wurde bei der Durchführung von Partikelmessungen zwar immer ein IR-Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen, dieses diente allerdings lediglich der groben Überprüfung der verwendeten Reaktandenkonzentrationen. Bei Kinetik- und Produktbildungsmessungen hatte die Ozonkonzentrationsbestimmung über FTIR dagegen eine größere Bedeutung zur Bestimmung der Restkonzentration in der Reaktionsmischung, um ggf. Eduktpeaks aus Produktspektren herausrechnen zu können. Zu diesem Zweck lagen Kalibrierspektren bei verschiedenen Konzentrationen und Gesamtdrücken vor [48], mit denen die Korrekturen vorgenommen werden konnten.

Für eine ausreichende Genauigkeit der Werte musste außerdem eine Methode benutzt werden, mit der die Ozonkonzentration schon vor der Eingabe in die Reaktionszelle bestimmt werden konnte. Diese Notwendigkeit ergab sich aus den Experimenten an der Vorgängerapparatur (s. z.B. [15]), an der die einzige Möglichkeit der Konzentrationsbestimmung die IR-Messung mit einer recht großen Unsicherheit darstellte. Da das Ozon / Helium-Gemisch keinen konstanten Ozonanteil aufwies, musste dieses Gemisch immer zu Beginn des Experiments in die Zelle gegeben, ein IR-Spektrum zur Überprüfung aufgenommen und anschließend die verwendete Kohlenwasserstoffverbindung bei Niederdruckbedingungen zugefügt werden, um danach die Zelle auf den gewünschten Reaktionsdruck zu bringen. Problematisch waren dabei die nicht komplett wiederholbaren Abläufe, da beispielsweise die Einfüllzeit des Alkens von der gewünschten Sollkonzentration abhing. So fand die Reaktion ab Beginn

der Alkenzugabe über verschieden lange Zeiten bei Niederdruckbedingungen und bei großen lokalen Konzentrationsgradienten statt, bevor die Reaktion nach Badgaszugabe im Hochdruckregime abgeschlossen wurde.

Da diese Einfüllprozedur relativ schlecht reproduzierbare Ergebnisse lieferte, wurde der Aufbau mit den beiden Vormischkammern entwickelt [48], in denen die Edukte in den gewünschten und im Vorfeld der Reaktion überprüfbar Konzentrationen vorgelegt (UV-Absorption für Ozon bzw. volumetrische Bestimmung für Kohlenwasserstoffverbindungen) und unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen erst in der Aerosolzelle zusammengeführt werden. Auch das Problem lokaler Konzentrationsunterschiede konnte auf diese Weise gelöst werden, da beide Reaktanden-Badgasmischungen durch den Expansionsvorgang schnell und gründlich durchmischt werden.

Zur Bestimmung der genauen Ozonanzfangskonzentration wurde standardmäßig auf die nachträgliche Auswertung der aufgenommenen UV-Daten zurückgegriffen. Zur weiteren Absicherung wurde eine Kreuzkalibrierung mit einem kommerziell erhältlichen Ozonanalysator durchgeführt (Abschnitt 4.2.2). So wurde sichergestellt, dass zum einen die Umrechnung des Spannungsabfalls der UV-Optik-Dioden in eine Ozonkonzentration (Analysator vs. UV-Optik) und zum anderen das Expansionsverhältnis der VMK und AZ zur Berechnung der Ozonkonzentration in der reaktiven Mischung (UV-Optik vs. IR-Messung) korrekt erfolgten. Für letzteres wurde kurzzeitig eine weitere UV-Optik direkt an der Aerosolzelle angebracht.

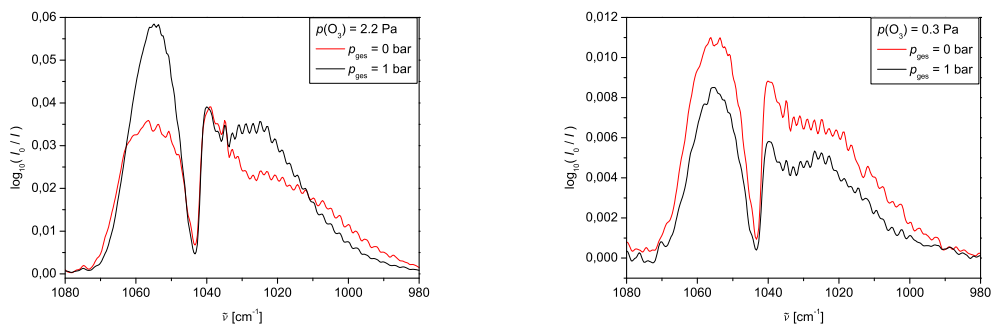
Zunächst werden in den nächsten Abschnitten die generell in den vorgestellten Experimenten verwendeten Konzentrationsbestimmungsmethoden vorgestellt, bevor diese im Anschluss im Hinblick auf die erhaltenen Ergebnisse und ihrer Übereinstimmung in einer Kreuzkalibrierung verglichen werden (Abschnitt 4.2.2).

4.2.1.1. IR-Messungen

Die oben beschriebene Problematik der Ozonkonzentrationsbestimmung über IR-Spektroskopie ergibt sich, da einerseits die Signale des Ozons durch Schwingungen der verwendeten Kohlenwasserstoffverbindungen oder entstehender Produkte überlagert sein können und andererseits die Absorption nicht-

4. Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung

lineare Abhängigkeiten von Druck- und Konzentrationsänderungen zeigte. Die Abhängigkeit der Bandenform vom vorherrschenden Gesamtdruck ist in Abbildung 4.1a anhand der asymmetrischen Streckschwingung (ν_3 -Bande als intensivstes Signal im Spektrum) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Intensität der Bande bei Druckzunahme in einigen Bereichen (ca. 1060-1045 cm^{-1} und 1035-1010 cm^{-1}) erhöht, in anderen nahezu konstant bleibt (1035-1040 cm^{-1}) und es im rechten Zweig bei Druckänderungen auch zu einer Veränderung der Bandenform in P- und R-Zweig kommt.



(a) IR-Spektrum des Ozons (hohe Ozonkonzentration) bei verschiedenen Gesamtdrücken. (b) IR-Spektrum des Ozons (geringe Ozonkonzentration) bei verschiedenen Gesamtdrücken.

Abb. 4.1.: IR-Spektrum des Ozons – Darstellung der konzentrationsabhängigen Bandenform bei Änderung des Gesamtdruckes, entnommen aus [48].

Das nichtlineare Verhalten im Bezug auf die Bandenform bei verschiedenen Konzentrationen zeigt sich darin, dass sich die Absorbanz bei einem geringeren Ozonpartialdruck über den gesamten Wellenzahlbereich relativ gleichmäßig bei Druckerhöhung vergrößert (vgl. Abb 4.1b).

Dieser Effekt ist wahrscheinlich durch Druckverbreiterung bei höheren Gesamtdrücken sowie Auflösungsartefakte, ähnlich wie bei den Rotationsbanden des Kohlenstoffmonoxids, zu erklären [48]. Zusätzlich ist auch eine Adsorption von Ozon sowohl auf den Goldspiegeln der WHITE-Optik als auch auf den Quarzfenstern der AZ in Lichtweg möglich, die jedoch hauptsächlich im Niederdruckbereich auftritt. Zumindest das Problem der Spiegel- und Fensterbelegung sollte im Hochdruckbereich durch die Badgaszugabe und das damit verbundene „Freispülen“ der Optikbauteile nicht zu große Auswirkungen ha-

ben. Die Vermutung der Fenster- / Spiegelbelegung durch Ozon schien auch beim Einsatz der UV-Optik zu greifen, da sich die Lichtintensität nach Ozoneinlass bei der Badgaszugabe noch einmal um bis zu 2 % erhöhte, (vgl. 4.2.1.2) was nominell einer sich verringernden Ozonkonzentration entspräche, zu der es aber durch das abgeschlossene Gefäß mit durch die aufgebrauchte Teflonbeschichtung inerten Reaktorwänden nicht kommen konnte. Insgesamt ließ sich beim Vergleich der IR-Spektren beobachten, dass sich die Konzentration bei höheren Gesamtdrücken wesentlich sicherer bestimmen ließ als im Niederdruckbereich. Dies könnte sich eventuell aber auf zufällig unterschiedliche Ozonkonzentrationen in der Heliummischung zurückführen lassen, die unterschiedliche Einfüllmengen bedingen und sich daher auch unterschiedlich auf die Spiegelbelegung auswirken können ([48], S. 57f.).

4.2.1.2. UV-Optik

Das Herzstück der UV-Optik ist eine Hg-Dampflampe. Für die Messungen zu den voroxidierten Substanzen wurde UV-AUFBAU 1 verwendet, für Anschlussmessungen zu reinen Kohlenwasserstoffen wurde dieser ersetzt durch UV-AUFBAU 2 (s. Abb. 4.2), der neben einer höheren UVC-Strahlungsleistung von 20 W den Vorteil besonders konstanter Strahlungsleistungen über einen längeren Zeitraum besitzt. Dies ist durch den Einsatz der neuen UV-Strahlungsquelle möglich. Weiterhin wurden Quarzlinsen von der UV-Lampe aus gesehen vor und hinter der Vormischkammer bzw. Aerosolzelle zur Fokussierung der durch die Quarzfenster transmittierten Strahlung platziert. Die Aufbauten besitzen die im Folgenden angegebenen Kenngrößen.

- UV-AUFBAU 1:

Strahlungsquelle: *TUV PL-L 36 W/4P 1CT, Fa. Philips*, UVC-Strahlungsleistung 10.9 W.

Linsen: *Fa. Linos*, $\varnothing_{L1} = 50$ mm, $f_{L1} = 100$ mm; $\varnothing_{L2} = 18$ mm, $f_{L2} = 30$ mm.

- UV-AUFBAU 2:

Strahlungsquelle: *UV-Strahlungsquelle NNI 60/35 XL, Fa. UV-Consulting Peschl*, UVC-Strahlungsleistung 20 W.

Linsen: *Fa. qioptiq*, $\varnothing_{L1} = 50$ mm, $f_{L1} = 100$ mm; $\varnothing_{L2} = 31.5$ mm, $f_{L2} = 40$ mm.

Die Registrierung der Strahlungsleistung erfolgt über zwei Photodioden (*JEC1C, Fa. Laser Components*) mit einer aktiven Detektorfläche von 0.96 cm². Beide Lichtquellen emittieren die Strahlung sehr schmalbandig um ihre Hauptlinie bei 254 nm (Halbwertsbreite *full width at half maximum, FWHM* ≈ 5 nm), zusätzlich sind die Photodioden mit einem Highcut-Filter (275 nm) ausgestattet, damit die Nebenlinien oberhalb von 280 nm nicht zu der gemessenen Leistung beitragen. Da die Ausgabespannung U der Dioden proportional zur auf die Dioden treffende Strahlungsintensität I ist, kann letztere durch Digitalvoltmeter (*VC960, Fa. Voltcraft*) ausgelesen und auf die Intensitätswerte rückgeschlossen werden. Mit den Voltmetern war eine Datenaufnahme und -speicherung möglich, so dass die Geräte nachträglich mit einem Computer ausgelesen und die Daten mit Hilfe einer vorbereiteten *EXCEL*-Tabellenvorlage ausgewertet werden können. Dabei wurde im Zweikanalbetrieb gearbeitet, die Referenzspannung I_0 also über die Referenzdiode auf Seiten der UV-Lampe zeitgleich zur Signalspannung I nach Durchgang durch das Probengefäß aufgezeichnet. Dieser Betrieb hat sich als weniger fehleranfällig als der Einkanalbetrieb mit abwechselnder Messung der Leer- und Substanzmessung erwiesen, da zumindest die erste verwendete UV-Lampe in ihrer Leistung nicht ausreichend konstant über typische Messdauern von 10 - 15 min emittierte [48].

Neben Leistungsschwankungen der Lampe stellte auch die Temperaturabhängigkeit der registrierten Spannung ein Problem dar [48]. Diese Unsicherheit konnte allerdings durch die Installation einer Klimaanlage reduziert werden. Die Bestimmung der Ozonkonzentration erfolgte nach folgendem Ablauf:

- Spülen der VMK mit Badgas.
- Ablesen der Leerspannung U_0 am Signalvoltmeter und Berechnung der Sollspannung beim Einfüllen der gewünschten O_3 -Menge mit einer vorbereiteten *EXCEL*-Tabelle.
- Einfüllen des O_3 / He-Gemisches bis leicht unter den Spannungs-Sollwert (d.h., etwas höhere Ozonkonzentration als gewünscht).

4.2. Ozon

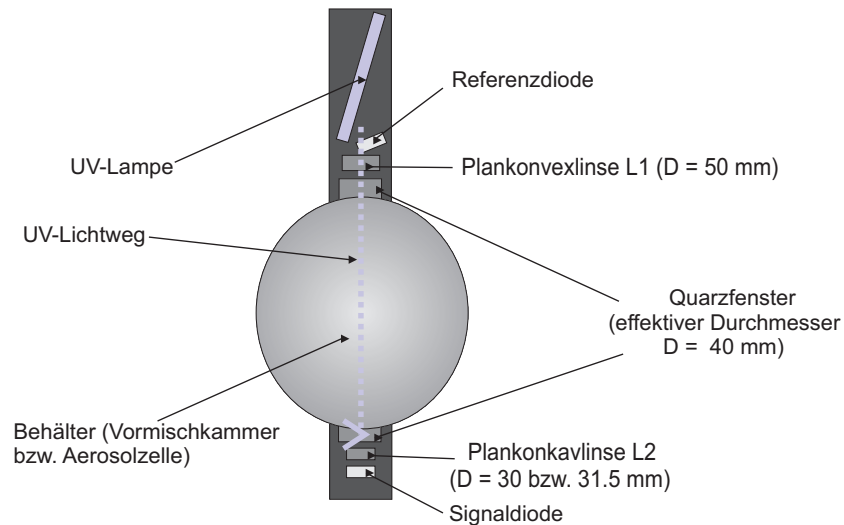


Abb. 4.2.: Schematische Darstellung der UV-AUFBAUTEN 1 bzw. 2 an Aerosolzelle bzw. Ozon-Vormischkammer zur Ozonkonzentrationsbestimmung.

- Einfüllen des Badgases (wobei die angezeigte Spannung durch Freispülen der mit Ozon belegten Quarzfenster wiederum leicht anstieg).
- Gegebenenfalls Abpumpen des Gemisches und wieder Auffüllen mit Badgas auf den Solldruck, bis die gewünschte Signalspannung erreicht ist, und über das bekannte Verdünnungsverhältnis zwischen VMK und AZ die später vorliegende Ozonkonzentration in der Reaktionsmischung bestimmen.
- Die VMK für mindestens fünf Minuten mit der eingefüllten Ozonmenge belassen, um die UV-Daten lang genug für die anschließende Auswertung aufzunehmen.
- Nach der Expansion sollte die UV-Aufnahme an der VMK mit der verbleibenden Ozonmenge wiederum für mind. fünf Minuten laufen, bevor die Kammer komplett abgepumpt und die nächste Messung vorbereitet werden kann.

Dieser Ablauf wurde auch für die im Abschnitt 4.2.2 durchgeführte Kalibrierung beibehalten.

Die Bestimmung der Ozonkonzentration erfolgte dabei unter Nutzung des Zusammenhanges³

$$\Delta n(\text{O}_3) = V_{\text{VMK}} \cdot (c_{\text{Anfang}} - c_{\text{Ende}}) \quad (4.3)$$

$$\frac{(c_{\text{Anfang}} - c_{\text{Ende}})}{c_{\text{Ende}}} = \frac{V_{\text{AZ}}}{V_{\text{VMK}}} \quad (4.4)$$

4.2.1.3. Der Ozonanalysator

Der Ozonanalysator (Model O₃41M-LCD, *Fa. ansynco*) dient der direkten und kontinuierlichen Ozonkonzentrationsbestimmung in einem bestimmten Volumen, wobei der Messbereich von 0.001-10 ppm reicht [104]. Das Messprinzip basiert (wie im Experiment mit der UV-Optik direkt genutzt) auf der UV-Absorption des Ozons bei 254 nm und dem LAMBERT-BEERSchen-Gesetz (Gl. 4.5), wobei diese Methode selektiv und linear in dem angegebenen Messbereich wirkt.

$$T := \frac{I}{I_0} \quad (4.5)$$

Durch Teflonschlauchverbindungen wird das Gerät an der Rückseite mit dem Probenvolumen verbunden, wobei ein internes Pumpsystem für den nötigen Gastransport und Durchfluss sorgt. Die Messwerte können nach Einstellung des gewünschten Messbereiches direkt am Display abgelesen werden. Neben Ozon können mit diesem Gerät potenziell auch NO_x (x = 1, 2) nachgewiesen werden. Druck- und Temperatursensoren am Gerät sorgen für eine automatische Korrektur der Messwerte auf Normalbedingungen ($T_0 = 273 \text{ K}$, $p_0 = 1013 \text{ hPa}$). Generell werden Messungen nach dem Einstrahlprinzip aufgenommen, d.h. zur Vermeidung von Abgleichfehlern finden Messungen der Intensitäten I_0 (Referenzmessung) und I (Probenmessung) in der gleichen Küvette statt. Zu jeder Messung von I wird eine Referenzmessung durchgeführt, um von eventuellen Schwankungen der UV-Intensität über die Zeit unabhängig zu sein. Bei stromlosem Magnetventil passiert das Probengas zunächst den *Ozonscrubber*, der selektiv und quantitativ das enthaltene Ozon abbaut. Die

³Die Bestimmung der Alkenkonzentration bei Eingabe über die Vormischkammern erfolgt wegen gleicher Volumenverhältnisse analog.

4.2. Ozon

Messküvette wird ca. 6 s gespült, anschließend wird innerhalb von 1 s der Wert I_0 für die Transmission gemessen (Referenzmessung), wobei die genaue Dauer der Messung vom Referenzdetektor vorgegeben wird, der zeitgleich die Intensität der UV-Lampe beobachtet. Anschließend werden die Ausgangssignale über A/D-Wandler in eine Frequenz (Pulsfolge) umgewandelt und integriert. Die A/D-Wandler arbeiten bis zu einer maximalen Wandlungsfrequenz von 1.6 MHz bei 10 V Spannungspegel vom Elektrometerverstärker. In der Regel wird eine Spannung von 6-8 V angelegt, so dass eine Wandlerrate von 0.9-1.2 MHz resultiert. Im folgenden Schritt wird die Probe durch das interne Magnetventil in die Messküvette geleitet, die wiederum 6 s gespült wird. Dort findet eine Messung von I nach dem gleichen Schema statt, die genaue Dauer der Messung wird also wieder vom Erreichen eines bestimmten Referenzdetektorsignals bedingt. Abschließend werden Gasdruck und -temperatur erfasst und die Ozonkonzentration wie folgt berechnet [104]:

$$[\text{O}_3] / \text{ppm} = \frac{10^6}{\epsilon \cdot L} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \quad (\text{bei } p_0 \text{ und } T_0) \quad (4.6)$$

Mit Berücksichtigung der Temperatur- und Druckkorrektur auf Grundlage des idealen Gasgesetzes $pV = nRT$ folgt schließlich

$$[\text{O}_3] / \text{ppm} = \frac{10^6}{\epsilon \cdot L} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (4.7)$$

- ϵ = Extinktionskoeffizient des Ozons bei $\lambda = 253.7$ nm.
- L = optische Weglänge der Messküvette, hier 70.8 cm.
- I_0 = Intensität (UV-Energie) der ozonfreien Referenzprobe nach Durchgang durch den Ozonfilter.
- I = Intensität nach Durchgang der ozonhaltigen Probe.
- p = aktueller Druck in der Messzelle in [atm].
- T = aktuelle Temperatur in der Messzelle in [K].

4. Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung

Mit dem vom Gerät angenommenen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 308 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [105] und einer optischen Weglänge von L von 70.8 cm [104] ergibt sich ein gerätspezifischer Kalibrierfaktor K von

$$K = \epsilon \cdot L = 21800 \text{ atm}^{-1} \quad (4.8)$$

Jedem Messwert geht eine gleitende Mittelung von drei Messungen à 15-20 s voraus, aus deren Mittelwerten wiederum gleitende Mittelwerte erzeugt wurden. Daher konnte der erste Konzentrationswert nach etwa 60 s abgelesen werden. Eine Messung dauert ca. 15-20 Sekunden (programmierbare Integrationszeit t_{95} , über die der Messwert bestimmt wurde = kleinste Einstellzeit: 60 s, da gleitend über drei Messwerte integriert wird), wobei jedoch erst nach zwei bis drei Minuten mit verlässlichen Werten zu rechnen war, was durch Restluft im System bedingt wurde. Nach dieser Anlaufzeit wurden für etwa drei bis vier Minuten sinnvolle und konstante Messwerte angezeigt, bevor die Konzentrationen durch Verdünnungseffekte, bedingt durch nachströmendes Gas zum Druckausgleich, stetig sank. Da das Gerät lediglich bei Atmosphärendruck arbeitet, wurde der normalerweise für das Nachströmen bei SMPS-Einsatz verwendete Flussregler (*FC 260, Fa. Tylan*, 2 SLM He, betrieben mit 2 bar N_2 -Vordruck) an die Vormischkammer angeschlossen, um das vom Analysator abgesaugte Volumen auszugleichen. Da trotz der Maximaleinstellung (100%) nicht der gesamte Fluss von 90 L/h Luft über die Dauer der Messung kompensiert werden konnte, wurde zusätzlich gelegentlich manuell Badgas direkt über die Ventile nachgegeben. Aufgrund der zunehmenden Verdünnung der Ozonmischung in der benötigten Messzeit (mit Anlaufzeit insgesamt ca. 5 min, macht bei einem Fluss von 90 L/h einen Gasaustausch von ca. 7.5 L, was bei einem Gesamtvolumen von 40.5 L einem Anteil von fast 20 % entspricht) und der Festlegung auf Atmosphärendruck im Probengefäß war der Ozonanalysator nicht für den standardmäßigen Einsatz bei den laufenden Experimenten geeignet. Zum einen würde die Ozonkonzentration tendenziell zu gering ausfallen, zum anderen sollten Experimente bei verschiedenen Gesamtdrücken durchgeführt werden, die unterschiedliche Vordrücke in den VMK unterhalb von 1 bar nötig machen. Daher wurde der Analysator lediglich dafür benutzt, die installierte UV-

Optik zur Ozonkonzentrationsbestimmung auf ihre Richtigkeit und Genauigkeit hin zu überprüfen.

4.2.2. Kreuzkalibrierung: UV-Optik vs. Analysator und UV-Optik vs. IR-Messung

Nachdem die UV-Optik installiert worden war, mit der die in der VMK und unter Voraussetzung des Verdünnungsverhältnisses f (nach Gl.4.3: bei der Expansion aus beiden VMK simultan $f = 0.26$, bei Expansion aus nur einer VMK $f = 0.35$) auch die in der Aerosolzelle enthaltene Ozonmenge bestimmt werden konnte, sollte die Richtigkeit dieser Annahmen überprüft werden. Dies sollte verhindern, dass sich eventuell systematisch fehlerhaft bestimmte Ozonkonzentrationen auf fehlerbehaftete Experimenten und spätere Fehlschlüsse bei der Auswertung und Interpretation auswirken. Bei der Kreuzkalibrierung wurden alle zur Verfügung stehenden Methoden zur Ozonkonzentrationsbestimmung simultan eingesetzt, um die Ergebnisse später miteinander zu vergleichen.

Zunächst wurde zusätzlich zu der standardmäßig an der Ozon-Vormischkammer installierten UV-Optik der Ozonanalysator an die Vormischkammer angeschlossen und eine weitere UV-Optik an den Quarzfenstern der Aerosolzelle angebracht, die nach dem gleichen Prinzip wie die an der VMK aufgebaut ist und funktioniert.

Erst erfolgte die Überprüfung der Ozonkonzentrationsmessung innerhalb der Vormischkammer. Dazu wurde wie gewohnt die Leerspannung I_0 abgelesen und durch Zugabe der Ozon / Helium-Mischung die gewünschte Sollspannung I eingestellt, die der jeweiligen Ozonkonzentration entsprach. Anschließend wurde die Vormischkammer mit Badgas auf einen Gesamtdruck von 1 bar aufgefüllt, der Ozonanalysator gestartet und nach der oben beschriebenen Anlaufzeit die Konzentrationswerte abgelesen. Danach wurde der Analysator wieder von der Vormischkammer getrennt und ihr Inhalt in die Aerosolzelle expandiert. Dort wurde der ankommende Inhalt nicht nur IR-spektroskopisch, sondern auch durch die zweite UV-Optik vermessen.

Insgesamt ergab sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung bei der Be-

4. Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung

stimmung der Ozonkonzentrationen mit verschiedenen Techniken in einem Bereich von höchstens $\pm 10\%$, wie Tabelle 4.2 zeigt. Dabei ist zu beachten, dass die mit IR-Spektroskopie bestimmte Ozonkonzentration nicht mit der gleichen Genauigkeit angegeben werden kann wie die übrigen Messwerte. Dies liegt an den oben genannten Problemen, vor allem an den Auflösungsartefakten, die aus der benutzten Auflösung von 1 cm^{-1} resultiert. Der Ozonanalysator wurde in einem weiteren Schritt der Kalibrierung auch direkt an die Aerosolzelle angeschlossen, wobei sich ähnlich gute Übereinstimmungen mit der Bestimmung über die UV-Messung in der Vormischkammer sowie UV- und IR-Messung in der Zelle ergaben (hier nicht gezeigt).

$x(\text{O}_3, \text{VMK}(\text{UV}), \text{Soll})/\text{ppm}$	$x(\text{O}_3, \text{VMK}(\text{Analy-sator}))/\text{ppm}$	$x(\text{O}_3, \text{AZ} (\text{Ex-pansion}))/\text{ppm}$	$x(\text{O}_3, \text{AZ}(\text{UV}), \text{Ist})/\text{ppm}$	$x(\text{O}_3, \text{AZ} (\text{IR}))/\text{ppm}$
4.13 (1.07)	aus (-)	1.07	0.81	≈ 1
4.18 (1.07)	4.2 (1.09)	1.09	1.09	≈ 1
8.03 (2.09)	9.1 (2.37)	2.09	2.04	≈ 2
7.33 (1.91)	7.4 (1.92)	1.90	1.97	≈ 2
11.45 (2.98)	12.3 (3.20)	2.98	2.93	≈ 3

Tab. 4.2.: Vergleich der bestimmten Ozonkonzentrationen x mit Hilfe verschiedener Messmethoden. Zum Vergleich der Werte aus VMK und AZ müssen erstere Werte mit dem Faktor für das Volumenverhältnis ($f = 0.26$) multipliziert werden. Die Ergebnisse sind in Klammern angegeben.

Mit den Ergebnissen der Kreuzkalibrierung konnte davon ausgegangen werden, dass die standardmäßige Bestimmung der Ozonkonzentration über die UV-Optik (Sollkonzentration mit Hilfe der abgelesenen Werte einstellen ergibt später richtige Istkonzentration für das Experiment mit nachträglicher Auswertung) eine ausreichende Genauigkeit und Absicherung für den weiteren Einsatz besitzt.

Der kommerziell erhältliche Ozonanalysator eignet sich aus verschiedenen Gründen nicht für den standardmäßigen Einsatz bei den Aerosolexperimenten. Zum einen ist der Betrieb des Gerätes nur bei Atmosphärendruck in der Vormischkammer möglich. Dies ist allerdings für Untersuchungen der druckabhängigen Partikelbildung nicht praktikabel, da so zwangsläufig die erreichbaren Minimaldrücke in der Zelle limitiert wären. Aus den Expansionsverhältnis-

sen würde sich ein Enddruck von ca. 460 mbar (bei der Expansion aus beiden Vorkammern) bzw. ca. 350 mbar (bei alleiniger Nutzung der Ozonkammer) ergeben. Da die meisten Kohlenwasserstoffverbindungen jedoch, wie in Kapitel 6 dargestellt, oft erst deutlich unterhalb von 200 mbar Reaktionsdruck auf die veränderten Bedingungen reagieren, wären diese Enddrücke deutlich zu hoch für eine umfassende Untersuchung zum Mechanismus der Partikelformation. Zum anderen zeigt die Betrachtung der höheren Konzentrationswerte, dass die Abweichungen im Bereich der Nachweisgrenze des Analysators ($x_{\text{O}_3} = 10 \text{ ppm}$) zwischen den Werten des Analysators und der übrigen Methoden deutlich größer werden. Dies würde den verwendbaren Konzentrationsbereich bei Betrieb an der VMK stark einschränken.

Die Annahme der festen Expansionsverhältnisse und daraus resultierenden Ozonkonzentrationen in der Aerosolzelle musste beibehalten werden, da der Betrieb des Ozonanalysators an der Aerosolzelle problematisch wäre. Weil das Ozon erst gleichzeitig mit oder kurz nach der Kohlenwasserstoffverbindung eingegeben wird und dort abreagiert, könnten keine verlässlichen Konzentrationswerte erhalten werden, würde eventuell das Gerät durch die von Ozon verschiedenen Edukte geschädigt werden und außerdem noch die aerosolhaltige Reaktionsmischung unter Umständen so verdünnt werden, dass die anschließende Aerosolmessung, die das eigentliche Kernthema der hier durchgeführten Untersuchungen darstellt, weniger zuverlässige Werte liefern würde.

Auch die UV-Optik ließ sich für Ozonolyseversuche nicht direkt an der Zelle einsetzen. Dies liegt an der Bildung von Nanopartikeln während der Reaktion, an denen die UV-Strahlung gestreut wird (MIE-Streuung) [106], wodurch die gemessene Intensität I als Maß für die Extinktion verfälscht werden kann.

4.3. Additiva

4.3.1. SO_2

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente durchgeführt, die den Einfluss von SO_2 auf die Partikelbildung verschiedener biogener Substanzen und Modellverbindungen untersuchen sollten. Um dabei annähernd atmosphärische

Bedingungen zu simulieren, mussten dazu so geringe Konzentrationen eingesetzt werden, dass diese nicht mehr durch IR-Messungen nachweisbar waren und nicht direkt aus einem Vorratsgefäß, sondern nur nach Vorverdünnung mit Trägergas volumetrisch eingefüllt werden konnten. Außerdem sollte auf diese Art, von sehr geringen Konzentrationen ausgehend, eine mögliche Grenzkonzentration identifiziert werden, ab der Schwefeldioxid einen Einfluss im Partikelbildungsmechanismus auszuüben beginnt.

Zunächst wurde eine direkte Kalibrierung vorgenommen. Dazu wurden Leerkanalspektren bei verschiedenen Gesamtdrücken des Badgases (ca. 30 mbar, ca. 100 mbar, ca. 500 mbar und ca. 1000 mbar; jeweils in Synthetischer Luft und über 200 Scans gemittelt) aufgenommen. Nach Abpumpen auf den Enddruck und Bestimmung der Leckrate wurde volumetrisch eine definierte Menge Schwefeldioxid in die Zelle eingefüllt und anschließend unter sukzessivem Auffüllen mit Badgas bei den genannten Drücken die Kalibrierspektren gemessen. So konnte bei der Auswertung der Spektren im Anschluss die Druckabhängigkeit losgelöst von möglichen Konzentrationsunterschieden durch den Einfüllvorgang betrachtet werden (vgl. Abbildung 4.3). Integriert wurde jeweils über die Bande der asymmetrischen ($1405\text{-}1302\text{ cm}^{-1}$) sowie die der symmetrischen Streckschwingung ($1240\text{-}1059\text{ cm}^{-1}$) [107].

Der Auftragung der integralen Absorbanz gegen den SO_2 -Partialdruck, der Kalibriergeraden, lag dabei die Abhängigkeit basierend auf dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (Gl. 4.5, 4.1) sowie 4.2 zugrunde. Für die beiden betrachteten Integrationsbereiche ergaben sich dabei folgende Werte aus der Auftragung 4.4:

- $\kappa_1 = 2.880 \pm 0.025$ ($1405\text{-}1302\text{ cm}^{-1}$)
- $\kappa_2 = 0.3739 \pm 0.0039$ ($1240\text{-}1059\text{ cm}^{-1}$)

Wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, weist die symmetrische Streckschwingung deutlich höhere integrale Absorbanzen auf als die schwächer absorbierende asymmetrische Streckschwingung, erstere würde auch einen Nachweis bei recht niedrigen Konzentrationen ermöglichen. Allerdings ist die symmetrische auch wesentlich stärker druckabhängig (vgl. Abb. 4.3 und 4.5) als die

4.3. Additiva

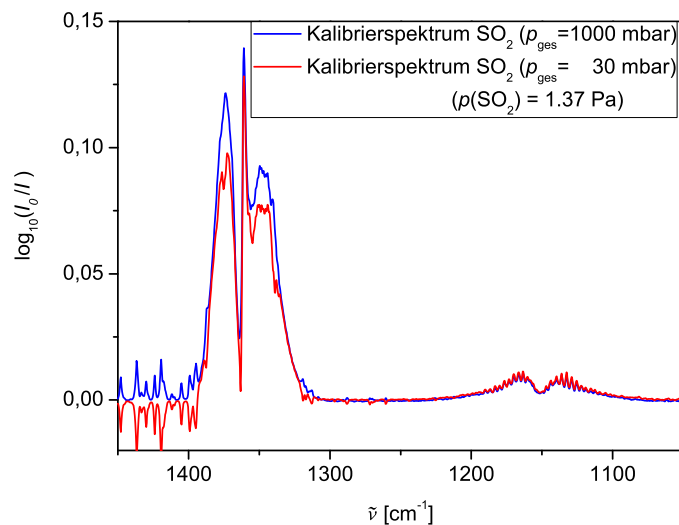


Abb. 4.3.: Absorbanzspektren des SO₂ bei identischen Partialdrücken und verschiedenen Gesamtdrücken.

asymmetrische Streckschwingung, was jedoch vor allem bei höheren Partialdrücken (oberhalb von $p_{\text{SO}_2} = 2 \text{ Pa}$) oder niedrigen Zelldrücken, gerade im später in den Partikelbildungsexperimenten interessierenden Bereich von unter $p_{\text{ges}} = 500 \text{ mbar}$, zum Tragen kommt.

Damit die im Experiment benötigten geringen Konzentrationen erreicht werden konnten, wurde für die eigentlichen Messungen eine niedrig konzentrierte SO₂ / N₂-Mischung in einem 2 L-Glaskolben vorbereitet, aus dem wiederum geringe Mengen in die Aerosolzelle eingefüllt wurden. Der Glaskolben wurde dazu zunächst an einer Glaslinie mit Drehschieberpumpe vorbereitet. Die Linie ist mit zwei Druckmessköpfen für einen Druckbereich bis 10 bzw. 1000 mbar sowie *Rotulex*-Anschlüssen ausgerüstet, über die Badgasflasche, SO₂-Flasche und Glaskolben miteinander verbunden sind und letzterer befüllt werden kann. Zunächst wurde der Kolben evakuiert und mehrmals mit Stickstoff gespült. Anschließend wurden verschiedene Partialdrücke Schwefeldioxid in den Kolben gegeben und mit Stickstoff ($\geq 99.9990\%$, *Fa. Air Liquide*) auf 1000 mbar aufgefüllt. Aus diesem Kolben wurde anschließend in die Aerosolzelle expandiert und die mit IR detektierte Menge mit der aus den Volumenverhältnissen zwischen Kolben und Aerosolzelle erwarteten Sollkonzentration im Reaktor verglichen.

4. Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung

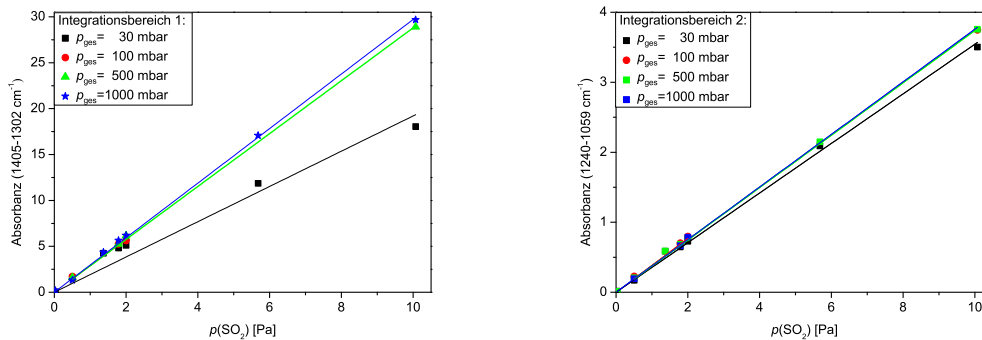


Abb. 4.4.: Auftragungen der Absorbanz gegen den Partialdruck von SO₂ für den Integrationsbereich 1405-1302 cm⁻¹ und den Integrationsbereich 1240-1059 cm⁻¹, es ergeben sich Korrelationskoeffizienten > 99 % bei p_{ges} ≥ 500 mbar.

Dabei wurden sowohl Tests durchgeführt, bei denen aus Kolben mit niedriger Vorkonzentration ein großer Druckanstieg realisiert wurde, als auch solche, bei denen aus einem Kolben, der mit einem hohen SO₂-Partialdruck befüllt war, nur geringe Mengen in die Aerosolzelle eingelassen wurden. Dadurch sollten Fehler durch unterschiedliches Strömungsverhalten bei schnellem oder langsamen Einfüllvorgang vermieden und die Richtigkeit der in die spätere Konzentrationsberechnung eingehenden Verdünnungsverhältnisse überprüft werden.

Die Berechnung der in der Aerosolzelle vorliegenden SO₂-Konzentration über die durchgeführte Kalibrierung und Gleichung 4.2 ergab durchschnittlich eine Abweichung von ca. 10 % von der aufgrund des Volumenverhältnisses erwarteten. Die Differenz lässt sich auf Unsicherheiten bei der SO₂-Eingabe in den Glaskolben zurückführen, da sich die Genauigkeit der Druckmessköpfe lediglich auf 10⁻² mbar beschränkte und durch Auf- und Abrunden der zweiten Nachkommastelle der Schwefeldioxidpartialdruck lediglich auf ± 0.01 mbar genau einfüllen ließ. Aus diesem Grund wurde die tatsächlich vorliegende SO₂-Konzentration jeder Kolbenfüllung überprüft. Zunächst wurde grundsätzlich ein SO₂-Partialdruck von 0.5 mbar in den Glaskolben eingefüllt und mit Stickstoff auf 1000 mbar aufgefüllt. Von dieser Mischung wurden anschließend so viel in die Aerosolzelle expandiert, dass ein Druckanstieg von 20 mbar stattfand und rechnerisch so viel SO₂ in der Zelle vorliegen sollte (ca. 1 Pa), dass es ohne

4.3. Additiva

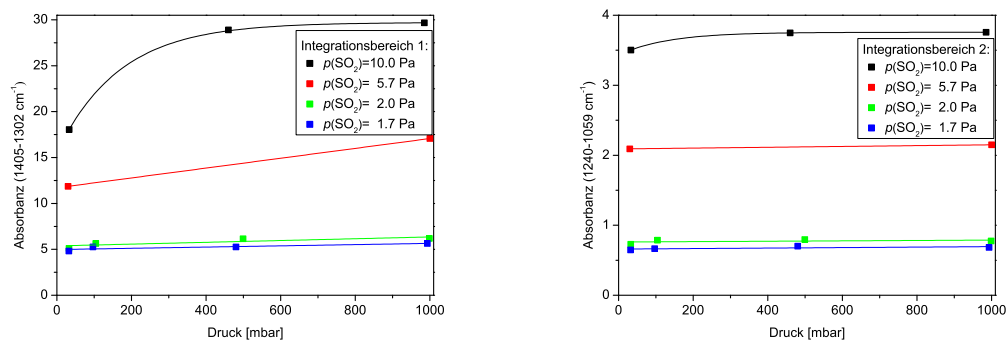


Abb. 4.5.: Auftragungen der Absorbanz gegen den Zelldruck für den Integrationsbereich $1405\text{-}1302 \text{ cm}^{-1}$ und den Integrationsbereich $1240\text{-}1059 \text{ cm}^{-1}$.

konzentrationsinduzierte Nichtlinearitäten spektroskopisch nachweisbar ist. Anschließend wurde die Aerosolzelle mit Synthetischer Luft auf 500 mbar aufgefüllt, da die Absorbanz bei diesem Druck ausreichend linear von der Konzentration abhängig ist. Anschließend wurde aus der gemessenen Absorbanz der tatsächlich vorliegende Schwefeldioxidgehalt der Mischung bestimmt und daraus die einzufüllenden Vormischungsmengen für bestimmte SO_2 -Konzentrationen in der Zelle berechnet.

4.3.2. H_2O

Bei einigen der SO_2 -Zugabeexperimenten wurde der Reaktionsmischung Wasser als weiteres Additiv zugesetzt, um die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxid zu beschleunigen (vgl. Abschnitt 2.8). Eine Kalibrierung, bei der sich aus den Absorbanzen auf genaue Konzentrationen innerhalb der Reaktionszelle rückschließen ließ, war für Wasser nicht möglich. Einerseits verhalten sich seine Banden höchst empfindlich gegenüber Konzentrations- und Druckänderungen, andererseits verhalten diese Abhängigkeiten nichtlinear. So hätte eine genaue Kalibrierung einen sehr hohen Aufwand bedeutet. Der Hauptgrund gegen eine pascalgenaue Wasserkalibrierung war jedoch die Tatsache, dass der Strahlengang des Spektrometers zum Teil durch die Raumluft verlief und trotz konstantem Spülen des Spektrometers mit trockener Luft Schwankun-

4. Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung

gen der Luftfeuchtigkeit im Labor (durch Öffnen der Tür o.ä.) sehr deutlich im Spektrum zu sehen sind, ohne sich jedoch genau quantifizieren zu lassen. Da kein Hygrometer zur Messung der in der Zelle herrschenden Luftfeuchtigkeit zur Verfügung stand, wurde die Menge des in den SO₂-Experimenten teilweise eingesetzten Wassers (*demineralisiertes Wasser, Hausleitung*) lediglich volumetrisch bestimmt und anhand des Volumenanteils und unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes die vorliegende Luftfeuchtigkeit nach Gl. 4.9 abgeschätzt.

$$\begin{aligned} p_{\text{Sätt.,H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Kolben}} &= p_{\text{AZ}} \cdot V_{\text{AZ}} \\ \Leftrightarrow p_{\text{AZ}} &= \frac{p_{\text{Sätt.,H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Kolben}}}{V_{\text{AZ}}} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Mit den bekannten Volumina des Glaskolbens für Wasser ($V_{\text{Kolben}} = 500 \text{ mL}$), der Reaktionszelle ($V_{\text{AZ}} = 64.5 \text{ L}$) und des Sättigungsdampfdrucks von Wasser bei der herrschenden Raum- und Zelltemperatur von 22°C ($p_{\text{Sätt.,H}_2\text{O},22^\circ\text{C}} = 26.447 \text{ mbar}$, entnommen aus [108]) ließ sich zunächst abschätzen, dass mit diesem Vorgehen ein Druck von rechnerisch

$$p_{\text{AZ}} = \frac{23.4 \text{ mbar} \cdot 0.5 \text{ L}}{64.5 \text{ L}} \approx 0.205 \text{ mbar}$$

erreicht werden könnte. Allerdings berücksichtigt diese Rechnung noch nicht den Druckgradienten zwischen Wasserkolben und evakuierter Reaktionszelle. Da sich die Siedetemperatur von Wasser bei Druckhalbierung um ca. 10 °C verringert [108], begann das im Kolben befindliche Wasser direkt bei Öffnung der Verbindung zwischen Kolben und Zelle zu sieden, wodurch leicht Druckanstiege von mehr als 5 mbar in der Aerosolzelle realisierbar waren.

Allgemein lässt sich die relative Luftfeuchte RH bei Annahme einer Umgebungstemperatur von 22°C basierend auf Literaturwerten [1 08] berechnen über

$$RH = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{Einlass}}}{p_{\text{Sätt.,H}_2\text{O},22^\circ\text{C}}} \cdot 100\% \quad (4.10)$$

Damit ergibt sich bei den durchgeführten Experimenten bei den gewählten Wasserpartialdrücken jeweils folgende relative Luftfeuchte:

4.3. Additiva

Eingefüllter H ₂ O-Partialdruck ($p_{\text{H}_2\text{O, Einlass}}$) [mbar]	3.0·10 ⁻³	0.1	1.0	7.0
In AZ vorliegende RH	0.011 %	0.38 %	3.8 %	26 %

Tab. 4.3.: Bestimmung der relativen Luftfeuchte in der Aerosolzelle.

Der mit 3.0·10⁻³ mbar sehr gering erscheinende Partialdruck entspricht dem Wert eines „trockenen“ Experimentes ohne weitere Wasserzugabe, da laut Herstellerangaben maximal ein Anteil von 3 ppm Wasser in der Synthetischen Luft enthalten sind. Durch Undichtigkeiten im Bereich der Ozonzuführung über Schlauchverbindungen in die Vormischkammer könnte dieser Wert noch etwas höher ausfallen und eventuell um 5 ppm liegen (zur Begründung s. Kap. 6.5.8).

4.3.3. C₆H₁₂

Cyclohexan reagiert in seinen Absorbanzsignalen sehr empfindlich auf Konzentrations- und Druckänderungen. Daher war hier eine Kalibrierung nach dem Vorbild der übrigen verwendeten reinen Kohlenwasserstoffverbindungen mit der Aufnahme von Spektren bei verschiedenen Einfüllmengen und anschließender Auftragung der integrierten Absorbanz ausgewählter Signale gegen die Partialdrücke nicht zwangsläufig aussagekräftig. Auch die Bestimmung der in reaktiven Mischungen vorliegenden Partialdrücken aus Vergleich und Faktorenbildung mit vorliegenden Kalibrierspektren konnte nur sehr begrenzt erfolgen. Zudem ergeben sich Schwierigkeiten aus den hohen Substanzkonzentrationen bei Radikalfängerexperimenten, da sich die Signale zum Teil in der Sättigung befanden, wie in Abbildung 4.6 beispielhaft gezeigt wird. Die Verwendung so hoher Partialdrücke war jedoch nicht zu vermeiden, da durch das Cyclohexan ein signifikanter Teil der während der Reaktion entstehenden OH-Radikale abgefangen werden sollte, um die aus ihnen folgenden Reaktionsschritte zu behindern. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Kohlenwasserstoffverbindungen mit OH-Radikalen, z.B. α -Pinen + OH \rightarrow Produkte, in einer ähnlichen Größenordnung wie OH + C₆H₁₂ \rightarrow Produkte liegen (vgl. Tabelle 2.3 in Kapitel 2.5), ist es ausreichend, über die Bereitstellung einer etwas höheren Cyclohexankonzentration die Re-

4. Kalibrierung und Konzentrationsbestimmung

aktionsgeschwindigkeit der Radikalfängerreaktion zu erhöhen und damit zu begünstigen⁴. Allerdings ist die H-Abstraktionsreaktion an kleineren Alkenen durch OH-Radikale meist deutlich schneller als die Ozonolyse der olefinischen Doppelbindung. Als Beispiel kann hier Cyclohexen mit Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{O}_3} = 73.9 \cdot 10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule} \cdot \text{s}}$ [17] bzw. $k_{\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{OH}} = 6.4 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule} \cdot \text{s}}$ [109] dienen, bei dem die Radikalreaktion um mehrere Größenordnungen schneller verläuft. Dementsprechend müsste, um die Radikale effektiv und vollständig abzufangen, eine um mindestens den gleichen Faktor im Vergleich zur Alkenkonzentration erhöhter Cyclohexanpartialdruck zur Reaktionsmischung zugegeben werden.

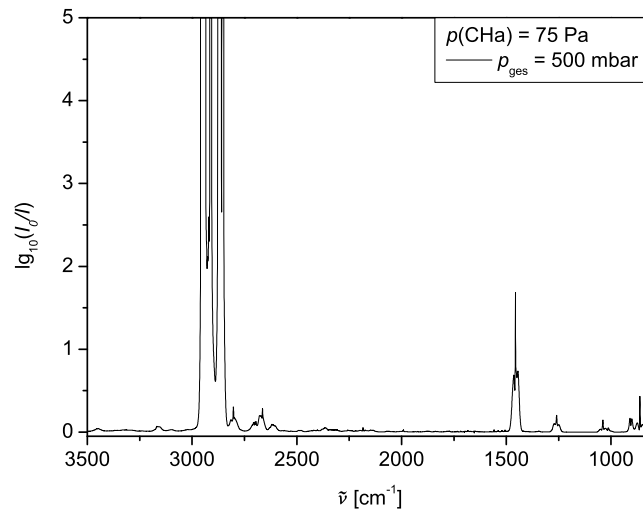


Abb. 4.6.: Reinspektrum des Cyclohexans.

Stattdessen wurden lediglich vereinzelte Reinspektren des Cyclohexans aufgenommen, die in ihren Partialdrücken denen der Reaktionsspektren entsprechen, um die Signale aus Kinetik- oder Produktspektren möglichst vollständig herausrechnen zu können. Dies gelang jedoch nicht immer umfassend, da die oben genannten Abhängigkeiten von Gesamt- und Partialdruck auch in den relativen Verhältnissen einzelner Signale zueinander sichtbar wurden.

⁴Die Reaktion $\text{OH} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ verläuft wesentlich, d.h. ca. drei Größenordnungen, langsamer und ist daher vernachlässigbar.

4.3.4. C₆H₁₀O

Cyclohexanon wurde als Additiv lediglich in wenigen Partikeltestmessungen mit der Substanz 2-Methyl-1-penten verwendet. Da es bei der Verwendung des Radikalfängers Cyclohexan zu unerwarteten Ergebnissen kam (s. Kap. 6.4.1.2), sollte durch Zugabe von C₆H₁₀O überprüft werden, ob sich die Zunahme an partikulärer Materie durch Folgeprodukte des Radikalfängers, als Hauptprodukt entsteht Cyclohexanon, erklären ließ (vgl. Kap 2.4.1 und [40]). In diesen Experimenten wurde Cyclohexanon in die Vormischkammer eingegeben; die Konzentrationen wurden zwischen einer Menge, die in der C₆H₁₂ + OH-Reaktion realistisch entstehen kann und einem deutlich höheren Partialdruck variiert, um reine Konzentrationseffekte ausschließen zu können. Da diese Tests jedoch keine Erklärung für die beobachteten Abweichungen lieferten, wurden diese Experimente nicht ausführlich weiterverfolgt. Eine Kalibrierung war wegen nicht durchgeführter IR-spektroskopischer Charakterisierung der Produktbildung und Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten obsolet.

5. Auswertungsmethoden

5.1. Bestimmung der Ozonkonzentration

Wie in Abschnitt 4.2.1.2 beschrieben, wird der Anfangspartialdruck des Ozons im Reaktionsgemisch über eine UV-Optik und die nachträgliche Auswertung der aufgenommenen Referenz- und Signalspannungswerte bestimmt. Da die Lampenleistung über den Messtag nicht ideal konstant bleibt und auch nicht gleichbleibend von Signal- und Referenzdiode registriert wird, muss eine Korrelation zwischen der Leerspannung dieser beiden Messwerten (d.h. ohne Ozoneingabe) hergestellt werden. Diese ist nötig, um die Messwerte mit Ozonzugabe anschließend korrekt auswerten zu können, ohne dass Leistungsschwankungen fälschlicherweise als Konzentrationsänderungen angenommen werden.

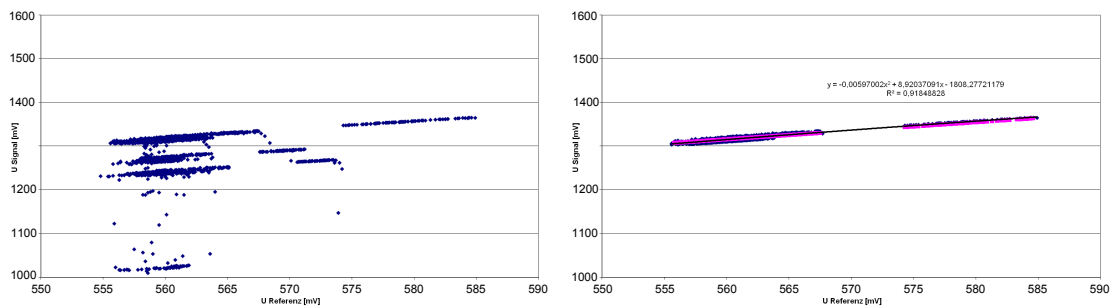


Abb. 5.1.: Korrelation der Signal- und Referenzspannung vor (links) und nach (rechts) der Korrektur um die Ozonmesswerte.

Daher wurden die ausgelesenen Spannungswerte, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, in einem vorbereiteten *EXCEL*-Sheet zunächst um die Substanzmesswerte reduziert und anschließend eine polynomische Anpassung (schwarze Kurve) durch die verbliebenen Leerspannungswerte (restliche blaue Punkte)

vorgenommen. Die magentafarbene Linie stellt dabei lediglich eine Hilfsgerade zur Separierung der Leer- und Substanzmesswerte dar.

Nach Korrektur aller Messwerte um die polynomische Ausgleichsfunktion werden diese gegen die Messzeit aufgetragen, wobei für jede Expansion, also jede einzelne durchgeführte Ozonolysereaktion, ein Peak mit zwei Plateaus erhalten wird (Abb. 5.2).

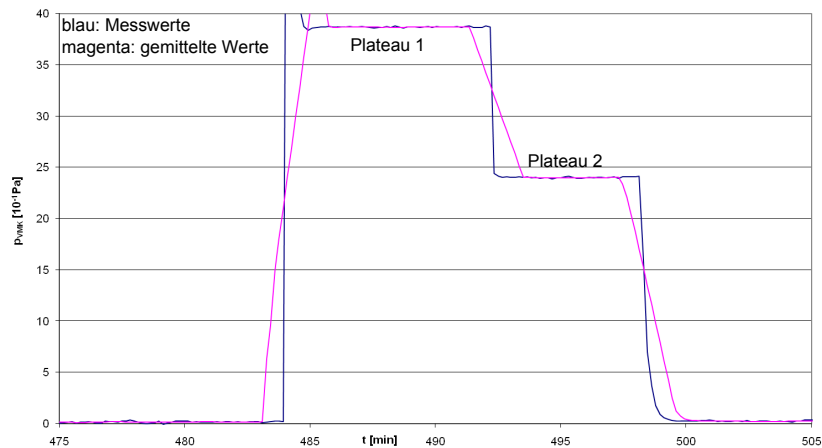


Abb. 5.2.: Ausschnitt der Auftragung des Ozonpartialdrucks in der Vormischkammer, aufgetragen gegen die Aufnahmezeit des Voltmeters.

Das erste Plateau entspricht stets dem Ozonpartialdruck der Vormischkammer vor ($p_{0,VMK}$), das zweite dem nach der Expansion in die Aerosolzelle ($p_{\text{Ende,VMK}}$). Der in der Reaktionsmischung enthaltenen Anfangspartialdruck $p_0(\text{O}_3)$ ergibt sich somit aus der Differenz der beiden Plateaus multipliziert mit einem Faktor für das Volumenverhältnis der Ozonvormischkammer zur Aerosolzelle ($\frac{V_{VMK}}{V_{AZ}}$), wie in Gl. 5.1 beschrieben.

$$p_0(\text{O}_3) = \frac{V_{VMK}}{V_{AZ}} \cdot (p_{0,VMK} - p_{\text{Ende,VMK}}) \quad (5.1)$$

5.2. Infrarotspektren

Generell wird der Verbrauch der Edukte wie auch die Zunahme der Produkte (Δ) aus der Differenz der Anfangspartialdrücke (p_0) zu dem am Ende der betrachteten Reaktionszeit vorliegenden Partialdruck (p) bestimmt.

$$\Delta = p_0 - p \quad (5.2)$$

Zunächst werden die aufgenommenen Reaktionsspektren, die aufgrund der gewählten Anfangskonzentrationen mit einem deutlichen Alkenüberschuss Reste der Kohlenwasserstoffverbindung und teilweise auch des Ozons enthalten, edukt-korrigiert. Dazu wird über einen Vergleich der Bandenintensitäten der betrachteten Verbindung in Reaktions- und einem unter ähnlichen Bedingungen aufgenommenen Reinspektrum (v.a. bezüglich Gesamt- und Partialdruck um z.B. bei Substanzen mit Rotationsaufspaltung eine Fehlbestimmung zu verhindern) der Faktor zwischen diesen bestimmt. Anschließend wird das Produkt aus diesem Faktor und dem Reinspektrum von dem Reaktionsspektrum abgezogen, um ein edukt-korrigiertes Spektrum zu erhalten, in dem die auftretenden Signale nur noch den Produktverbindungen zuzuordnen sind. Diese Berechnung (Faktor aus Intensitätsverhältnis multipliziert mit Referenzkonzentration) erlaubt gleichzeitig die Bestimmung der vorliegenden Restkonzentration der Edukte und damit nach Gl. 5.2 die Berechnung des Substanzverbrauchs.

Durch den Einkanalbetrieb des Spektrometers und der daraus folgenden zeitliche Verzögerung zwischen Leerkanal- und Substanzspektrum kann es sowohl zu Schwankungen der Grundlinie (durch eine stetige Erwärmung des stickstoffgekühlten Detektors und daraus folgendem schlechter werdendem Signal) als auch der Signale von Wasser und CO₂ (da der Strahlengang durch die Laborluft verläuft) kommen. Beide Probleme lassen sich oft nicht durch bloße Division zur Erstellung eines Absorbanzspektrums (Gl. 5.3) beheben. Daher sollte nach der Eduktkorrektur vor der Auswertung der Produktsignale bei Bedarf zunächst die Korrektur der Grundlinie und der nicht aussagekräftigen Hintergrundsubstanzen erfolgen. Für ersteres steht in *OPUS* eine Korrekturfunktion zur Verfügung, die nach Markierung einiger Punkte auf der „krummen“ Grundlinie diese glät-

tet, ohne die Signale zu verformen, zweiteres lässt sich durch Subtraktion von Reinspektren in der gleichen Weise wie die Eduktkorrektur durchführen.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (5.3)$$

5.2.1. Kinetikmessungen

Im Falle von Kinetikmessungen wird durch die Eduktkorrektur lediglich die korrekte Bestimmung der Faktoren und daraus folgend die Abnahme des Eduktpartialdrucks überprüft. Anschließend wird die weiterführende Auswertung mit einem vorbereiteten *EXCEL*-Skript vorgenommen.

Durch Eingabe der berechneten Faktoren zu jedem Reaktionszeitpunkt und der möglichst genau zu bestimmenden Anfangskonzentrationen von Kohlenwasserstoffverbindung und Ozon ergibt sich die verbliebene Eduktkonzentration, die Differenzen beider ergeben die Umsätze der Edukte. Diese werden gegeneinander aufgetragen (vgl. Abb. 5.3, links), um aus der Steigung den experimentell bestimmten Koeffizienten α zu berechnen.

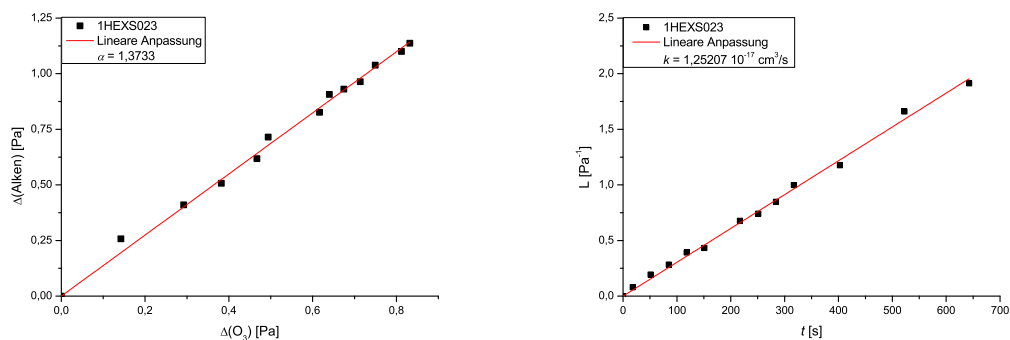


Abb. 5.3.: Bestimmung des relativen Verbrauchs α (links) und Auftragung der Lösung des Zeitgesetzes nach Gl. 2.27 gegen die Reaktionszeit (rechts).

Während die Ozonolyse als Reaktion erster Ordnung theoretisch zu stöchiometrischen Koeffizienten von $\nu_1 = 1$ und damit auch zu einer Steigung von $\alpha = 1$ führen sollte, können während der Reaktion gebildete Radikale dieses Verhält-

nis durch den zusätzlichen Verbrauch eines oder beider Edukte beeinflussen. $\alpha \neq 1$ gibt daher den zusätzlichen Verbrauch eines Edukts durch in der Ozonolysereaktion gebildete Radikale an. Es ergäbe sich $\alpha < 1$ bei Radikalreaktionen, die zusätzlich Ozon verbrauchen, was allerdings unter den gegebenen Bedingungen nicht auftritt. Bei $\alpha > 1$ wird hauptsächlich der Kohlenwasserstoff durch Radikale abgebaut. Nach Bestimmung von α wird mit Hilfe dieses Wertes mit Gleichung 2.27, S. 51 der Geschwindigkeitskoeffizient $k(T)$ bestimmt. Dazu wird in einer Auftragung die linke Seite der Lösungsfunktion („L“) gegen die Reaktionszeit aufgetragen, wodurch sich der Geschwindigkeitskoeffizient aus der Steigung ergibt. Um den erhaltenen Wert zu überprüfen, wird auch die rechte Seite der expliziten Lösung („ $k(T) \cdot t$ “) gegen die Zeit aufgetragen, bei korrekter Bestimmung von $k(T)$ können beide Ausgleichsgeraden zur Deckung gebracht werden (vgl. Abb. 5.3, rechts). Dies stellt gleichzeitig auch sicher, dass die Annahme von lediglich OH-Radikal induzierten Nebenreaktionen und damit einer OH-Ausbeute von $Y_{OH} = \alpha - 1$ (vgl. Gl. 2.28 in Kap. 2.5) plausibel ist.

5.2.2. Produktbildungsstudien

Produktstudien werden, abgesehen von den deutlich höheren eingesetzten Eduktkonzentrationen, analog zu Kinetikmessungen durchgeführt und in Bezug auf die IR-Spektren auch ähnlich ausgewertet. Nach Grundlinien-, Wasser- und CO₂-Korrektur werden auch hier die ausgewählten Absorbanzspektren (Leerkanal- und Substanzspektrum jeweils über 200 Scans gemittelt) zunächst um die verbleibenden Edukte korrigiert und damit gleichzeitig der Verbrauch des jeweiligen Reaktanden bestimmt. Dieser wird zur späteren Bestimmung der jeweiligen Produktausbeuten benötigt, da diese immer auf Verbrauch eines der Edukte, in den hier vorgestellten Studien meist Ozon, normiert werden:

$$Y_{\text{Produkt}} = \frac{\Delta p_{\text{Produkt}}}{\Delta p_{\text{Edukt}}} \quad (5.4)$$

Generell werden Produktspektren stets sowohl in Synthetischer Luft als auch in Stickstoff und darin jeweils unter Nieder- und Hochdruckbedingungen (meist 30 bzw. 1000 mbar; Ausnahmen werden bei der Darstellung der jeweiligen Er-

gebnisse gekennzeichnet) aufgenommen, da diese Einstellungen den Randbereichen der Bedingungen innerhalb der Partikelbildungsuntersuchungen entsprechen.

Bei der Bestimmung der verschiedenen Produktausbeuten wird analog zur Eduktkorrektur vorgegangen, d.h. anhand vorher aufgenommener Reinspektren der betrachteten Verbindungen mit bekannter Konzentration wird nach Vergleich der Peakhöhen ein Faktor bestimmt, mit dem das entsprechende Signal aus dem Produktspektrum subtrahiert werden kann. Aus dem Faktor, multipliziert mit bekannter Referenzkonzentration, ergibt sich so die Ausbeute des gebildeten Produktes.

Standardmäßig wurden die Produktspektren auf die Signale der folgenden Verbindungen in den genannten Wellenzahlbereichen hin überprüft. Die Wahl gerade dieser Signale ergab sich aus charakteristischen Banden, wie etwa spitze Q-Zweige.

- Kohlenstoffmonoxid ($2225\text{-}2025\text{ cm}^{-1}$)
- Formaldehyd (1745 cm^{-1})
- Keten ($2200\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$)
- Ethen (950 cm^{-1})
- Ameisensäure (1106 cm^{-1})

Zusätzlich ist von Interesse, inwiefern die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gebildete Menge dieser Verbindungen durch unterschiedliche Druck- oder Badgasumgebungen beeinflusst werden kann. Dies kann Aufschluss darüber geben, welche Reaktionskanäle bevorzugt oder behindert werden. Zu diesem Zweck werden Differenzen der verschiedenen Produktspektren gebildet, beispielsweise jeweils zwischen Hoch- und Niederdruckspektren im gleichen Badgas oder zwischen Spektren in Synthetischer Luft und Stickstoff bei gleichem Druck. Bei der Differenzbildung müssen allerdings die leicht unterschiedlichen Eduktumsätze der Edukte während der einzelnen Reaktionen beachtet werden und die Spektren daher auf einen bestimmten Umsatz eines der Edukte normiert werden.

5.3. Partikelbildungsmessungen

Bei der Untersuchung von Partikelausbeuten wird häufig die *logarithmische Normalverteilung (Lognormalverteilung)* zur Beschreibung herangezogen, da die in einem statistischen Prozess natürlich entstehenden Aerosole durch diese Funktion meist hinreichend genau beschrieben werden können [10].

Im Allgemeinen können die gemessenen Partikelverteilungen direkt ausgewertet werden. Dazu werden aus den pro Experiment jeweils 6-8 aufgenommenen Verteilungen die drei mit der höchsten Gesamtanzahl herangezogen. Die einzelnen Kenngrößen dieser drei Verteilungen werden untereinander gemittelt und als Ergebnis in Abhängigkeit der Variablen (z.B. Gesamtdruck, Ozon-, Alken- oder Sauerstoffpartialdruck) aufgetragen. Die betrachteten Kenngrößen der Verteilung sind dabei die Gesamt- bzw. Maximalanzahl $N \pm \Delta N$ [# cm⁻³], der Median $d_N \pm \Delta d_N$ [nm], die Gesamtmasse $M \pm \Delta M$ [μg m⁻³] sowie die geometrische Standardabweichung $\sigma_g \pm \Delta\sigma_g$.

Vor allem für die in dieser Arbeiten vorgestellten Ergebnisse des Cyclohexens (cHEX) konnte der Ansatz der Lognormalverteilung ausgenutzt werden, da diese Verbindung zum einen relativ wenige Partikelkeime bildet, wodurch die Häufigkeitsverteilung keiner perfekten Lognormalfunktion entspricht. Zum anderen folgt aus der geringen Keimbildung ein großer Durchmesser der einzelnen Partikel durch Aufkondensation schwerflüchtiger Produkte, wodurch ein signifikanter Anteil der Verteilung außerhalb der gerätespezifischen Messgrenzen liegt.

Um eine vollständige Verteilung zu erhalten, wird daher an eine Durchschnittsverteilung aus mehreren Samples der zugehörigen Messung eine Lognormalverteilung angepasst, deren Kenngrößen anschließend als Endergebnis des Partikelbildungsexperimentes ausgewertet werden. Damit die erhaltene Simulation möglichst genau gerät, wird die Funktion in *ORIGIN* an die durchschnittliche Verteilung von vier Samples einer Messung angeglichen, wobei die Verteilung (Gl.5.5) durch die Partikelanzahl N , die geometrische Standardabweichung σ_g und den mittleren Partikeldurchmesser $\frac{d_p}{d_N}$ parametrisiert ist. Der Divisor 64 folgt dabei aus der Messsoftware, da 64 Messkanäle pro 10 nm-Einheit des Medians zur Verfügung stehen.

$$dN = \frac{\ln(10)}{64} \frac{N}{\sqrt{2\pi} \cdot \ln(\sigma_g)} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln\left(\frac{d_p}{d_N}\right)}{\ln(\sigma_g)}\right)^2\right) \quad (5.5)$$

Mit Hilfe dieser Formel wird ausgehend von den gemessenen Werten der Kenngrößen die Lognormalverteilung an die durchschnittliche Anzahlverteilung angepasst, wobei ein möglichst geringer Wert für σ_g zu verwenden ist, damit die simulierte Kurve nicht zu breit gerät. Dieses würde vor allem einen großen Einfluss auf die Masse ausüben und den Wert durch Beiträge von Partikeln mit großen Durchmessern eventuell daher zu stark überschätzen, um noch aussagekräftig zu sein. Bei der Anpassung dienen vor allem die Flanken der gemessenen Verteilung als Orientierungspunkte, da die Spitze oft „abgeschnitten“ ist, daher keiner logarithmischen Normalfunktion mehr entspricht und keine Aussagekraft mehr hat. Für die Partikel wurde eine größenunabhängige durchschnittliche Dichte von $\rho_p = 1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ sowie eine sphärische Form angenommen, um die Massenverteilung nach Gleichung 5.6 zu erhalten. $V(d_p) = \pi \frac{d_p^3}{6}$ bezeichnet dabei das Partikelvolumen.

$$dm(d_p) = \rho_p \cdot V(d_p) \cdot dN(d_p) \quad (5.6)$$

In Abbildung 5.4 sind die Ausgangsverteilung sowie die beiden simulierten Kurven beispielhaft für eine Messung des Cyclohexens dargestellt.

5.4. Quantenchemische Rechnungen

Für einige potenziell entstehende Ozonolyseprodukte sowie Clusterverbindungen aus diesen Substanzen mit SO_2 oder H_2SO_4 wurden quantenchemische Rechnungen vorgenommen. Dazu wurden jeweils Strukturoptimierungen und anschließende Frequenzrechnungen zur Vorhersage von IR-Spektren durchgeführt.

Für berechnete IR-Spektren zu Produkten aus der Reaktion der Carbonyl- und Alkoholverbindungen sowie für 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten und Methylcyclopenten wurde dazu das Programm *GAUSSIAN 03* [110] mit dem Dichtefunktional *B3LYP* und dem Basissatz *6-311+G(d,p)* verwendet. Für die Produkte

5.4. Quantenchemische Rechnungen

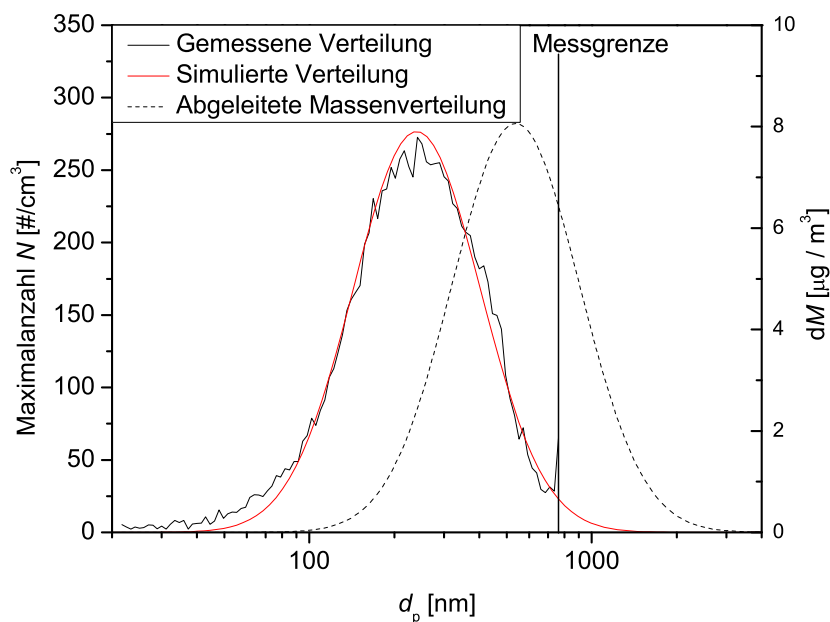


Abb. 5.4.: Simulation einer Partikelverteilung.

aus Carbonsäuren, der atmosphärisch relevanten Verbindung α -Pinen und der Modellverbindung Cyclohexen (vgl. z.B. die Darstellung der Mechanismen in Abb. 2.15 sowie Anhang I.2 und die nachgewiesenen Produkte von JOHNSON *et al.* [33]) wurde mit *GAUSSIAN 09 REVISION A.02* [111] bei gleicher Methode und Basissatz gearbeitet.

In den Abbildungen 5.5 und 5.6 sind die behandelten Strukturen gezeigt. Hier handelt es sich um mittel- oder schwerflüchtige direkte Produkte der Ozonolyse-reaktion oder potenziell entstehende Produkte unter Beteiligung der CRIE-GEE-Intermediate der verwendeten Edukte. Bei letzteren wird jeweils unter dem Substanznamen kenntlich gemacht, welches der Intermediate bimolekular mit weiteren Molekülen reagiert hat.

Die Erstellung der Molekülstrukturen erfolgt in *GAUSSVIEW 4.1.2*, nach der Frequenzrechnung werden die berechneten Linienspektren einer Gaußverbreiterung unterzogen, wobei eine Halbwertsbreite (*HWHM*) von 8 cm^{-1} zugrundegelegt wird. Die erhaltenen simulierten Infrarotspektren werden schließlich mit experimentell gemessenen Spektren verglichen, um Signale den potenziellen Produkten zuordnen zu können. Für diesen Vergleich sollten jedoch zuvor die unter harmonischen Näherungen berechneten Spektren bezüglich ihrer Wel-

lenzahl verschoben werden, um den real auftretenden Abweichungen in der Signallage durch anharmonische Effekte, wie etwa durch Eigenschaften des anharmonischen MORSE-Potentials ([73], S. 616 f.) oder anders induzierten Bandendeformationen, Rechnung zu tragen. Zusätzlich ist zu beachten, dass sich diese Einflüsse mit steigender Wellenzahl verstärken, so dass teilweise die Wahl verschiedener Korrekturfaktoren in Bereichen der Gerüst- bzw. CH-Valenzschwingungen sinnvoll ist.

In der Literatur wird beispielsweise der Verschiebungsfaktor 0.9614 für den Basissatz (*6-31G(d)*) angegeben [112]. Da in den gezeigten Simulationen jedoch mit einem größeren Basissatz gearbeitet wurde, sollte die Verschiebung tendenziell geringer ausfallen. Für Keten (Kapitel 6.2.1.2) wurde die Frequenzverschiebung testweise durch den Vergleich eines charakteristischen Signals des bekannten Gasphasenprodukts mit dem entsprechenden Peak im simulierten Spektrum erhalten und dieser ermittelte Verschiebungsfaktor anschließend auf weitere Simulationen für das strukturverwandte *n*-Propylketen (Kap. 6.2.1.2) angewandt. Ansonsten wurde der Wert abgeschätzt, die jeweils für die Infrarotspektren verwendeten Skalierungsfaktoren lagen mindestens bei 0.96 [112, 113] und werden an den jeweiligen Stellen in der Auswertung angegeben. Generell ist in der Literatur eine große Anzahl spezifischer, auf die in den Rechnungen verwendeten Basissätze und Moleküle zugeschnittene, Skalierungsfaktoren zu finden. Eine recht aktuelle Zusammenstellung findet sich in ALECU *et al.* [114] und der darin zitierten Literatur.

Als Ergänzung für die Experimente mit Schwefeldioxid wurden weiterhin Rechnungen zur Abschätzung von Clusterstabilitäten angefertigt, da diese Cluster als mögliche NIM und im Allgemeinen bedeutsam für die atmosphärische Partikelbildung angesehen werden (vgl. Kap. 2.8 und darin zitierte Literatur). Es wurden Cluster aus organischen Ozonolyseprodukten (*GAUSSIAN 03* [110]) bzw. Wasser (*GAUSSIAN 09* [111]) mit Schwefelsäure gerechnet, dabei wurde zunächst ebenfalls die Methode *B3LYP/6-311+G(d,p)* verwendet. Anschließend wurden die Berechnungen der in ihrer Atomzahl geringeren H₂O / H₂SO₄-Cluster mit dem größeren Basissatz *6-311++G(3df,3dp)* wiederholt, um die Aussagekraft der mit kleinerem Basissatz erhaltenen numerischen

5.4. Quantenchemische Rechnungen

Ergebnisse zu prüfen¹. Weiterhin wurde für sämtliche Strukturen harmonische Schwingungsfrequenzen bestimmt, um Aussagen über die Art des jeweils vorliegenden Extrempunktes treffen zu können.

Um die Stabilität der Aggregate zu erhalten, wurden die Bildungsenthalpien bei $T = 0$ K für Oligomere und die beteiligten Monomere ermittelt. Der Vergleich der erhaltenen Werte liefert nach dem HESS'SCHEN SATZ [73] die Bindungs- bzw. Dissoziationsenergie D_0 nach Gl. 5.7, die Subtraktion nullpunktskorrigierter freier GIBBS-Energien der Monomere von denen der Oligomere bei Normalbedingungen ($T = 298.150$ K, $p = 1013.25$ mbar) ergibt die GIBBS-Energie $\Delta_R G$ der Clusterbildung (Gl. 5.8).

$$D_0 = -(\Delta_f H (\text{Oligomer}, 0 \text{ K}) - \sum \Delta_f H (\text{Monomere}, 0 \text{ K})) \quad (5.7)$$

$$\Delta_R G = \Delta_f G (\text{Oligomer}, 298.150 \text{ K}) - \sum \Delta_f G (\text{Monomere}, 298.150 \text{ K}) \quad (5.8)$$

Aus den durchgeführten Rechnungen ergeben sich Energien in der Einheit Hartree [E_h Molekül⁻¹], die Umrechnung in [$J \text{ mol}^{-1}$] erfolgt über die Gleichung 5.9 mit den aufgezählten Konstanten nach WEDLER [73].

$$E_h = \hbar^2 / m_e a_0^2 \quad (5.9)$$

- $\hbar = 1.0545887 \cdot 10^{-34}$ J s (Planck'sches Wirkungsquantum)
- $m_e = 9.10939 \cdot 10^{-31}$ kg (Masse des Elektrons)
- $a_0 = 5.2917706 \cdot 10^{-11}$ m (Bohr'scher Radius)
- $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ (Avogadrozahl)

In Kapitel 6.6 werden die berechneten Molekülstrukturen und zugehörigen Energien gezeigt, erstere wurden mit dem *XYZVIEWER v0.970* exportiert.

¹Die unterschiedlichen verwendeten Programmversionen von Gaussian ergeben sich aus der Tatsache, dass die neuere Version zu Beginn der Arbeit noch nicht verfügbar war und aufwendigere Rechnungen am Rechenzentrum durchgeführt wurden, wo die ältere Version zugänglicher war. Um beide Programmversionen auf ihre Vergleichbarkeit zu prüfen, wurde für die Substanz Glutaraldehyd als Testfall Optimierung und Frequenzrechnung in beiden Versionen durchgeführt, wobei sich kein signifikanter Unterschied der Bildungsenthalpie ergab.

Die Auswahl der an den Oligomeren beteiligten organischen Verbindungen richtete sich nach ihrer Identifikation als Hauptprodukte der jeweiligen Ozonolyse-reaktion, wie die nachfolgende Auflistung zeigt. Dabei wurden jeweils die (potenziell schwerflüchtigsten) Carbonyl- und Säureverbindungen herangezogen.

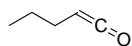
Edukt	Produkt	bekannte Ausbeute [%]	Referenz
α -Pinen	Pinonaldehyd	17.5	JOHNSON [33]
	Pininsäure	-	JOHNSON [33]
β -Pinen	Pininsäure	-	JENKIN [115]
	Norpinsäure	-	JENKIN [115]
Cyclohexen	Pentanal	17	KALBERER [116]
	4-Oxobutansäure	7	KALBERER [116]

Tab. 5.1.: Hauptprodukte der Ozonolyse-reaktion verschiedener ungesättigter Verbindungen, die als Teil der Oligomere berücksichtigt wurden.

5.4. Quantenchemische Rechnungen

Gaussian 03 B3LYP (6-311+G(d,p))

1-Hexen



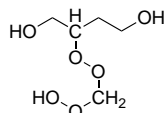
n-Propylketen

2-Methyl-1-penten, Methylcyclopenten

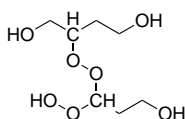


Keten

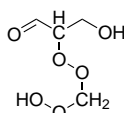
3-Buten-1-ol



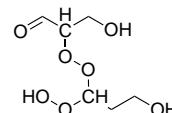
2-((Hydroperoxymethyl)peroxy)butan-1,4-diol
(C₃-Cl + O₂ + C₁-Cl)



2-((1-Hydroperoxy-3-hydroxypropyl)peroxy)butan-1,4-diol
(C₃-Cl + O₂ + C₃-Cl)

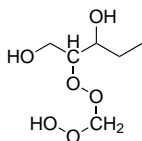


2-((Hydroperoxymethyl)peroxy)-3-hydroxypropanal
(C₃-Cl + O₂ + C₁-Cl)

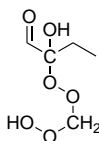


2-((1-Hydroperoxy-3-hydroxypropyl)peroxy)-3-hydroxypropanal
(C₃-Cl + O₂ + C₃-Cl)

1-Penten-3-ol

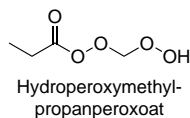


2-((Hydroperoxymethyl)peroxy)pentan-1,3-diol
(1P3L + OH + O₂ + C₁-Cl)



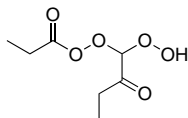
2-((Hydroperoxymethyl)peroxy)-2-hydroxybutanal
(*syn*-C₄-Cl - OH + O₂ + C₁-Cl)

1-Penten-3-on

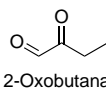


Hydroperoxymethylpropanperoxoat

(C₁-Cl + Propionylperoxyradikal)



1-Hydroperoxy-2-oxobutylpropanperoxoat
(C₄-Cl + Propionylperoxyradikal)



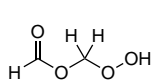
2-Oxobutanal

Abb. 5.5.: Strukturen, für die mit Gaussian 03 Frequenzrechnungen angefertigt wurden.

Gaussian 09 B3LYP (6-311+G(d,p))

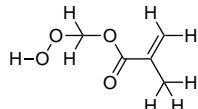
(Nach Vorschlag von Neeb, 1999)

Methacrylsäure



Hydroperoxymethyl-
formiat

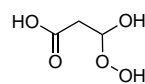
(C₁-Cl + Ameisensäure)



Hydroperoxy-
methylmethacrylat

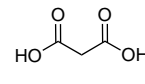
(C₁-Cl + MACS)

Butensäure

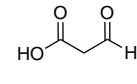


3-Hydroperoxy-3-
hydroxypropansäure

(aus bimolekularen Folgereaktionen des C₃-Cl mit Wasser)

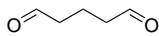


Malonsäure

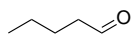


3-Oxopropansäure

Cyclohexen



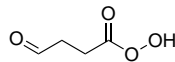
Glutaraldehyd



Pentanal

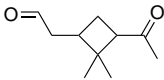


CHEX-SOZ



Peroxy-4-oxobutansäure

α-Pinen



Pinonaldehyd

Abb. 5.6.: Strukturen, für die mit Gaussian 09 Frequenzrechnungen angefertigt wurden.

6. Ergebnisse

6.1. Kinetikstudien

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der durchgeführten Kinetikstudien geordnet nach Substanzklassen der Edukte vorgestellt. Hauptsächlich wurden diese in Synthetischer Luft als Badgas durchgeführt, da dies sowohl den atmosphärischen Bedingungen als auch den Laborbedingungen vieler Arbeitsgruppen entspricht. Für die meisten Verbindungen wurden keine Messungen in Stickstoff durchgeführt, da in der Literatur standardmäßig eher Synthetische Luft verwendet wird. Lediglich für die Carbonsäuren und 1-Penten-3-ol fanden auch Experimente in Stickstoffatmosphäre statt, da sich in den Partikelbildungsmessungen zu den Carbonsäuren erstmals interessante Aspekte bei der Verwendung verschiedener Badgase gezeigt hatten (s. Kap. 6.4.2.5). Die Untersuchung des Alkohols diente als Vergleich dieses Verhaltens für verschiedene Oxidationsgrade.

In der Literatur sind meist Studien bei Atmosphärendruck zu finden, allerdings wurden die in dieser Arbeit ermittelten Größen bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar durchgeführt, da dies der maximal allein durch Expansion aus den Vorkammern erzielbare Druck war, mit dem Vorteil, dass die IR-Messung ohne weitere Verzögerungen durch Auffüllen mit Badgas gestartet werden konnte. Auf die Ergebnisse sollte dies keinen Einfluss haben, wie die Ergebnisse von WOLF [48] für vergleichende Kinetikstudien bei 500 und 1000 mbar gezeigt haben. Auch wurden, anders als in einigen Studien anderer Arbeitsgruppen, keine Radikalfänger verwendet (vgl. z.B. [59, 117] und andere). Die Interpretation der erhaltenen Werte muss daher immer unter Berücksichtigung der Abweichungen in den experimentellen Voraussetzungen erfolgen.

Die folgenden Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden durch Auf-

tragungen der Lösungsfunktion 2.27, Kap. 2.5, gegen die Reaktionszeit erhalten. Die sich daraus ergebende Einheit ist $[\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}]$, welche durch folgende Gleichung unter Voraussetzung der Gültigkeit des *Idealen Gasgesetzes* ([73] S. 18) in die gängigere $[\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}]$ umgerechnet werden kann (p : Druck [Pa], V : Volumen $[\text{m}^3]$, n : Stoffmenge [mol], $N = n \cdot N_A$: Teilchenanzahl [1], $R = 8.31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: allgemeine Gaskonstante, T : Temperatur [K], $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: Avogadrozahl, $c = \frac{N}{V}$ Konzentration $[\text{cm}^{-3}]$, Konstanten entnommen aus [73] Umschlagsseite):

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{n}{V} \cdot RT = c \cdot \frac{RT}{N_A} \\
 c &= \frac{pN_A}{RT} : \\
 \frac{c}{\text{m}^{-3}} &= \frac{p}{\text{Pa}} \cdot \frac{6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{8.31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \approx 2.43 \cdot 10^{20} \frac{p}{\text{Pa}} \\
 \frac{c}{\text{cm}^{-3}} &\approx 2.43 \cdot 10^{14} \frac{p}{\text{Pa}} \text{ bzw.} \\
 (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1} &\approx 4.1105 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \tag{6.1}
 \end{aligned}$$

Es werden an dieser Stelle aufgrund der großen Datenmenge für jede Substanz lediglich die Auftragungen der Lösungsfunktion unter Angabe eines Durchschnittswertes für Geschwindigkeitskonstante (\bar{k}) und relativen Umsatz ($\bar{\alpha}$) über alle Messwerte unter Angabe eines Fehlers und eines Literaturwertes gezeigt. Die Bestimmung dieser Größen erfolgte nach den in Kapitel 2.5 genannten Gleichungen (Gl. 2.27 bzw. Gl. 2.19) für jede Einzelmessung, bevor aus allen Werten ein Mittelwert gebildet wurde. Der Fehler wurde meist als Größtfehler des Mittelwertes bestimmt, lediglich für 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten wurde er als statistischer Fehler mit einem Konfidenzintervall von 95.5 % bestimmt, der dazu verwendete Student'sche Faktor wurde dem Fehlerrechnungsskript des Instituts entnommen [118]. Die Einbeziehung des Student'schen Faktors sollte bei den recht nahe beieinander liegenden Einzelwerten der genannten Substanzen eine Unterschätzung der Streuung verhindern.

Der Übersichtlichkeit halber ist erst im Anhang in Tabelle A.6 eine Aufstellung der Einzelwerte unter Angabe der für die IR-Messungen verwendeten Experimentnummer zu finden, die Farben der Experimentbezeichnungen entspre-

6.1. Kinetikstudien

chen denen in den Auftragungen dieses Kapitels. Eine Zusammenstellung der genauen experimentellen Bedingungen einer größeren Zahl an Vergleichsstudien verschiedener Arbeitsgruppen findet sich tabellarisch ebenfalls im Anhang (A.3). Tabelle A.2 in Anhang A.2.1 beinhaltet eine detaillierte Zusammenstellung der experimentellen Bedingungen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen.

6.1.1. C₆-Kohlenwasserstoffe

In Abbildung 6.1 sind die Auftragungen zu den Kinetikmessungen von 1-Hexen (1HEX) und 2-Methyl-1-penten (2M1P) gezeigt. Es ergeben sich folgende Werte als Gesamtergebnisse aus den durchgeführten Messungen:

Edukt	k [$10^{-17} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	α_{exp}	k_{Lit} [$10^{-17} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	Fänger	Referenz
1HEX	1.16 ± 0.15	1.4	0.94	CHA	[117]
2M1P	1.20 ± 0.06	1.7	1.31	CHA	[65]
MCPE	51	2.3	67.0	ohne	[72]
			83.2	CHA, 2BuOH	[81]

Tab. 6.1.: Ergebnisse der Kinetikauswertungen für reine C₆-Kohlenwasserstoffverbindungen. Bei den in den Referenzen verwendeten Fängersubstanzen handelt es sich um CHA: Cyclohexan, 2BuOH: 2-Butanol.

Wie anhand der tabellarischen Zusammenstellung der Werte erkennbar, liegen Mess- und Literaturwerte der offenkettigen Verbindungen recht nah beieinander, zudem liegen auch theoretisch vorhergesagte Werte von MCGILLEN *et al.* [79] in dieser Größenordnung (vgl. Tabelle A.3). Auch die relative Abfolge der Geschwindigkeitskoeffizienten der drei Alkene ist plausibel, da das 2-Methyl-1-penten aufgrund eines höheren Substitutionsgrades und folglich stärkerem *+I-Effekt* schneller reagieren sollte als das lineare 1-Hexen. Für Methylcyclopenten ist aufgrund der Ringspannung mit dem höchsten Wert der drei betrachteten Alkene zu rechnen, zusätzlich ist durch die Ringstruktur auch auf beiden Seiten der Doppelbindung eine Kohlenwasserstoffrestsubstitution zu finden. Auf eine Fehlerangabe wurde für die letzte Verbindung verzichtet, da die aufgrund der

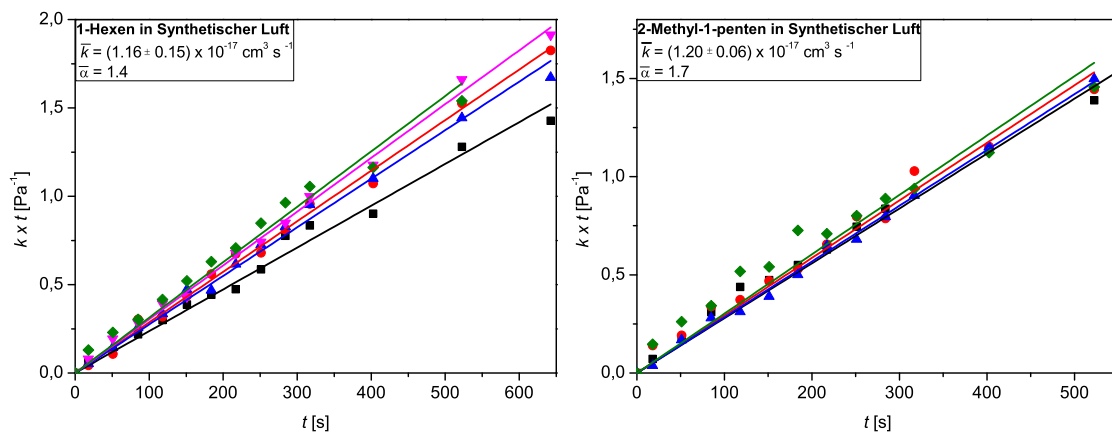
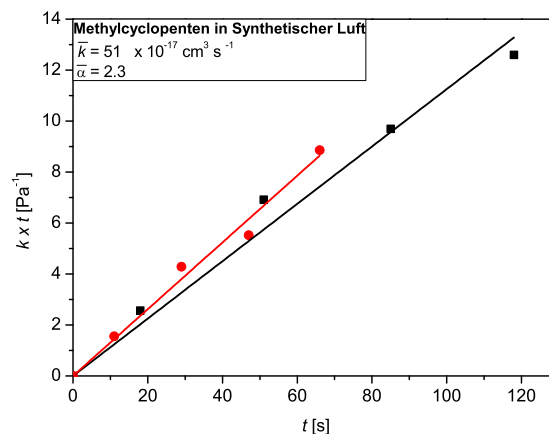


Abb. 6.1.: Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für 1-Hexen (links) und 2-Methyl-1-penten (rechts). Alle Experimente wurden in Synthetischer Luft bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.

Abb. 6.2: Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für Methylcyclopenten. Alle Experimente wurden in Synthetischer Luft bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.



hohen Reaktionsgeschwindigkeit schwierige Handhabung eine genauere Charakterisierung sehr aufwendig gemacht hätte.

Die für die beiden offenkettigen Alkene experimentell sowohl nach oben wie unten abweichenden Werte könnten sich durch den systematischen Fehler einer nicht berücksichtigten HO_2 -Chemie erklären lassen.

Im Fall der zyklischen Verbindung lässt sich die relativ große Abweichung zu den Literaturwerten durch die sehr schnell ablaufende Reaktion erklären. Durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit mussten die Anfangskonzentrationen sehr niedrig gewählt werden, um die Reaktion zu verlangsamen, damit der Verbrauch der Edukte überhaupt beobachtet werden konnte und die Reaktion nicht schon während der ersten IR-Messung vollständig abgelaufen war.

Dadurch konnten nicht nur weniger Messzeitpunkte pro Kinetikmessung für die linearen Anpassungen zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten herangezogen werden, sondern es verkompliziert sich auch die Konzentrationsbestimmung der Edukte¹, was zu einer größeren Unsicherheit der bestimmten Restkonzentrationen und damit der sich ergebenden Steigung in den Kinetikauftragungen führt. Letztendlich kann über die Güte des erhaltenen Zahlenwertes keine gesicherte Aussage getroffen werden, da die verfügbaren und daher beide in der Tabelle 6.1 gezeigten Literaturwerte untereinander ebenfalls recht stark voneinander abweichen. Auch hier ist die Übereinstimmung unter Berücksichtigung der verschiedenen verwendeten Versuchsaufbauten insgesamt zufriedenstellend.

Ebenfalls ist in Tabelle 6.1 ersichtlich, dass der relative Verbrauch α für alle Substanzen stets größer als 1, was auf einen zusätzlichen Verbrauch des Alkens durch OH-Radikale zurückzuführen ist [48]. Zwischen den Experimenten wurden Alken- und Ozonanfangspartialdrücke variiert, wobei der relative Verbrauch in Experimenten mit Ozonüberschuss geringer ausfiel als bei Alkenüberschuss. Dies ist auf Nebenreaktionen des Ozons, sowohl mit OH- als auch mit HO₂-Radikalen zurückzuführen. Wie in Tabelle 2.3 in Kapitel 2.5 bereits erwähnt, läuft die Reaktion der OH-Radikale mit Ozon um einige Größenordnungen langsamer ab als die mit den meisten Alkenen, so dass vor allem HO₂-Radikale für den zusätzlichen Ozonverbrauch verantwortlich sein sollten, da diese Reaktion bei hoher Ozonkonzentration gegenüber der HO₂ + Alken-Reaktion bevorzugt abläuft. Da in der vorliegenden Auswertung durch die Bestimmung von α jedoch nur Nebenreaktionen unter Beteiligung von OH-Radikalen berücksichtigt und korrigiert werden, sind die stark durch HO₂-Reaktionen beeinflussten Messergebnisse möglicherweise nur bedingt verlässlich. Für die Bestimmung von α und daraus folgend der OH-Radikalausbeute (s. Kap. 6.3.1) wurden daher nur Experimente unter Alkenüberschussbedingungen herangezogen, während alle Messungen zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten genutzt wurden.

¹Für die sichere Identifikation eines der Edukte beim gegebenen Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist erfahrungsgemäß ein Partialdruck von etwa 0.02 Pa nötig, vgl. auch [48], S. 77.

6.1.2. Voroxidierte Verbindungen

Für die im Folgenden beschriebenen Kinetikmessungen können nicht in allen Fällen Literaturwerte zum Vergleich herangezogen werden, da einige der Verbindungen erstmals im Zusammenhang mit der Ozonolyse untersucht wurden. Die Ergebnisse für die voroxidierten Verbindungen werden nach steigendem Oxidationsgrad geordnet dargestellt.

6.1.2.1. Alkohole

Edukt	k [$10^{-17} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	α_{exp}	k_{Lit} [$10^{-17} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	Fänger	Referenz
4P1L	1.18 ± 0.45	1.5	-	-	
1P3L	2.15 ± 0.32	1.3 (SL)	1.64	CO	[61]
	2.90 ± 0.02	0.9 (N ₂)	-	-	
3B1L	0.864 ± 0.102	1.4	0.489	CHA	[65]

Tab. 6.2.: Ergebnisse der Kinetikauswertungen für die ungesättigten Alkohole.

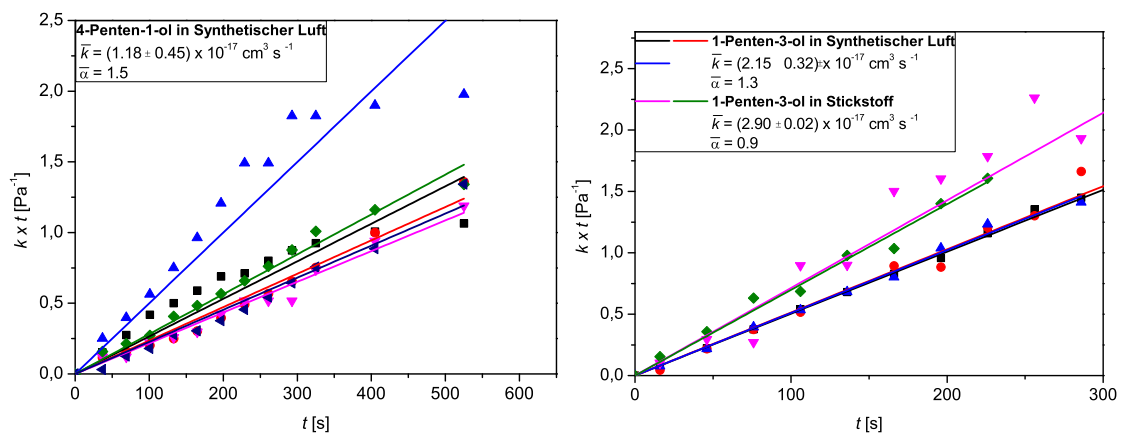


Abb. 6.3.: Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für 4-Penten-1-ol (links) und 1-Penten-3-ol (rechts). Alle Experimente wurden bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt. Für 1-Penten-3-ol wurden Messungen sowohl in Stickstoff als auch in Synthetischer Luft durchgeführt.

Auch bei diesen Ergebnissen lässt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten konstatieren, wenn diese existieren. Lediglich für 3-

6.1. Kinetikstudien

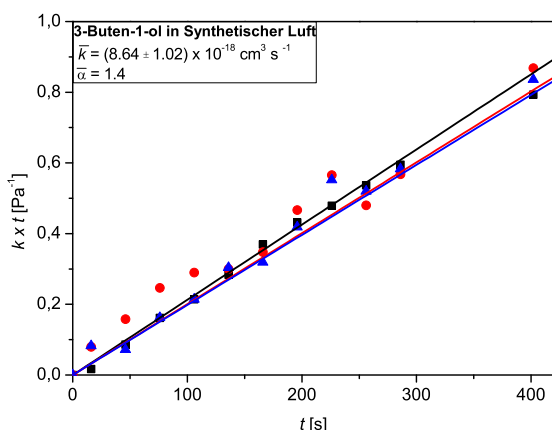


Abb. 6.4: Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für 3-Buten-1-ol. Alle Experimente wurden bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10 \text{ mbar}$ und $T = 295 \pm 2 \text{ K}$ in Synthetischer Luft durchgeführt.

Buten-1-ol weicht der Wert um etwa einen Faktor 2 ab. Außerdem ist am Beispiel der beiden Messungen des 1-Penten-3-ol zu sehen, dass die Reaktion in Stickstoff als Badgas beschleunigt zu laufen scheint. Dies ließe sich, wie im vergangenen Abschnitt bei Experimenten mit Ozonüberschuss, durch eine veränderte intermediäre Chemie mit höherer Beeinflussung durch HO_2 -Radikale in unbekanntem Ausmaß und damit anderer auftretender systematischer Fehler erklären. Generell scheint auch die relative Abfolge der Geschwindigkeitskoeffizienten sinnvoll, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Kettenlänge zunimmt.

6.1.2.2. Carbonylverbindungen

Für die untersuchten Carbonylverbindungen wurde zuvor lediglich die Ozonolysereaktion von 1-Penten-3-on untersucht, für 4-Pentenal war kein Literaturwert verfügbar. Auch hier lässt sich eine gute Übereinstimmung des experimentellen mit dem Literaturwert von GROSJEAN *et al.* [65] experimentell und von MCGILLEN *et al.* [80] über die SAR-Theorie theoretisch vorhergesagten (s. Tabelle A.3 im Anhang) feststellen. Lediglich der Wert von O'DWYER *et al.* [61] weicht mit $k = (11.7 \pm 1.5) \cdot 10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule} \cdot \text{s}}$ (s. Tab. A.3) etwa um einen Faktor zwei ab.

Allerdings ist hier zu bemerken, dass die beiden erstgenannten Literaturwerte und der experimentell bestimmte Wert im Rahmen der Messgenauigkeit und der zu erwartenden Abweichungen durch die (Nicht-) Verwendung von Radikalfängern sehr gut übereinstimmen. In der Arbeit von O'DWYER *et al.* dagegen wurden mit zehnfachem Alkenüberschuss recht extreme Reaktionsbedin-

Edukt	k [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	α_{exp}	k_{Lit} [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	Fänger	Referenz
4PAL	7.84 ± 0.22	1.2	-	-	
1P3N	6.79 ± 0.46	1.4	6.04	CHA	[69]

Tab. 6.3.: Ergebnisse der Kinetikauswertungen für die ungesättigten Carbonylverbindungen.

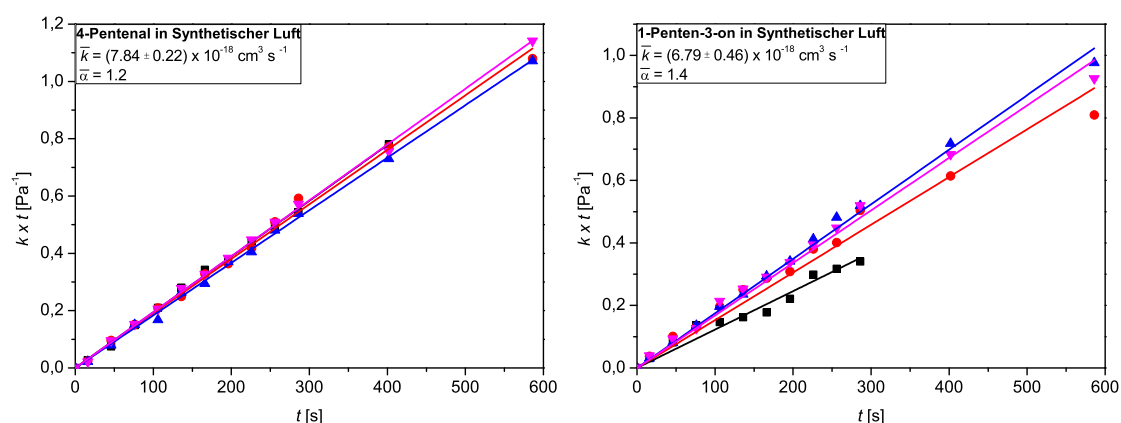


Abb. 6.5.: Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für 4-Pentenal (links) und 1-Penten-3-on (rechts). Alle Experimente wurden in Synthetischer Luft bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.

gungen gewählt und zusätzlich lediglich die Ozonkonzentration als Reaktionsvariable betrachtet. Durch eine fehlende Korrektur des Radikaleinflusses und der daraus folgenden erhöhten Umsätze durch OH-Radikale (v.a. Alken, aber auch Ozon) und HO_2 (v.a. Ozon), wird folglich die Geschwindigkeitskonstante bei Voraussetzung einer Reaktion pseudoerster Ordnung ($k'_{\text{uni}} = k_{\text{bim}} \cdot [\text{Alken}]$) durch Abbau des Ozons zu groß bestimmt, was wiederum den Wert des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{bim} durch eine Begünstigung des Ozonabbaus durch HO_2 nach oben verfälscht.

6.1.2.3. Carbonsäuren

Nur die Methacrylsäure wurde bereits vor einigen Jahren von NEEB *et al.* [59] untersucht, daher ist für die in diesem Abschnitt betrachteten Substanzen lediglich für diese Säure in Synthetischer Luft und unter Zugabe von Cyclohexan als Radikal- und Ameisensäure (HFO) als CI-Fänger ein Vergleichswert

6.1. Kinetikstudien

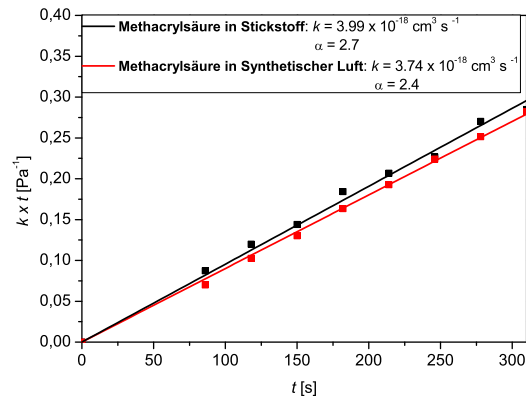
vorhanden. In einer weiteren Arbeit von MULLA *et al.* [119] wurden die gleichen Additiva zum Abfangen der während der Reaktion entstehenden Radikale und CRIEGEE-Intermediate zugegeben, was die Vergleichbarkeit mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen weiter erschwert. Für einen sinnvollen Vergleich werden daher zusätzlich die analogen Alkene 2-Methyl-propen (2MPR) und 1-Buten (1BEN) herangezogen.

Edukt	k [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	α_{exp}	k_{Lit} [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	Fänger	Referenz
MACS	3.99 (UV 1)	2.7 (N ₂)	-	-	
	3.74 (UV 1)	2.4 (SL)	4.1 ± 0.4	CHA, HFO	[59]
			2.25 ± 0.74	CHA, HFO	[119]
2MPR			11.1 ± 1.2	-	[120]
BENS	6.24 ± 0.31	1.4 (N ₂)	-	-	(UV 2)
	4.19 ± 0.13	1.7 (SL)	-	-	(UV 2)
1BEN			9.64 ± 0.87	-	[120]

Tab. 6.4.: Ergebnisse der Kinetikauswertungen für die ungesättigten Carbonsäuren. Bei experimentell ermittelten Werten wird angegeben, welcher Aufbau zur Ozonbestimmung (vgl. Abschnitt 4.2.1.2) verwendet wurde.

In den Ergebnissen für Methacrylsäure (Abb. 6.6) zeigen sich gute Übereinstimmungen mit dem Literaturvergleichswert von NEEB [59]. Abweichungen lassen sich auf die allgemeinen Probleme bei der Konzentrationsbestimmung der Carbonsäuren zurückführen. Da sich für diese Substanzen ein dampfdruck- und temperaturabhängiges Monomer-Dimer-Gleichgewicht einstellt, können die Abweichungen in den Reaktionsbedingungen durchaus zu einer Differenz in den Konzentrationsbestimmungen führen. Weiterhin wird von den Autoren betont, dass sie um diese Schwierigkeit der tendenziell unterschätzten Konzentrationen durch volumetrische Konzentrationsbestimmung wissen, allerdings trotzdem ohne weitere Korrekturen um gebildete Säuredimere gearbeitet wurde. In den in dieser Arbeit präsentierten durchgeführten Experimenten wurde ebenso verfahren und als zusätzliche Schwierigkeit das sich kurz nach der Expansion verändernde relative Verhältnis zwischen Monomer- und Dimerbande im IR-Spektrum ausgemacht, die eine Bestimmung der Restkonzentration ebenfalls

Abb. 6.6: Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für Methacrylsäure. Es wurden Experimente sowohl in Synthetischer Luft als auch in Stickstoff bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.



erschwert. Daher – und weil nur jeweils eine der durchgeführten Messungen in jedem Badgas einen realistischen, d.h. weitgehend linearen, Verlauf zeigte – wurden für die Messwerte in diesem Fall auch keine Fehler angegeben.

Die Ergebnisse der Butensäurekinetik in Abb. 6.7 zeigen eine zufriedenstellende lineare Abhängigkeit und eine geringe Abweichung der einzelnen Messreihen untereinander. Die Kinetik dieser Carbonsäure wurde ausführlicher betrachtet und die Messungen in größerem zeitlichen Abstand durchgeführt, so dass beide in Kap. 4.2.1.2 beschriebenen UV-Optiken zur Ozonbestimmung zum Einsatz kamen. Die gezeigten Ergebnisse wurden mit UV-AUFBAU 2 erhalten, in Tabelle A.6 (Anhang, IX) ist für beide verwendeten Badgase jeweils zum Vergleich ein Messwert unter Verwendung von UV-AUFBAU 1 angegeben. Die tendenziell geringer ausfallenden Werte bei UV-AUFBAU 1 lassen sich vermutlich durch die geringere Strahlungsleistung der verwendeten UV-Lampe, damit verbunden einer geringeren Nachweisempfindlichkeit und einer potenziell zu hoch bestimmten Anfangskonzentration, erklären. Sie sind an dieser Stelle lediglich zur Veranschaulichung der Bedeutung einer sorgfältigen Bestimmung der Anfangskonzentrationen bei dieser Art von Messungen angegeben.

Auffällig ist für Methacrylsäure der Badgasvergleich, da im Gegensatz zu den Messungen für den ungesättigten Alkohol 1-Penten-3-ol, wo in Synthetischer Luft ein höherer Wert für α erhalten wurde, der relative Verbrauch für die Säuren in Stickstoff höher auszufallen scheint als in Synthetischer Luft². Allerdings konnten für Methacrylsäure nur jeweils ein Experiment pro Badgas

²Eine genauere Betrachtung der relativen Verbräuche bei der Carbonsäureozonolyse und ein Interpretationsversuch findet sich in Abschnitt 6.4.2.6.

6.1. Kinetikstudien

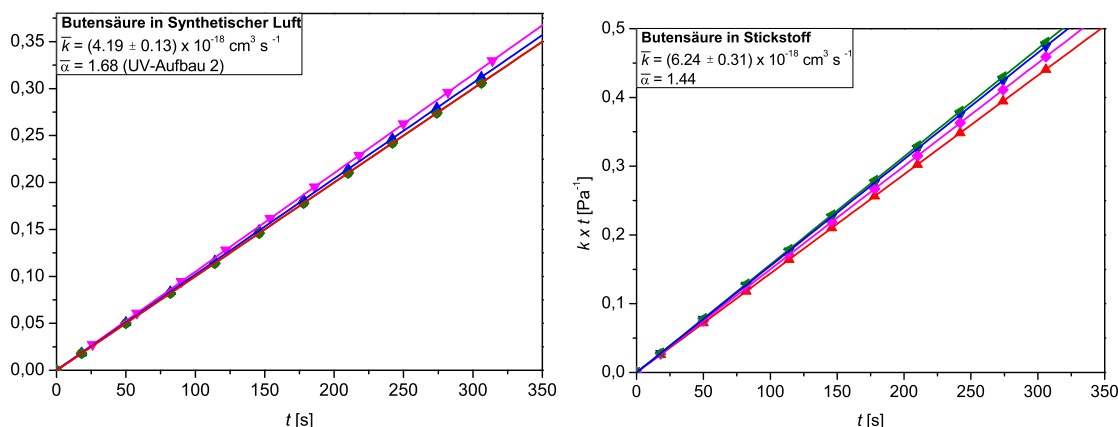


Abb. 6.7.: Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für Butensäure in Synthetischer Luft (links) und Stickstoff (rechts) bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10 \text{ mbar}$ und $T = 295 \pm 2 \text{ K}$.

sinnvoll ausgewertet werden, was die Aussagekraft in Frage stellt. Butensäure, für die eine größere Zahl an Messungen vorliegt, zeigt das gleiche Verhalten wie 1-Penten-3-ol. Für eine gesicherte Aussage ist an dieser Stelle jedoch die Datenmenge mit nur einem Alkenol und zwei Carbonsäuren zu gering. Auch kann ein Einfluss der Schwierigkeiten in der Konzentrationsbestimmung durch Dimerisierungseffekte, die nur für die Säuren und nicht für die geringer oxidierten Verbindungen auftraten, nicht ausgeschlossen werden.

Allerdings sind die Beobachtungen für 1-Penten-3-ol zum Badgaseffekt auf den Geschwindigkeitskoeffizienten auch für die beiden untersuchten Säuren weiterhin gültig, da die Werte in Stickstoff höher ausfallen, wie bereits in Untersuchungen von JAPAR *et al.* [121] festgestellt wurde.

Generell scheinen die vergleichbaren Ergebnisse in Synthetischer Luft mit dem alten UV-Aufbau für die Geschwindigkeitskoeffizienten auch bei Vergleich mit den analogen Alkenen sinnvoll, da das lineare 1-Buten etwas langsamer reagiert als das 2-Methylpropen, ebenso wie die Butensäure langsamer als Methacrylsäure mit Ozon reagiert.

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

Wie in Kapitel 5 beschrieben, wurde die Bildung von Kohlenstoffmonoxid, Ethen, Keten (-derivaten), Formaldehyd und Ameisensäure als charakteristische Produkte in den Ozonolyseexperimenten betrachtet. Diese sollen Hinweise auf den Mechanismus und die Aufteilung auf verschiedene Reaktions- und Zerfallskanäle und ihre Abhängigkeiten liefern. Da die schwerflüchtigsten Produkte aufgrund ihres Überganges in die Partikelphase in der Gasphase nicht mehr nachweisbar sein sollten, kann die Betrachtung dieser kleineren Verbindungen indirekt Aufschluss über die intermediäre Chemie geben.

Außerdem wurde versucht, weitere in den Produktspektren auftretende Peaks durch Vergleich mit zuvor aufgenommenen Reinspektren der betreffenden Substanzen (falls kommerziell verfügbar) oder theoretisch durch Frequenzrechnungen erhaltene IR-Spektren bestimmten Verbindungen zuzuordnen. Dies ist in den folgenden Abschnitten, geordnet nach aufsteigendem Oxidationsgrad, dargestellt. Sämtliche in diesem und dem betreffenden Kapitel des Anhanges (D) gezeigten Produktspektren sind durch Subtraktion entsprechender Reinspektren möglichst vollständig um die verwendeten Edukte und bei Bedarf zusätzlich um Wasser- und Kohlenstoffdioxidssignale bereinigt worden. Am Ende des Kapitels findet sich schließlich eine Zusammenfassung der Ergebnisse zur Beeinflussung des Reaktionsverhaltens biogen relevanter Terpene und Modellsubstanzen bei Schwefeldioxidzugabe. Eine Auswahl an Reinspektren einiger verwendeter Edukte findet sich im Anhang (C).

Zusätzlich wurde für Kohlenstoffmonoxid und OH-Radikale eine quantitative Auswertung durchgeführt, die auf Grundlage der Kinetikmessungen erhalten wurden. Die Zusammenstellung dieser ausgewählten quantitativen Ergebnisse findet sich im anschließenden Unterkapitel.

Zunächst wird in diesem Kapitel eine qualitative Auswertung der auftretenden Produkte und ihrer relativen Ausbeuten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen vorgenommen. Wegen der recht großen Anzahl untersuchter Edukte wird lediglich für Methylcyclopenten eine ausführliche Beschreibung mit Darstellung aller Spektren durchgeführt, da sich bei diesem alle oben genannten

Produkte beobachten ließen. Für die übrigen ungesättigten Reaktanden wird in der Regel eine tabellarische Übersicht der nachgewiesenen Standardprodukte und ergänzend ein Überblick substanzspezifischer Besonderheiten und Produkte präsentiert, die der ersten Gruppe zugehörigen Produktspektren sind im Anhang zu finden (Kap. D).

Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle A.3 in Abschnitt A.2.2 aufgelistet, im vorliegenden Kapitel werden lediglich die wichtigsten Zahlenwerte zur Orientierung genannt.

6.2.1. C₆-Kohlenwasserstoffe

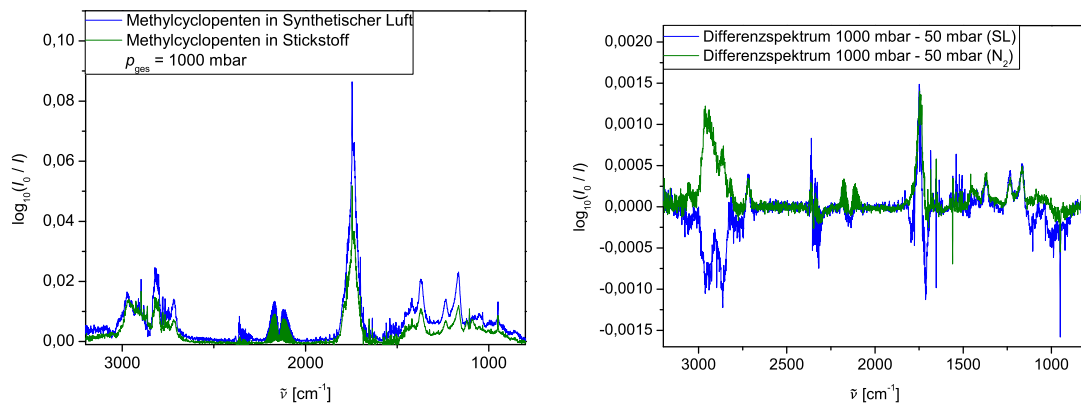
Es wurden Reaktionsspektren bei Hochdruck- (1000 mbar) und Niederdruckbedingungen (ca. 30 mbar für 1HEX und 2M1P, ca. 50 mbar für MCPE) nach einer zuvor festgelegten Reaktionszeit, bei der die Umsetzung der Edukte abgeschlossen war (1HEX, 2M1P: $t_R = 345$ s; MCPE: $t_R = 223$ s), aufgenommen. Für die offenkettigen Verbindungen wurden Anfangskonzentrationen von jeweils 5.0 Pa, für das zyklische Methylcyclopenten von 3.0 Pa, gewählt und stets mit ca. 1.0 Pa Ozon zur Reaktion gebracht. Dabei wurden sowohl Messungen in Synthetischer Luft als auch in Stickstoff durchgeführt.

6.2.1.1. Methylcyclopenten

In der Ozonolyse von Methylcyclopenten konnten alle charakteristischen Zerfallsprodukte beobachtet werden. Daher wird für diese Substanz etwas ausführlicher auf die Betrachtung der Spektren eingegangen. Neben den Reaktionsspektren werden exemplarisch auch Differenzspektren zwischen den verschiedenen Druckbedingungen gezeigt.

Für die weiteren behandelten Substanzen werden anschließend jeweils nur noch die aussagekräftigsten Auftragungen präsentiert.

Zunächst kann bei Betrachtung der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen in Abbildung 6.8a exemplarisch festgestellt werden, dass unabhängig vom verwendeten Badgas größtenteils die gleichen Verbindungen im Produktgemisch enthalten sind, da die gleichen Signale auftauchen, wenn auch in unterschiedlichen Intensitäten. Bei Betrachtung der Differenzspektren beider



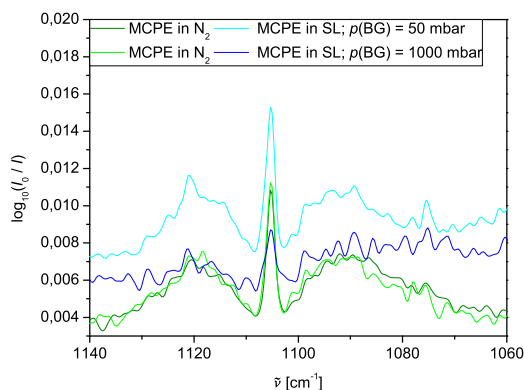
(a) Gesamtreaktionsspektrum des Methylcyclopentens in Synthetischer Luft und Stickstoff bei einem Gesamtdruck von jeweils 1000 mbar. (b) Differenzspektren zwischen Hoch- und Niederdruckmessungen des Methylcyclopentens in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.

Abb. 6.8.: Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für Methylcyclopenten.

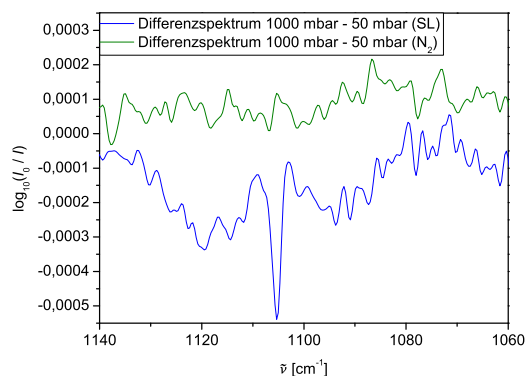
Badgase bei verschiedenen Gesamtdrücken (Abb. 6.8b) werden die ersten Unterschiede deutlich, die auf die Sauerstoffan- und -abwesenheit zurückzuführen sind. Auf Differenzen im C-H-Streckschwingungsbereich zwischen $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ und einem Signal bei 2710 cm^{-1} (vermutlich eine aldehydische C-H-Schwingung) wird aus Mangel an Vergleichsprodukten zur Zuordnung im weiteren nicht weiter eingegangen, eventuell gehört es zum Profil der Formaldehydabsorbanz. Außerdem können auch Unterschiede bei den Signalen für die unter Abschnitt 5.2.2 genannten betrachteten Produkte festgestellt werden, die in den folgenden Abbildungen gezeigt werden.

Der spitze Q-Zweig der Ameisensäure bei 1106 cm^{-1} ist in Abb. 6.9a am deutlichsten im Reaktionsspektrum unter Niederdruckbedingungen und in Sauerstoffanwesenheit zu erkennen. Unter den übrigen drei Reaktionsbedingungen (Niederdruck und Hochdruck in Stickstoff, Hochdruck in Synthetischer Luft) hat das Signal eine geringere, fast identische Intensität. Ameisensäure kann generell auf verschiedene Arten innerhalb der Ozonolysereaktion gebildet werden. Sowohl zu einem geringen Teil aus dem Zerfall des C_1 -CRIEGEE-Intermediates (vgl. Theorieteil und [38]), als auch potenziell aus dem des großen CI über Dioxiranbildung und Zerfall zu heißer Ameisensäure, die anschließend stoßsta-

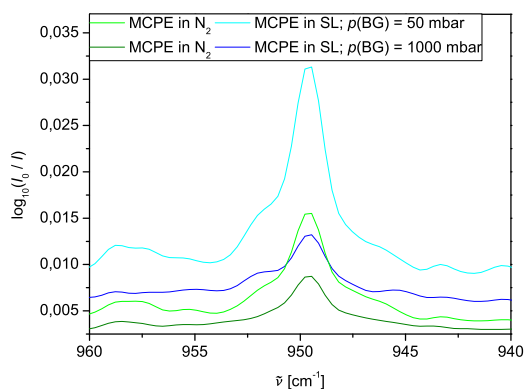
6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung



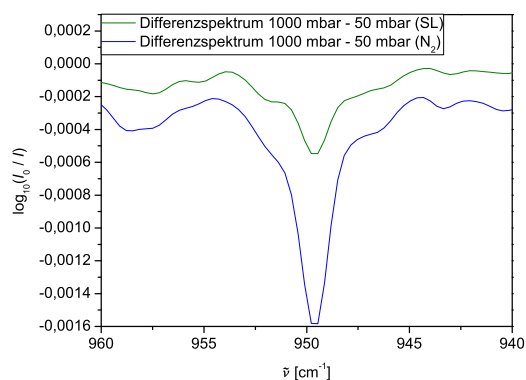
(a) Ameisensäureabsorbanz, Reaktionsspektren.



(b) Ameisensäureabsorbanz, Druckabhängigkeit.



(c) Ethenabsorbanz, Reaktionsspektren.



(d) Ethenabsorbanz, Druckabhängigkeit.

Abb. 6.9.: Detailbereiche der Reaktions- und Differenzspektren bei verschiedenen Druckbedingungen für Methylcyclopenten (Ameisensäure, Ethen).

bilisiert werden kann oder weiter zerfällt (vgl. z.B. Abb. 2.11) ist die Produktion möglich. Da während der Ozonolyse von Methylcyclopenten jedoch kein C_1 -Cl aus dem Zerfall des Primärozonids entstehen kann (s. Abb. 2.10), ist der zweite Reaktionsweg entscheidend. Ein solcher Mechanismus wurde von ASCHMANN *et al.* bereits für Cyclohexen vorgeschlagen [122].

Die Bildung aus den CRIEGEE-Intermediaten würde zum Auftreten einer gewissen Druckabhängigkeit in der Ameisensäureausbeute führen, da der Zerfall der energiereichen Intermediate mit sinkendem Gesamtdruck immer wahrscheinlicher wird. Diese Druckabhängigkeit ist auch vorhanden, wie die Differenzbildung zwischen Hoch- und Niederdruckmessung in Abbildung 6.9b zeigt,

allerdings deutet der große Unterschied in der Intensität der Signale zwischen den beiden Badgasen darauf hin, dass die unterschiedliche Ausbeute nicht ausschließlich der Druckabhängigkeit geschuldet ist. Vielmehr scheint neben den Niederdruckbedingungen auch Sauerstoff nötig für eine besonders hohe Ausbeute zu sein, so dass vermutlich sekundäre Prozesse der Alkoxy- / Peroxychemie (vgl. KROLL *et al.* [21]) bestimmter intermediär gebildeter Verbindungen unter Sauerstoffbeteiligung zur Ameisensäureausbeute beitragen.

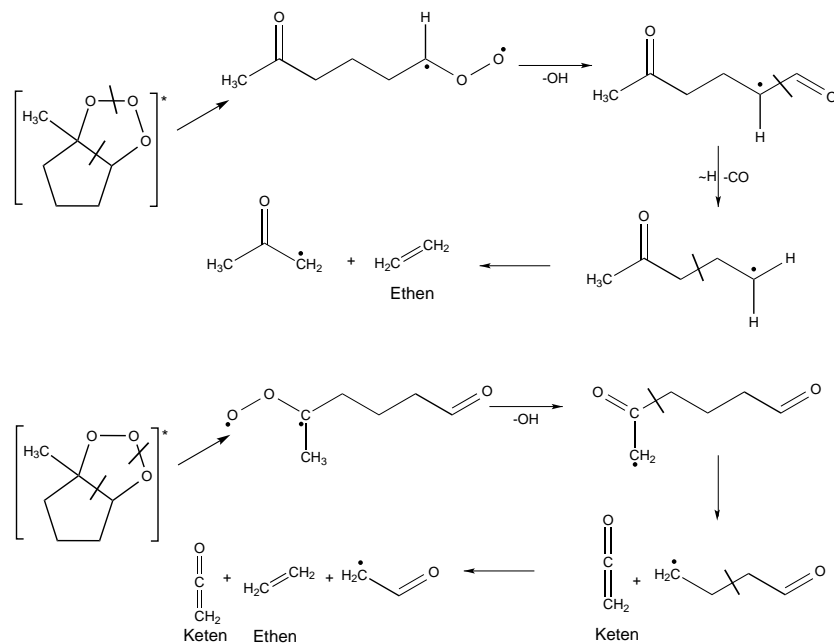
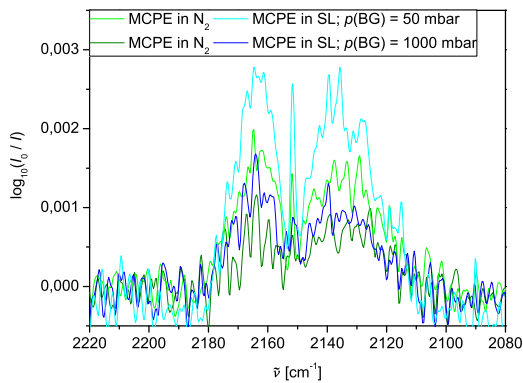


Abb. 6.10.: Postulierter Bildungsweg für Ethen und Keten aus der Methylcyclopentenozonolyse, analog zum Vorschlag aus WOLF *et al.* [17] für Methylcyclohexen.

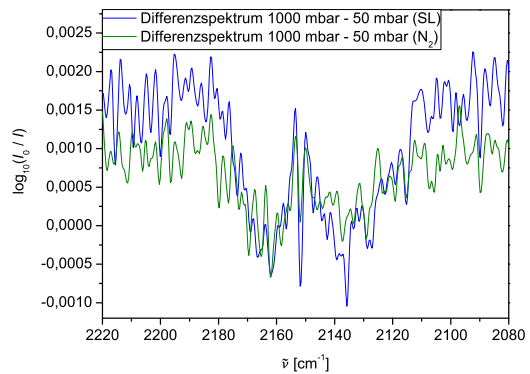
Auch Ethen ist im Spektrum zu erkennen, hier kann ein Peak bei 949 cm^{-1} beobachtet werden (Abb. 6.9c). Es ist die gleiche Tendenz wie bei der Bildung von Ameisensäure zu beobachten, da auch hier in Synthetischer Luft unter Niederdruckbedingungen im Vergleich zu Atmosphärendruck eine deutlich größere Ausbeute als unter vergleichbaren Bedingungen in Stickstoff resultiert (Abb. 6.9d). Diese Beobachtungen gelten ebenfalls für Keten bei $2200\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, mit einem scharfen Q-Zweig bei 2150 cm^{-1} [123] (Abb. 6.11a und 6.11b). Die negativen Intensitäten dieser zentralen Banden weisen auf eine erhöhte Bildung im Niederdruckbereich und im Vergleich der präsentierten Differenzspektren eine

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

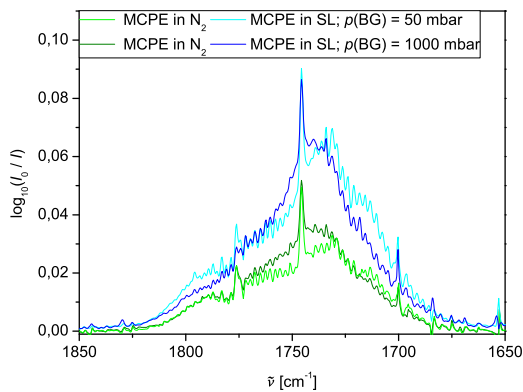
höhere Ausbeute unter Sauerstoffanwesenheit hin.



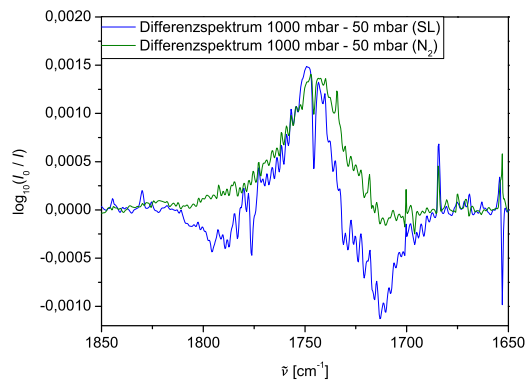
(a) Ketenabsorbanz, Reaktionsspektren. Sämtliche Spektren wurden CO-bereinigt.



(b) Ketenabsorbanz, Druckabhängigkeit. Sämtliche Spektren wurden CO-bereinigt.



(c) Carbonylabsorbanz, Reaktionsspektren.



(d) Carbonylabsorbanz, Druckabhängigkeit.

Abb. 6.11.: Detailbereiche der Reaktions- und Differenzspektren bei verschiedenen Druckbedingungen für Methylcyclopenten (Keten, Formaldehyd).

Die druckabhängige Bildung von Ethen und Keten kann, vergleichbar mit der Bildung von Ameisensäure, mit einer Stoßstabilisierung von radikalischen Zwischenprodukten erklärt werden, die bei geringeren Drücken zu den genannten Verbindungen fragmentieren. Ein Vorschlag für diesen Reaktionsweg ist bei WOLF *et al.* [17] für Methylcyclohexen und α -Pinen (vgl. Abb. 2.8 in Kap. 2.2.2.3) zu finden. Dieser Mechanismus würde auch die unterschiedlichen Ausbeuten bei Betrachtung der Differenzspektren erklären, da Sauerstoff als Reaktionspartner des Vinoxylradikals beteiligt ist. Methylcyclopenten besitzt ebenso wie die von WOLF bearbeiteten Substanzen eine endozyklische Grundstruktur,

weshalb die Gültigkeit des Mechanismus angenommen werden kann. Weiterhin wurde ein Vorschlag von WOLF *et al.* für die Bildung von Ethen und Keten aus dem Primärozonids des Methylcyclohexens erarbeitet (Abb. 6.10), der für das ebenfalls endozyklische Methylcyclopenten zutreffen könnte.

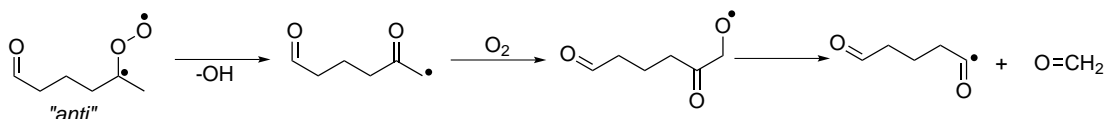


Abb. 6.12.: Postulierter Bildungsweg für Formaldehyd aus der Methylcyclopentenozoneolyse, adaptiert nach TUAZON *et al.* [124].

Im Carbonylbereich zeigt sich unter anderem Formaldehyd (Q-Zweig bei 1745 cm^{-1}). Hier scheint in Abb. 6.11c die Ausbeute zunächst eher in Stickstoff als Badgas erhöht. Bei Betrachtung der Druckabhängigkeit lässt sich in Abb. 6.11d eine stärkere relative Intensitätsänderung durch Druckveränderung in Sauerstoffanwesenheit beobachten. Wie Ameisensäure kann auch Formaldehyd nicht direkt aus dem POZ-Zerfall resultieren, er könnte auch hier durch sekundäre Prozesse unter Sauerstoffbeteiligung für den Produktaufbau erklärt werden. Prinzipiell könnte allerdings auch der CI-Zerfall zur Formaldehydbildung führen, ohne dass Sauerstoff direkt beteiligt sein müsste.

TUAZON *et al.* schlagen für die Ozonolyse von 2,3-Dimethyl-2-buten eine mögliche sekundäre Quelle für Formaldehyd vor. Hier wird aus dem CRIEGEE-Intermediat zunächst ein Alkoxyradikal gebildet, welches im weiteren Verlauf unter Reaktion mit Sauerstoff zerfällt. Ein entsprechendes, auf die Methylcyclopentenozoneolyse angewandtes Schema ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Diese Reaktion würde durch die Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration nicht nur die erhöhte Bildung in Synthetischer Luft erklären, sondern auch die Druckabhängigkeit, da der Alkoxy- / Peroxyzerfall in der chemischen Aktivierung des Moleküls begründet ist, der unter Niederdruckbedingungen oder durch Anlagerung eines weiteren Sauerstoffmoleküls beschleunigt erfolgt.

6.2.1.2. 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten

In Tabelle 6.5 wird eine Übersicht der beobachteten Produkte gegeben. In dieser Aufstellung, wie auch allen nachfolgenden dieser Art, steht die Anzahl der

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

„+“-Zeichen lediglich für die relativen Bandenintensitäten in den vier verschiedenen Reaktionsbedingungen (Synthetische Luft oder Stickstoff, Hoch- oder Niederdruckmessung) zueinander und treffen keine Aussage über einen Vergleich der Ausbeuten unter den verschiedenen Edukten. „o“ steht für ein nicht nachweisbares Signal. Mit einem Fragezeichen werden sehr schwache, nicht sicher zu identifizierende Banden gekennzeichnet.

Alken	Produkt	SL,HD	SL,ND	N ₂ ,HD	N ₂ ,ND	Abb.
1HEX	H ₂ CO	+++	++	+	++	D.1c
	HCOOH	+	+++	+	++	D.1d
	Propylketen	+	++	+	++	D.1a
	C ₂ H ₄	o	+ (?)	o	+	D.1b
2M1P	H ₂ CO	++	++	++	++	D.2d
	HCOOH	++	+++	++	+++	D.2b
	Keten	o	+	o	+	D.2c

Tab. 6.5.: Nachgewiesene Produkte für 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten.

Die Verwendung verschiedener Badgase hat keine Auswirkungen auf die Produktzusammensetzungen unter Hochdruckbedingungen, wie die Abbildungen D.1a und D.2a zeigen. Die Spektren zeigen über den gesamten Wellenzahlbereich die gleichen Absorbanzen, lediglich die relativen Intensitäten unterscheiden sich etwas. Es ist beispielsweise erkennbar, dass Formaldehyd (scharfer Q-Zweig bei 1745 cm⁻¹) in beiden Umgebungen in gleichen Maße gebildet wird und auch die rotationsaufgespaltene CO-Bande (2250-2050 cm⁻¹) in beiden Spektren nicht signifikant voneinander abweicht. Die Sauerstoffan- oder -abwesenheit scheint sich also nicht entscheidend auf die Art der Produkte oder ihre Ausbeuten auszuwirken.

Dagegen ist fast überall eine (unterschiedlich stark) ausgeprägte Druckabhängigkeit der ausgewerteten Produkte zu beobachten, die einzige Ausnahme ist Formaldehyd in der 2-Methyl-1-pentenozoneolyse.

Formaldehyd kann z.B. aus dem Zerfall des Primärozonids gebildet werden. Im Gegensatz zu anderen Intermediaten kann die Lebensdauer dieser Verbindung kaum über den Gesamtdruck beeinflusst werden, weshalb die Formaldehydausbeute im IR-Spektrum druckunabhängig erscheinen sollte, solange nicht andere Reaktionskanäle ebenfalls zur Bildung dieser Substanz beitragen. Aller-

dings ist in beiden Fällen auch der Beitrag anderer, die Bande überlagernder Carbonylverbindungen zur Signalstärke nicht auszuschließen. Beim Vergleich der Ausbeuten aus der 1-Hexen- und der 2-Methyl-1-pentenozoneolyse in Abb. D.2e fällt auf, dass sich bei Normierung auf gleiche Ozonumsätze bei der letztgenannten Verbindung deutlich mehr Formaldehyd bildet. Da Formaldehyd aus dem Zerfall des Primärozonids in gleichem Maße wie das disubstituierte CRIEGEE-Intermediat gebildet wird (vgl. den Mechanismus für 1-Hexen in Abbildung 2.11), kann das Formaldehyd als Nachweis für einen höheren Anteil gebildeter disubstituierter CI für 2-Methyl-1-penten als für 1-Hexen genutzt werden, wie in Kapitel 2.3.1 anhand der Vergleichssubstanz 2-Methyl-1-buten bereits postuliert wurde³.

Ameisensäure (1106 cm^{-1}) kann sowohl zu einem geringen Teil aus dem Zerfall des C_1 -CRIEGEE-Intermediates [38] als auch potenziell laut ASCHMANN *et al.* [122] aus dem Zerfall des großen CI über eine schwingungsangeregte Säure entstehen. Die Produktion aus den CRIEGEE-Intermediaten würde aufgrund der möglichen Stoßstabilisierung bei höheren Drücken bei der Differenzbildung zu einer höheren Ausbeute führen und stimmt mit den Beobachtungen für 1-Hexen überein.

Wie die Spektren in Abbildung D.2b zeigen, ist im Falle des 2-Methyl-1-penten für Ameisensäure kein signifikanter Einfluss des Druckes oder des Badgases auf die Bildung zu erkennen. Es ist lediglich erkennbar, dass unter Niederdruckbedingungen etwas mehr Ameisensäure gebildet wird, wobei sich dort wiederum in Sauerstoffanwesenheit eine etwas höhere Intensität zeigt. Diese Unterschiede sind jedoch so gering, dass sie auch von leicht differierenden Umsätzen in den einzelnen Experimenten verursacht werden könnten.

Abbildung D.1a zeigt bei 2031 cm^{-1} sowohl in Synthetischer Luft als auch in Stickstoff bei einem Gesamtdruck von etwa 30 mbar Signale, die in den Hochdruckspektren nicht auftauchen. Der Vergleich mit einem quantenchemisch berechneten und um den empirischen Verschiebungsfaktor 0.9658 korrigierten⁴ IR-Spektrum von *n*-Propylketen, wie es während der Ozonolyse aus 1-Hexen

³Zur Wiederholung: 1-Hexen: $C_1 : C_5 = 50 : 50$; 2-Methyl-1-buten: $C_1 : C_4 = 28 : 72$ [37].

⁴Dieser Faktor ergibt sich aus dem Vergleich eines berechneten und gemessenen Ketenspektrums und wird aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit auch auf das *n*-Propylketen angewandt.

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

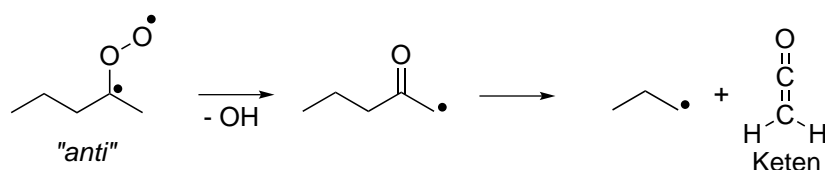


Abb. 6.13.: Möglicher Bildungsweg für Keten aus der 2-Methyl-1-pentenozoneolyse in Analogie zu einem von WOLF vorgeschlagenen Mechanismus [17].

entstehen kann, legt die Vermutung nahe, dass diese Verbindung für die auftretende Bande verantwortlich ist. Ein möglicher Bildungsweg verläuft über das *anti*-Cl, wobei der Zerfall der schwingungsangeregten Säure zu *n*-Propylketen als Produkt führt (s. Abbildung 2.11 in den theoretischen Betrachtungen oder 6.20a in Abschnitt 6.2.3).

Die übrigen betrachteten Produkte sind aufgrund ihrer geringen Intensität kaum zu erkennen. Bei 949 cm^{-1} zeigt sich in Abbildung D.1b unter den jeweiligen Niederdruckbedingungen ein Signal geringer Intensität, wobei es in Stickstoff etwas ausgeprägter erscheint. Hier kann die Bildung von Ethen angenommen werden, da es bei dieser Wellenzahl einen scharfen Q-Zweig zeigt. Allerdings kann es aufgrund der geringen Intensität im Vergleich zum gegebenen S/R-Verhältnis nicht sicher nachgewiesen werden.

In Abbildung D.2c zeigt sich unter Niederdruckbedingungen in Synthetischer Luft als Badgas eine Bande schwacher Intensität im Bereich der Ketenabsorption. Allerdings lässt sich auch durch Vergleich des Spektrums mit einem theoretisch berechneten für Keten (Korrekturfaktor 0.9658) und einem Vergleichsspektrum aus der Methylcyclopentenozoneolyse aufgrund der geringen Intensität keine gesicherte Aussage treffen. Mechanistisch ist jedoch die Entstehung von Keten wahrscheinlich, da es in Analogie zu einem von WOLF [17] für 1-Methylcyclohexen als druckabhängig vorgeschlagenen Mechanismus gebildet werden könnte, wie Abb. 6.13 zeigt.

Die geringe oder nicht auftretende Ethenausbeute für diese beiden Edukte im Gegensatz zu dem in der Methylcyclopentenozoneolyse deutlich erkennbaren Peak lässt sich mit der geringeren chemischen Aktivierung der Intermediate der ersten beiden Substanzen erklären, was zu einer geringeren Fragmentation führt. Der höhere Wert der zyklischen Verbindung ist auf die Ringspannung des

Fünfringes zurückzuführen, die sich bereits in den Kinetikstudien auswirkte.

6.2.2. Voroxidierte Verbindungen

Für die sauerstoffhaltigen Reaktanden wurde ein Partialdruck von etwa 5.0 Pa vorgelegt und mit ca. 1.0 Pa Ozon zur Reaktion gebracht. Es wurden jeweils Spektren unter Niederdruckbedingungen (4-Penten-1-ol: 20 und 50 mbar, für alle anderen 30 mbar) und Hochdruckbedingungen (4-Penten-1-ol: 500 mbar, für alle anderen 1000 mbar) in Stickstoff und Synthetischer Luft aufgenommen, die im Folgenden gezeigt werden. Die Reaktionszeiten wurden, abhängig von den Geschwindigkeitskoeffizienten, so gewählt, dass die Umsetzung abgeschlossen war:

- 3-Buten-1-ol (3B1L), 1-Penten-3-ol (1P3L): 702 s
- 4-Penten-1-ol (4P1L): 462 s
- 1-Penten-3-on (1P3N), 4-Pentenal (4PAL): 582 s
- Methacrylsäure (MACS), Butensäure (BENS): 1200 s

Für die voroxidierten Verbindungen werden zusätzlich zu den Differenzspektren zur Veranschaulichung der Druckabhängigkeit solche zwischen den verschiedenen Badgasen gezeigt, da ein besonderes Augenmerk bei den später präsentierten Nukleationsereignissen auf der Abhängigkeit vom verwendeten Badgas lag.

6.2.2.1. Ungesättigte Alkohole

Wie in den jeweiligen Abbildungen (D.3a, D.6a, D.9a) erkennbar, ändert sich die Produktzusammensetzung bei Atmosphärendruck nicht wesentlich durch die Verwendung verschiedener Badgase, die Intensitätsunterschiede weisen lediglich auf die leicht reduzierte Bildung einiger Verbindungen in Sauerstoffabwesenheit hin. Einige Unterschiede lassen sich dagegen in Abb. D.3b zwischen den verschiedenen Druckregimes im Bereich der Gerüst-, Carbonyl- und C–H-Schwingungen erkennen, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

Alken	Produkt	SL,HD	SL,ND	N ₂ ,HD	N ₂ ,ND	Abb.
3B1L	HCOOH	+	++	++	+++	D.5b
	C ₂ H ₄	+	++	+	++	D.5b
	H ₂ CO	++	++	++	+++	D.5c
	Keten	+	++	+	++	D.5d
1P3L	H ₂ CO	+	++	+	+++	D.8d
	HCOOH	+	++	+	+++	D.8b
	CO	+	+++	+	++	o.A.
4P1L	H ₂ CO	++	++	++	++	D.11c
	HCOOH	o	++	+	+++	D.11b
	C ₂ H ₄	o	++	o	++	D.11b
	CO	+	+++	+	++	D.11d

Tab. 6.6.: Nachgewiesene Produkte für 3-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol und 1-Penten-4-ol.

Zunächst wird in Tabelle 6.6 deutlich, dass Ameisensäure wie zuvor vermehrt unter den jeweiligen Niederdruckbedingungen gebildet wird, wobei jedoch stets unter sauerstofffreien Bedingungen eine höhere Intensität beobachtet wurde als in Synthetischer Luft. Dies könnte mit einer ameisensäurebildenden Isomerisierung, etwa einen H-Shift, erklärt werden, zu der es in Sauerstoffanwesenheit nicht kommt, weil das betreffende Intermediat in diesem Fall recht schnell mit O₂ reagiert. Weiterhin ist für alle Alkenole eine breite Bande im Bereich zwischen 1100-1050 cm⁻¹, der verstärkt unter Hochdruckbedingungen und in Synthetischer Luft auftritt, zu erkennen (Abb. D.5b, D.8b, D.11b). Sie konnte bisher keiner bestimmten Struktur zugeordnet werden, allerdings könnte es sich hier um ein Artefakt aus der Differenzbildung des P-Q-R-Motivs der Ameisensäure handeln. Da Ameisensäure ebenfalls Signale im höheren Wellenzahlbereich (ca. 1776 und 3300-2800 cm⁻¹) zeigt und die relativen Intensitätsänderungen im Gerüst- und der freien O-H-Schwingung um 2850 cm⁻¹ übereinstimmen, scheint die Annahme, dass auch die Signale in diesem hohen Wellenzahlbereich sowie die im C=O-Carbonylbereich z.T. durch Ameisensäure erklärt werden können, gerechtfertigt.

Ethen (949 cm⁻¹) wird in Ozonolyse des 3-Buten-1-ol und 4-Penten-1-ol gebildet (Abb. D.5b, Abb. D.11b), hier ist die Bildung nicht badgas- sondern lediglich druckabhängig, wie die Signale zeigen.

Formaldehyd zeigt für 3-Buten-1-ol und 1-Penten-3-ol in Stickstoff unter Niederdruckbedingungen (Abb. D.5c, D.8d) die stärkste Bande, während die Bildung für 4-Penten-1-ol (Bild D.11c) druck- und badgasunabhängig erfolgt.

In Abbildung D.5d ist der Bereich der CO-Absorbanz gezeigt. Wie hier an der deutlich von der Waagerechten abweichenden Grundlinie zu erkennen ist, entsteht bei der Ozonolyse von 3-Buten-1-ol Keten. Die CO-korrigierte Bande ist in Abschnitt 6.2.3 in Abbildung 6.18 vergleichend zur entsprechenden Bande der Butensäure gezeigt. Allerdings ist schon in den nicht um CO korrigierten Spektren zu erkennen, dass sowohl CO als auch Keten in den Niederdruckexperimenten vermehrt gebildet werden, wobei die Signale in Sauerstoffanwesenheit tendenziell intensiver beobachtet werden. Da 4-Penten-1-ol im Bereich der CO-Signale keine Anzeichen für Ketenbildung zeigt, wird an dieser Stelle in Abb. D.11d einmal beispielhaft die rotationsaufgelöste CO-Bande der Reaktionsspektren dargestellt, die später bei allen Substanzen für die quantitative CO-Ausbeute genutzt wurde (Kap. 6.3.2). Diese wurden jeweils so verschoben, dass die Spektren der verschiedenen Badgase bei identischem Gesamtdruck übereinanderliegen. Die Ausbeuten unterscheiden sich unter Hochdruckbedingungen nicht signifikant. Auch bei einem Gesamtdruck von 50 mbar unterscheiden sich die Banden nicht stark, allerdings scheint in Synthetischer Luft etwas mehr CO zu entstehen. Eine deutliche Differenz ist dagegen erst bei einem Gesamtdruck von 20 mbar zu erkennen. Hier ist unter Sauerstoffanwesenheit eine deutlich höhere Ausbeute zu beobachten⁵, somit kann auf einen druckabhängigen Zerfall eines Intermediats geschlossen werden, der in Sauerstoffanwesenheit, eventuell durch die Destabilisierung eines bestimmten Intermediates durch Anlagerung von O₂, unterhalb von $p_{\text{ges}} = 50$ mbar verstärkt auftritt.

Die Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff bei ansonsten identischen Bedingungen (Abb. D.4, D.7, D.10) zeigen Unterschiede in ähnlichen Wellenzahlbereichen wie die zwischen verschiedenen Druckbedingungen. Auch die Ausprägung der Differenzen und ihre Tendenzen sind vergleichbar. Die Beeinflussung des Produktgemisches ist unter Niederdruckbedingungen meist stärker ausgeprägt, Sauerstoff scheint also unter Bedingungen, bei denen die Ozonolyseprodukte länger als instabile Interme-

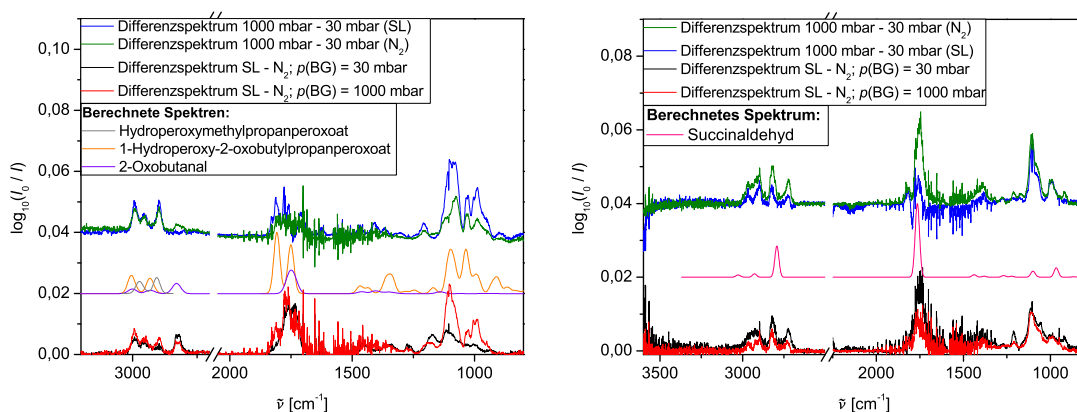
⁵Die genauen Zahlenwerte finden sich in Tabelle B.2.

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

diat vorliegen, einen höheren Einfluss auszuüben. Allerdings ist zu bedenken, dass sich Änderungen auch durch eine unterschiedliche Gasphasen-zu-Partikelphasen Aufteilung der Produkte ergeben könnten.

6.2.2.2. Carbonylverbindungen

Die Auftragungen der Reaktionsspektren unter Hochdruckbedingungen (Abb. D.12a, D.15a) zeigen bei beiden Carbonylverbindungen im Gerüstschwingungsbereich eine stärkere Abhängigkeit vom verwendeten Badgas. Auch eine Druckabhängigkeit der Produktausbeuten ist vor allem im Bereich unterhalb von 1200 cm^{-1} gut zu erkennen (Abb. 6.14).



(a) Vergleich der Differenzspektren für die 1-Penten-3-onozonolyse mit theoretisch berechneten IR-Spektren.

(b) Vergleich der Differenzspektren des 4-Penten-1-ols mit theoretisch berechneten IR-Spektren.

Abb. 6.14.: Bildung der möglichen Peroxyprodukte, Vergleich der Differenzspektren mit Theoriepektren (*B3LYP/6-311+G(d,p)*).

Zusätzlich findet sich im Falle des 1-Penten-3-ons im Stickstoffdifferenzspektrum ein nicht in Synthetischer Luft beobachtetes Signal bei $2840\text{--}2790\text{ cm}^{-1}$, das unter Hochdruckbedingungen stärker ausgeprägt ist und zu einer aldehydischen C–H-Schwingung passen könnte. Bei Betrachtung der Differenzspektren verschiedener Badgase in Abb. 6.14 fällt außerdem in den Spektren beider Edukte auf, dass eine Druckänderung einen ähnlichen Effekt wie die Änderung der Reaktionsumgebung durch einen Badgaswechsel von Synthetischer Luft zu Stickstoff hat, da sich die Signalposition und Bandenform in allen Differenzspektren ähnelt. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Druckreduktion

einen ähnlich destabilisierenden Effekt auf die gebildeten Intermediate ausübt wie die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks in der Reaktionsmischung. Die Reaktion von O_2 mit bestimmten Intermediaten scheint daher wichtig für den Aufbau des Produktgemisches in der Gasphase zu sein.

Denkbar wäre, dass bei hohen Gesamtdrücken die Intermediate durch Stoßstabilisierung ausreichend lange Lebensdauern besitzen, um mit dem auch in Stickstoffatmosphäre vorliegenden Restsauerstoff (abgeschätzt etwa 0.5 Pa) verzögert zu den gleichen Produkten zu reagieren, die in Synthetischer Luft auch ohne vorherige Stoßstabilisierung durch die wesentlich höhere O_2 -Konzentration und daraus folgende schnellere Reaktionsgeschwindigkeit resultieren. Eine andere Erklärung bietet wieder eine veränderte Gasphasen- zu-Partikelphasen-Aufteilung der Produkte, die Einfluss auf die Bandenintensitäten nehmen könnte.

Der Vergleich mit theoretisch berechneten IR-Spektren (Abb. 6.14) verschiedener sauerstoffhaltiger Produkte zeigt eine große Übereinstimmung mit den erhaltenen Differenzspektren. Neben 2-Oxobutanal (violett), das innerhalb der Ozonolysereaktion des 1-Penten-3-ons aus dem Zerfall des Primärozonids als stabiles Produkt entsteht, wurden ebenfalls zwei Verbindungen unter Einbeziehung intermediär entstehender Radikale in Betracht gezogen. Zum einen handelt es sich um das Hydroperoxymethylpropanperoxoat, das aus der Reaktion eines Propionylperoxyl-Radikals mit einem C_1 -CI entsteht und in grau aufgetragen wurde. Zum anderen wurde mit der Struktur des 1-Hydroperoxy-2-oxobutylpropanperoxoat, das Produkt der analogen Reaktion des Propionylperoxyl-Radikals mit einem C_4 -CI, berechnet. Die Bildung der beiden Peroxyverbindungen ist Untersuchungen von HOU *et al.* [125] entnommen und in Abb. 6.15a beschrieben. Im Falle des 4-Pentenal zeigen sich einige Übereinstimmungen der gemessenen Spektren mit einem theoretisch für das aus dem POZ-Zerfall stammenden Succinaldehyd (1,4-Butandial, $C_4H_5O_2$) bestimmten, wie beispielsweise die aldehydische CH-Schwingung bei 2820 cm^{-1} , Signale im CH-Bereich ($3040\text{--}2670\text{ cm}^{-1}$), im Carbonylbereich (1764 cm^{-1}) und im Gerüstbereich (1100 bzw. 963 cm^{-1}). Alle berechneten Spektren wurden um den Faktor 0.963 (Valenzbereich) bzw. 0.976 (Carbonyl- und Gerüstbereich) verschoben.

Durch die große Ähnlichkeit der Spektren und die Unsicherheit durch em-

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

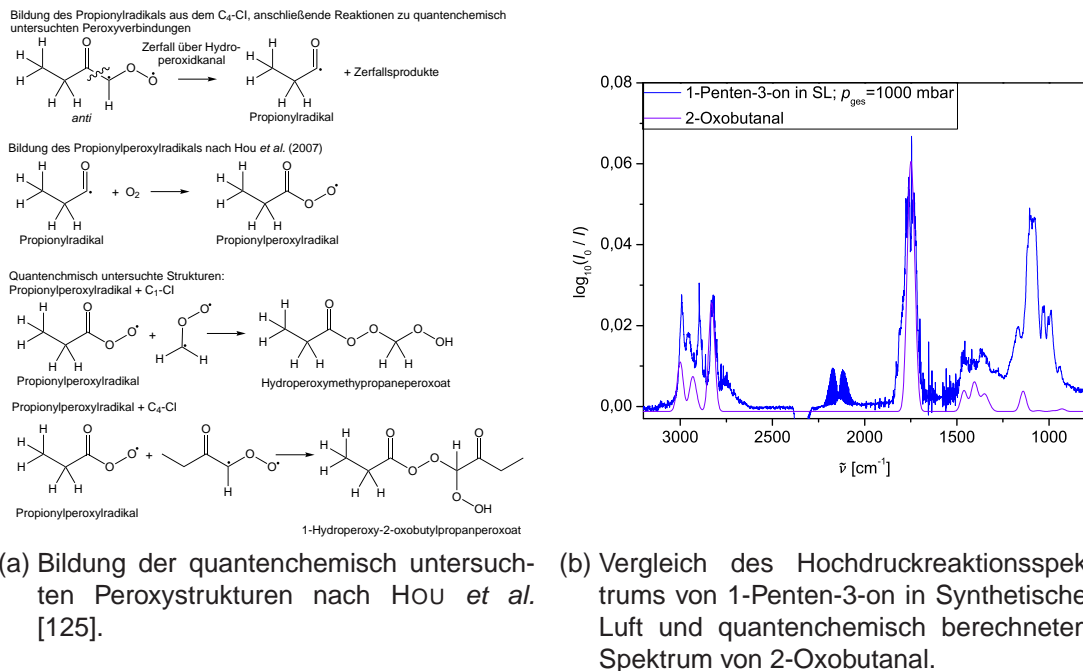


Abb. 6.15.: Bildung der möglichen Peroxyprodukte, Vergleich des Reaktionsspektrums mit 2-Oxobutanal (*B3LYP/6-311+G(d,p)*).

pirisch gewählte Verschiebungsfaktoren kann allerdings nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob und welche der möglicherweise aus Radikalreaktionen entstehende Verbindungen im Reaktionsgemisch vorliegt. Die Bildung von 2-Oxobutanal kann dagegen als gesichert angesehen werden, sie wurde zuvor schon in anderen Untersuchungen beobachtet [61] und die Übereinstimmungen des theoretischen Spektrums in Abb. 6.15b mit dem Hochdruckreaktionsspektrum in Synthetischer Luft ist sehr hoch (Banden bei 1455, 1412, 1357, 1169 cm⁻¹). Zusätzlich kann durch Betrachtung der Druckdifferenzspektren festgestellt werden, dass das Signal bei 2840-2790 cm⁻¹ im Synthetische Luft-Spektrum nicht mehr auftaucht, hier kann also auf eine druckunabhängige Bildung und damit den Zerfall des (im untersuchten Bereich druckunabhängig zerfallenden) Primärozonids als alleinige Quelle geschlossen werden. In Stickstoff ist das Signal unter Hochdruckbedingungen stärker ausgeprägt, was möglicherweise auf die Bildung eines weiteren Aldehyds hinweist, welcher im gleichen Bereich absorbiert und in Stickstoff vermehrt gebildet wird. Eine andere Möglichkeit ist, dass in Stickstoff unter Hochdruckbedingungen weitere Kanäle

zur Bildung von 2-Oxobutanal führen, die unter Niederdruckbedingungen oder in Sauerstoffanwesenheit nicht beschrieben werden können. Auch die Bildung des Succinaldehyds ist als wahrscheinlich anzusehen.

Alken	Produkt	SL,HD	SL,ND	N ₂ ,HD	N ₂ ,ND	Abb.
1P3N	HCOOH	+	++++	++	+++	D.14b
	C ₂ H ₄	o	+	o	+	D.14b
	H ₂ CO	++	++	+	+	D.14e
	Methylketen	+	++	+	++	D.14d
4PAL	HCOOH	+	+++	+	++	D.15c
	C ₂ H ₄	++	+++	++	++	D.15c
	H ₂ CO	+++	+++	++	+	D.15e

Tab. 6.7.: Nachgewiesene Produkte für 1-Penten-3-on und 4-Pentalen.

Tabelle 6.7 zeigt neben einer unter Niederdruckbedingungen erhöhten Ameisensäure- und Ethenausbeute auch, dass beide vermehrt in Synthetischer Luft gebildet werden. Dies wird durch die Reaktionsspektren in Abb. D.14b und D.15c bestätigt.

Wie bei 1-Penten-3-on zeigen sich auch für 4-Pentalen, z.T. im Bereich der C–O-Schwingungen, Signale bei 1116, 1074, 1004 und 998 cm⁻¹. Letztere kann dem Ameisensäureanhydrid zugeordnet werden. Dieses wurde bereits in verschiedenen Studien zur Ethenozonolyse als ein Produkt identifiziert [38, 60] und könnte, durch das Auftreten von Ameisensäure im Reaktionsgemisch ebenfalls bei der 4-Pentalenozonolyse gebildet werden. Da die Bande bei 1106 cm⁻¹ von der der Ameisensäure überlagert ist, wird der Befund durch das Auftreten einer schwachen Bande bei 1830-1810 cm⁻¹ gestützt, die sowohl im Hochdruckspektrum in Synthetischer Luft in Abb. D.15e zu erahnen und in den Druckdifferenzspekren in Abb. 6.16 deutlich zu erkennen ist.

Ethen kann sich durch den unimolekularen Zerfall der CRIEGEE-Intermediate bilden, wie WOLF *et al.* [17] bereits für Methylcyclohexen zeigen konnten. Dort zerfällt das *syn*-CI über den Hydroperoxidkanal, nach Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid stabilisiert sich das entstehende Alkylradikal schließlich unter Ethenabspaltung (vgl. Abb. 2.8 in Kap. 2.2.2.2). Dieser Bildungsweg ist durch die mögliche Stoßstabilisierung der Intermediate in Konkurrenz zum unimolekularen Zerfall abhängig vom Gesamtdruck. Die Ethenbildung ist für 4-Pentalen

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

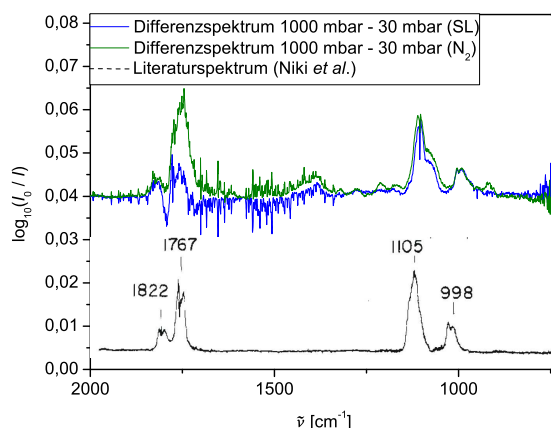


Abb. 6.16.: Vergleich der Druckdifferenzspektren der 4-Pentenalozonolyse mit einem Literaturspektrum von NIKI *et al.* [60].

in beiden Druckregimes recht ausgeprägt, wie die sichtbare rotationsaufgelöste Bande zwischen ca. 1050-900 cm^{-1} zeigt. Während WOLF diese Beobachtungen erst bei deutlich niedrigeren Drücken (ca. 150 mbar) machen konnte, ist für 4-Pentenal durch die destabilisierende Wirkung der Aldehydgruppe der C–C-Bindungsbruch offenbar schon bei Atmosphärendruck konkurrenzfähig zur Stoßstabilisierung und die gebildeten Intermediate nur in geringem Umfang stabilisierbar.

Zudem tauchen in Abb. D.14b der 1-Penten-3-onspektren drei recht intensive Banden mit Zentren bei 1091, 1030 und 988 cm^{-1} auf, die vor allem unter Hochdruckbedingungen hervortreten. WINTERHALTER *et al.* [126] konnten in diesem Wellenzahlbereich bei der Ozonolyse von β -Pinen Signale des entstehenden Sekundärozonids identifizieren. Unter Berücksichtigung möglicher Verschiebungen durch abweichende organische Reste am Trioxolanring könnten daher C–O-Einfachbindungen und O–C–O-Schwingungen für einen Teil dieser Signale verantwortlich sein. Diese Struktur motive tauchen allerdings auch in potenziell gebildeten Peroxiden auf, so dass diese ebenfalls in diesen Wellenzahlbereichen Signale zeigen können, wie bereits anhand der theoretisch berechneten Spektren in Abb. 6.14a gezeigt wurde. Daher können die Peaks an dieser Stelle nicht einer bestimmten Verbindung zugeordnet werden. Allerdings weist die Zunahme der Intensität unter Hochdruckbedingungen darauf hin, dass die Verbindung erst bei recht hohen Gesamtdrücken stabilisiert wird

und ansonsten zerfällt, was allerdings für die Sekundärozonide ebenso wie das Propionylradikal als eines der Edukte der theoretisch berechneten Peroxide zutrifft⁶, wodurch auch die Bildung der gewählten Peroxide aus Propionylperoxyradikal und den entstehenden stabilisierten CRIEGEE-Intermediaten unter Hochdruckbedingungen begünstigt sein sollte. Die höhere Bandenintensität in Synthetischer Luft spricht für eine Beteiligung von Sauerstoff, was Peroxide als Verursacher ebenfalls nicht ausschließt.

Die Formaldehydbildung in der Ozonolyse des 1-Penten-3-on ist eher vom Druck als vom verwendeten Badgas abhängig, wobei auch jene nicht sehr stark ausgeprägt ist. 4-Pentenal zeigt in Synthetischer Luft in beiden Druckregimes eine höhere Ausbeute als in Stickstoff, wo wiederum unter Niederdruckbedingungen eine leicht reduzierte Ausbeute vorlag.

Der CO-Bereich in Abb. D.14c zeigt mit seiner Bandenintensität eher eine Druck- als eine Badgasabhängigkeit (vgl. auch die berechneten CO-Ausbeuten in Tab. B.2), Kohlenstoffmonoxid kann unter anderem aus dem Zerfall schwingungsangeregter CRIEGEE-Intermediate entstehen. Weiterhin zeigt die Differenzbildung der Reaktionsspektren durch die geschwungene Grundlinie, dass eine weitere Substanz in diesem Wellenzahlbereich absorbiert. Durch Korrektur dieses Bereiches um die CO-Signale kann in Abb. D.14d ein Signal zwischen $2165\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ (Zentrum bei ca. 2136 cm^{-1}) sichtbar gemacht werden, dass wahrscheinlich durch die Bildung von Methylketen ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$) zu erklären ist. Diese Substanz absorbiert laut WINTHER *et al.* [127] mit der antisymmetrischen $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Valenz bei $\nu_4 = 3136\text{ cm}^{-1}$, was anhand des Literaturspektrums dieses Bereiches in Abbildung D.14f gezeigt ist. Die Bildung des Methylketens ist potenziell über mehrere Wege denkbar, bildlich werden die im Folgenden beschriebenen Reaktionen in Abb. 6.20a in Abschnitt 6.2.3 dargestellt.

Zunächst könnte das $\text{C}_4\text{-Cl}$ nach Wasserstoffatomabstraktion an der CH_2 -Gruppe zwischen Keto- und Carbonyloxid-Kohlenstoffatom gespalten werden, woraus neben Methylketen als weitere Zerfallsprodukte aus der abgespaltenen CHOOH -Einheit schwingungsangeregte Ameisensäure, Wasser und Kohlenstoffmonoxid entstehen könnten.

⁶Hou *et al.* [125] bestimmten für die Reaktion Propionylradikal+ O_2 eine Reaktionsenthalpie von -32.5 kJ/mol .

Auch das Propionylperoxyradikal kommt als Ursprungsmolekül für Methylketen in Betracht. In einer theoretischen Studie untersuchten HOU *et al.* [125] die Reaktion von Propionylradikalen mit Sauerstoff, wobei Methylketen als eines der Produkte berechnet wurde. Allerdings wird es von den Autoren bei höheren Gesamtdrücken als lediglich in geringer Ausbeute gebildete Verbindung von untergeordneter Bedeutung angesehen.

Einen weiteren möglichen Reaktionsweg des Propionylradikals eröffnen die in der Ozonolysereaktion gebildeten OH-Radikale. Diese könnten durch die Wasserstoffabspaltung in β -Position zur Carbonylgruppe direkt zur Methylketenbildung führen. Eine analoge Reaktion wurde bereits von HAYNES *et al.* [128] für die Photolyse von Diethylketon vorgestellt. Innerhalb dieses Mechanismus abstrahieren Ethylradikale ein H-Atom an der CH_2 -Gruppe des Ketons, wodurch das entstehende Radikal zum Zerfall zu Methylketen und Ethylradikalen gebracht wird.

Insgesamt ist in Abbildung D.14d eine deutliche Druckabhängigkeit der Methylketenbildung zu beobachten. Dies weist auf die Bildung aus einer unter Niederdruckbedingungen nur unzureichend stabilisierbaren Verbindung hin. Auch ist lediglich eine leichte Hemmung unter Sauerstoffabwesenheit zu erkennen. Wenn nur die oben genannten Bildungswege als Möglichkeiten in Betracht gezogen werden, kommt die erste Reaktion in Frage, da in ähnlichem Maße wie Methylketen auch CO gebildet werden sollte. Die CO-Bildung ist unter Hochdruckbedingungen nicht signifikant vom Badgas abhängig, wie es auch für die Intensität der Methylketenbande zutrifft. Lediglich im Niederdruckfall wird mehr CO wie auch Methylketen in Synthetischer Luft gebildet. Auch der Weg, der von HAYNES [128] vorgeschlagen wurde, ist in Betracht zu ziehen, da die OH-Radikalkonzentration in Synthetischer Luft höher sein sollte als in Stickstoff [48] und damit die Reaktion zu Methylketen vermehrt ablaufen sollte und die Ausbeute erhöht ausfällt.

6.2.2.3. Carbonsäuren

Die Produktzusammensetzung in der Gasphase zeigt unter Hochdruckbedingungen keine ausgeprägte Abhängigkeit vom verwendeten Badgas (Abb. D.17a und D.19a), während in den Druckdifferenzspektren einige Unterschiede er-

kennbar sind (Bild D.17b bzw. D.19b). Diese betreffen für Methacrylsäure zum einen den Gerüstbereich mit einem Signal bei $1146\text{-}1094\text{ cm}^{-1}$ in Stickstoff, für Butensäure bei $1171\text{-}1057\text{ cm}^{-1}$ in Synthetischer Luft. Weiterhin ist ein deutlicher Unterschied im Carbonylbereich ($\text{C}=\text{O}$ -Schwingung bei $1860\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$) sichtbar.

Bemerkenswert ist, dass schon in den Hochdruckspektren für Butensäure in Abb. D.19a bei $2200\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ deutliche Ketenbanden zu erkennen sind.

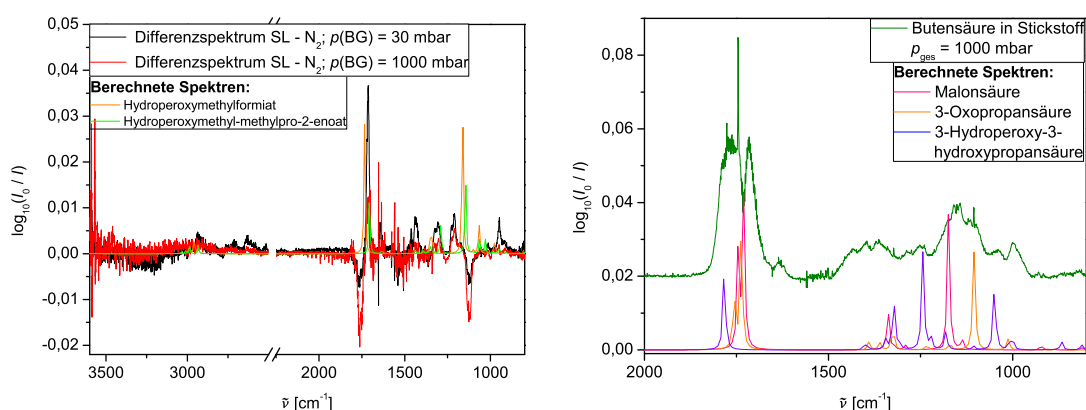
In den Reaktionsspektren der Methacrylsäure tauchen erstmals Signale oberhalb von 3200 cm^{-1} auf, was auf die Bildung von Verbindungen mit OH-Gruppen hinweist, da die freie O–H-Schwingung im Bereich um 3500 cm^{-1} absorbiert [129]. Die für diese Peaks verantwortlichen Verbindungen scheinen druckunabhängig gebildet zu werden, da sie in den Differenzspektren nicht mehr zu sehen sind. Der etwas unterschiedliche Verlauf der Grundlinien in den Differenzspektren oberhalb von 3000 cm^{-1} ist nicht aussagekräftig. Es könnte sich hier um Reste der Eduktsignale handeln, die aufgrund des nichtlinearen Verhaltens der gebundenen OH \cdots O-Schwingungen durch Dimerbildung kaum vollständig zu korrigieren sind. Allerdings absorbieren in dem Bereich zwischen $2850\text{-}2720\text{ cm}^{-1}$ auch aldehydische CH-Schwingungen [129], so dass die schwachen positiven Signale in diesem Bereich im Niederdruckspektrum teilweise mit der Differenz bei 1710 cm^{-1} im $\text{C}=\text{O}$ -Bereich der Aldehyde zusammengehen und erklärt werden können.

Die Badgasdifferenzspektren der Methacrylsäure in Abb. 6.17a zeigen im Hoch- und Niederdruckfall ähnliche Differenzen, allerdings in unterschiedlich starken Intensitäten, wobei die meisten Banden positiv, d.h. vermehrte Produktbildung in Synthetischer Luft, sind ($1710, 1436, 1312, 947\text{ cm}^{-1}$). Ausnahmen bilden die Banden im Carbonyl- ($1794\text{-}1739\text{ cm}^{-1}$) und eine im Gerüstbereich bei $1146\text{-}1094\text{ cm}^{-1}$. Letztere könnte aufgrund ihrer P-Q-R-Struktur eventuell zu einer C–O–C-Streckschwingung eines Anhydrids gehören. Weiterhin sind in den Differenzspektren im Bereich $1054\text{-}994\text{ cm}^{-1}$ und $968\text{-}931\text{ cm}^{-1}$ insgesamt drei recht breite Banden zu erkennen, die im Bereich potenzieller SOZ-Signale liegen, allerdings wegen fehlender Referenzspektren nicht sicher identifiziert werden konnten. Beispielhaft wurden die berechneten IR-Spektren zwei verschiedener Hydroperoxidverbindungen, die nach Vorschlag von NEEB *et al.* [59] aus der Reaktion des stabilisierten $\text{C}_1\text{-Cl}$ mit der in der Reaktion gebildeten

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

Ameisensäure bzw. Methacrylsäure selbst stammen könnten, theoretisch bestimmt (Korrekturfaktor 0.9658). Es zeigen sich recht gute Übereinstimmungen mit den höchsten Signalen der experimentellen Spektren, ohne sie allerdings einer bestimmten der getesteten Verbindungen zuordnen zu können.

Insgesamt kann wie bei den untersuchten Carbonylverbindungen durch die Ähnlichkeit der beiden Differenzspektrenarten (Gesamtdruck vs. Badgas) darauf geschlossen werden, dass eine Änderung des Gesamtdruckes für die gebildeten Intermediate eine ähnliche Wirkung entfaltet wie die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff als Reaktionspartner.



(a) Differenzspektren Synthetischer Luft und Stickstoff für Methacrylsäure, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, Vergleich mit Theoriespektren. (b) Reaktionsspektren der Butensäure in Stickstoff (Hochdruckfall), Vergleich mit Theoriespektren.

Abb. 6.17.: Vergleich experimentell und theoretisch ermittelter Spektren (*B3LYP/6-311+G(d,p)*), Verschiebung letzterer jeweils um den Faktor 0.9658.

Für Butensäure sind zwei breite Peaks um 997 und 1040 cm⁻¹, die mit dem Gesamtdruck zunehmen, sowie eine starke Carbonylbande (1840-1650 cm⁻¹) zu beobachten. Die erhöhte Intensität im Hochdruckfall sowie der Wellenzahlbereich könnten für die ersten beiden auf Sekundärozonide als Produkt hinweisen, eine sichere Zuordnung kann allerdings zunächst nicht erfolgen. Aus diesem Grund wurden theoretische Frequenzspektren (*B3LYP/6-311+G(d,p)*) für verschiedene Strukturen berechnet (vgl. Kap. 5.4), die während der Ozonolyse der Butensäure entstehen können (s. Abbildung I.2). 3-Hydroperoxy-3-hydroxypropansäure, Malonsäure und 3-Oxopropansäure entstehen bei der

bimolekularen Reaktion des stabilisierten C₃-Cl mit hydroxylgruppentragenden Verbindungen, z.B. Wasser, wie NEEB *et al.* [59] als möglichen Reaktionspfad vorschlagen. 3-Oxopropansäure wird zusätzlich direkt aus dem Zerfall des Primärozonids gebildet. Abbildung 6.17b zeigt einen hohen Übereinstimmungsgrad aller drei möglichen Verbindungen (Korrekturfaktor 0.9658) bezüglich Peakposition und z.T. relativer Intensitäten mit den Hochdruckreaktionsspektrum in Stickstoff über den betrachteten Wellenzahlbereich, so dass eine Zuordnung einzelner Peaks durch die Restunsicherheit der Signalposition in den Theoriespektren kaum sinnvoll ist. Wahrscheinlich liegt ein Produktgemisch vor, das neben den in Betracht gezogenen möglichen Verbindungen weitere, oxidierte und in ähnlichen Bereichen absorbierende, Strukturen enthält. Weiterhin sei betont, dass die Hydroperoxyverbindung zwar mechanistisch möglich ist, allerdings nicht unbedingt in dieser Form gebildet werden muss und daher eher als Modellverbindung zu verstehen ist.

Alken	Produkt	SL,HD	SL,ND	N ₂ ,HD	N ₂ ,ND	Abb.
MACS	HCOOH	+	++	+	++	D.18b
	H ₂ CO	++	++	++	++	D.18c
	Keten	+	++	+	+++	D.18d
BENS	HCOOH	+	+++	++	+++	D.21b
	H ₂ CO	++	++	++	++	D.21c
	Keten	++	++++	+	+++	D.21d

Tab. 6.8.: Nachgewiesene Produkte für Methacrylsäure und Butensäure.

Die tabellarische Zusammenfassung zeigt, dass Ameisensäure wiederum unter Niederdruckbedingungen in größerer Ausbeute entsteht. In der Methacrylsäure- zeigt sich im Gegensatz zur Butensäureozonolyse keine Badgasabhängigkeit. Bei letzterer ist die Bandenintensität in Stickstoff leicht erhöht, was auf geringere Neigung der Intermediate zum Zerfall bei Stoßstabilisierung und gleichzeitiger Reaktionsmöglichkeit mit Sauerstoff hinweist.

Der C=O-Carbonylbereich zeigt eine druck- und badgasunabhängige Bildung von Formaldehyd aus beiden Carbonsäuren, was auf den Zerfall des POZ als alleinige Quelle hindeutet.

Abbildung D.18c zeigt für Methacrylsäure im Carbonylbereich ein weiteres Signal, dass in Stickstoff unter Hochdruckbedingungen am deutlichsten um

1757 cm^{-1} hervortritt. Unter anderem käme hier Ameisensäure in Frage, die um 1750 cm^{-1} ein starkes Signal zeigt (sehr ausgeprägter P-Zweig, Q-Zweig ist als scharfer Peak bei 1776 cm^{-1} erkennbar [130]). Desweiteren ist ein Dublettpeak bei 1837-1780 cm^{-1} erkennbar, der eventuell auf die Bildung einer Carbonsäure hinweist. Die Bildung einer Säure ist bei dieser Ozonolysereaktion wahrscheinlich, da der Peak um 1757 cm^{-1} in den Bereich der C=O-Schwingung eines Carbonsäuremonomers (1800-1740 cm^{-1} für Monomere, 1740-1650 cm^{-1} für Dimere [129]) fällt und auch im hohen Wellenzahlbereich bei 3465 cm^{-1} und 3386 cm^{-1} jeweils ein Signal erkennbar ist. Möglicherweise ist 2-Oxopropansäure, die zusammen mit dem unsubstituierten CRIEGEE-Intermediat aus dem POZ-Zerfall entsteht, für diese Signale verantwortlich.

Auch für Butensäure ist bei 1776 cm^{-1} das Signal der Ameisensäure zu erkennen, dessen Intensität analog zu dem bei 1106 cm^{-1} mit steigendem Gesamtdruck geringer ausfällt, dies äußert sich auch in weniger ausgeprägten P- und R-Zweigen (ca. 1829-1730 cm^{-1}). Zusätzlich ist auch mit der Überlagerung dieser Signale durch Peaks weiterer gebildeter Carbonyl- und Carbonsäureverbindungen zu rechnen (vgl. Abb. 6.17b).

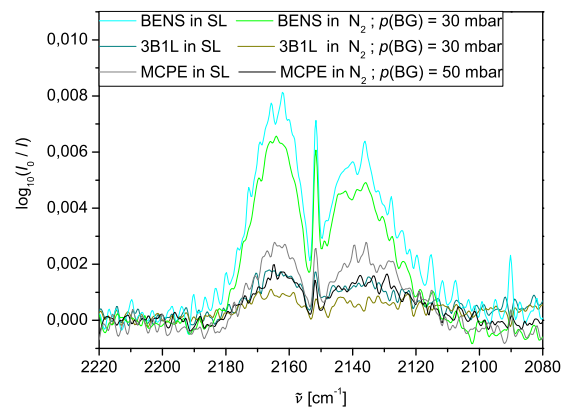
Nach Korrektur der Spektren um Kohlenstoffmonoxid lässt sich in Abbildung D.18d für Methacrylsäure unter allen Reaktionsbedingungen Keten erkennen, wobei die Ausbeute unter Niederdruckbedingungen im Vergleich zu den Hochdruckspektren erhöht ist und in Stickstoff vermehrt gebildet wird. Auch die Produktspektren der Butensäure zeigen im Bereich der Ketensignale (2200-2100 cm^{-1} , Abb. D.21d) die bereits bekannte Abhängigkeit vom Druck. Außerdem ist die Ausbeute in beiden Druckregimes jeweils in Synthetischer Luft leicht erhöht, was auf einen beschleunigten Zerfall der ketenbildenden Intermediate im Vergleich zur sauerstofffreien Umgebung hinweist.

Die Bildung von Ethen ließ sich in beiden Fällen nicht beobachten.

6.2.3. Ketenbildung - Zusammenfassung

Die Ketenausbeute ist bei der Butensäureozonolyse im Vergleich zu den übrigen vorher beschriebenen Edukten sehr hoch. Zur Veranschaulichung werden in Abb. 6.18 die Niederdruckspektren der Butensäure mit dem Strukturanalogen 1-Buten-3-ol und Methylcyclohexen als stärkstem nicht-voroxidierten Ketenbild-

Abb. 6.18: Reaktionsspektren im Niederdruckbereich, Kettenabsorbanz: Vergleich von Methylcyclopenten, 3-Buten-1-ol und Butensäure.



ner verglichen. Sie sind stets auf einen Ozonumsatz von 1 Pa skaliert.

Für alle Substanzen lässt sich feststellen, dass in Synthetischer Luft etwas mehr Keten als in Stickstoff gebildet wird. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktion eines Intermediates mit O_2 aus dem Badgas das entstehende Produkt durch die Eintragung einer höheren Überschussenergie soweit destabilisiert, dass es bevorzugt zerfällt. Die verschiedenen Ausbeuten von Butensäure und dem analogen Alkohol weisen darauf hin, dass die in der Säureozonolyse gebildeten Zwischenprodukte durch den von vornherein höheren Oxidationsgrad eher zum Zerfall neigen und schon unter Atmosphärendruck nur unzureichend stoßstabilisiert werden können, wie sich schon in der deutlich sichtbaren Kettenbande unter Hochdruckbedingungen in Abb. D.19a zeigt.

In der Literatur wurden verschiedene Bildungswege für Keten bereits theoretisch und experimentell untersucht. An dieser Stelle werden exemplarisch drei dieser Arbeiten diskutiert, die sich mit der Kettenbildung aus verschiedenen radikalischen Vorläufern unter Reaktion mit Sauerstoff beschäftigen. Die Auswahl erfolgte aus den oben genannten Überlegungen, dass in Sauerstoffanwesenheit eine höhere Ketenausbeute zu beobachten war, dieser also als Reaktionspartner von Bedeutung sein könnte. Das Auftreten von sauerstoffhaltigen radikalischen Kohlenwasserstoffverbindungen ist in der Ozonolyse bekannt. Auch OH-Radikale können für die Reaktionen von Bedeutung sein, wie in den im Folgenden vorgestellten Arbeiten gezeigt wird. Diese treten in sauerstoffhaltiger Umgebung in höherer Konzentration auf als in Stickstoffatmosphäre, allerdings sind diese Reaktionen in Anbetracht der wahrscheinlicheren Sauerstoffreaktion, durch die wesentlich höheren Partialdrücke, wohl von un-

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

tergeordneter Bedeutung. Allerdings muss hier auch beachtet werden, dass die Radikal + Radikal-Reaktionen schneller ablaufen können und die Unterschiede in den Ketenausbeuten zwischen den beiden verwendeten Badgasen recht gering ausfällt.

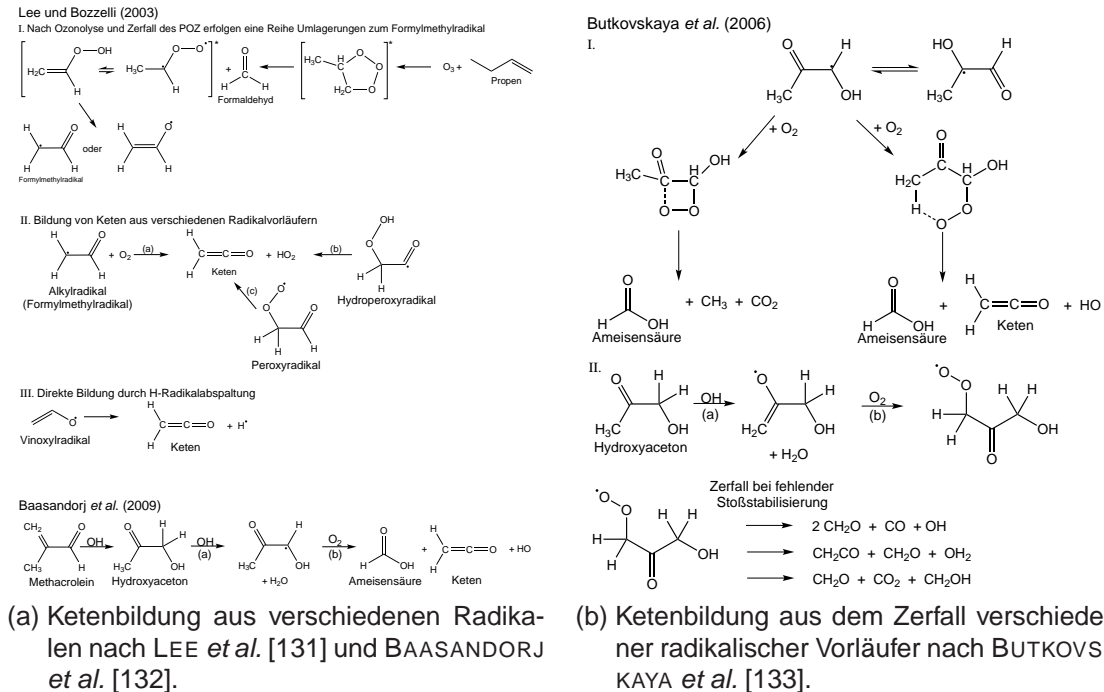


Abb. 6.19.: Vorschläge zur Ketenbildung aus Reaktionen unter Sauerstoffbeteiligung in der Literatur.

Die theoretische Arbeit von LEE *et al.* [131] betrachtet unter anderem die Reaktion des Formylmethylradikals (C H₂CHO) mit Sauerstoff, aus der Keten und das HO₂-Radikal entstehen. Ersteres wird z.B. in der Propenozonolyse gebildet, wie in Schritt (I.) der Abbildung 6.19a gezeigt ist. Wie auch unter anderem schon von OLZMANN *et al.* [113] berichtet, wird das Formylmethylradikal in der Ozonolyse ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen aus dem CRIEGEE-Intermediat gebildet, welches nach Wasserstoffwanderung und Bildung eines Vinylhydroperoxids schnell durch Bruch der schwachen O–OH-Bindung zerfällt. In Teil (II.) wird die nachfolgende Bildung von Keten durch unimolekularen Zerfall aus verschiedenen radikalischen Vorläufern gezeigt. Die genannten Peroxy- und Hydroperoxyradikale (Reaktionen b,c) können zunächst aus der vorangegangenen Reaktion des Alkyldradikals mit Sauerstoff entstehen, statt

dass nach bimolekularer Reaktion des Formylmethylradikals mit O_2 direkt Ketten und HO_2 resultieren, wie in Reaktion (a) dargestellt. Weiterhin geben die Autoren als zusätzliche Reaktionsmöglichkeit den unimolekularen Zerfall des Vinoxylradikals $C H_2CHO$ zu Keten und einem Wasserstoffradikal an, schränken allerdings ein, dass dieser nur bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen zur bimolekularen Reaktion konkurrenzfähig sei.

BAASANDORJ *et al.* [132] (Abb. 6.19a, unterer Teil) untersuchten experimentell und theoretisch die Kinetik der Hydroxyaceton + OH-Reaktion bei Niederdruckbedingungen (2-5 Torr). Dabei wird das Hydroxyaceton in der Oxidationsreaktion von Methacrolein mit OH-Radikalen gebildet und ist daher vor allem für die Ketenbildung aus der in dieser Arbeit betrachteten Methacrylsäure interessant, außerdem ist die Reaktion aufgrund des natürlichen Vorkommens der Carbonylverbindung auch atmosphärenrelevant. Das gebildete Hydroxyaceton kann anschließend, wie für methylsubstituierte Hydroperoxide bekannt (vgl. [17,48]), mit OH-Radikalen unter Wasserabspaltung zu einem Alkylradikal reagieren, welches nach dem Vorbild von LEE *et al.* [131] mit Sauerstoff unter anderem zu Keten weiterreagieren könnte. Dieser Mechanismus ist allerdings wegen der zweimaligen Beteiligung von nur in geringer Konzentration vorkommenden OH-Radikalen als eher unwahrscheinlich einzuschätzen.

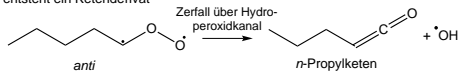
Das zuvor betrachtete Hydroxyaceton und seine Oxidation durch OH-Radikale wird auch in der Arbeit von BUTKOVSKAYA *et al.* [133] betrachtet, hier wird ebenfalls ein Mechanismus vorgestellt, der die auftretende Ketenbildung erklären soll (Abb. 6.19b). Nach der Bildung des mesomeriefähigen Alkylradikals (Teil I.), wie es etwa durch OH-Abspaltung aus einem Peroxyradikal entstehen kann, ist die sekundäre Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül möglich. Dabei entsteht entweder ein vier- oder ein sechsgliedriger Übergangszustand, die beide aufgrund der enthaltenen Überschussenergie weiter zerfallen können, wobei im letzten Fall direkt Keten gebildet werden kann. Diese Reaktionen sind nach Ergebnissen der Autoren effektiver gegenüber anderen, je niedriger die Reaktionstemperatur gewählt wird, da die zyklischen Übergangszustände dann leichter ausgebildet werden. Eine alternative Reaktionsmöglichkeit stellen BUTKOVSKAYA *et al.* mit dem Zerfall des $O OCH_2C(O)CH_2OH$ -Peroxyradikals vor. Dieses entsteht aus der OH-Reaktion des Hydroxyacetons und anschließender O_2 -Addition (Reaktionen (a) und (b) in II.). Wenn dieses Peroxyradikal nicht

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung

stoßstabilisiert wird, stehen ihm verschiedene Zerfallskanäle offen, wobei der ketenbildende Schritt von den Autoren als eher unwahrscheinlich gegenüber den anderen genannten, exothermeren Zerfällen angesehen wird.

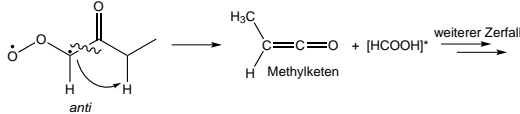
Nicht methylsubstituierte Cl: In einigen Fällen Ketenderivatbildung

1-Hexen
Durch H-Wanderung und OH-Abspaltung aus dem *anti*-Cl (analog zu Wolf (2010))
entsteht ein Ketenderivat

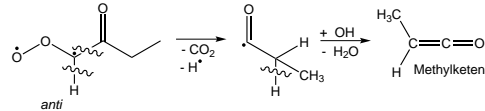


1-Penten-3-on: Mögliche Bildungswege für Methylketen

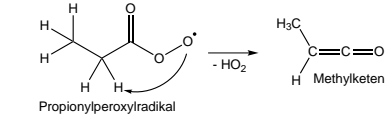
I. Direkter Zerfall des C₄-Cl unter Abspaltung schwingungsangeregter Ameisensäure



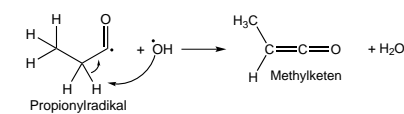
II. Direkter Zerfall des C₄-Cl (Weiterführung des Vorschlags nach O'Dwyer (2010))



III. Zerfall des Propionylperoxyradikals nach Hou *et al.* (2007)

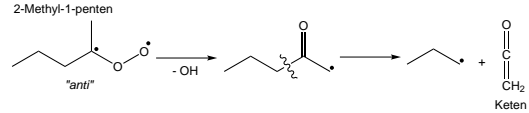


IV. Zerfall des Propionylradikals analog zu Haynes *et al.* (1951)

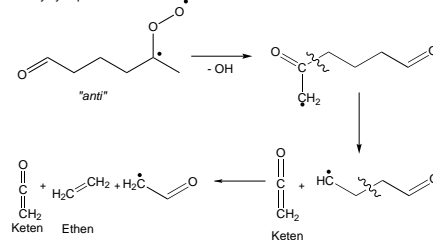


(a) Mögliche Wege zur Ketenderivatbildung einiger unsubstituierter Reaktanden, z.T. analog zu WOLF, O'DWYER, HOU, HAYNES [48, 61, 125, 128].

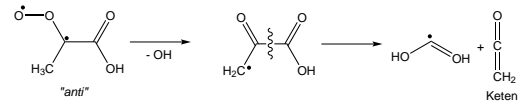
Methylsubstituierte Cl oder Cl mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen - Ketenebildung durch C-C-Bindungsbruch (vgl. Wolf *et al.* 2011)



Methylcyclopenten



Methacrylsäure



(b) Ketenebildung aus methylsubstituierten Ausgangsverbindungen, analog zu WOLF *et al.* [17].

Abb. 6.20.: Vorschläge zur Ketenebildung aus den verwendeten Edukten.

In den folgenden Ausführungen soll nun das unterschiedliche Reaktionsverhalten und die Neigung der in der vorliegenden Arbeit betrachteten Edukte zur Ketenebildung im Zusammenhang mit der reaktiven Struktur der Kohlenwasserstoffverbindungen interpretiert werden. In Abbildung 6.20a werden Reaktanden gezeigt, die keine Methylsubstituierung an der olefinischen Doppelbindung besitzen und infolgedessen in der Ozonolysreaktion kein Keten, sondern entsprechende Analoga bilden. Lediglich für 1-Hexen und 1-Penten-3-on konnten Signale im Wellenzahlbereich 2200-2100 cm⁻¹ beobachtet werden, die aufgrund mechanistischer Überlegungen auf *n*-Propylketen bzw. Methylketen zu-

rückzuführen sind. Im ersten Fall ist ein Zerfall über den Hydroperoxidkanal, wie bereits zuvor in Abbildung 2.11 (S. 35) ausführlich dargestellt wurde, wahrscheinlich. Die Bildung von Methylketen in der Ozonolyse des 1-Penten-3-ons ist potenziell über viele verschiedene Wege denkbar, wobei die relativ hohe Signalstärke durchaus auf mehr als einen ketenbildenden Reaktionskanal hinweisen könnte. Neben dem direkten Zerfall des C₄-CRIGEE-Intermediates in Methylketen über den Hydroperoxidkanal (I.) oder Abspaltung verschiedener (radikalischer) Bruchstücke (II.), wie für die Bildung anderer Produkte in ähnlicher Art bereits von O'DWYER *et al.* [61] vorgeschlagen wurde, gibt es auch hier Vorschläge zur Kettenbildung unter reaktiver Beteiligung von Sauerstoff. Dieser wird zur Bildung des Propionylperoxyradikals (vgl. Abb 6.15a) aus dem Propionylradikal benötigt. Aus der Peroxylverbindung kann im Anschluss durch Abspaltung eines HO₂-Radikals das Methylketen gebildet werden, wobei HOU *et al.* [125] diese Reaktion aufgrund ungünstiger Energetik als unwahrscheinlich gegenüber anderen Zerfallswegen bezeichnen.

HAYNES *et al.* [128] schlagen dagegen die direkte Bildung des Methylketens aus dem Propionylradikal aus der Reaktion mit einem OH-Radikal unter Wasserabspaltung vor, wobei aus der genannten Arbeit aufgrund unterschiedlicher Edukte und Reaktionsbedingungen (es wurde die Photodissoziation von Diethylketen untersucht) nicht ohne weiteres auf die Bedeutung für die vorliegende Methylketenbildung durch die Ozonolyse geschlossen werden. Unter anderem spricht die Reaktion durch die Abhängigkeit von einem in geringer Konzentration vorkommenden Radikal eher für eine geringere Bedeutung.

Abbildung 6.20b zeigt die bereits in den Arbeiten von WOLF *et al.* [17,48] vorgeschlagenen Reaktionswege für Edukte mit methylsubstituierter Doppelbindung. Bei diesen Verbindungen ist von einem Zerfall der CRIGEE-Intermediate über OH-Abspaltung und anschließendem C–C-Bindungsbruch auszugehen, wie für 2-Methyl-1-penten, Methylcyclopenten und auch die voroxidierte Methacrylsäure gezeigt wird.

Aus Butensäure resultiert trotz fehlender Methylsubstituierung, wie in Abb. 6.18 gezeigt, eine relativ hohe Ketenausbeute verglichen mit Methylcyclopenten als effektivstem nicht voroxidierten Ketensbildner und dem zur Säure analogen Alkohol. Prinzipiell sind verschiedene Wege, auf denen Keten gebildet werden kann, denkbar, die in der Diskussion in Abb. 7.1 (Seite 266) gezeigt

und erörtert werden.

Für 4-Penten-1-ol, 4-Penten-1-al und 1-Penten-3-ol konnten keine Signale bei 2200-2100 cm^{-1} nachgewiesen werden. Für die ersten beiden Verbindungen scheint dies aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit sinnvoll, da der Zerfall der Intermediate nicht zwangsläufig an den für die Ketenbildung entscheidenden Stellen im Molekül erfolgen muss. Allerdings weist das Fehlen eines Methylketensignals im Falle des zum 1-Penten-3-on bis auf den Oxidationsgrad identischen 1-Penten-3-ols darauf hin, dass eben dieser Unterschied entscheidend für das Reaktionsverhalten der in der Ozonolyse gebildeten Produkte sein kann. Die Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Stabilität bestimmter, potenziell ketenbildender, Zwischenprodukte mit zunehmendem Oxidationsgrad des Eduktes abzunehmen scheint.

Diese These wird auch durch den Vergleich der Ausbeuten für Butensäure und 3-Buten-1-ol gestützt, da bei ersterer ungefähr die vierfache Intensität der Ketenbande im Vergleich zum Alkohol beobachtet werden kann.

Dass bei 3-Buten-1-ol jedoch im Gegensatz zu 1-Penten-3-ol Keten gebildet wird, weist darauf hin, dass die Länge der Kohlenstoffkette ein entscheidender Faktor für den Zerfall bestimmter Intermediate zu dem betrachteten Produkt sein kann, da bei größeren Molekülen mehr Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, die eine Stabilisierung der Zwischenprodukte und eventuell nachfolgende Reaktionen gegenüber dem Zerfall bevorzugt ablaufen.

6.2.4. Produktstudien unter SO_2 -Beteiligung

In diesem Abschnitt werden Produktspektren gezeigt, die unter Anwesenheit von Schwefeldioxid aufgenommen wurden. Die Ergebnisse werden nach Strukturmotiv der Edukte geordnet präsentiert, wobei endozyklische Verbindungen eine Doppelbindung innerhalb, exozyklische eine außerhalb des Kohlenstoffringes besitzen. Generell birgt die Interpretation der gezeigten Infrarotspektren Probleme, da die Beteiligung von Schwefelsäure die Flüchtigkeit der entstehenden Aggregate und damit die Aufteilung zwischen Gas- und Partikelphase stark beeinflusst. Aus diesem Grund sind Intensitätsunterschiede generell nicht nur auf eine vermehrte oder verminderte Bildung während der Reaktion, sondern potenziell auch durch eine unterschiedlich ausgeprägte Neigung zu Kondensa-

tion aus der Gas- in die Partikelphase zurückzuführen.

6.2.4.1. Endozyklische Alkene

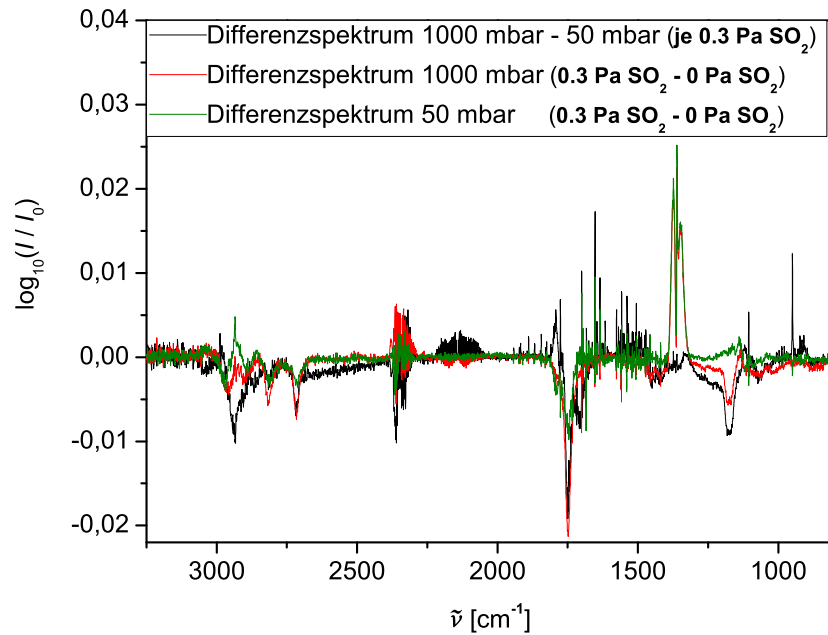
Cyclohexen

In Abbildung 6.21 sind Infrarotspektren von Cyclohexenozonolysen gezeigt. Dabei wurden bereits jeweils Differenzen zwischen unter SO_2 -Zugabe aufgenommenen Spektren bei verschiedenen Gesamtdrücken (in schwarz) bzw. SO_2 -haltigen und -freien Spektren bei identischem Gesamtdruck (in rot bei $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar, in grün bei $p_{\text{ges}} = 50$ mbar) gebildet. Dies hat den Zweck, direkt den Einfluss des Schwefeldioxids auf die gebildeten Gasphasenprodukte zeigen zu können. Folglich zeigen positive Banden an, welche Produkte unter Hochdruckbedingungen oder SO_2 -Anwesenheit vermehrt gebildet werden bzw. in der Gasphase auftreten, negative Banden stehen für vermindert gebildete oder in der Gasphase vorliegende Verbindungen.

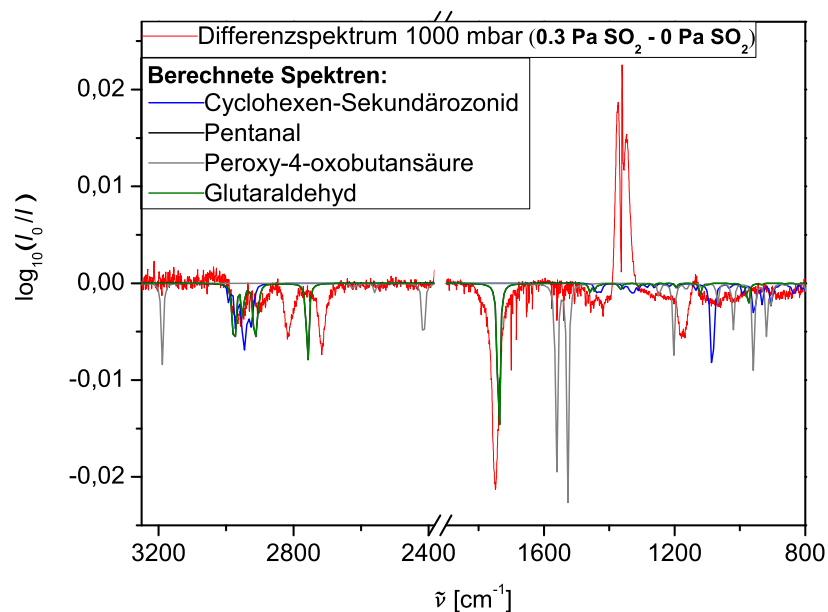
Die Spektren in Abb. 6.21a zeigen, dass Schwefeldioxid unabhängig von den herrschenden Druckbedingungen in der gewählten Reaktionszeit nicht vollständig umgesetzt wird (SO_2 -Peak um 1370 cm^{-1}). Auch zeigt sich druckabhängig kein deutlicher Unterschied im SO_2 -Umsatz, da das Differenzspektrum der beiden Produktspektren unter Schwefeldioxidzugabe bei 1000 bzw. 50 mbar keinen Peak mehr enthält.

Jedoch werden druckabhängig die Ausbeuten bestimmter Gasphasenprodukte beeinflusst. Das Differenzspektrum zwischen Hoch- und Niederdruckreaktion unter Zugabe von SO_2 zeigt mit einem scharfen Q-Zweig bei 950 cm^{-1} eine vermehrte Bildung von Ethen unter Niederdruckbedingungen. Auch Ameisensäure mit scharfen Q-Zweigen bei 1106 und 1776 cm^{-1} ist hier zu erkennen. Auf die Bildung dieser Verbindungen scheint eine Schwefeldioxidzugabe bei Betrachtung der Differenzspektren eine behindernde Wirkung auszuüben. Vor allem in dem in grün dargestellten Differenzspektrum bei Niederdruckbedingungen sind die Abnahmen bei den oben genannten Wellenzahlen zu beobachten, im Hochdruckfall sind sie im Rauschen dagegen gerade noch zu erahnen. Diese Beobachtungen könnten allerdings auch Artefakte von trotz Normierung leicht abweichenden Eduktumsätzen sein.

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung



(a) Differenzspektren von Cyclohexenozonolysen bei Hoch- und Niederdruckbedingungen mit und ohne SO_2 -Zugabe. Die Referenzspektren ohne SO_2 stammen aus bisher unveröffentlichten Daten von L. WOLF.



(b) Differenzspektrum von Cyclohexenozonolysen beim Gesamtdruck 1000 mbar mit und ohne SO_2 -Zugabe. Es wird verglichen mit Spektren aus quantenchemischen Rechnungen ((B3LYP/6-311+G(d,p)), vgl. Kapitel 5.4). Der Verschiebungsfaktor beträgt 0.965.

Abb. 6.21.: Ergebnisse der Produktbildungsexperimente des Cyclohexens unter SO_2 -Zugabe.

Kohlenstoffmonoxid wird beispielsweise abhängig von den herrschenden Reaktionsdrücken, z.B. durch den Zerfall instabiler Intermediate, gebildet. Weiterhin unterliegt die rotationsaufgespaltene Bande einer ausgeprägten Druckverbreiterungsproblematik. Folglich ist CO bei Differenzbildung zwischen Hoch- und Niederdruckbedingungen zwischen 2500-2050 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Weiterhin ist zu sehen, dass SO_2 -Zugabe die CO-Bildung im Hochdruckfall zu reduzieren scheint, während jedoch unter Niederdruckbedingungen kaum ein signifikanter Unterschied festzustellen ist.

Es sind einige negative Signale im Bereich von C=O-Carbonyl- (1750-1700 cm^{-1}) und Gerüstschwingungen (um 1170 cm^{-1}) zu erkennen, die unter Hochdruckbedingungen stärker ausgeprägt sind und damit das leicht verminderte Vorkommen einer Verbindung in der Gasphase in SO_2 -Anwesenheit anzeigen.

Unter Niederdruckbedingungen dagegen hat SO_2 auf den Bereich der Gerüstschwingungen und auch auf den Carbonylbereich weniger Einfluss. Daraus lässt sich ein geringerer Einfluss auf die unimolekulare Chemie (bei Zuhilfenahme von CO und Ameisensäure als Referenzsubstanzen für den unimolekularen Zerfall angeregter Intermediate) unter Niederdruck- als unter Hochdruckbedingungen ableiten. Die Reaktion $\text{SO}_2 + \text{CRIEGEE-Intermediat}$ scheint also hauptsächlich unter Hochdruckbedingungen von Bedeutung zu sein.

Der Vergleich mit quantenchemisch berechneten Spektren in Abb. 6.21b legt nahe, dass durch Schwefeldioxidaddition im Reaktionsgemisch eine Substanz mit einem Aldehyd- oder Ketonstrukturmotiv nur reduziert in der Gasphase vorliegt. Dies könnte mit einer erhöhten Kondensation mittelflüchtiger oxidierter Verbindungen an sauren Partikelkeimen (vgl. Abschnitt 2.8) bzw. einer weiteren Reaktion der Carbonylverbindungen in SO_2 -Anwesenheit zu schwerflüchtigeren Verbindungen und daraus folgender erhöhter Kondensation zu erklären sein.

Der Vergleich mit verschiedenen möglichen Substanzen erlaubt allerdings keine genaue Zuordnung, da sowohl Pentanal als auch Glutaraldehyd in ähnlichen Wellenzahlbereichen ihre Signale zeigen und eine Unterscheidung, trotz Verwendung eines Korrekturfaktors (empirisch: 0.965) zum Ausgleich des harmonischen Ansatzes in den Rechnungen, daher nicht gesichert möglich ist. Im Übrigen ist aufgrund der Komplexität des Ozonolysemechanismus ohnehin zu

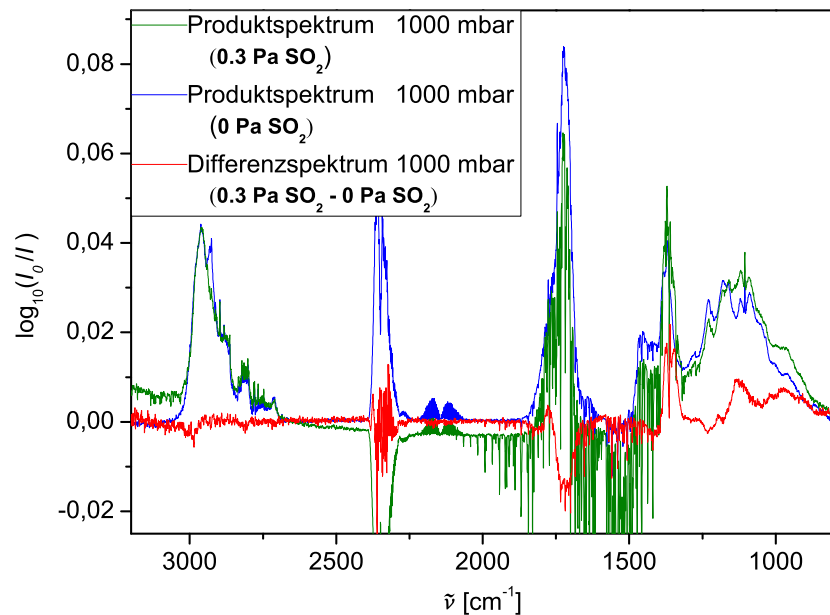
erwarten, dass ein Gemisch mehrerer Substanzen höheren Oxidationsgrads entsteht. Lediglich die Peroxy-4-oxobutansäure und wahrscheinlich auch das mögliche Sekundärozonid sind aufgrund ihrer Signallage recht eindeutig als Teil des Produktgemisches auszuschließen, allerdings kann eine Vielzahl weiterer, nicht berechneter, Produkte ebenfalls zu den im Spektrum sichtbaren Peaks beitragen.

α -Pinen

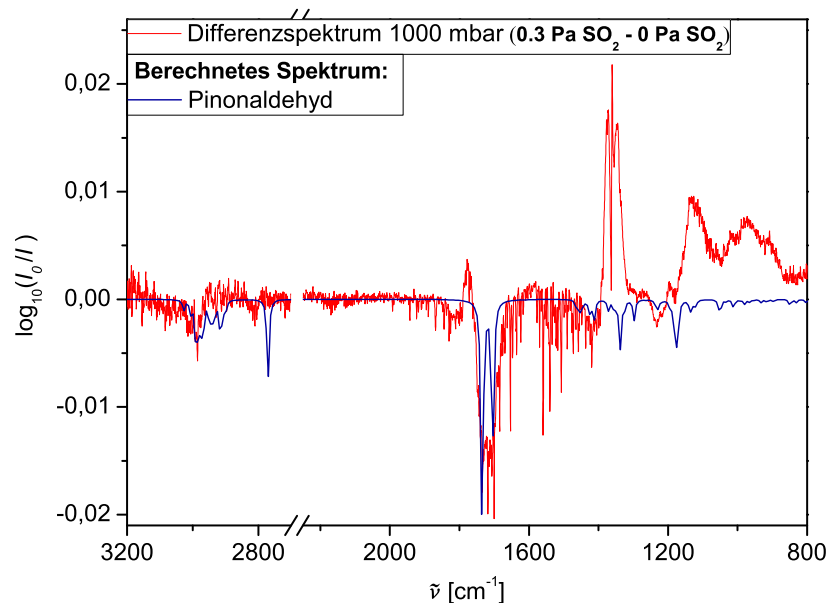
Zunächst werden in Abbildung 6.22a die Reaktionsspektren bei $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar mit (grün) und ohne SO_2 -Zugabe (blau) sowie das Differenzspektrum aus beiden (rot) gezeigt. Wie im Differenzspektrum zu erkennen, ist auch hier das zugegebene Schwefeldioxid nicht vollständig umgesetzt worden, zudem ist wie im Falle des Cyclohexens die Bildung von CO ($2250\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$) in SO_2 -Anwesenheit reduziert.

Weiterhin ist zu beobachten, dass die Bildung von Ameisensäure unbeeinflusst zu bleiben scheint, da der scharfe Q-Zweig bei 1106 cm^{-1} nicht zu erkennen ist. Dagegen ist im Fingerprintbereich um $1500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ eine deutliche Intensitätszunahme zu beobachten, während im C=O-Bereich um 1730 cm^{-1} eine starke negative Bande auftritt. Letztere könnte, wie bereits bei Cyclohexen, mit einer erhöhten Kondensation mittelflüchtiger Verbindungen unter eventueller Beteiligung verschiedener Reaktionen mit SO_2 oder H_2SO_4 zu erklären sein.

In Abbildung 6.22b zeigt der Vergleich des Differenzspektrums unter Hochdruckbedingungen mit einem berechneten Spektrum von Pinonaldehyd gewisse Übereinstimmungen. Vor allem im Bereich der Carbonyl-C=O-Absorbanz und der CH-Schwingungen um 3000 cm^{-1} treten sowohl im experimentell als auch im theoretisch ermittelten Spektrum (wiederum nach Verschiebung des letzteren um einen Korrekturfaktor von 0.965) Signale in den gleichen Wellenzahlbereichen auf. Jedoch tritt im aufgenommenen Spektrum kein starkes Signal um 2800 cm^{-1} auf, das im theoretischen Spektrum als aldehydische CH-Schwingung eine recht starke Intensität zeigt, stattdessen ist ein deutlicher Peak erst knapp unterhalb von 3000 cm^{-1} zu finden, was allerdings auch durch den empirisch bestimmten Verschiebungsfaktor des Theoriespektrums verursacht werden kann.



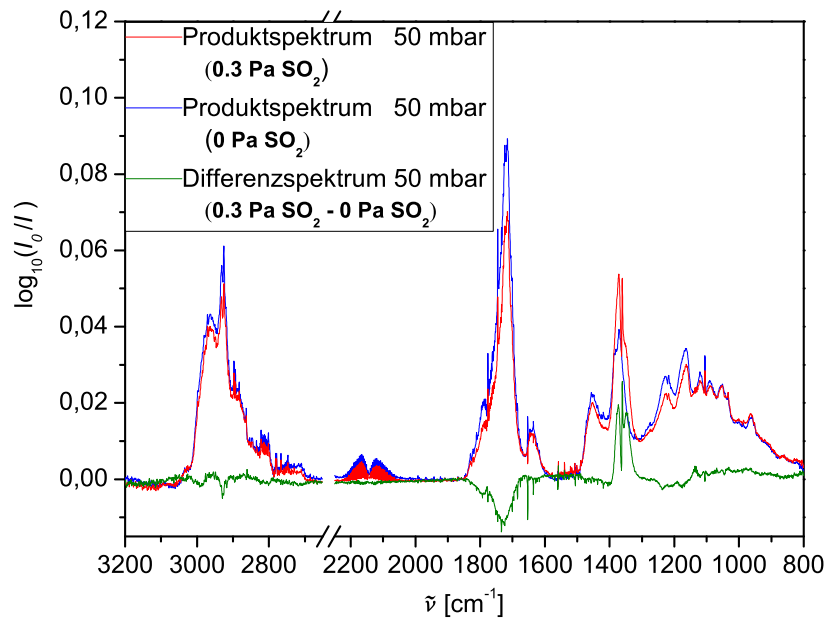
(a) Produkt- und Differenzspektrum von α -Pinenozonolyse bei Hochdruckbedingungen mit und ohne SO_2 -Zugabe. Das Referenzspektrum ohne SO_2 stammt von WOLF [48].



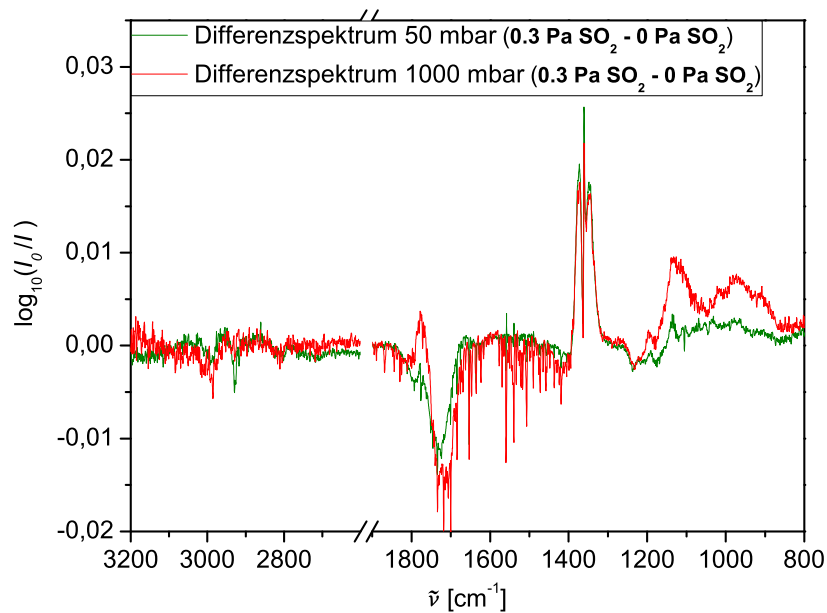
(b) Differenzspektrum von α -Pinenozonolyse beim Gesamtdruck $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar mit und ohne SO_2 -Zugabe. Es wird verglichen mit einem Spektrum aus quantenchemischen Rechnungen ($B3LYP/6-311+G(d,p)$, siehe Kapitel 5.4). Der Verschiebungsfaktor beträgt 0.965, zur besseren Erkennbarkeit wurde die Bandenintensität stärker gewählt, als es die Ausbeuten erwarten lassen. Der Vergleich relativer Intensitäten in beiden Spektren ist daher problematisch.

Abb. 6.22.: Ergebnisse der Produktbildungsexperimente des α -Pinens unter SO_2 -Zugabe.

6.2. Produktbildungsstudien - Qualitative Auswertung



(a) Produkt- und Differenzspektrum von α -Pinenozonolysen bei Niederdruckbedingungen mit und ohne SO_2 -Zugabe. Die Referenzspektren ohne SO_2 stammen von WOLF [48].



(b) Hoch- und Niederdruckdifferenzspektren von α -Pinenozonolysen.

Abb. 6.23.: Vergleich der Produktbildungsexperimente des α -Pinenens unter SO_2 -Zugabe bei verschiedenen Gesamtdrücken.

Allerdings gilt auch hier wiederum die Anmerkung, dass wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Produkte zu den aufgenommenen Signalen beiträgt. Auch die Wahl des Korrekturfaktors zur Verschiebung des berechneten Spektrums könnte ungünstig gewählt sein, so dass die Bandenpositionen nicht ausreichend genau wiedergegeben werden. Die Bildung und damit auch die Detektion von Pinonaldehyd im IR-Spektrum ist also zwar wahrscheinlich, aber nicht unbedingt für die gesamte Signalsärke im C=O-Bereich verantwortlich.

Abbildung 6.23 zeigt im oberen Teil (a) eine Darstellung der Produktspektren mit (rot) und ohne SO₂-Zugabe (blau) sowie die Differenz dieser beiden IR-Messungen im Niederdruckbereich bei $p_{\text{ges}} = 50$ mbar. Das Differenzspektrum ähnelt dem der Hochdruckreaktion, wie auch der Vergleich der Differenzspektren im unteren Teil 6.23b verdeutlicht. Die CO-Ausbeute ist von der Schwefeldioxidzugabe unter Niederdruckbedingungen nahezu unbeeinflusst, während die Ameisensäureausbeute leicht reduziert scheint. Letzteres könnte allerdings auch durch Abweichungen im Alkenumsatz zustande kommen. Das Signal im C=O-Bereich um 1730 cm^{-1} ist bei dem geringeren Gesamtdruck weniger stark ausgeprägt, was entweder auf eine verstärkte Kondensation oder eine von vornherein geringere Produktion der beteiligten Carbonylkomponente schließen lässt. Auch im Fingerprintbereich unterhalb von 1200 cm^{-1} ist die Intensität im Vergleich zur Hochdruckaufnahme verringert. Im höheren Wellenzahlbereich tritt erst ab 2900 cm^{-1} ein Signal auf, welches sich unter Umständen auf CH-Schwingungen der reduziert vorliegenden Carbonylkomponenten zurückführen lässt, da es ebenso wie der Peak um 1730 cm^{-1} eine negative Intensität aufweist.

6.2.4.2. Exozyklische Alkene

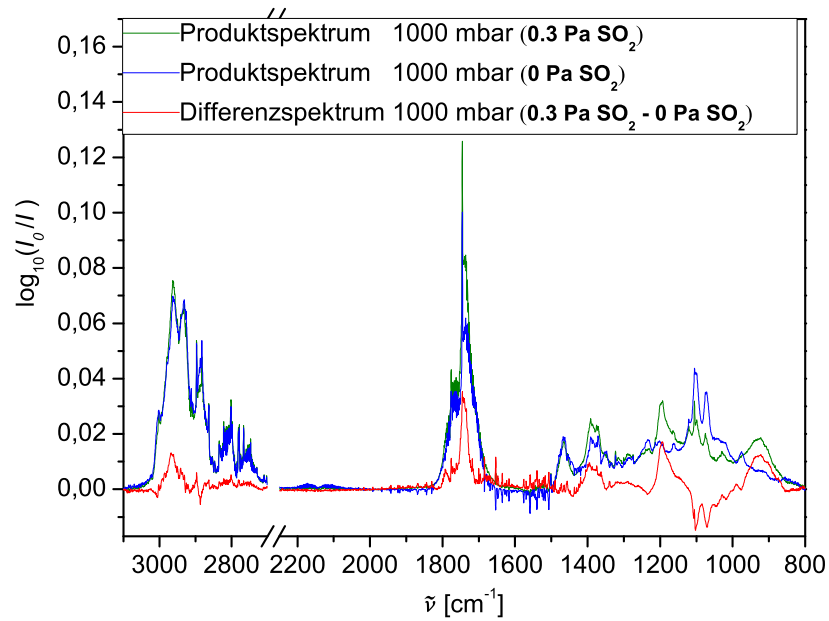
β-Pinen

Sowohl Produkt- als auch Differenzspektren (Abb. 6.24a) des exozyklischen *β*-Pinens zeigen einige systematische Unterschiede zu denen des endozyklischen *α*-Pinen.

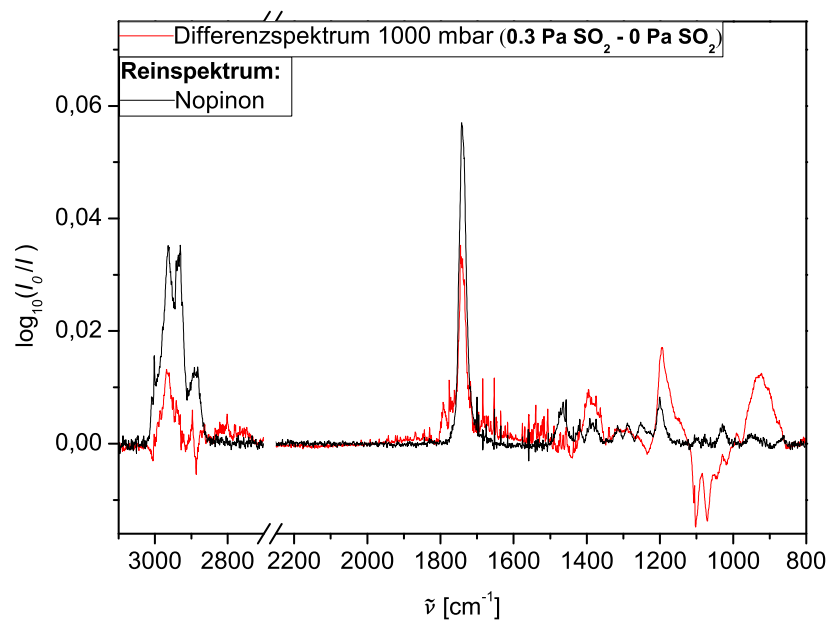
Zuerst fällt auf, dass das zugegebene SO₂ komplett verbraucht wurde, da ein entsprechendes Signal um $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ mit einem scharfen Q-Zweig

bei 1361 cm^{-1} in den Reaktionsspektren nicht mehr zu sehen ist. Desweiteren ist eine starke Zunahme im Carbonyl-C=O-Schwingungsbereich um 1740 cm^{-1} wie auch im Fingerprintbereich ($1440\text{-}1350$, $1230\text{-}1150$ und $975\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) festzustellen.

In Abbildung 6.24b zeigt der Vergleich des Differenzspektrums zwischen SO_2 -An- und Abwesenheit eine hohe Übereinstimmung mit dem von WOLF [48] übernommenen Reinspektrum des Nopinons. Nopinon entsteht während der Ozonolyse von β -Pinen aus dem POZ-Zerfall ($Y_{\text{NPN}}=0.16 \pm 0.04$ [126]) und wird bei Schwefeldioxidzugabe vermehrt gebildet. Im Gegensatz dazu scheint sich die SO_2 -Zugabe ungünstig auf die Stabilität des Sekundärozonids auszuwirken, da der entsprechende Peak als negatives Signal im Differenzspektrum auftaucht. WINTERHALTER *et al.* berichten von Absorbanzen dieser Verbindung im Falle von Ameisensäurezugaben u.a. bei 976 cm^{-1} ($Y_{\text{SO}_2}=0.16 \pm 0.05$ [126]). Dieser Peak ist in dem ohne SO_2 -Zugabe gemessenen (blauen) Spektrum bei 974 cm^{-1} anhand der Bandenform identifizierbar. Auch die weiteren Absorbanzen, die WINTERHALTER in seiner Arbeit angibt (um 1230 , 1103 bzw. 1071 cm^{-1}) entsprechen bis auf einige Wellenzahlen genau den Signalpositionen negativer Peaks im gemessenen Spektrum (um 1235 , 1102 bzw. 1071 cm^{-1}) und können daher dem Sekundärozonid des β -Pinens zweifelsfrei zugeordnet werden. Auch entsprechen diese Ergebnisse denen von WOLF *et al.* [17] zur β -Pinenozonolyse. Schwefeldioxid scheint also die Stabilisierung des Sekundärozonids zu verhindern.



(a) Produkt- und Differenzspektrum von β -Pinenozonolysen bei Hochdruckbedingungen mit und ohne SO_2 -Zugabe. Das Referenzspektrum ohne SO_2 stammt von WOLF [48].



(b) Hoch- und Niederdruckdifferenzspektren von α -Pinenozonolysen.

Abb. 6.24.: Vergleich des Hochdruckdifferenzspektrums des β -Pinsens unter SO_2 -Zugabe mit Nopinon als möglichem Produkt. Das Reinspektrum des Nopinons stammt von WOLF [48].

6.3. Produktstudien - Quantitative Auswertung

In diesem Abschnitt erfolgen Zusammenstellungen der quantitativen Produktauswertungen für OH-Radikale und Kohlenstoffmonoxid.

6.3.1. OH-Ausbeute

Die experimentelle Bestimmung der OH-Ausbeuten erfolgt auf Grundlage der Kinetikmessungen. Wie in Kap. 2.5 dargestellt, kann die OH-Ausbeute direkt aus dem relativen Verbrauch von Alken und Ozon über Gl. 2.28 ($Y_{OH} = \alpha - 1$) bestimmt werden. Für die in Tabelle 6.9 angegebenen Werte der Ausbeute wurden ausschließlich Experimente mit Alkenüberschuss in Synthetischer Luft herangezogen, da bei diesen Bedingungen davon ausgegangen werden kann, dass die OH-Radikale bevorzugt mit dem Alken reagieren. Eine zusätzliche Reaktion mit Ozon ist aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten daher zu vernachlässigen und die fehlende Korrektur der letztgenannten Nebenreaktion sollte keinen großen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse ausüben. Wo verfügbar, werden die durch Mittelwertbildung aus den in Tabelle A.6 im Anhang genannten Werten für α mit Literaturwerten für die Verbindung oder strukturell ähnliche Substanzen verglichen. Die angegebenen Fehler der relativen Verbräuche entsprechen Größtfehlern zum jeweiligen Mittelwert von α .

Der Informationswert der OH-Ausbeute liegt in der Möglichkeit, aus ihr auf den Anteil der gebildeten CRIEGEE-Intermediate rückschließen zu können. Wie bereits in der Theorie in Kap. 2.3.1 beschrieben, zerfallen *syn*-CI über den Vinylhydroperoxidkanal und führen zur Bildung eines OH-Radikals, während *anti*-CI nach Dioxiranbildung und Umlagerung zu einer heißen Säure nur zu einem geringen Teil zur OH-Produktion beitragen können, da der Mechanismus an dieser Stelle auch auf andere Kanäle verzweigt. Nach Untersuchungen von ALAM *et al.* [40] resultiert aus der Ethenozonolyse, wo pro Eduktmolekül zwei C₁-CI gebildet werden und anschließend weiter zerfallen, lediglich eine OH-Ausbeute von 0.17. Der Beitrag aus dem C₁-CI-Zerfall kann bei den untersuchten Verbindungen unter der gegebenen Bestimmungsgenauigkeit also vernachlässigt werden, da neben dem kleinen auch das große CI gebildet wer-

Edukt	α_{exp}	$Y_{\text{OH,exp}}$	$Y_{\text{OH,Lit}}$	Referenz
1-Hexen	1.4 ± 0.1	0.4	0.32	RICKARD [37]
2-Methyl-1-penten	1.7 ± 0.1	0.7	0.83	(Referenz: 2-Methyl-1-buten) [37]
Methylcyclopenten	2.3 ± 0.1	1.3	0.9	(Referenz: Methylcyclohexen) [37]
3-Buten-1-ol	1.4 ± 0.1	0.4	0.56 ± 0.15	(Referenz: 1-Buten) ALAM [134]
			0.41	(Referenz: 1-Buten) [37]
1-Penten-3-ol	1.3 ± 0.2	0.3	-	-
4-Penten-1-ol	1.5 ± 0.5	0.5	0.37	(Referenz: 1-Penten) [37]
1-Penten-3-on	1.4 ± 0.2	0.4	-	-
4-Pentenal	1.2 ± 0.2	0.2	0.37	(Referenz: 1-Penten) [37]
Methacrylsäure	2.4 ± 0.5	1.4	0.67 ± 0.18	(Referenz: 2-Methylpropen) ALAM [134]
Butensäure	1.6 ± 0.1	0.6	0.56 ± 0.15	(Referenz: 1-Buten) ALAM [134]

Tab. 6.9.: Experimentell erhaltene OH-Ausbeuten für die untersuchten Substanzen.

den kann, wobei letzteres mit steigender Substitution der Doppelbindung mit höherer Wahrscheinlichkeit entsteht.

Der Vergleich der reinen C₆-Kohlenwasserstoffverbindungen zeigt, dass 1-Hexen zur geringsten OH-Ausbeute führt. Daraus kann auch auf die vergleichbar geringe Wahrscheinlichkeit der *syn*-CI-Bildung geschlossen werden. Dies ist früher in diesem Kapitel schon im Zusammenhang mit Formaldehydbildung bei der 2-Methyl-1-pentenozoneolyse (Abschnitt 6.2.1.2) und der gebildeten Verhältnisse von großen und kleinen CI diskutiert worden und würde den Beobachtungen entsprechen. Für Methylcyclopenten und 2-Methyl-1-penten dagegen entsteht mit größerer Wahrscheinlichkeit das disubstituierte CI und damit resultiert für diese Verbindung folglich auch eine höhere OH-Ausbeute. Der recht hohe Wert für den zyklischen Kohlenwasserstoff ist wahrscheinlich auf die relativ hohe interne Energie zurückzuführen. Da schon das endozyklische Eduktmolekül eine gewisse Ringspannung aufweist, die durch die Ozonanlagerung und Entstehung lediglich eines CI-Moleküls weiter erhöht und nicht teilweise durch eine Translationsmode abgebaut werden kann, ist die Stabilisierung der CRIE-GEE-Intermediate nicht wahrscheinlich. So sollte ein höherer zerfallender Anteil der CI zu einer höheren OH-Ausbeute führen [44]. Da nach Untersuchungen von RICKARD *et al.* [37] der Hydroperoxidkanal die alleinige OH-Radikalquelle scheint, könnten bei Gültigkeit dieser Annahme anhand der OH-Ausbeuten direkt der Anteil des gebildeten *syn*-CI für die verschiedenen Verbindungen bestimmt werden. Allerdings weist der Wert von $Y_{OH} > 1$, der mechanistisch nicht unmittelbar zu erklären ist, entweder auf sekundäre OH-Quellen oder eine Fehlbestimmung des Wertes hin.

Beim Vergleich der ungesättigten Alkohole zeigt sich eine mit dem relativen Abstand der beiden funktionellen Gruppen im Eduktmolekül leicht ansteigende OH-Ausbeute, die sich allerdings innerhalb der Messgenauigkeit nicht signifikant unterscheidet. Zudem lassen die Literaturwerte der gewählten Vergleichssubstanzen eher einen gegenläufigen Effekt erwarten. Auch für die um eine Stufe höher oxidierten Carbonylverbindungen verringert sich die OH-Ausbeute mit steigendem Abstand der Doppelbindung zum sauerstoffsubstituierten Kohlenstoffatom.

Eine ähnlich hohe Ausbeute wie der zyklische Kohlenwasserstoff zeigt Methacrylsäure. Hier könnte der relative Verbrauch α durch zusätzlichen Säure-

verbrauch durch die Cl-Abfangreaktion beeinflusst sein, was sich auf die Berechnung der OH-Ausbeute auswirkt.

6.3.2. CO-Ausbeute

6.3.2.1. C6-Kohlenwasserstoffe

Die CO-Ausbeuten (Y_{CO}) stellen unter anderem einen Marker für den Zerfall des C₁-Cl dar und wurden über Zunahme des CO ($\Delta(\text{CO})$) bezogen auf den Ozonverbrauch ($\Delta(\text{O}_3)$) während der Reaktion bestimmt.

$$Y_{\text{CO}} = \frac{\Delta(\text{O}_3)}{\Delta(\text{CO})} \quad (6.2)$$

Kohlenstoffmonoxid kann innerhalb der Ozonolysereaktion über verschiedene Reaktionskanäle gebildet werden, eine Zusammenstellung ist bei WOLF *et al.* zu finden [17]. Neben dem direkten Zerfall des unsubstituierten C₁-Cl (vgl. Tabelle 2.1, S. 25) kann es auch aus einem der möglichen Zerfallskanäle des *anti*-Cl entstehen, wo aus einer schwingungsangeregten Säure außer CO ein Alkoholmolekül entstehen kann (vgl. Abb. 2.4). Zudem ist auch die Bildung aus Folgereaktionen des Vinylhydroperoxidkanals möglich, da es während des Zerfalls des Radikals zu Ethen abgespalten wird (vgl. Abb. 6.10). Neben dem Zerfall des C₁-Anteils zu CO ist allerdings zuvor die Ausbeute des C₁-Cl aus dem Primärozonid zu berücksichtigen.

Die CO-Auswertungen der einzelnen Experimente für die azyklischen Kohlenwasserstoffe finden sich unter Angabe der Reaktionsbedingungen in Tabelle B.1 im Anhang. Es sind Experimente in Synthetischer Luft und Stickstoff, jeweils bei Hoch- und Niederdruckbedingungen, durchgeführt worden. In Tabelle 6.10 sind dagegen nur 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten in Synthetischer Luft bei Atmosphärendruck gezeigt, die aufgrund verfügbarer vergleichbarer Literaturwerte an dieser Stelle eingehender betrachtet werden. Die Experimente wurden jeweils hinsichtlich der CO-Ausbeute bezogen auf den Ozonumsatz ausgewertet.

Die CO-Ausbeute ist bei 1-Hexen deutlich höher als bei 2-Methyl-1-penten.

6.3. Produktstudien - Quantitative Auswertung

Alken	C ₁ -Cl-Ausbeute aus POZ-Zerfall	Verzweigungs-verhältnis C ₁ -Cl zu CO	Berechnete CO-Ausbeute	Exp. bestimmte CO-Ausbeute (1000 mbar, SL)
1HEX	0.53 [37]	0.44 [39]	0.23	0.26
2M1P	0.28 [37] (2-Methyl-1-buten)	0.44 [39]	0.12	0.11

Tab. 6.10.: Abschätzung der CO-Ausbeuten der Ozonolysen von 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten auf alleiniger Grundlage des C₁-Cl-Zerfalls mit Literaturwerten von ATKINSON [39] und RICKARD [37], Vergleich mit experimentell bestimmten Ausbeuten bei $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar in Synthetischer Luft, normiert auf einen Ozonverbrauch von 1 Pa.

Dies erklärt sich allein schon aus dem Bildungsverhältnissen der möglichen Cl, da mit zunehmender Substitution der Doppelbindung im Verhältnis ein geringerer Anteil an unsubstituierten C₁-Cl entsteht [37], wie die Werte in der Tabelle zeigen. Durch Multiplikation der beiden Verzweigungsverhältnisse lässt sich anschließend die sich aus den Literaturwerten ergebende CO-Ausbeute berechnen und mit der experimentell bestimmten vergleichen. Die erwarteten Werte stimmen mit $Y_{\text{CO}} = 0.23$ bzw. 0.26 für 1-Hexen und $Y_{\text{CO}} = 0.12$ bzw. 0.11 für 2-Methyl-1-penten (als Vergleichssubstanz wurde in Ermangelung eines Literaturwertes der für 2-Methyl-1-buten verwendet) sehr gut mit den experimentell bestimmten in Tabelle 6.10 überein. Daher stammt die ermittelte CO-Ausbeute wohl hauptsächlich aus dem Zerfall des C₁-CRIGEE-Intermediates, während die übrigen Zerfallswege zu CO nur eine geringere Bedeutung haben sollten.

Bei Betrachtung aller in Tabelle B.1 (S. XI) für die reinen Kohlenwasserstoffverbindungen aufgelisteten Werte fällt auf, dass unter allen Reaktionsbedingungen für 2-Methyl-1-penten die kleinsten und für Methylcyclopenten die größten CO-Ausbeuten resultieren. Die Werte weichen unter den verschiedenen experimentellen Bedingungen durch die Verwendung unterschiedlicher Badgase und Einstellung verschiedener Drücke nicht signifikant voneinander ab. Allerdings können die numerischen Ergebnisse auch durch die Verwendung verschiedener Kalibrierspektren beeinflusst sein. Kohlenstoffmonoxid zeigt mit seiner rotationsaufgelösten Bande zwischen 2250-2050 cm⁻¹ im IR-Spektrum sowohl

bei Konzentrations- als auch Druckänderungen nichtlineares Verhalten. Daher wurden zur Bestimmung der Ausbeuten jeweils Kalibrierspektren verwendet, die unter gleichen Druckbedingungen aufgenommen worden waren und ähnliche Signalstärken aufwiesen. Beim Vergleich der Werte muss daher eine Konzentrationsungenauigkeit von mindestens 0.02 Pa für den Ozonverbrauch und ebenso für die im Spektrum bestimmten CO-Partialdrücke mit dementsprechenden Auswirkungen auf die Genauigkeit der CO-Ausbeute ([48], S. 77) berücksichtigt werden.

Der Zerfall von unsubstituierten CI ist durch den Gesamtdruck nur eingeschränkt beeinflussbar, zusätzlich wird anhand der Literaturwerte für die Kanalaufteilung der größte Teil der CO-Ausbeute bereits erklärt. Aus diesem Grund können an dieser Stelle die C₁-CRIGEE-Intermediate für die azyklischen Alkene als Hauptquelle des gebildeten Kohlenstoffmonoxids angenommen werden, die druckunabhängig und ohne Beeinflussung vorhandenen Sauerstoffs im Badgas zerfallen. Vermutlich liegt bei 1-Hexen noch ein geringer Beitrag aus dem Zerfall des *anti*-CI vor, der die Differenz zwischen Mess- und Literaturwert erklären könnte, allerdings weisen die Ergebnisse insgesamt auf einen geringen Zerfalls- und damit hohen Stabilisierungsgrad dieser Intermediate hin.

Für Methylcyclopenten dagegen lässt sich in Synthetischer Luft vor allem unter Niederdruckbedingungen ein deutlicher Anstieg der CO-Ausbeute im Vergleich zu Stickstoff als Badgas feststellen ($Y_{\text{CO},\text{N}_2} = 0.32$ vs. $Y_{\text{CO},\text{SL}} = 0.42$). Methylcyclopenten kann aus der Ozonolyse keine unsubstituierten CRIGEE-Intermediate bilden. Es ist zu vermuten, dass die Bildung von Kohlenstoffmonoxid durch den Zerfall entstehender Intermediate im Vinylhydroperoxidkanal, wie WOLF *et al.* [17] ihn für Methylcyclohexen vorgeschlagen haben, zustande kommt und der bereits für die Erklärung der Produktion von Ethen und Keten herangezogen wurde (vgl. Abb. 6.10).

6.3.2.2. Voroxidierte Verbindungen

Im Anhang findet sich in Tabelle B.2 (Seite XII) eine Zusammenstellung der CO-Ausbeuten in Experimenten mit Alkoholen, Carbonylverbindungen und Carbonsäuren. Bei den voroxidierten Verbindungen lässt sich im Gegensatz zu den azyklischen Kohlenwasserstoffverbindungen eine Druckabhängigkeit in der

CO-Bildung feststellen. Generell zeigen sich unter Niederdruckbedingungen höhere CO-Ausbeuten als in Hochdruckexperimenten im gleichen Badgas. Weiterhin ist zu erkennen, dass die untersuchten Alkohole und Carbonylverbindungen in Synthetischer Luft höhere Ausbeuten zeigen als in Stickstoff, während die Carbonsäuren die gleiche Druckabhängigkeit, aber einen gegenteiligen Effekt bezüglich des Badgases zeigen.

Als Vorgriff zu den später dargestellten Ergebnissen der Partikelbildungsmessungen sei an dieser Stelle bereits angemerkt, dass die CO-Ausbeuten für die sauerstoffhaltigen Reaktanden ein ähnliches Verhalten bei Veränderungen des Druckes und des verwendeten Badgases wie die Partikel ausbeuten zeigen.

6.4. Partikelbildungsstudien

In Tabelle A.4 in Anhang A.2.3 sind detaillierte Angaben zu Anfangskonzentrationen, Additiven und verwendeten Badgasen zu finden. Generell wurden die Anfangskonzentrationen der Alkene und des Ozons sowie die Reaktionszeiten in den jeweiligen Messreihen konstant gehalten, während Parameter wie der Gesamtdruck, die Beschaffenheit des Badgases oder die Zugabe von bestimmten Additiven variiert wurden. Da in den SO₂-Zugabeexperimenten auch die Konzentration dieser Additiven einzeln variiert wurde, werden diese noch einmal unter Angabe eines Mittelwertes für die Anfangskonzentrationen des Alkens und Ozons wiederholt bzw. ausführlicher genannt.

Die vorgestellten Ergebnisse (ohne SO₂-Beteiligung) wurden in der Regel nach einer Wartezeit von $t_R = 600$ s zwischen Reaktionsbeginn und Aufnahmebeginn der SMPS-Messung erhalten. Ausnahmen bilden dabei die Substanzen Methylcyclopentan, 4-Penten-1-ol und 1-Penten-3-on, wo aufgrund höherer Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bereits nach $t_R = 300$ s mit der Aufnahme der Partikelmessungen begonnen werden konnte, da die Reaktion zu diesem Zeitpunkt vollständig abgelaufen war. Bei allen Experimenten herrschte in der Reaktionszelle eine Temperatur von $T = 295 \pm 2$ K.

Vor den eigentlichen Partikelbildungsexperimenten wurden für alle Substanzen Messreihen mit variablen Ozonanfangskonzentrationen bei konstanter Al-

kenkonzentration, die der in den durchzuführenden Messreihen entsprach, und gleich bleibendem Gesamtdruck durchgeführt. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass die Ozonanzfangskonzentration jenseits der Nukleationschwelle gewählt war. Dort sollten die Massenausbeuten linear mit der umgesetzten Alkenmenge zunehmen [21]. Beispielhaft ist dies in Abbildung 6.25 für die reinen C₆-Kohlenwasserstoffe mit den sich ergebenden Massenausbeuten und gebildeten Anzahlen (jeweils Mittelwerte aus den drei partikelreichsten Verteilungen) gezeigt.

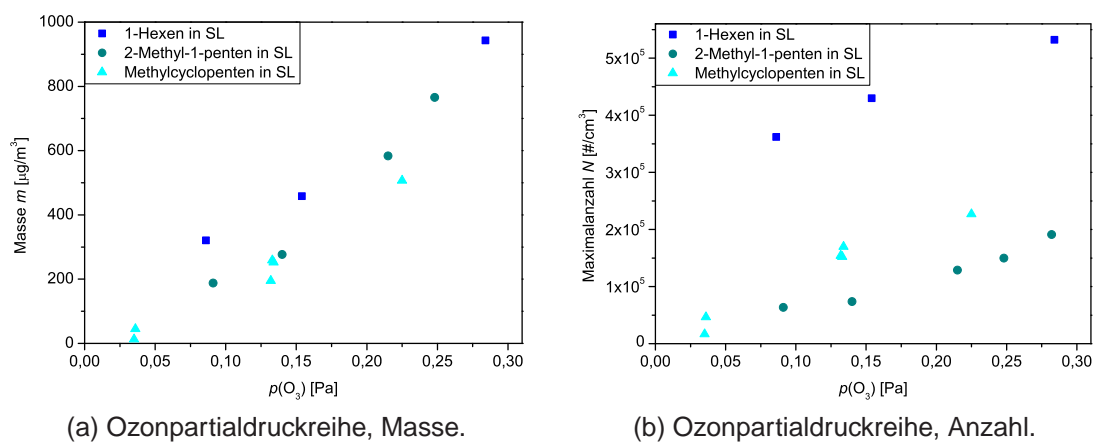


Abb. 6.25.: Ozonpartialdruckreihe zur Ermittlung der zu verwendenden Ozonanzfangskonzentrationen bei $p_{\text{ges}} = 460$ mbar.

Wie an den Messpunkten sichtbar, verlaufen die Partikelanzahl- und Massenausbeuten nicht durch den Ursprung, was ein Hinweis auf die zur Nukleation nötige Ozongrenzkonzentration ist. Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sollte ein einheitlicher Ozonpartialdruck verwendet werden. Daher wurde für die reinen Kohlenwasserstoffe mit einem Anfangspartialdruck von $p_{O_3} = 0,14$ Pa ein Wert aus dem Bereich gewählt, in dem sich für alle Substanzen eine annähernd lineare Zunahme der Massenausbeute zeigte. Die Betrachtung der gebildeten Anzahlen diente an dieser Stelle nur als Zusatzinformation zum Ausschluss von Messfehlern. Für alle übrigen Substanzen wurde analog vorgegangen.

Die im weiteren Verlauf dieses Kapitels in den Abbildungen gezeigten Fehlerbalken ergeben sich aus den Abweichungen eines häufig gemessenen Punktes der jeweiligen Messreihe bei identischen Reaktionsbedingungen (meist Anzahlkonzentration und Massenausbeute bei $p_{\text{ges}} = 460$ mbar). Für diesen Mess-

wert wurde der prozentuale Fehler statistisch für ein Konfidenzintervall von 95.5 % bestimmt und anschließend für die übrigen Ergebnisse übernommen. Der Student'sche Faktor wurde wie zuvor dem Fehlerrechnungsskript entnommen [118].

Bei Punkten oder Messreihen, für die keine oder nur wenige Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden, wurden von der Mittelwertbildung und der Angabe von Fehlerintervallen abgesehen, um die Streuung nicht zu unterschätzen.

6.4.1. C₆-Kohlenwasserstoffe

Zunächst werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse zu Untersuchungen der druckabhängigen Partikelbildung gezeigt, bevor ein Vergleich des Badgaseinflusses auf die Ausbeuten bei den einzelnen Edukten erfolgt.

6.4.1.1. Einfluss des Gesamtdruckes und des Badgases

Wie in Abbildung 6.26 erkennbar, nehmen die Ausbeuten unabhängig vom verwendeten Badgas sowohl bezüglich Anzahl als auch Masse mit dem Gesamtdruck ab. Der Prozessdruck, unterhalb dessen eine vollständige Unterdrückung der Partikelbildung zu beobachten ist, ist abhängig vom verwendeten Alken, wie die Auftragungen 6.26a und 6.26b zeigen.

Während für 2-Methyl-1-penten und Methylcyclopenten schon bei einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} \approx 30$ mbar keine definierte Verteilung mehr zu erkennen ist, sind die Kennzahlen für 1-Hexen ($N = 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $m = 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) noch deutlich im messbaren Bereich, sogar bei 10 mbar werden für diese Substanz noch deutlich höhere Werte erreicht. Meist zeigen die Partikel ausbeuten keine lineare Abhängigkeit vom Prozessdruck, sondern verlaufen oberhalb von 500 mbar etwas flacher als unterhalb, was auf eine Art „Sättigungsverhalten“ hinweist. Der Verlauf könnte etwa durch das Erreichen der höchstmöglichen Ausbeute an stabilisierbaren CRIEGEE-Intermediaten bei diesem Druck erklärt werden, weshalb sich bei weiterer Druckerhöhung keine starken Zunahmen mehr zeigen. Der in Stickstoff als Badgas auftretende lineare Verlauf für 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten (Abb. 6.26c und 6.26d) kann aufgrund fehlender Wiederho-

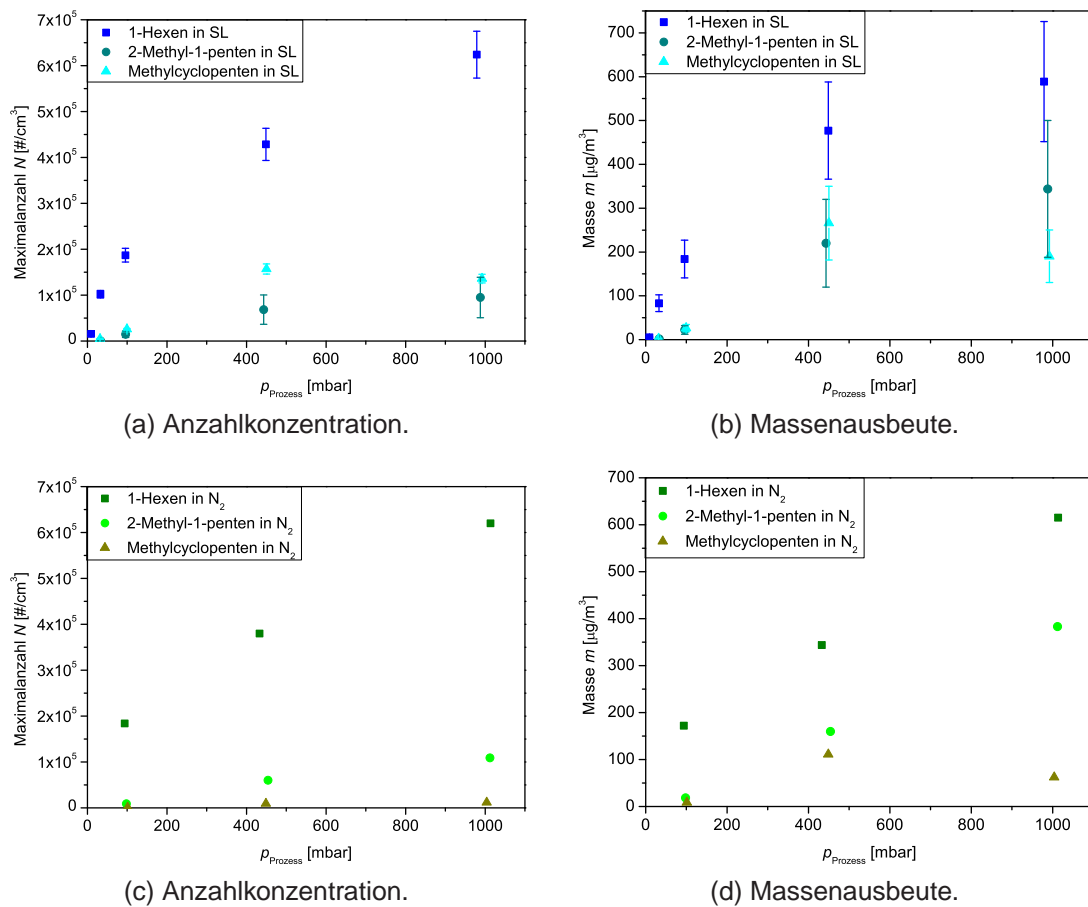


Abb. 6.26.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten und Methylcyclopenten in Synthetischer Luft bzw. Stickstoff.

lungsmessungen nicht als gesichert angesehen werden, könnte aber auf eine veränderte Chemie der Intermediate hinweisen. Auffällig ist, dass trotz der Ähnlichkeit in den Molekulargewichten der Ausgangsmoleküle und identischer Ozonumsätze 1-Hexen ein deutlich besserer Partikelbildner ist als 2-Methyl-1-penten und Methylcyclopenten.

Für Methylcyclopenten scheinen Anzahlkonzentration und Masse oberhalb von 500 mbar unabhängig vom verwendeten Badgas wieder abzunehmen, allerdings überlappen sich die Fehlergrenzen, so dass der Effekt nicht aussagekräftig ist. Zudem unterliegen die Messwerte bei Drücken oberhalb von $p_{\text{ges}} = 460$ mbar in der Regel stärkeren Schwankungen durch die etwas veränderte Einfüllprozedur durch zusätzliche Zugabe aus der Badgasflasche und

daraus folgend der Durchmischungsverhältnisse der Reaktanden, die die Reproduzierbarkeit identischer Verhältnisse erschweren. Hieraus kann eine Veränderung in der Durchmischung der Reaktanden folgen, zudem benötigt dieses manuelle Auffüllen mit etwa 20 s bis auf den Enddruck deutlich länger als die reine Expansion (4 s). Vor allem für das sehr schnell mit Ozon reagierende Methylcyclopenten kann dieser Unterschied in der Befüllung und damit verbundene Druckschwankungen große Auswirkungen auf die detektierten Ausbeuten haben.

Die Verringerung der Partikel ausbeuten mit sinkendem Gesamtdruck lässt sich mit der unzureichenden Stoßstabilisierung bestimmter, zur Nukleation notwendiger Intermediate, wie CRIEGEE-Intermediate oder Alkoxy- und Peroxyverbindungen, erklären. Sie zerfallen unterhalb eines bestimmten Gesamtdruckes und können in der Folge nicht mehr zum Aufbau kondensierter Materie beitragen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von WOLF [48] überein. Bei den durch den Gesamtdruck beeinflussten Verbindungen kann es sich einerseits um Substanzen mit potenziell extrem niedrigem Dampfdruck handeln, die als Nukleationskeime (*NIM*) fungieren können und deren unzureichende Stabilisierung folglich vor allem durch eine reduzierte Anzahlkonzentration sichtbar wird. Falls andererseits eher mittelflüchtige Verbindungen vom Zerfall betroffen sind, reduziert sich die detektierte Gesamtmasse stärker.

Ausgehend von der Hypothese, dass vor allem oxidierte Zwischenprodukte wie CI oder sauerstoffhaltige Radikale für die Nukleation verantwortlich sind, könnten erstere die im Substanzvergleich stark erhöhte Partikel ausbeute des 1-Hexens erklären. Bei der Ozonolyse dieses Alkens entsteht mit einem Verhältnis von 50 : 50 für C₁- und C₅-CI zwar verglichen mit methylsubstituierten Ausgangsverbindungen ein relativ geringer Anteil großer CI (verglichen mit 28 : 72 für die Vergleichssubstanz 2-Methyl-1-buten) [37], allerdings scheinen diese Intermediate besonders gut stabilisierbar zu sein. DROZD *et al.* [44] stellten eine Studie vor, nach der die aus der *trans*-5-Decenozonolyse entstehenden C₅-CRIEGEE-Intermediate recht langlebig sind, was auch mit ihrem Ursprung aus einem offenkettigen Alken, dessen Primärozonid im Unterschied zu denen endozyklischer Alkene wie Methylcyclopenten zu zwei Molekülen zerfällt, erklärt werden kann. Ein Teil der im Molekül enthaltenen Überschussenergie wird dabei in Translationsenergie umgewandelt, was zur Stabilisierung der bei-

den Fragmente beiträgt. Diese Tatsache würde die erhöhte Ausbeute aus der 1-Hexenozonolyse unter Niederdruckbedingungen (10 bzw. 30 mbar) erklären. Auch der recht hohe Stabilisierungsgrad der C₁-CI von etwa 0.53 im Vergleich zu etwa 0.28 für das Struktur analogon zu 2-Methyl-1-penten nach RICKARD *et al.* (vgl. Tab 6.10, [37]) könnte für das hohe Partikelbildungspotential des linearen Alkens verantwortlich sein.

Zudem kann die Konformation der CI von Bedeutung sein, denn es wird davon ausgegangen, dass das *anti*-CI gegenüber *syn*- und unsubstituierten CI zu einem größeren Prozentsatz stabilisierbar ist [48]. Während das C₅-CI des 1-Hexens zumindest teilweise in *anti*-Konfiguration vorliegen sollte, ist die Bildung dieser Ausrichtung für Zwischenprodukte aus der 2-Methyl-1-pentenozonolyse nicht möglich, da hier neben dem unsubstituierten mit einer Ausbeute von etwa 72 % [37] lediglich ein disubstituiertes CI entsteht. Aus diesem Grund sollte ein Großteil der gebildeten CI über den Hydroperoxidkanal zerfallen, da diese Reaktion sehr schnell abläuft.

Somit ist eine Weiterreaktion eines stabilisierten C₁- oder C₅-CRIGEE-Intermediates für das 1-Hexen insgesamt wahrscheinlicher als für 2-Methyl-1-penten und kann damit zumindest für einen Teil der erhöhten Ausbeute gegenüber den anderen Verbindungen verantwortlich sein.

Bei ausreichender Stabilisierbarkeit ist nach Untersuchungen von SADEZKY *et al.* [36, 53] die Bildung von länger-kettigen Oligomeren aus unsubstituierten C₁- und länger-kettigen C₅-CI grundsätzlich möglich. Da für 1-Hexen mit einem Anteil von etwa 50 % der größte Anteil an C₁-CI und potenziell *anti*-C₅-CI entsteht, ist denkbar, dass Oligomerisierungsreaktionen zu einer erhöhten Partikel-ausbeute führen können. Diese Oligomere können aufgrund ihres hohen O : C-Verhältnisses und daraus folgender geringer Flüchtigkeit als Vorläufer von Partikelkeimen dienen. Bei Betrachtung von Abbildung 6.26 zeigt sich, dass sich die Anzahlkonzentrationen zwischen 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten bzw. Methylcyclopenten deutlich stärker unterscheiden als die gebildeten Massen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Entstehung von Nukleationskeimen bei 1-Hexen mit höherer Wahrscheinlichkeit möglich ist als für die anderen beiden Substanzen. Dieser Befund ließe sich mit der Rolle der potenziell gebildeten Oligomere erklären. Gestützt wird diese These durch die geringeren Anzahlkonzentrationen aus der 2-Methyl-1-penten- und Methylcyclopenteno-

nolyse. Da im ersten Fall nur zu etwa 28 % das C₁-CI entsteht und die außerdem gebildeten C₅-CI weniger gut stabilisierbar sind als bei 1-Hexen, ist eine Oligomer- / NIM-bildende Reaktion zwar auch für 2-Methyl-1-penten grundsätzlich möglich. Allerdings läuft sie in wesentlich geringerem Maße ab, was zu der beobachteten reduzierten Ausbeute führt. Die weitere Verringerung bei Methylcyclopenten ist wohl zumindest teilweise mit der Nichtbildung unsubstituierter CI und den damit wohl reduziert auftretenden Oligomerisierungsreaktionen zu erklären. Aufgrund der potenziell vier möglichen CI (vgl. Abb. 2.10 im Theorie-Teil) können höchstens mit einer 25 %-igen Wahrscheinlichkeit *anti*-CI entstehen, die im Gegensatz zu den anderen drei Strukturen nicht bevorzugt über den Hydroperoxidkanal zerfallen.

Das verglichen mit den beiden anderen Alkenen recht geringe Partikelbildungspotential des Methylcyclopentens lässt sich neben den Überlegungen zu entstehenden Zwischenprodukten auch aus der Eduktstruktur erklären. Da der Fünfring von vornherein eine erhöhte Ringspannung besitzt (vgl. Abb. 6.34, S. 195), kann davon ausgegangen werden, dass auch die aus der Ozonolyse-reaktion entstehenden Intermediate eine erhöhte chemische Aktivierung aufweisen, was eine nur geringe Stabilisierbarkeit der Verbindungen bewirkt. Zusätzlich wirkt sich auch die im Vergleich zum Zerfall des Primärozonids in zwei CRIE-GEE-Intermediate fehlende Translationsmode zur Energieabfuhr negativ aus.

Die zuvor im Substanzvergleich in identischen Badgasumgebungen gezeigten Messwerte werden in Abb. 6.27 noch einmal nach Edukten getrennt dargestellt, um leichter die Auswirkungen der Verwendung unterschiedlicher Badgase verdeutlichen zu können. Wie die einzelnen Auftragungen der Ausbeuten gegen den Gesamtdruck zeigen, weisen die erhaltenen Messwerte der azyklischen Alkene keine signifikante Abhängigkeit vom verwendeten Badgas, bzw. der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff in der reaktiven Mischung auf. Lediglich das zyklische Methylcyclopenten zeigt eine stark reduzierte Ausbeute bei der Verwendung von Stickstoff als Badgas.

Diesem Befund könnten zwei verschiedene Effekte zugrunde liegen. Eine Möglichkeit ist, dass eine Alkoxy- / Peroxyradikalchemie für die Partikelbildung von 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten im Gegensatz zum zyklischen Alken keinen entscheidenden Einfluss ausübt, da sich die detektierten Mengen in Sauerstoffan- und -abwesenheit nicht signifikant in Anzahl und Masse un-

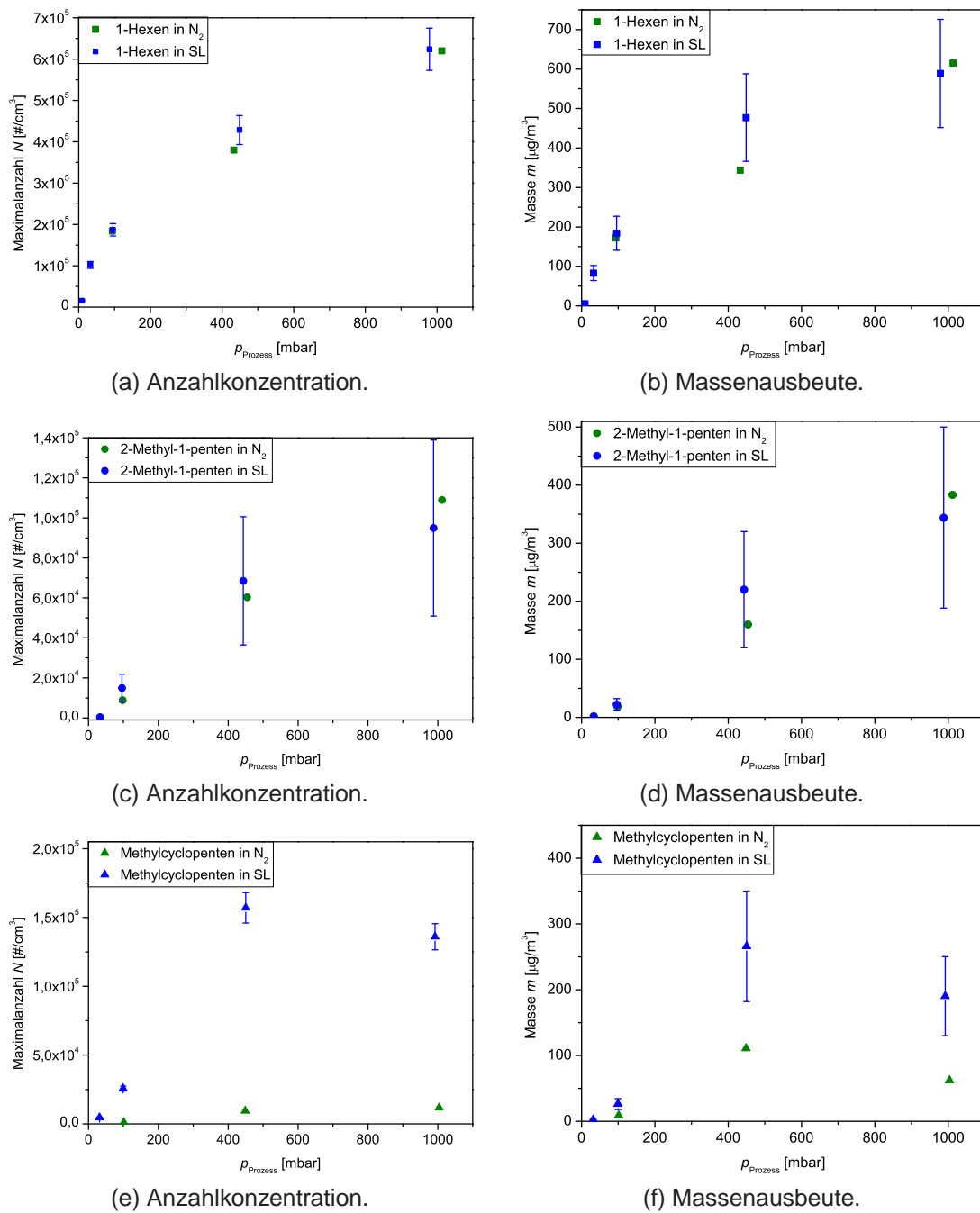
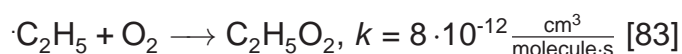


Abb. 6.27.: Untersuchung der badgasabhängigen Partikel ausbeute für 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten und Methylcyclopenten, Vergleich der Ausbeuten in Synthetischer Luft und Stickstoff bei variiertem Druck.

terscheiden. Im Gegensatz dazu sind die Ausbeuten für Methylcyclopenten in Stickstoff stark reduziert, was auf eine wichtige Rolle von O₂ in einem effizienten Reaktionskanal für den Aufbau von Partikelkeimen und -masse, also schwer- und mittelflüchtigen Reaktionsprodukten, für dieses Alken hinweist [20, 48].

Andererseits könnte auch hier die Stabilität der Intermediate wieder ein entscheidender Faktor sein. Auch bei der Verwendung von Stickstoff als Badgas kann nicht von einer völlig sauerstofffreien Reaktionsumgebung ausgegangen werden, aus Undichtigkeiten sowie der He / O₃-Mischung ist mit einem Anteil von ca. $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ Sauerstoff im Gemisch zu rechnen. Wenn im Falle der azyklischen Verbindungen die entstehenden Intermediate schnell über den Vinylhydroperoxidkanal zerfallen oder auf andere Weise isomerisieren, können sich stabile Alkylradikale bilden. Diese können aufgrund der generell sehr schnell ablaufenden Reaktion mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen, z.B.



auch mit dem geringen Sauerstoffpartialdruck unter Stickstoffatmosphäre zu den gleichen Produkten führen wie in Synthetischer Luft. Den Zwischenprodukten des Methylcyclopenten könnte dieser Reaktionsweg wegen ihrer hohen chemischen Aktivierung und damit höheren Neigung zum Zerfall verschlossen bleiben. Ein geringerer Anteil an Alkylradikalen bräuchte demnach eine höhere Sauerstoffkonzentration in der reaktiven Mischung, um mit einer ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeit zu vergleichbaren Ausbeuten zu führen. Dies würde die deutlich ausgeprägtere Partikelbildung in Sauerstoffanwesenheit erklären.

6.4.1.2. Einfluss von Radikalfängern

Die Auftragungen der Ergebnisse gegen den Reaktionsdruck in Abbildung 6.28 veranschaulichen, dass die Zugabe von Radikalfängern abhängig vom verwendeten Alken sehr unterschiedliche Auswirkungen auf die gebildeten Ausbeuten haben kann.

Wie die Abbildungen 6.28a und 6.28b zeigen, hat die Zugabe von Cyclohexan in verschiedenen Mengen ($p_{\text{CHA}} = 0.78 \text{ mbar}$ bzw. $p_{\text{CHA}} = 3.1 \text{ mbar}$) in der 1-Hexenozonolyse keinen signifikanten Einfluss auf die Partikel ausbeuten

bezüglich Anzahl und Masse. Dagegen bewirkt die Anwesenheit des Hydroxylgruppenträgers 1-Butanol bereits bei Addition von $p_{1\text{BUOH}} = 0.78$ mbar zum Reaktionsgemisch eine komplette Unterdrückung der Nukleation. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass OH-Radikale für 1-Hexen keine entscheidende Rolle zu spielen scheinen, wobei einschränkend zu sagen ist, dass diese sogar durch die Zugabe sehr hoher Cyclohexanmengen nicht vollständig abzufangen sind, sondern ein kleiner Prozentsatz immer in der Reaktionsmischung verbleibt. Da Radikalreaktionen schnell ablaufen, könnte beispielsweise die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Oligomerisierungsreaktion im Sinne von SADEZKY *et al.* [36, 53], deren Kettenstart mit OH-Radikalen erfolgt (vgl. Abb. 2.7, S. 29), theoretisch auch schon bei geringen OH-Konzentrationen ablaufen. Zudem wäre auch ein Kettenstart durch andere in der Reaktion primär oder sekundär entstehende Radikale möglich, wie sie beispielsweise durch den Zerfall der *syn*-Cl über den Hydroperoxidkanal entstehen können.

Der Vergleich der Ergebnisse unter Cyclohexan- und 1-Butanolzugabe verdeutlicht, dass die beiden Fänger unterschiedlich in den Reaktionsmechanismus eingreifen. Allein durch die Abfangreaktion der OH-Radikale ist die Reduktion der Ausbeuten kaum zu erklären, daher spielt wahrscheinlich das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Fängermolekül eine Rolle. Wie unter anderem von NEEB *et al.* [59] und BONN *et al.* [18] berichtet, sind Moleküle mit OH-Gruppe in der Lage, mit (stabilisierten) CRIEGEE-Intermediaten zu reagieren und so abzufangen. Soll diese Erklärung für den Effekt verantwortlich sein, müssten die entstehenden Reaktionsprodukte nicht partikelbildungsfähig sein, weil sie z.B. eine zu hohe Flüchtigkeit besitzen oder eher zerfallen als die Verbindungen, die durch bimolekulare Reaktionen der stabilisierten Cl mit anderen Molekülen entstehen.

Zusätzlich ist zu beachten, dass in der Reaktion 1-Butanol + OH potenziell HO₂-Radikale entstehen, wie von KEYWOOD [55] für das strukturell ähnliche 2-Butanol berichtet wurde (vgl. Abb. 2.20 in Kap. 2.4.2 der Theorie). Diese wiederum induzieren nach den Ergebnissen von SADEZKY den Kettenabbruch in Oligomerisierungsreaktionen [36], so dass durch die vermehrt auftretende HO₂-induzierte Abbruchreaktion die Bildung längererkettiger Oligomere unwahrscheinlicher und die Partikelausbeute verringert würde.

Bei der Methylcyclopentenozoneolyse (Abb. 6.28c und 6.28d) bewirkt die Zu-

6.4. Partikelbildungsstudien

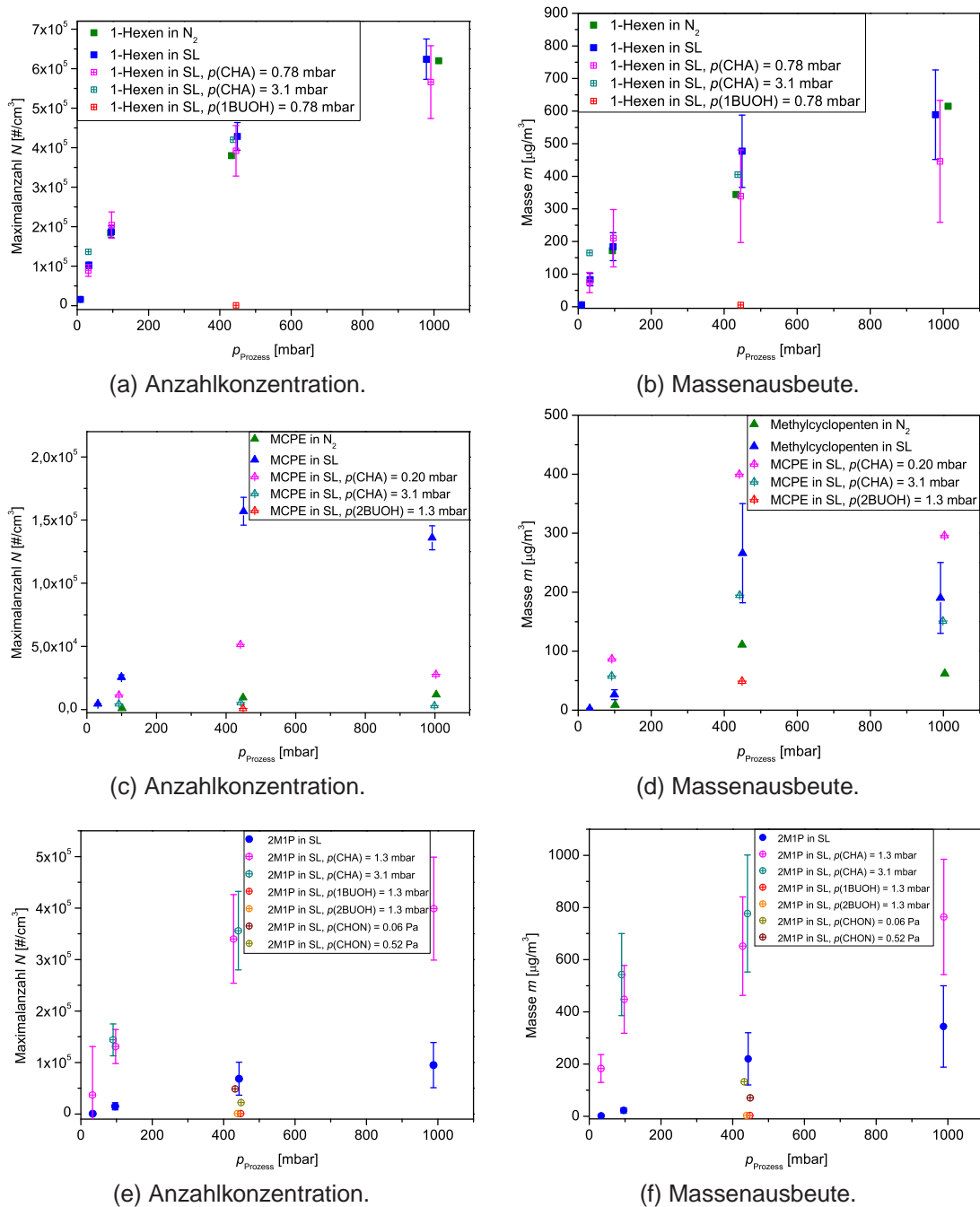


Abb. 6.28.: Untersuchung des Einflusses von Radikalfängern auf die Partikelausbeute für 1-Hexen, Methylcyclopenten und 2-Methyl-1-penten; Vergleich der Effekte durch Cyclohexan (CHA), 1-Butanol (1BUOH) und 2-Butanol (2BUOH). Für 2-Methyl-1-penten wurden zusätzliche Experimente unter Cyclohexanonzugabe (CHON, Oxidationsprodukt des Cyclohexans) durchgeführt.

gabe von $p_{\text{CHA}} = 0.20$ mbar Cyclohexan einen Abfall der Anzahlkonzentration verglichen zur Ausbeute in Synthetischer Luft, während die gebildete Partikelmasse eine leichte Tendenz nach oben zeigt. Die Erhöhung auf $p_{\text{CHA}} = 3.1$ mbar führt zu einer Verringerung beider Kenngrößen, wobei die Anzahl nun der in Stickstoff gebildeten entspricht, während die Masse weiterhin im Bereich der Werte ohne Cyclohexanzugabe liegt. Wie bei 1-Hexen ist auch hier wiederum eine deutliche Reduktion der Ausbeuten bei Zugabe eines Hydroxylgruppenträgers die Folge, wobei in diesem Fall 2-Butanol zugegeben wurde ($p_{2\text{BUOH}} = 1.3$ mbar). Da der Wert bei hoher Cyclohexanzugabe dem in Stickstoff gemessenen Ergebnis entspricht, könnte durch Zugabe von Radikalfängern an ähnlicher Stelle wie durch Abwesenheit von Sauerstoff in den Mechanismus eingegriffen werden. Dies würde für die Peroxyradikalchemie zutreffen, da die Bildung dieser Strukturen eher in Sauerstoffanwesenheit abläuft und die Bildung von Peroxyradikalen zumindest für Methylcyclohexen unter Einbindung von OH-Radikalen von HATAKEYAMA *et al.* [135] bereits berichtet wurde. Die fehlende Bildung von als NIM-Vorläufer fungierenden Peroxyverbindungen [12, 48] würde zu einer starken Reduktion der Anzahlkonzentration führen, während die gebildeten Massen nicht zwangsläufig im gleichen Ausmaß betroffen sein müssen, da diese auch durch Aufkondensation an vorhandene Keime anderer, mittelflüchtiger, Verbindungen aufgebaut werden kann.

Die 2-Butanolzugabe kann ebenfalls die entstehenden Radikalverhältnisse beeinflussen. Nach KEYWOOD [55] wird beim Einsatz von Alkoholen zum Abfangen der OH-Radikale die HO_2 -Konzentration erhöht. So können die HO_2 -Radikale vermehrt Peroxyradikale abfangen und zu Reaktionsprodukten führen, die aufgrund ihres hohen Dampfdruckes nicht zur Partikelausbeute beitragen, wie es von DOCHERTY *et al.* [54] für β -Pinen vorgestellt wurde (Abb. 2.9 in Abschnitt 2.2.2.3). Allerdings kann auch hier die Abfangreaktion 2-Butanol + CRIEGEE-Intermediat [59] einen entscheidenden Einfluss ausüben, indem sie die Oligomerisierungsreaktion behindert, was die NIM-Bildung nicht unbedingt in gleiche Maße wie die Produktion kondensierbarer Verbindungen beeinflussen muss. Beide Interpretationen stehen mit der beobachteten reduzierten Anzahlkonzentration und weniger betroffenen Masseausbeute im Einklang.

Die überraschendsten Effekte bei der Zugabe von Radikalfängern waren für

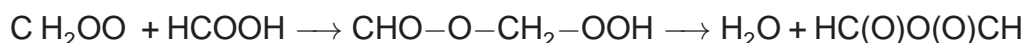
2-Methyl-1-penten zu beobachten (Abb. 6.28e und 6.28f). Die Zugabe von Cyclohexan bewirkt eine starke Zunahme der gebildeten Anzahlkonzentrationen und Massenausbeuten über den gesamten Druckbereich. Die Erhöhung des Cyclohexanpartialdrucks von $p_{\text{CHA}} = 1.3$ mbar auf $p_{\text{CHA}} = 3.1$ mbar ändert die Ergebnisse nicht signifikant, es ist lediglich eine leichte Tendenz zu einer weiteren Zunahme zu erkennen.

Anscheinend tragen Produkte der Cyclohexan + OH-Reaktion zum Aufbau von Partikelkeimen und -masse bei. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist Cyclohexanon ($Y_{\text{CHON}} = 0.5$) [40], welches häufig für Aussagen über die Effektivität der Abfangreaktion herangezogen wird. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu den Radikalfängerexperimenten solche unter direkter Zugabe von Cyclohexanon durchgeführt. Die Abschätzung des nötigen Partialdruckes, erfolgte auf Grundlage der OH-Ausbeute bei der 2-Methyl-1-butenozonolyse, die von RICKARD *et al.* [37] mit 0.83 angegeben wird. Unter Einberechnung des verwendeten Ozonpartialdruckes von $p_{\text{O}_3} = 0.14$ Pa und der erwarteten Cyclohexanonausbeute von ca. 50 % ergibt sich eine potenziell entstehende Cyclohexanonmenge von $p_{\text{CHON}} = 0.05$ Pa. Da sich sowohl bei diesem Partialdruck als auch bei der stark überhöhten Zugabe von $p_{\text{CHON}} = 0.52$ mbar keine signifikante Beeinflussung der Ausbeuten verglichen zu denen in Synthetischer Luft ohne weitere Additiva beobachten ließ, kann Cyclohexanon als Verursacher ausgeschlossen werden.

Es kann davon ausgegangen werden, dass das Abfangen der OH-Radikale in der Reaktionsmischung zu einer Erhöhung der Peroxyradikalmenge und Abnahme der HO_2 -Konzentration führt, da die Folgechemie der Abfangreaktion, wie in Abb. 2.19 [40] gezeigt, vielfache Reaktionen unter RO_2 - oder HO_2 -Beteiligung beinhaltet, die daher nicht für andere Reaktionen zur Verfügung stehen. Auch hier kann es zu Oligomerisierungsreaktionen, wie von SADEZKY *et al.* [36] vorgestellt, kommen. Dabei bewirkt die durch Zugabe von Cyclohexan verringerte HO_2 -Konzentration eine Verringerung der Abbruchreaktion. Dies führt zu einer größeren Kettenlänge der gebildeten Produkte und damit zu einer erhöhten Partikelmasse. Die Zugabe von 1- bzw. 2-Butanol bewirkt auch für 2-Methyl-1-penten, wie für die anderen Alkene beschrieben, eine Unterdrückung der Keimbildung und der Massenausbeute, die Interpretation ist erneut das direkte Abfangen der für die Partikelbildung bedeutsamen CRIE-

GEE-Intermediate.

Eine Möglichkeit, den Effekt der Butanolzugabe näher zu untersuchen, wäre der Einsatz von CRIEGEE-Intermediatfängern. In der Literatur [57, 59] wird zu diesem Zweck häufig Ameisensäure (*HFO*) eingesetzt. Da nach Untersuchungen von NEEB *et al.* [57] aus der Reaktion des C₁-Cl



lediglich Ameisensäureanhydrid und Wasser resultieren und in den Radikalpool daher weniger als beim Butanoleinsatz eingegriffen werden sollte, könnte auf diese Weise zugeordnet werden, ob die Abfangreaktion des CRIEGEE-Intermediates oder die Änderung des OH- / HO₂-Radikalverhältnisses für das Ausbleiben der Nukleationsereignisse verantwortlich ist. Allerdings könnten auch die genannten Folgeprodukte die Aerosolbildung in der Reaktionsmischung in erwarteter Weise beeinflussen.

6.4.2. Voroxidierte Verbindungen

6.4.2.1. Alkohole

3-Buten-1-ol

Auch Messungen zur Partikelbildung bei der Ozonolyse von 3-Buten-1-ol zeigen eine deutliche Druckabhängigkeit der Ausbeuten sowie ein sehr hohes Partikelbildungspotential, obwohl mit $p_{\text{O}_3} = 0.15$ Pa eine relativ geringe Ozonanzfangskonzentration gewählt wurde. Außer Messungen in Synthetischer Luft und Stickstoff wurden auch solche in Synthetischer Luft unter Cyclohexanzugabe durchgeführt. Während die Partikelbildung in Stickstoff bei 30 mbar Reaktionsdruck bereits vollständig unterdrückt war, wurden in Synthetischer Luft deutliche Partikelverteilungen detektiert. Insgesamt ist in Synthetischer Luft eine Erhöhung der Ausbeuten bezüglich Anzahlkonzentration und Masse im Vergleich zu Stickstoff zu beobachten, vor allem ist dieser Unterschied mit einer fast verdoppelten entstehenden Aerosolmasse sehr ausgeprägt. Auch lässt sich im oberen Bereich kein Sättigungsverhalten feststellen, was auf eine potenziell höhere Ausbeute bei höherem Gesamtdruck und damit gut stabilisierbare zur Nukleation führende Intermediate hinweist.

6.4. Partikelbildungsstudien

Die Experimente in Cyclohexananwesenheit zeigen, dass die Anzahl der gebildeten Partikel durch diesen Eingriff in den Mechanismus nicht so stark beeinflusst wird wie die detektierte Partikelmasse. Während die Anzahl weiterhin der in Synthetischer Luft entspricht, wird die Masse bis auf den in Stickstoff gemessenen Wert reduziert. Dies deutet darauf hin, dass die schwerflüchtigsten Reaktionsprodukte weiterhin gebildet werden und nach wie vor als Kondensationskeim wirken können, während mittelflüchtige kondensierbare Produkte in geringerem Maße entstehen.

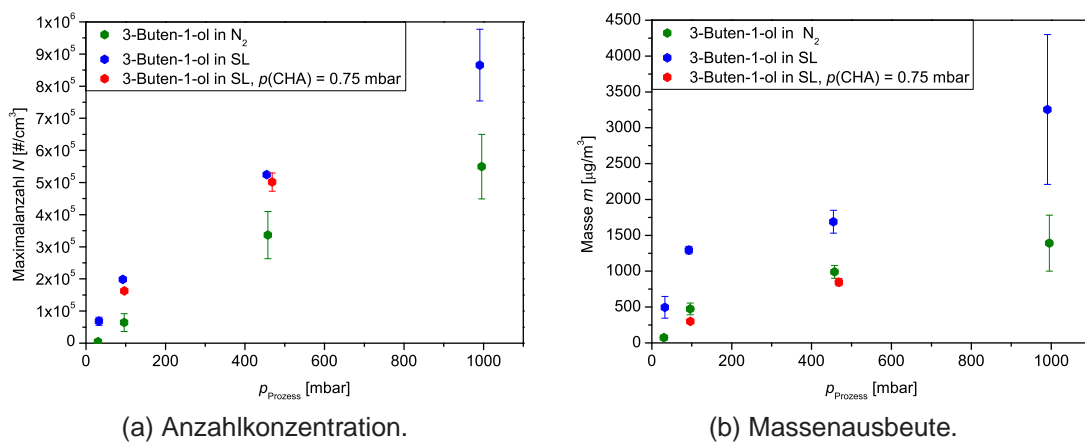


Abb. 6.29.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für 3-Buten-1-ol in Stickstoff, Synthetischer Luft und Synthetischer Luft unter Zugabe von Cyclohexan (CHA).

Das druckabhängige Verhalten weist auf eine Beteiligung der CRIEGEE-Intermediate hin, die mit steigendem Gesamtdruck zunehmend gut stabilisiert werden können. Die unterschiedlichen Ausbeuten in Sauerstoffanwesenheit und -abwesenheit unter Niederdruckbedingungen können wiederum ein Hinweis auf die Konkurrenz zwischen der Alkyl + O_2 -Reaktion mit Isomerisierungsvorgängen und anschließendem Zerfall sein. Während erstere zu sauerstoffreichen Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck führen können, fragmentieren die Substanzen durch die verkürzte Lebensdauer durch unzureichende Stoßstabilisierung im zweiten Fall, bevor sie mit den Sauerstoffresten in der Mischung zu entsprechenden Produkten führen können.

Weiterhin sind die Beobachtungen bei Cyclohexanzugabe mit einer potenziellen Oligomerbildung zu erklären, da, vergleichbar mit den Ergebnissen bei

Methylcyclopenten, ein Eingriff in die Radikalchemie vorgenommen wird. Wie die Reduktion zwischen den Messwerten in Synthetischer Luft und Stickstoff zeigt, führt die Reaktion von bestimmten Ozonolyseprodukten mit Sauerstoff zu einer Erhöhung der Partikelkeimzahlen und der Menge an kondensierter Materie. Die Messungen unter Radikalfängerzugabe macht dabei deutlich, dass die OH-Chemie nicht unmittelbar Einfluss auf die schwerflüchtigsten, als NIM wirkenden Reaktionsprodukte besitzt.

Die hohen Partikelausbeuten für diese vergleichsweise kleine Molekülgröße sprechen für eine Beteiligung der C_1 - und C_3 -CRIGEE-Intermediate an einer Oligomerisierungsreaktion in der Gasphase, die effektiv zu einem Aufbau von Partikelkeimen und -masse führen.

1-Penten-3-ol

Generell sind auch für die Ozonolyse von 1-Penten-3-ol recht hohe Ausbeuten zu beobachten, obwohl jeweils lediglich $p_{O_3} = 0.10$ Pa Ozon umgesetzt wurden. In diesem Fall konnte durch Badgaswechsel oder Cyclohexanzugabe kaum Einfluss auf die gebildeten Partikelanzahlkonzentrationen ausgeübt werden (Abb. 6.30a), erst ab einem Gesamtdruck von 500 mbar lässt sich eine leichte Reduktion in Stickstoff bzw. bei Zugabe eines Radikalfängers gegenüber den Punkten in Synthetischer Luft beobachten. Die detektierten Massenausbeuten werden stärker durch die Sauerstoffabwesenheit und Cyclohexanbeimischung beeinflusst, da die Ausbeuten in Stickstoff und noch ausgeprägter in Anwesenheit von Cyclohexan reduziert sind. Auch bei $p_{ges} = 30$ mbar sind deutliche Aerosol-ausbeuten nachweisbar, allerdings lässt die starke Reduktion der Ausbeute mit abnehmendem Druck darauf schließen, dass die Unterdrückung bei geringeren Gesamtdrücken durchaus eintreten kann. Die gemessenen Ausbeuten zeigen außerdem einen asymptotischen Verlauf, der für die detektierten Massen in Abb. 6.30b oberhalb von 500 mbar Reaktionsdruck ausgeprägter ist.

Die Messwerte lassen darauf schließen, dass OH-Reaktionen für die Keimbildung keine übergeordnete Rolle spielen, während erstere in Verbindung mit Sauerstoff für die Bildung der kondensationsfähigen Masse entscheidender sind⁷. Bei Zugabe eines OH-Fängers wird dagegen die Bildung mittel- und schwerflüchtiger Produkte eher gehemmt, was sich, wie bei den vorangegan-

⁷Eine weitergehende Interpretation findet sich im vergleichenden Fazit in Abschnitt 6.4.2.2.

6.4. Partikelbildungsstudien

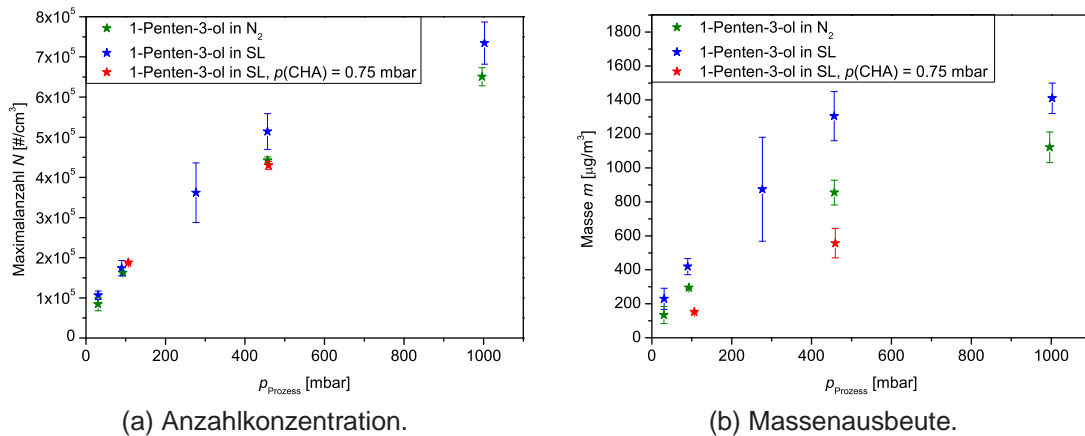


Abb. 6.30.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für 1-Penten-3-ol in Stickstoff, Synthetischer Luft und Synthetischer Luft unter Zugabe von Cyclohexan (CHA).

genen Kohlenwasserstoffverbindungen, mit der Theorie der Oligomerbildung vereinbaren lässt.

4-Penten-1-ol

Bei der Ozonolyse von 4-Penten-1-ol wurden jeweils ca. $p_{O_3} = 0.20$ Pa umgesetzt. Hier zeigt sich ein deutlich stärkerer Einfluss des in Synthetischer Luft enthaltenen Sauerstoffs als bei den übrigen Alkoholen. Wie in Abb. 6.31a und 6.31b erkennbar, ist die Ausbeute bezüglich beider Kenngrößen in Synthetischer Luft deutlich höher als in Stickstoff. Während die Anzahlkonzentration in Synthetischer Luft in der gleichen Größenordnung wie für die anderen Alkohole liegt, ist sie in Stickstoff um fast 80 % reduziert. Auch der Rückgang der Massenausbeuten ist in Sauerstoffabwesenheit wesentlich stärker ausgeprägt.

Die Abhängigkeit vom Gesamtdruck zeigt mit einer Abnahme der Ausbeuten mit sinkendem Druck zwar generell die gleiche Tendenz wie bei den zuvor beschriebenen Verbindungen, allerdings bleiben die gebildeten Anzahlkonzentrationen in Stickstoff oberhalb von etwa 100 mbar konstant, während in Synthetischer Luft noch eine starke Zunahme über den gesamten Druckbereich zu verzeichnen ist. Ähnliches gilt für die Massenausbeute, wobei diese in Stickstoff ab etwa 200 mbar, in Synthetischer Luft oberhalb von etwa 500 mbar konstant bleiben.

Die Messergebnisse weisen darauf hin, dass Sauerstoff als Reaktionspartner

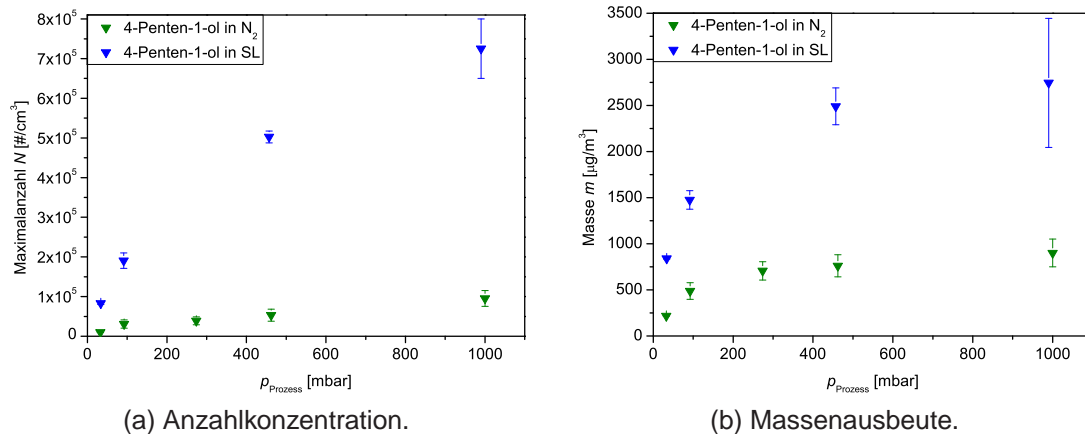


Abb. 6.31.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für 4-Penten-1-ol in Stickstoff und Synthetischer Luft.

sowohl in die Reaktionen, die zur Ausbildung der als NIM wirkenden Kondensationskeime führen, als auch in denen zu mittel- und schwerflüchtigen Produkten, die anschließend auf den gebildeten Keimen kondensieren können, eine wichtige Rolle spielen. In Folge dessen scheint die Alkoxy- / Peroxychemie einen entscheidenden Teil innerhalb des Mechanismus darzustellen, wobei der vorliegende Restsauerstoffgehalt in Stickstoffatmosphäre nicht für konkurrenzfähige Reaktionen dieser Art auszureichen scheint. Auch sind hier unter Umständen sauerstoffinduzierte Oligomerisierungsreaktionen im Sinne des von SADEZKY *et al.* [36] vorgestellten Mechanismus denkbar. Allerdings müssten diese eher über die großen Cl ablaufen, da die unsubstituierten C_1 -Cl bei allen Alkoholen entstehen können und daher nicht für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Verbindungen gegenüber Sauerstoff verantwortlich sein sollten. Die erhöhte Ausbeute in Synthetischer Luft ist ein Hinweis darauf, dass durch den Einbau von O_2 im Reaktionsverlauf für die Keimbildung und die Massenzunahme verantwortliche (Zwischen-) Produkte langlebiger sind und zu den Ausbeuten beitragen können, wahrscheinlich auch beschleunigt durch die Reduktion der Flüchtigkeit aus diesen zusätzlichen Funktionalitäten. Da sich jedoch, wie zuvor beschrieben, die Anzahl- / Massenzunahmen in Stickstoff ab einem Gesamtdruck von 100 / 200 mbar konstant verhalten, während sie in Synthetischer Luft über den gesamten Druckbereich bzw. zumindest bis 500 mbar zunehmen, ist von einer zusätzlichen chemischen Beeinflussung neben der

6.4. Partikelbildungsstudien

Stoßstabilisierung auszugehen. Eine Betrachtung der Gasphasenprodukte bezüglich der Zerfallsprodukte zeigt eine erhöhte Bildung von CO in Synthetischer Luft bzw. Ameisensäure in Stickstoff, lässt also keine eindeutigen Schlussfolgerungen auf einen badgasabhängig erfolgenden beschleunigten Zerfall der Intermediate zu.

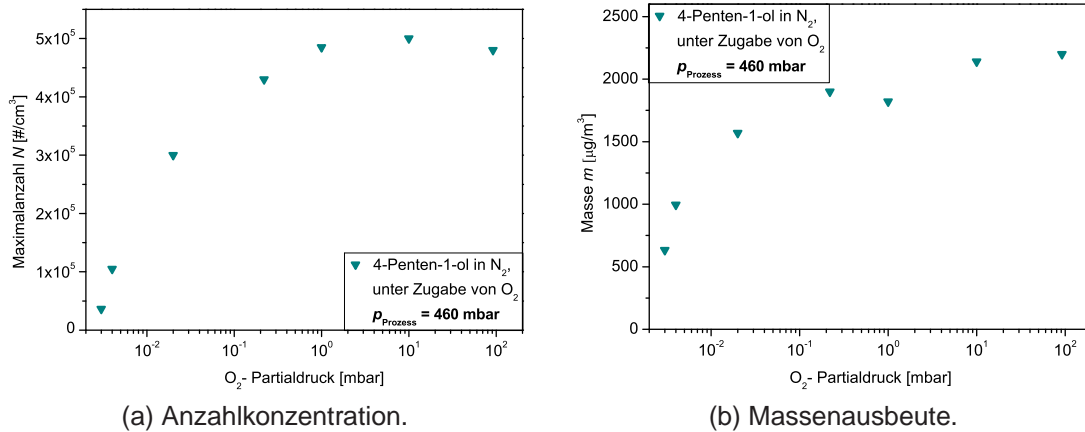


Abb. 6.32.: Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks für 4-Penten-1-ol in Stickstoff unter variabler Zugabe von Sauerstoff.

Durch den deutlichen Unterschied in den Ausbeuten war es für 4-Penten-1-ol interessant, eine Sauerstoffpartialdruckreihe, wie Abbildung 6.32 dargestellt, zu messen. Dies war der Versuch, durch gezielte Variation der Zugabe reinen Sauerstoffs herauszufinden, ob es eine „Grenzkonzentration“ gibt, ab der der in den Prozessdruckreihen beobachtete Badgaseffekt eintritt. Zu diesem Zweck wurde mit ca. $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar der Gesamtdruck gewählt, bei dem sich die Ausbeuten am deutlichsten unterscheiden und der noch allein durch Expansion aus den Vormischkammern ohne zusätzliches Auffüllen aus der Druckgasflasche erreicht werden konnte. Ansonsten wurden die Anfangskonzentrationen wie bei den übrigen Partikelbildungsexperimenten gewählt.

Wie in Abb. 6.32a und Abb. 6.32b zu sehen ist, nimmt die Ausbeute von Anzahl und Masse mit steigendem Sauerstoffpartialdruck monoton zu. Es ist recht gut zu erkennen, dass die Graphen jedoch ab etwa $p_{\text{O}_2} = (1 \cdot 10^0 = 1)$ mbar stark abflachen, zusätzlicher zur Verfügung stehender Sauerstoff also keinen großen Effekt mehr verursacht.

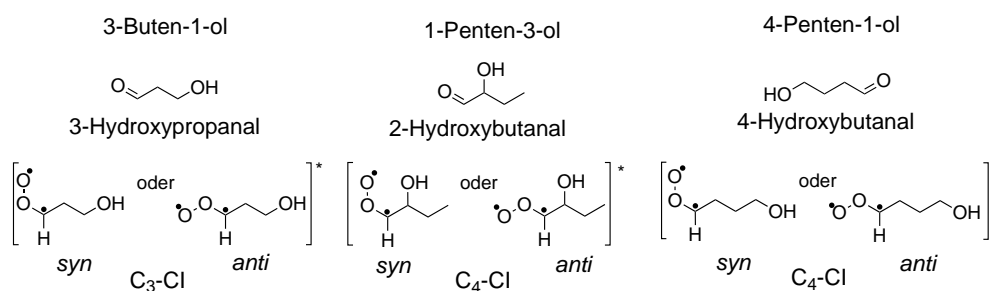


Abb. 6.33.: Bei der Ozonolyse von 3-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol und 4-Penten-1-ol entstehende primäre Carbonylverbindungen und substituierte Cl. Zusätzlich wird bei jeder Verbindung auch das $\text{C}_1\text{-Cl}$ gebildet.

6.4.2.2. Fazit: Partikelbildung durch die Ozonolyse ungesättigter Alkohole

Die im Vergleich zum 3-Buten-1-ol für die anderen beiden Alkohole im Niederdruckbereich etwas ausgeprägtere Partikelausbeute lässt sich vermutlich mit der um ein Kohlenstoffatom verlängerten Kette bei ansonsten ähnlicher Struktur erklären. Durch diese besitzen entstehende Intermediate mehr Freiheitsgrade und können einfacher, d.h. schon bei geringerem Badgasdruck, (stoß-) stabilisiert werden. Unter Umständen ist auch eine Mesomeriestabilisierung oder eine Stabilisierung durch eine Wasserstoffbrücke der radikalischen Cl im Falle des 1-Penten-3-ols leichter möglich, da die OH-Gruppe in näherer Nachbarschaft liegt (vgl. Abb. 6.33).

Eventuell könnte sich für 1-Penten-3-ol ein sechsgliedriger Ring ausbilden, bei dem das am O-Atom positionierte Radikal und das Wasserstoffatom der OH-Gruppe ähnlich wie bei einem *tunneling*-Prozess die Plätze tauschen und so stabilisiert werden. Generell ist die Anordnung in einem Sechsring energetisch deutlich günstiger als in einem potenziellen sieben- oder achtegliedrigen Ring, wie es bei analogem Verhalten für 3-Buten-1-ol bzw. 4-Penten-1-ol zu erwarten wäre und im Energiediagramm in Abbildung 6.34 veranschaulicht ist.

Insgesamt ist unerwartet, dass aus der Ozonolyse von 3-Buten-1-ol so hohe Partikelausbeuten resultieren, obwohl beispielsweise 0.05 Pa weniger Ozon als im Falle des 4-Penten-1-ol umgesetzt wird und die Kohlenstoffkette bei analoger Struktur um ein Atom verkürzt ist. Dies sollte eigentlich durch die Verfügbarkeit von weniger Freiheitsgraden die Stabilisierung von Ozonolyseprodukten

6.4. Partikelbildungsstudien

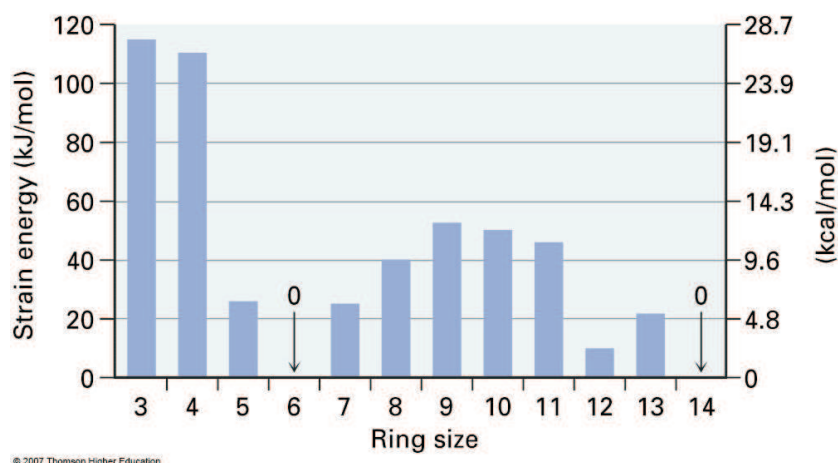


Abb. 6.34.: Ringspannungen für verschiedengliedrige Ringe, aus MCMURRY [136], S. 113.

im Falle des 3-Buten-1-ol behindern. Andererseits zeigt dieses Ergebnis, wie schwer eine Voraussage des Nukleationsverhaltens während dieser Reaktionen allein aus der Grundstruktur des Eduktes heraus fällt.

Theoretisch könnten sich auch die unterschiedlichen aus dem POZ-Zerfall gebildeten Carbonylverbindungen (s. Abb. 6.33) auf die Partikelausbeuten auswirken, allerdings ähneln sie sich strukturell stark und sollten daher nicht für das stark unterschiedliche Verhalten der Substanzen verantwortlich sein. Lediglich 3-Hydroxypropanal besitzt durch die um ein Kohlenstoffatom verkürzte Kette ein etwas geringeres Molekulargewicht als die anderen beiden Substanzen, was sich jedoch auf die Partikelausbeute wegen eines potenziell höheren Dampfdruckes eher negativ auswirken sollte. Generell könnten die geringen Dampfdrücke für eine Kondensation auf vorhandenen Partikelkeimen ausreichend niedrig sein (für 3-Hydroxybutanal beträgt der Dampfdruck bei 20 °C z.B. 0.1 hPa [137]; dazu zum Vergleich: 87 hPa für Methacrylsäure, die nicht auskondensiert und so zur Partikelbildung beiträgt). Allerdings würde die Bildung und der Einfluss der Carbonylverbindungen höchstens das generell recht hohe Partikelbildungspotential, nicht die unterschiedlichen Ausbeuten in beiden Badgasen für 4-Penten-1-ol im Gegensatz zu den ähnlichen für 1-Penten-3-ol erklären, da sie direkt aus dem POZ-Zerfall entstehen.

Der Vergleich der Ausbeuten in den verschiedenen Badgasen zeigt, dass die Struktur des Eduktes entscheidende Bedeutung für das Reaktionsverhal-

ten hat, wenn Sauerstoff als Reaktionspartner zur Verfügung gestellt wird. Die Beobachtungen legen nahe, dass der relative Abstand des oxidierten und des ungesättigten Kohlenstoffatoms im Reaktanden berücksichtigt werden muss. So zeigen sich die größten Unterschiede in den Anzahlkonzentrationen bzw. Massenausbeuten zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff in 4-Penten-1-ol (drei C–C-Bindungen zwischen Doppelbindung und OH-Gruppe) und die geringsten in 1-Penten-3-ol (eine C–C-Bindung), während 3-Buten-1-ol eher einen moderaten Effekt zeigt (zwei C–C-Bindungen).

Generell ist die erhöhte Massenausbeute in Sauerstoffanwesenheit für alle Alkohole ein Hinweis darauf, dass durch den Einbau von O_2 in bestimmte Intermediate im Reaktionsverlauf für eine rasche Abnahme des Dampfdruckes durch die Bildung von Peroxyradikalen und folglich für eine größere Partikel- ausbeute gesorgt wird als durch die rein inerte Stoßstabilisierung durch Stickstoffmoleküle.

6.4.2.3. Carbonylverbindungen

1-Penten-3-on

Für 1-Penten-3-on zeigen sich ebenfalls recht deutliche Unterschiede in den Ausbeuten bei der Verwendung verschiedener Badgase, da diese in Synthetischer Luft deutlich höher ausfallen (Abb. 6.35).

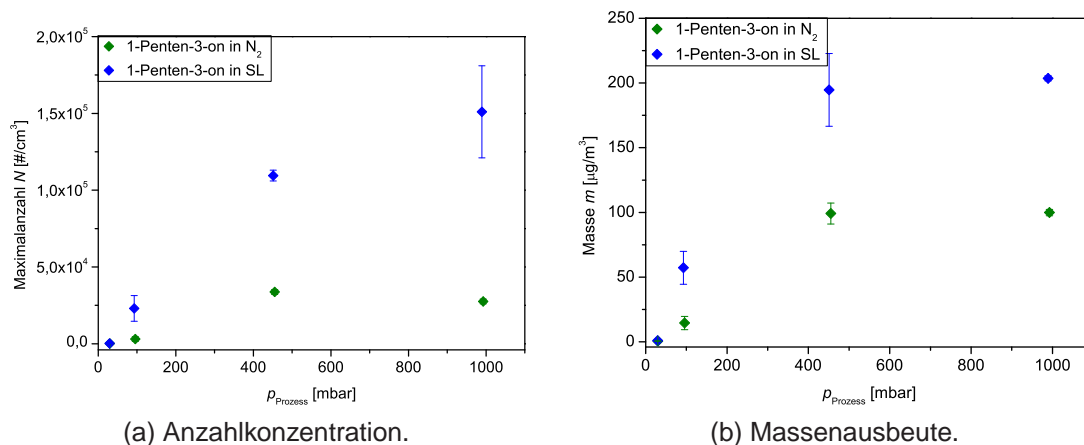


Abb. 6.35.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für 1-Penten-3-on in Stickstoff und Synthetischer Luft.

6.4. Partikelbildungsstudien

Die Nukleation konnte bei Niederdruckbedingungen in beiden Badgasen ($p_{\text{ges}} = 30$ mbar) vollständig unterdrückt werden. Die Graphen in Abbildung 6.35a zeigen badgasabhängig unterschiedliche Verhalten, da die Anzahlkonzentration ab einem Gesamtdruck von etwa 460 mbar in Stickstoff konstant bleibt. In Synthetischer Luft nimmt sie noch bis zu dem Hochdruckmesswert bei $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar leicht zu, wobei sie allerdings gegen einen Grenzwert zu laufen scheint. Dagegen ist an Abb. 6.35b zu erkennen, dass die Massenzunahme ab einem Prozessdruck von $p_{\text{ges}} = 460$ mbar in beiden Badgasen beendet ist.

Die sogar bei 100 mbar Prozessdruck noch recht geringe Partikelbildung weist darauf hin, dass die entstehenden, für die Nukleation verantwortlichen Intermediate nur sehr eingeschränkt aus sich selbst heraus durch interne Energieumverteilung stabilisiert werden können, sondern hochgradig von deaktivierenden Stößen mit Badgasmolekülen abhängig sind. Allerdings können auch diese im Hochdruckbereich nicht für vergleichbare Ausbeuten wie bei den untersuchten Alkoholen sorgen.

Die Änderung der Badgasumgebung und der Einfluss auf verschiedene Gasphasenprodukte lässt sich für 1-Penten-3-on besonders gut an dem in Abschnitt 6.2.2.2 (Abb. 6.14a, S. 143) beschriebenen Anwachsen der Signale im Frequenzbereich der potenziellen peroxidischen oder oligomerperoxidischen Banden in Synthetischer Luft gegenüber Stickstoff beobachten. Dieses Verhalten tritt auch beim Vergleich zwischen in Stickstoff aufgenommenen Hoch- und Niederdruckspektren auf. Somit kann festgehalten werden, dass eine Erhöhung dieser Signale mit einer erhöhten Partikelbildung einhergeht. Die Klasse der Peroxyverbindungen stellt daher einen wahrscheinlichen Kandidaten für die Initiation eines Nukleationsereignisses für 1-Penten-3-on dar. Unter der Annahme, dass das Propionylperoxyradikal eines der wichtigsten dieser Art in der Ozonolyse des betrachteten Ketons darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass sein beschleunigter Zerfall durch unzureichende Stabilisierung im Niederdruckbereich (zusammen mit dem der CRIEGEE-Intermediate) bzw. verminderte Bildung in Sauerstoffabwesenheit zu den beobachteten Unterschieden in Partikel ausbeuten und Gasphasenprodukten führt.

Für 1-Penten-3-on wurden Sauerstoffpartialdruckreihen bei zwei verschiedenen Gesamtdrücken durchgeführt (Abb. 6.36). So sollte getestet werden, ob

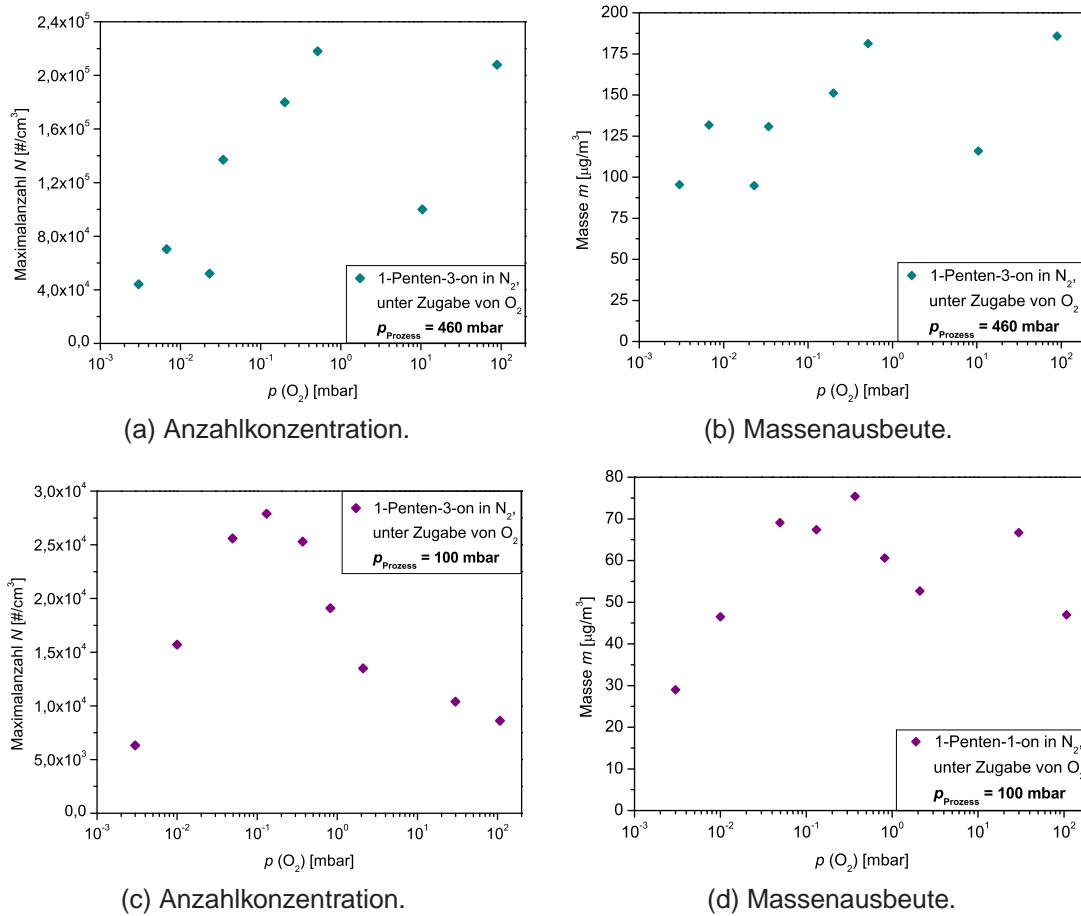


Abb. 6.36.: Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks für 1-Penten-3-on in Stickstoff unter variabler Zugabe von Sauerstoff im höheren ($p_{\text{ges}} = 460 \pm 10 \text{ mbar}$, oben) bzw. niedrigeren Druckbereich ($p_{\text{ges}} = 100 \pm 6 \text{ mbar}$, unten).

sich das Reaktionsverhalten und damit auch der Einfluss der Sauerstoffanwesenheit unter verschiedenen Druckbedingungen unterscheidet.

Wie die Abbildungen 6.36a und 6.36c zeigen, steigen die Anzahlkonzentrationen in beiden Druckbereichen bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von etwa $p_{\text{O}_2, \text{HD}} = (1 \cdot 10^{-1} = 0.1) \text{ mbar}$ bzw. $p_{\text{O}_2, \text{ND}} = (1 \cdot 10^0 = 1) \text{ mbar}$ an, um dann bei letzterem bei höheren Zugaben stark abzunehmen. Für die Massenausbeuten gilt ähnliches, allerdings bleiben sie oberhalb der genannten Werte mehr oder weniger konstant.

Aufgrund der starken Schwankungsbreite der Messpunkte, wie sie in 6.36a

6.4. Partikelbildungsstudien

für die Anzahl sowie auch für beide Abbildungen zur Massenausbeute oberhalb der genannten Grenzdrücke zu erkennen ist, erfolgt an dieser Stelle keine Interpretation des glockenförmigen Verlaufes in Abb. 6.36c. Da in diesen Messreihen nur wenige Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden, kann keine Aussage über die tatsächlichen Fehlerbereiche getroffen werden, lediglich der starke Anstieg bei recht geringen Sauerstoffpartialdrücken, der aus abgesicherten Experimenten für 4-Penten-1-ol bereits bekannt ist (bzw. später beschriebenes ähnliches Verhalten für die Carbonsäuren), erscheint zuverlässig und auch sinnvoll.

Insgesamt kann durch den Anstieg der Ausbeuten bis zu einem die Eduktkonzentrationen bei weitem übersteigenden Partialdruck wie beim zuvor beschriebenen Alkohol davon ausgegangen werden, dass Sauerstoff auch hier ein wichtiger Reaktionspartner entstehender Intermediate in sekundären Prozessen darstellt.

4-Pentenal

Im Falle des 4-Pentenals wurde ein Anfangspartialdruck von $p_{O_3} = 0.20$ Pa Ozon eingesetzt. Bei Betrachtung der gebildeten Anzahlkonzentrationen in Abb. 6.37a fällt auf, dass sich in Stickstoff und Synthetischer Luft identische Kufenverläufe ergeben, die nicht gegen einen Grenzwert zu streben scheinen und für Stickstoff relativ konstant um etwa $N = 8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ geringer gegenüber den Werten in Sauerstoffanwesenheit ausfallen.

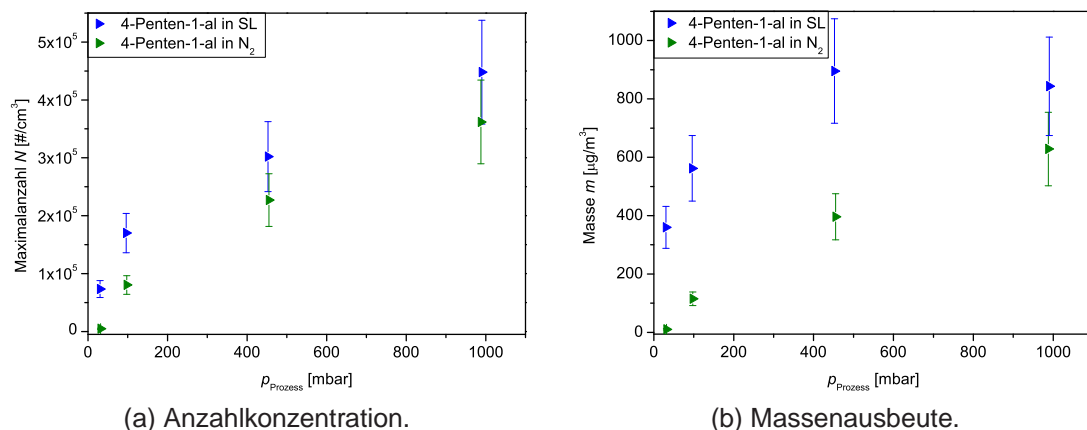


Abb. 6.37.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für 4-Penten-1-al in Stickstoff und Synthetischer Luft.

Die Massenausbeuten in Bild 6.37b zeigen badgasabhängiges Verhalten. Während die Zunahmen bis 500 mbar Gesamtdruck relativ parallel erfolgen, ändert sich der Wert in Synthetischer Luft jenseits dieses Druckes nicht mehr, während die Ausbeute in Stickstoff weiter zunimmt, ohne jedoch das Ergebnis des anderen Badgases zu erreichen.

Aus den Messwerten zur Anzahlkonzentration kann geschlossen werden, dass die Bildung der Nukleationskeime entweder größtenteils sauerstoffunabhängig erfolgen sollte oder aber so effektiv abläuft, dass sogar die geringe Sauerstoffrestkonzentrationen aus der Ozon / Heliummischung ausreichend für die Bildung der NIM ist. Die ähnlichen (extrapolierten) Kurvenverläufe der Messpunkte zeigen außerdem, dass Druckänderungen in beiden Badgasumgebungen ähnliche Folgen für die Stabilisierung nukleationsinduzierender Intermediate hat.

Der abflachende Verlauf der Massenausbeute im oberen Druckbereich weist darauf hin, dass der maximal mögliche Stabilisierungsgrad für nukleationsfördernde Intermediate erreicht ist, da im Gegensatz zur Stickstoffmessung kein Zuwachs mehr beobachtet werden kann.

Insgesamt ist die Sauerstoffbeeinflussung deutlich geringer ausgeprägt als es beim analogen Alkohol oder 3-Penten-1-on beobachtet werden konnte, was auf eine geringere Bedeutung der Alkoxy- / Peroxychemie für 4-Pentenal schließen lässt.

6.4.2.4. Fazit: Partikelbildung durch die Ozonolyse ungesättigter Carbonylverbindungen

1-Penten-3-on ist ein schlechter Partikelbildner, da hier mit einem Ozonpartialdruck von $p_{\text{O}_3} = 0.35 \text{ Pa}$ gearbeitet werden musste, um zur Auswertung ausreichend definierte Partikelverteilungen zu erhalten. Sogar bei diesen Umsätzen sind die maximalen Ausbeuten mit einer Anzahlkonzentration von $N = 1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und einer Masse von $m = 200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, jeweils in Synthetischer Luft und Atmosphärendruck, viel geringer als bei dem analogen Alkohol ($N = 8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und $m = 1800 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ bei einem Umsatz von ca. $\Delta(\text{O}_3) = 0.10 \text{ Pa}$).

Verglichen mit dem analogen Alkohol 4-Penten-1-ol ist auch 4-Pentenal der

6.4. Partikelbildungsstudien

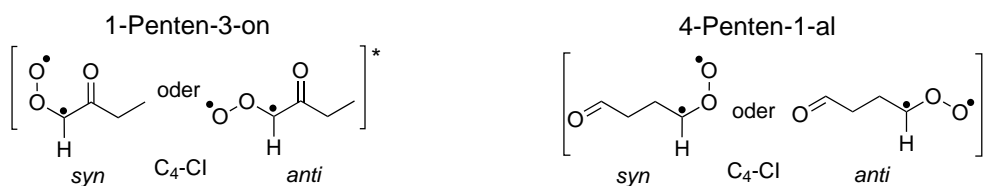


Abb. 6.38.: Bei der Ozonolyse von 1-Penten-3-on und 4-Penten-1-al entstehende substituierte Cl. Zusätzlich wird bei jeder Verbindung auch das C₁-Cl gebildet.

deutlich schlechtere Partikelbildner, da die Anzahlkonzentrationen und Masse in Stickstoff (bei identischem Ozonumsatz) jeweils um etwa die Hälfte, die Massenausbeute in Synthetischer Luft sogar um fast 75 % reduziert sind. Allerdings werden für 4-Pentenal (in Vergleichsmessungen mit $p_{\text{O}_3} = 0.35 \text{ Pa}$) fast doppelt so hohe Partikelausbeuten wie für 1-Penten-3-on detektiert. Dies könnte mit Unterschieden in der unimolekularen Chemie zusammenhängen.

Der Vergleich der entstehenden großen CRIEGEE-Intermediate (Abb. 6.38) zeigt, dass die *syn*-Konformation im Falle des 1-Penten-3-on-Cl durch die Nähe der Carbonyloxid- und des Keto-Sauerstoffatoms energetisch eher ungünstig wäre, dies tritt im Falle des terminalen 4-Penten-1-al nicht auf. Aufgrund weniger destabilisierender Wechselwirkungen könnten die Cl daher langlebiger sein als die des 1-Penten-3-on und die höheren Ausbeuten durch Folgereaktionen erklären.

Ein Unterschied zwischen Alkoholen und Carbonylverbindungen könnte durch die fehlende Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbindung, da statt der Hydroxylgruppe eine Ketogruppe vorhanden ist, verursacht sein. Eventuell können sich intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholmolekülen oder Alkohol und Cl ausbilden, die zu etwa einer Verdoppelung des Molekulargewichtes und damit verbunden zu erhöhter Kondensationsfähigkeit auf vorhandenen Keimen führen können, wodurch eine hohe Massenausbeute resultiert, während Carbonyle nicht auf diese Weise dimerisieren. Für eine Reduktion der Flüchtigkeit von Alkoholen im Vergleich zu analogen Carbonylverbindungen sprechen die im ersten Fall höher ausfallenden Siedepunkte [130]. Alkoholen steht durch die Hydroxylgruppe außerdem potenziell die direkte (Abfang-) Reaktion der Cl als Reaktionsweg offen, so dass sich unter Umständen aus dieser von NEEB *et al.* [59] für Carbonsäuren vorgeschlagenen Reaktion und daraus

entstehenden Produkten mit hohem Molekulargewicht die erhöhten Ausbeuten im Vergleich zu den Carbonylverbindungen erklären lassen. Für diese These sprechen die Ergebnisse von LEE und KAMENS [52], nach denen Alkohole deutlich effektivere CI-Fänger als Carbonylverbindungen sind.

Insgesamt zeigt der Vergleich dieser, bis auf einen Oxidationsgrad identischen Verbindungen, welche Bedeutung die genaue Struktur des Eduktmoleküls und die daraus folgenden möglichen Wechselwirkungen auf das Partikelbildungsverhalten haben kann. Im Umkehrschluss ergibt sich die Erkenntnis, dass Vorhersagen des Reaktionsverhaltens aufgrund struktureller Ähnlichkeiten nur mit großer Unsicherheit möglich sind. Simulationen ohne experimentelle Vergleichswerte sollten also in Kenntnis der hier gezeigten Ergebnisse nur mit großer Vorsicht und unter Berücksichtigung dieser Tatsache zu Interpretationen herangezogen werden.

6.4.2.5. Carbonsäuren

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Substanzen ergeben sich verglichen zu den zuvor gezeigten Ergebnissen recht große Schwankungen, die sich nicht nur in der Größe der Fehlerbereiche, sondern auch in einer recht ausgeprägten Streuung der aufgetragenen Punkte widerspiegelt. Die Probleme folgen unter anderem aus den komplizierten Wechselwirkungsverhältnissen der Carbonsäuren, die sich gesamtdruck- und konzentrationsabhängig verhalten können, zu einer Unsicherheit in der Bestimmung der Startkonzentration führen und erst nach ausführlichen Messungen über einen langen Zeitraum optimiert werden konnten. Sie führten zu der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Experimentroutine.

Anders als bei allen zuvor beschriebenen Edukten ergeben sich bei den Carbonsäuren deutlich höhere Ausbeuten bei der Verwendung von Stickstoff als Badgas, was in den folgenden Abschnitten näher ausgeführt wird.

Methacrylsäure

In Partikelbildungsexperimenten mit Methacrylsäure wurden jeweils $p_{\text{O}_3} = 0.25 \text{ Pa}$ Ozon umgesetzt. In den Abbildungen 6.39a und 6.39b werden die in verschiedenen Badgasen erhaltenen Ergebnisse, jeweils mit und ohne Cyclohexanzugaben, gezeigt.

6.4. Partikelbildungsstudien

Zunächst ist auffällig, dass die Keimbildung in Sauerstoffanwesenheit stark reduziert ist. Auch in den Massenausbeuten zeigen sich Unterschiede, wobei diese relativ betrachtet geringer ausfallen. Die Partikelbildung wird unter Niederdruckbedingungen lediglich in Synthetischer Luft vollständig unterdrückt, in Stickstoff liegen die Ergebnisse deutlich höher. Daraus kann geschlossen werden, dass die Sauerstoffanwesenheit im Fall der Methacrylsäure für eine Destabilisierung der zur Nukleation notwendigen Intermediate sorgt, die in Stickstoff durch ausreichend effektive Stoßstabilisierung bereits bei einem Gesamtdruck von 30 mbar für eine sehr gut definierte Partikelverteilung sorgen.

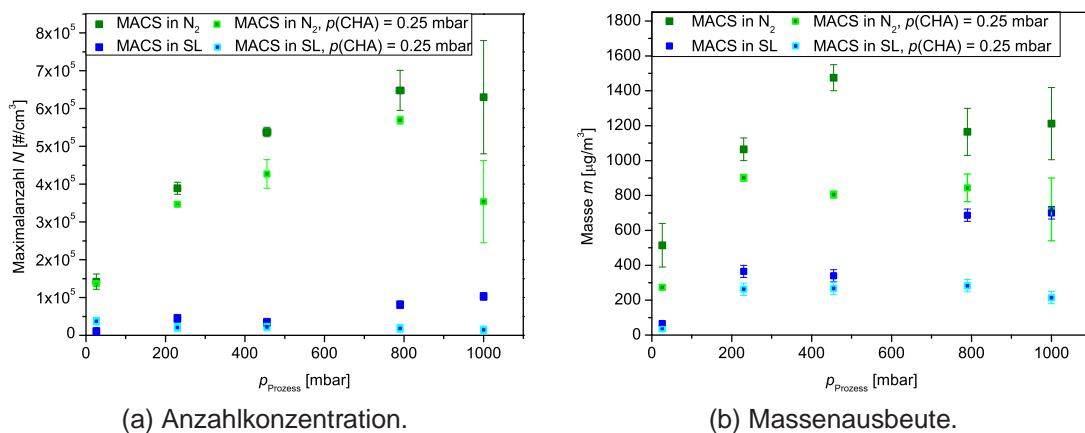


Abb. 6.39.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für Methacrylsäure in Stickstoff und Synthetischer Luft, jeweils auch unter Zugabe von Cyclohexan (CHA).

Die detektierten Anzahlkonzentrationen steigen in Stickstoff fast über den gesamten Bereich mit dem Gesamtdruck an, was der Stoßstabilisierung der für die Nukleation verantwortlichen Intermediate geschuldet sein dürfte. In Synthetischer Luft zeigen sich bis in einen relativ hohen Druckbereich von 800 mbar kaum nennenswerte Anzahlkonzentrationen. Bei Zugabe von Cyclohexan reduziert sich die Anzahl in beiden Badgasen etwas, wobei der generelle Trend erhalten bleibt. Die Reduktion bei Zugabe eines Radikalfängers gilt auch für die gebildeten Partikelmassen, wo die Messreihen für alle Messbedingungen einen ähnlichen Verlauf zeigen. Nach einem Anstieg im Niederdruckbereich bleiben die Massen in Stickstoff mit und ohne Cyclohexanzugabe (bis auf eine Ausnahme, bei der es sich wohl um einen Ausreißer handelt) ab einem Gesamtdruck

von etwa 200 mbar recht konstant. Der kritische Bereich, in dem die Stoßstabilisierung wirksam wird, ist für die zur Masse beitragenden kondensationsfähigen Produkte damit für alle Messbedingungen (bezüglich Badgas / Radikalfänger) der Bereich ab einem Gesamtdruck von 200 mbar.

Die Ergebnisse zeigen, dass Sauerstoff über den gesamten Druckbereich die Bildung der schwerflüchtigsten, als Nukleationskeime dienenden, Produkte, behindert. Auch die mittel- und schwerflüchtigen, auf den Keimen kondensierbaren und auf diese Weise zur Massenausbeute beitragenden Verbindungen werden in geringerem Maße produziert.

Die Vergleichsexperimente unter Cyclohexanzugabe zeigen, dass der OH-Radikalchemie eher eine untergeordnete Rolle in der Partikelbildung bei der Methacrylsäureozonolyse zuzuordnen ist.

Butensäure

Bei der Butensäureozonolyse ($p_{O_3} = 0.10 \text{ Pa}$) zeigten sich bezüglich des Badgas- und Radikalfängereffektes ähnliche Beobachtungen wie für Methacrylsäure.

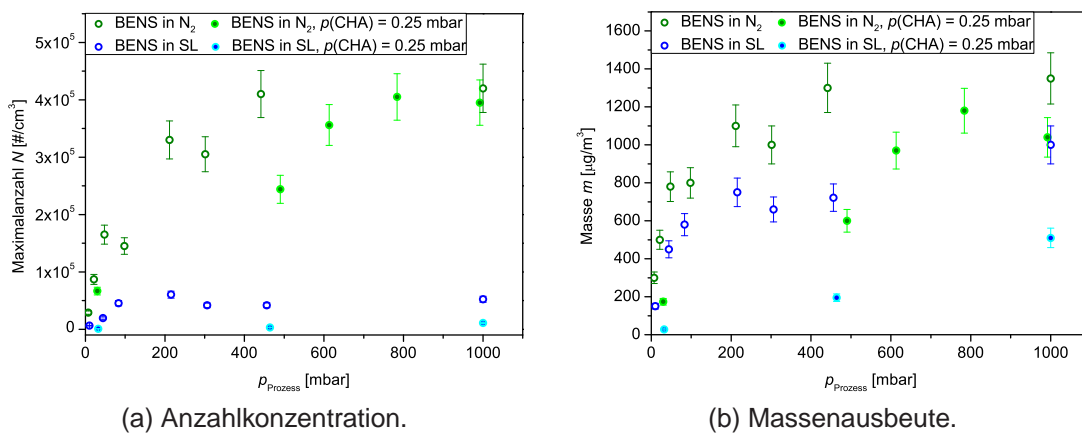


Abb. 6.40.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für Butensäure in Stickstoff und Synthetischer Luft, jeweils auch unter Zugabe von Cyclohexan (CHA).

Wie zuvor sind auch hier in Abb. 6.40 deutlich höhere Ausbeuten bei der Verwendung von Stickstoff zu verzeichnen, wobei die Unterschiede der gebildeten Anzahlkonzentrationen deutlich ausgeprägter sind als die der Massen. Die Zugabe von Cyclohexan als Radikalfänger hat in beiden Badgasen eine Tendenz

zur Verringerung der detektierten Partikelmengen zur Folge, wobei dies in Synthetischer Luft bezüglich der Massen in Abb. 6.40b besonders gut erkennbar ist.

Für die Experimente ohne Cyclohexanzugabe sind in den gemessenen Kenngrößen oberhalb eines Gesamtdruckes von etwa $p_{\text{ges}} = 200\text{-}300$ mbar keine weiteren Zunahmen verzeichnet worden. Die Punkte scheinen gegen einen Grenzwert zu laufen, während in Synthetischer Luft unter Cyclohexanzugabe nur sehr geringe Anzahlen, die über den gesamten Druckbereich unter den Werten ohne Fängerzugabe liegen, beobachtet wurden (Abb. 6.40a).

Anhand der Ergebnisse lässt sich mutmaßen, dass die entstehenden Intermediate ab einem Gesamtdruck von etwa 200 mbar wirksam stoßstabilisiert sind. Die Stabilität einiger Zwischenprodukte scheint durch Sauerstoffanwesenheit bzw. Reaktionen mit O_2 beeinträchtigt, wobei dies vor allem die keimbildenden Produkte betrifft, während kondensierbare mittel- und schwerflüchtige Substanzen nur leicht verringert vorliegen.

Die Unterdrückung der OH-Radikalreaktion zeigt in Synthetischer Luft deutlich größere Auswirkungen als in Stickstoff. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Ausbeuten in der Anzahl in den beiden Badgasen wäre, dass die Reaktion mit O_2 zur Peroxyradikalbildung führen, die aufgrund des hohen Sauerstoffanteils im Molekül durch den zuvor schon hohen Oxidationsgrad der Carbonsäure zu sehr destabilisiert werden und in der Folge zerfallen. Dagegen werden mittel- und schwerflüchtige kondensationsfähige Produkte weniger durch eine Änderung des Sauerstoffanteils in der Mischung beeinflusst, was auf eine von diesem Molekül unabhängige Reaktion hindeutet. Mögliche Wege zum Aufbau von Aerosolmasse wären hier eine Abfangreaktion der CRIEGEE-Intermediate durch Butensäure, zu der diese durch die OH-Gruppe fähig sein sollte. Desweiteren kommt auch eine Oligomerisierungsreaktion nach SADEZKY in Frage [36, 53], da sowohl das C_1 - als auch ein C_3 -Cl gebildet wird, die beide diese Reaktion eingehen könnten. Sauerstoff wird in diesem Mechanismus nur an einer Stelle zum Start der Reaktion benötigt (vgl. Abb. 2.7, S. 29), daher könnten geringe Spuren von O_2 , etwa aus der Ozon / Heliummischung oder Leckagen der Aerosolzelle (ca. 0.5 Pa), auch in Stickstoffexperimenten zum Start einer solchen Gasphasenpolymerisation ausreichend sein. In Synthetischer Luft sollte in jedem Falle die Anlagerung von Sauerstoff und dem damit verbundenen

beschleunigten Zerfall durch zu hohe Überschussenergien der Produkte dominieren, da die niedrigen Ausbeuten in Sauerstoffanwesenheit allen beschriebenen Experimentvariationen gemein sind.

Einen Hinweis auf die Komplexität der beschriebenen Vorgänge gibt die in Kap. 6.7 beschriebene Aerosolphasenanalyse.

Sauerstoffpartialdruckreihen für die Carbonsäuren

Für die beiden untersuchten Carbonsäuren wurden Sauerstoffpartialdruckreihen angefertigt, um das Verhalten der Nukleation bei variabler Sauerstoffkonzentration in der Reaktionsmischung genauer zu untersuchen (Abb. 6.41). Die Messungen wurden mehrmals wiederholt, daher wurden in diesem Fall Kurven durch die Messpunkte gelegt, die allerdings keine mathematische Aussage haben, sondern nur der Orientierung dienen sollen.

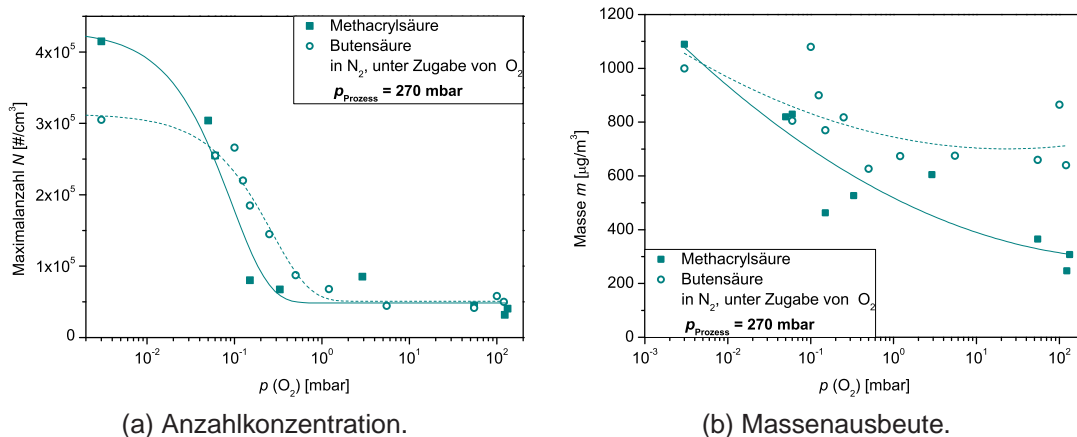


Abb. 6.41.: Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks für Methacrylsäure und Butensäure in Stickstoff unter variabler Zugabe von Sauerstoff im mittleren Druckbereich ($p_{\text{ges}} = 270 \pm 10 \text{ mbar}$).

Die Experimente wurden bei einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 270 \pm 10 \text{ mbar}$ durchgeführt, da die Messwerte in den zuvor untersuchten Prozessdruckreihen oberhalb dieses Druckes eine stärkere Streuung aufwiesen. Ozon- und Säurekonzentrationen entsprachen denen der zuvor beschriebenen Partikelbildungsexperimente.

Abbildung 6.41a zeigt, wie die Anzahlkonzentration mit steigendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt, wobei dieser Effekt schon bei recht geringen Zugaben auftritt. Für Methacrylsäure ist bereits zwischen $p_{\text{O}_2} = (1 \cdot 10^{-2} -$

$1 \cdot 10^{-1} = 0.01 - 0.1$) mbar eine Reduktion der Anzahl zu beobachten, während dies für Butensäure erst bei $p_{O_2} = (1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^0 = 0.1 - 1)$ mbar deutlich wird.

Ab einem Grenzdruck von etwa $p_{O_2} = 2$ mbar lässt sich die Anzahlkonzentration für beide Carbonsäuren nicht mehr durch weitere Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes beeinflussen.

Die gemessenen Massenausbeuten in Abb. 6.41b zeigen eine recht hohe Streuung. Trotzdem ist zu erkennen, dass die Zugabe von Sauerstoff einen größeren Effekt in der Methacrylsäureozonolyse entfaltet, was eventuell auch auf die unterschiedlichen Reaktivitäten zurückzuführen ist. Die Abnahme der Massen fällt relativ gesehen wesentlich geringer aus als die der Anzahlkonzentration und findet über den gesamten untersuchten Bereich statt.

6.4.2.6. Untersuchung der Bedeutung sekundärer Reaktionen

NEEB *et al.* [59] haben die Abfangreaktion von CRIEGEE-Intermediaten durch Hydroxylgruppenträger untersucht und festgestellt, dass die Zugabe von Ameisensäure in der Methacrylsäureozonolyse die Reaktion $Cl +$ Carbonsäure verhindert. Durch die Zugabe dieses Fängers konnte die Kinetik der eigentlichen $O_3 +$ MACS-Reaktion untersucht werden, ohne dass zusätzlicher Säureverbrauch durch Cl die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit verfälschte. OH-Radikale wurden in den genannten Studien gleichzeitig mit Cyclohexan abgefangen.

Dieser Effekt wurde in der gleichen Arbeitsgruppe auch mit anderen Hydroxyverbindungen, nämlich neben Ameisensäure auch Essigsäure, Methanol und Wasser [57], getestet und der Einfluss auf die Gasphasenprodukte IR-spektroskopisch untersucht, wobei die Ameisensäure die höchste Reaktivität zeigte. Eine Analyse, wie sich diese Abfangreaktion auf den Partikelbildungsprozess auswirkt, erfolgte in dieser Studie nicht, allerdings ist aus anderen Arbeiten bekannt, dass beispielsweise die Zugabe von Wasser die Partikelausbeute verringert [18].

Zu näherer Untersuchung der Einflussmöglichkeiten auf sekundäre Reaktionen wurden zunächst Verhältnisreihen als Partikelbildungsexperimente bei konstantem Gesamtdruck durchgeführt, bei denen die Carbonsäurekonzentrationen variiert wurden, während die Ozonkonzentration unverändert blieb. Auf

diese Weise sollte festgestellt werden, bis zu welchem Verhältnis die Konzentrationserhöhung der Carbonsäure Einfluss auf die Partikelbildung ausübt. Der Hintergrund ist der Folgende: Nimmt die Aerosolabscheide z.B. nur bis zu einem Verhältnis von 1 : 1 zu, wird die Säure nur vom Ozon verbraucht. Wird zusätzlich das aus der Kinetikstudie bekannte Reaktionsverhältnis α einbezogen, wird gleichzeitig berücksichtigt, wieviel der Carbonsäure durch OH-Radikale abgebaut werden. Sollte das Reaktionsverhältnis von Säure zu Ozon den Wert von α deutlich übersteigen, würde das für einen zusätzlichen Verbrauch der Carbonsäure, etwa durch Cl, sprechen.

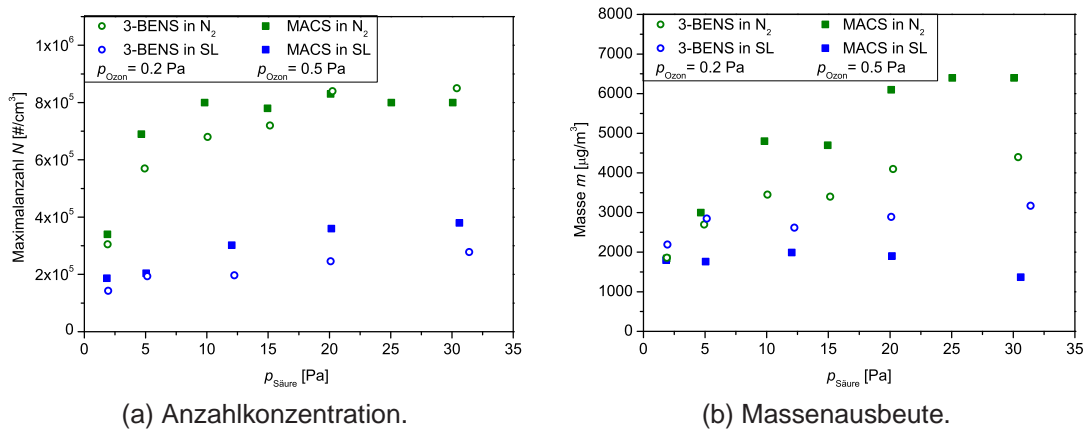


Abb. 6.42.: Untersuchung des Einflusses der Säurepartialdrücke für Methacrylsäure und Butensäure auf die Partikelabscheiden in beiden Badgasen bei konstantem Gesamtdruck ($p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar).

Wie Abbildung 6.42 zeigt, hat die Säureanfangskonzentration eingeschränkt Einfluss auf die Abscheiden. Die Messungen wurden mit, verglichen zu den übrigen Partikelbildungsexperimenten, verdoppelten Ozonanfangskonzentrationen durchgeführt ($p_{\text{O}_3, \text{BENS}} = 0.20$ Pa und $p_{\text{O}_3, \text{MACS}} = 0.50$ Pa), um bei erhöhten Umsätzen die Bedeutung der Säurekonzentration deutlicher beobachten zu können. Alle Messungen wurden bei einem konstanten Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar durchgeführt, da die Reproduzierbarkeit bis zu diesem allein aus der Vormischkammerexpansion erreichbaren Druck am höchsten war.

Die Anzahlkonzentrationen (Abb. 6.42a) zeigen, dass die starke Zunahme ab etwa einem Säurepartialdruck von $p_{\text{Säure}} = 5$ Pa größtenteils beendet ist. Während in Stickstoff zuvor für beide Säuren ein starker Anstieg zu beobachten ist,

6.4. Partikelbildungsstudien

läuft die Anzahl jenseits dieser Konzentration gegen einen Grenzwert. In Synthetischer Luft ist dagegen über den gesamten Bereich ein geringer monotoner Anstieg der Anzahlkonzentration zu beobachten.

Die Massenausbeuten in Abb. 6.42b zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Anzahl. Nur in Stickstoff sind auch jenseits der $p_{\text{Säure}} = 5 \text{ Pa}$ noch Zunahmen zu beobachten, die für Methacrylsäure etwas ausgeprägter ausfallen als für Butensäure. In Synthetischer Luft sind für beide Carbonsäuren über den gesamten vermessenen Bereich recht konstante Werte das Ergebnis. Insgesamt muss jedoch beachtet werden, dass die Streuung in der Massenausbeute generell etwas ausgeprägter ist, so dass die erkennbare Sprung für die Stickstoffexperimente bei $p_{\text{Säure}} = 15\text{-}20 \text{ Pa}$ nur bedingt aussagekräftig ist.

In Stickstoff zeigt sich im Gegensatz zu Synthetischer Luft ein deutlicher Einfluss der Säurekonzentration, deshalb werden die Werte aus letzterem Badgas lediglich als Vergleichswerte herangezogen. Da zudem Butensäure deutlich intensiver untersucht wurde, wird sich die im Folgenden vorgestellte Überlegung vornehmlich auf diese Substanz beziehen, während die Methacrylsäure ebenfalls nur als Vergleich dient.

Aus den Kinetikexperimenten ergaben sich folgende Werte für den relativen Verbrauch α :

- $\alpha_{\text{MACS},\text{N}_2} = 2.70$
- $\alpha_{\text{BENS},\text{N}_2} = 1.44$
- $\alpha_{\text{MACS},\text{SL}} = 2.36$
- $\alpha_{\text{BENS},\text{SL}} = 1.68$

Falls die Carbonsäure nur durch Ozon und OH-Radikale abgebaut wird, sollte sich ein Einfluss auf die Partikel ausbeuten also lediglich in einem Partialdruckbereich von $p_{\text{Säure}} \approx p_{\text{Ozon}} \cdot \alpha$ zeigen. Damit würden sich mit den Ozon-anfangspartialdrücken von $p_{\text{O}_3,\text{BENS}} = 0.20 \text{ Pa}$ und $p_{\text{O}_3,\text{MACS}} = 0.50 \text{ Pa}$ für die betrachteten Carbonsäuren folgende Zahlenwerte ergeben:

$$p_{\text{Säure,Badgas}} \approx p_{\text{Ozon}} \cdot \alpha_{\text{Säure,Badgas}}$$
$$p_{\text{MACS},\text{N}_2} \approx 0.5 \text{ Pa} \cdot 2.70 = 1.35 \text{ Pa}$$
$$p_{\text{BENS},\text{N}_2} \approx 0.2 \text{ Pa} \cdot 1.44 = 0.29 \text{ Pa}$$

Durch den für Butensäure in Synthetischer Luft etwas höheren Wert für die relativen Verbräuche sollten die Partialdruckbereiche oberhalb des für Stickstoff berechneten Ergebnisses liegen, während der Wert für Methacrylsäure geringer ausfällt ($p_{\text{BENS,SL}} = 0.34 \text{ Pa}$, $p_{\text{MACS,SL}} = 1.18 \text{ Pa}$).

Wie jedoch schon die nur anhand grober Abschätzung erhaltenen Ergebnisse für die Stickstoffwerte zeigen, scheinen die Carbonsäuren in sehr ausgeprägtem Maße in sekundäre Reaktionen eingebunden zu sein, da sich ein Einfluss der Konzentrationsvariation bis hin zu etwa $p_{\text{Säure}} = 5 \text{ Pa}$ zeigt. Neben den OH- und O_3 -induzierten und vermuteten CI-Reaktionen kann zwar noch eine Vielzahl weiterer Ozonolyseprodukte zum Abbau beitragen, allerdings sollte die CI + Carbonsäurereaktion durch den hohen Überschuss der Säurekonzentration eindeutig dominieren.

Der Vergleich der theoretisch berechneten zu den experimentell erhaltenen Grenzkonzentrationen zeigt, dass bei der Butensäureozonolyse relativ gesehen eine größere Menge des Eduktes in sekundären Reaktionen verbraucht wird. Dieses Ergebnis zeigt sich in der Relation zur rechnerisch in der Ozonolysereaktion verbrauchten Säure, hier exemplarisch gezeigt für Experimente in Stickstoff.

$$p_{\text{MACS,N}_2,\text{exp}} : p_{\text{MACS,N}_2,\text{theo}} = 5 \text{ Pa} : 1.35 \text{ Pa} \approx 3.7$$

$$p_{\text{BENS,N}_2,\text{exp}} : p_{\text{BENS,N}_2,\text{theo}} = 5 \text{ Pa} : 0.29 \text{ Pa} \approx 17.2$$

Da sich die Konzentrationserhöhungen bis zu einem Partialdruck von 5 Pa in Stickstoff sehr stark auf die gebildeten Anzahlkonzentrationen auswirken, kann vermutet werden, dass diese sekundären Reaktionen unter Carbonsäurebeteiligung vor allem auf die Bildung der schwerflüchtigsten, als Keimvorläufer dienenden, Produkte auswirkt. Hier sind auch die kondensierbaren leichterflüchtigen, zur Massenausbeute beitragenden, Spezies etwas weniger betroffen. In Synthetischer Luft wird dagegen vermutlich die Reaktion bestimmter Intermediate mit dem in deutlichem Überschuss vorliegenden O_2 diese Säurebeteiligung verhindern. Es könnte auch die destabilisierende Wirkung durch Sauerstoffanlagerung überwiegen, so dass die Konzentrationsvariation der Carbon-

6.4. Partikelbildungsstudien

säure über den gesamten Bereich kaum einen sichtbaren Einfluss ausübt.

Einen weiteren Hinweis auf eine zusätzliche Reaktion von Säuremolekülen mit Verbindungen außer Ozon liefert eine genauere Betrachtung des relativen Verbrauchs α in der Butensäureozonolyse. Allerdings ist auch hier mit einer Restunsicherheit zu rechnen, da die zu diesem Wert beitragenden OH-Radikale auch mit anderen Molekülen als dem Edukt reagieren könnten.

Zu diesem Zweck wurden die relativen Verbräuche in Synthetischer Luft und Stickstoff bei einer konstanten Ozonanzfangskonzentration von $p_{\text{O}_3} \approx 1 \text{ Pa}$ und Butensäurekonzentrationen von $p_{\text{BENS}} = 5.0 \text{ Pa}$ bzw. $p_{\text{BENS}} = 2.0 \text{ Pa}$ und einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10 \text{ mbar}$ durchgeführt (vgl. Tabelle A.6). Es ergaben sich folgende Werte:

- $\alpha_{2.0 \text{ Pa}, \text{N}_2} = 1.23 \pm 0.10$
- $\alpha_{2.0 \text{ Pa}, \text{SL}} = 1.49 \pm 0.01$
- $\alpha_{5.0 \text{ Pa}, \text{N}_2} = 1.65 \pm 0.01$
- $\alpha_{5.0 \text{ Pa}, \text{SL}} = 1.86 \pm 0.12$

Es zeigen sich in beiden Badgasen signifikant höhere Werte für den relativen Verbrauch bei höheren eingesetzten Säurepartialdrücken. Dies spricht für eine Beteiligung der Eduktmoleküle in der Sekundärchemie, die ausgeprägter bei der höheren Anfangskonzentration ausfällt, da eine sekundäre Reaktion dann mit höherer Wahrscheinlichkeit ablaufen kann.

Zunächst sollte festgestellt werden, ob sich bei nominell gleichem Reaktandenumsatz deutliche Unterschiede aus der Tatsache ergeben, dass nach Ablauf der primären Reaktion eine gewisse Restkonzentration an Ozon oder Butensäure im Produktgemisch vorliegt. Dazu wurde das Verhältnis der Edukte zueinander variiert.

Wie der direkte Vergleich der Reaktandenverhältnisse 1.0 : 0.3 sowie 0.5 : 0.2 (jeweils Butensäure : Ozon und in Pascal) und ihre Umkehrungen in Abb. 6.43 (gelb, orange / grau) zeigt, hat diese Variation keine signifikante Auswirkung auf die Ausbeuten in Anzahlkonzentration und Masse.

Bei einer leichten Veränderung des Verhältnisses von 1.0 : 0.3 zu 1.0 : 0.2 (gelb / gelbgrau) zeigt sich jedoch eine deutliche Verringerung der Ausbeuten, was auf eine recht starke Abhängigkeit der gebildeten Aerosolausbeute von der Ozonkonzentration schließen lässt. Allerdings zeigt der Vergleich der Ergebnisse mit Anfangspartialdrücken von 0.2 : 0.5 und deren Umkehrung 0.5 : 0.2 mit

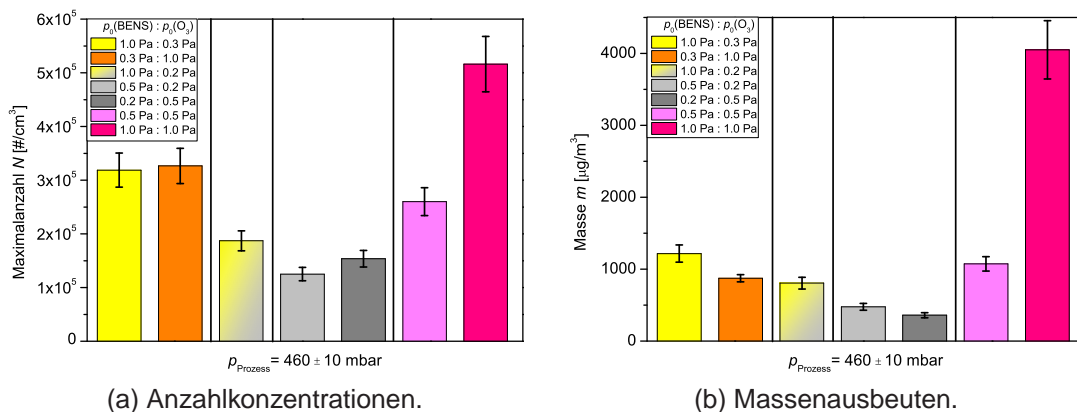


Abb. 6.43.: Untersuchung des Einflusses verschiedener Eduktkonzentrationen auf die Partikel ausbeuten bei der Butensäureozonolyse ($p_{\text{ges}} = 460 \pm 10 \text{ mbar}$). Die Fehlerbalken wurden jeweils mit $\pm 10 \%$ des Mittelwertes abgeschätzt.

einem Reaktandenverhältnis von 0.5 : 0.5 (grau / magenta) bei letzterem eine deutlich höhere Anzahlkonzentration und Massenausbeute. Deutlich wirkt sich die Anhebung beider Anfangskonzentrationen auf jeweils 1 Pa aus (pink), allerdings in verschiedenen Ausprägungen. Während sich die Anzahlkonzentration ungefähr verdoppelt, ist die Massenausbeute fast um den Faktor vier erhöht.

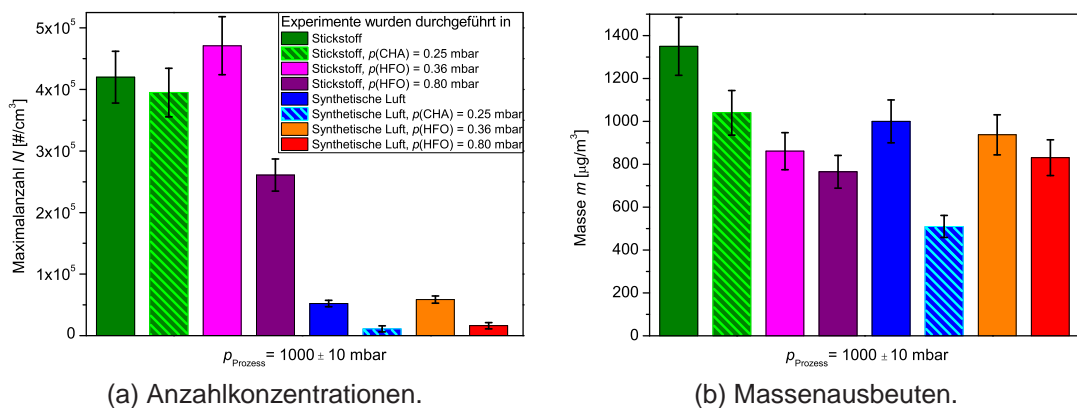


Abb. 6.44.: Untersuchung des Einflusses der Badgase und verschiedener Additiva (CHA: Cyclohexan, HFO: Ameisensäure) auf die Partikel ausbeuten bei der Butensäureozonolyse ($p_{\text{ges}} = 1000 \pm 10 \text{ mbar}$). Die Fehlerbalken wurden jeweils mit $\pm 10 \%$ des Mittelwertes abgeschätzt.

In Abbildung 6.44 sind die Partikel ausbeuten verschiedener Butensäureozo-

6.4. Partikelbildungsstudien

nolysen bei einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 1000 \pm 10$ mbar als Balkendiagramm dargestellt. Die einzelnen Messbedingungen unterscheiden sich dabei in der Wahl der Badgase und Additiva bzw. den Konzentrationen letzterer. Die Abbildungen der vollständigen Prozessdruckreihen sind aufgrund der zahlreichen miteinander zu vergleichenden Messreihen recht unübersichtlich und daher als Ergänzung im Anhang (Abschnitt E, S. XXXIII) zu finden.

Auf den ersten Blick sind in Abb. 6.44a die durchgängig höheren Ausbeuten der Anzahlkonzentrationen in Stickstoff, unabhängig von sonstigen Beeinflussungen der Reaktionsumgebung durch Additiva, zu erkennen. Diese werden auch durch die Zugabe von Cyclohexan (*CHA*) oder Ameisensäure (*HFO*) mit der geringeren der gewählten Zugabemengen (entspricht dreifachem Überschuss bezüglich der Butensäure) zunächst nicht signifikant beeinflusst. Erst bei einer Erhöhung der Ameisensäurezugabe auf einen zwölffachen Überschuss ($p_{\text{HFO}} = 0.80$ mbar) zeigt sich eine deutliche Reduktion der Anzahlkonzentration.

Bei Verwendung von Synthetischer Luft entstehen generell recht geringe Anzahlkonzentrationen, die durch die Zugabe von Cyclohexan oder hohen Überschüssen von Ameisensäure noch einmal drastisch reduziert sind. Wie in Stickstoff hat die Zugabe von $p_{\text{HFO}} = 0.36$ mbar keine signifikanten Auswirkungen auf die Aerosolausbeute.

Die Massenausbeuten in Abb. 6.44b zeigen einen deutlich anderen Trend als die Anzahlkonzentrationen. Insgesamt unterscheiden sie sich untereinander bei verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht so deutlich wie in der zuletzt betrachteten Auftragung. In Stickstoff reduzieren sich die Massenausbeuten bei Zugabe aller genannten Additiva, wobei diese Reduktion nur im Vergleich zum Experiment ohne Zugabe der Fängersubstanzen und nicht so sehr untereinander signifikant ist. In Synthetischer Luft scheint die Zugabe von Ameisensäure in beiden Fällen keine große Auswirkung zu haben, da nur unter Zugabe von Cyclohexan deutlich weniger Aerosolmasse als bei den übrigen drei Bedingungen detektiert werden konnte.

6.4.2.7. Fazit: Partikelbildung durch die Ozonolyse ungesättigter Carbonsäuren

Die Untersuchung der Carbonsäuren zeigt, dass der Oxidationsgrad des Eduktmoleküls eine höhere Bedeutung für das Reaktionsverhalten zu haben scheint als die Struktur der Kohlenstoffkette. Dies lässt sich beispielsweise aus dem ähnlichen Reaktionsverhalten der beiden Carbonsäuren gegenüber den beiden verwendeten Badgasen oder Radikalfängerzugabe ableiten, wohingegen sich das der Butensäure stark von dem des 3-Buten-1-ols unterscheidet.

Die Säuren zeigen deutlich geringere Ausbeuten in Synthetischer Luft, dies kann mit destabilisierenden Effekten durch die Anlagerung von Sauerstoff an zur Nukleation notwendigen Ozonolyseprodukte erklärt werden.

Bei Betrachtung der Massenausbeuten wird deutlich, dass Butensäure der bessere Partikelbildner ist, da bei wesentlich niedrigerem Ozonumsatz ($p_{\text{O}_3, \text{BENS}} = 0.10 \text{ Pa}$ gegenüber $p_{\text{O}_3, \text{MACS}} = 0.25 \text{ Pa}$) ähnliche Werte detektiert werden.

Das erhöhte Partikelbildungspotential für Butensäure im Vergleich zur Methacrylsäure muss auf die fehlende Methylsubstituierung zurückzuführen sein, da die Säurefunktionalität in beiden Verbindungen enthalten ist, beide eine terminale Doppelbindung und das gleiche Molekulargewicht ($M = 86.09 \text{ g/mol}$) besitzen. Eine ähnliche Beobachtung zeigte sich bereits beim Vergleich von 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten, wo für das lineare Molekül ebenfalls signifikant höhere Ausbeuten resultierten.

Die Zugabe von OH-Fängern führt zu einer Reduktion in Anzahlkonzentrationen und Massenausbeuten, wobei letztere nur in der Butensäureozonolyse in Synthetischer Luft deutlicher ausgeprägt ist.

Die Ergebnisse der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Experimente unter Zugabe verschiedener Fängermoleküle ergänzen das Bild hinsichtlich der Bedeutung der in der Ozonolysereaktion entstehenden CRIE-GEE-Intermediate. Unter der Voraussetzung, dass diese eine wichtige Rolle in der betrachteten (eventuell substanzspezifischen) Aerosolbildung spielen, wird zunächst einmal deutlich, dass die Abfangreaktion der Cl mit Ameisensäure nicht sehr effektiv bzw. mit niedrigerer Geschwindigkeit als die potenzielle Cl + Butensäure-Reaktion abläuft. Dies lässt sich anhand der unter lediglich

mit dreifachem Überschuss durchgeführten Partikelbildungsexperimenten (in magenta bzw. orange in Abb. 6.44 dargestellt) belegen, die in ihren Ausbeuten kaum einen Unterschied zu den reinen Badgasexperimenten erkennen lassen. Allerdings werden die Ausbeuten bei höheren Überschüssen durchaus beeinflusst, wobei sich die zusätzlich mögliche Abfangreaktion des Cl durch Ameisensäure unterschiedlich auf die einzelnen Größen in den beiden verwendeten Badgasen auszuwirken scheinen.

Während sich Anzahl und Massenausbeute bei Zugabe von $p_{\text{HFO}} = 0.80$ mbar (zwölfacher Überschuss zu Butensäure) in Stickstoff verringern, lässt sich sogar bei diesen großen Überschüssen keine Veränderung für die Massenausbeuten in Synthetischer Luft im Vergleich zur reinen Ozonolyse feststellen, während die Anzahlkonzentration abnimmt. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Aerosolausbeute in Synthetischer Luft durch die reine Ozonolyse grundsätzlich verringert ist im Vergleich zu Stickstoff. Besonders ausgeprägt trifft dies auf die Anzahlkonzentration zu.

Die relative Betrachtung der Ergebnisse der Zugabeexperimente im Vergleich mit dem jeweiligen reinen Badgas zeigt nicht nur, dass die OH-Radikalchemie in Stickstoff und Synthetischer Luft unterschiedlich starke Bedeutung besitzt, sondern auch, dass sich ebenfalls die Abfangreaktion der CRIEGEE-Intermediate mittels Ameisensäure in den verwendeten Badgasen unterschiedlich auswirkt, da sie die Ergebnisse in Stickstoff stärker beeinflusst.

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass die in der Ozonolysereaktion gebildeten OH-Radikale in der Bildung von Partikelkeimen und ihren Vorläufern in einer Stickstoffatmosphäre nur eine geringe Bedeutung besitzen. Allerdings weisen die Ergebnisse darauf hin, dass die gebildeten CRIEGEE-Intermediate eine hohe Bedeutung im Nukleationsprozess besitzen, was auch durch die Messungen in Ameisensäureanwesenheit bestätigt wurde. Da sich die Partikelbildung jedoch auch unter Ameisensäurezugabe nicht vollständig unterdrücken lässt, können diese nicht die einzige nukleationsinitiierende Spezies im Reaktionsgemisch sein.

Bei diesen Betrachtungen muss beachtet werden, dass in Abb. 6.44 lediglich Messwerte bei Atmosphärendruck betrachtet wurden, wo durch Stoßstabilisierung der höchste Anteil an stabilisierten CRIEGEE-Intermediaten vorliegen und der Einsatz eines Cl-Fängers dementsprechend auch den größten Effekt rela-

tiv zu Experimenten ohne Zugabe zeigen sollte. Demzufolge sollte sich anhand der Ameisensäurezugabeexperimente auch abschätzen lassen, ab welchem Gesamtdruck die in der Butensäureozonolyse entstehenden CI effektiv stoßstabilisiert werden. Bei Betrachtung der Abbildung E.1 (Abschnitt E, S. XXXIII) ist ersichtlich, dass sich in der Auftragung der Anzahlkonzentrationen gegen den Prozessdruck (Abb. E.1a) ab einem Gesamtdruck von etwa 200 mbar Unterschiede in den Ausbeuten bei einer HFO-Zugabe von $p_{\text{HFO}} = 0.80$ mbar zeigen. Der gleiche Effekt ist für die Aerosolmassen schon ab 100 mbar Gesamtdruck sichtbar.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die CRIEGEE-Intermediate ab einem Druck von etwa $p_{\text{ges}} = 100\text{-}200$ mbar effektiv stabilisiert werden können und durch sekundäre Reaktionen mit verschiedenen Verbindungen, wie beispielsweise dem Eduktmolekül, auch zur Aerosolausbeute beitragen. Die Ergebnisse unterhalb dieser Gesamtdrücke werden nicht durch HFO beeinflusst. Dies weist darauf hin, dass die Zunahme der Aerosolausbeuten im betrachteten Druckbereich vor allem auf die Stoßstabilisierung von nukleationsfördernden Ozonolyseprodukten zurückzuführen ist.

6.4.3. Fazit: Partikelbildung aus der Alkenozonolyse

Wie die dargestellten Abhängigkeiten zeigen, übt der Oxidationsgrad des ungesättigten Eduktmoleküls einen entscheidenden Einfluss auf das Partikelbildungsverhalten aus.

Sichtbar wird dies beispielsweise im direkten Vergleich der sich nur im Oxidationsgrad unterscheidenden Paare 1-Penten-3-ol / 1-Penten-3-on, 4-Penten-1-ol / 4-Pentenal und 3-Buten-1-ol / Butensäure bei analoger Struktur des Kohlenstoffkörpers. Der generelle Trend, unter Sauerstoffanwesenheit höhere Partikelausbeuten zu produzieren, bleibt von den reinen Kohlenwasserstoffverbindungen bis zu den Carbonylverbindungen unverändert. Lediglich bei den hochoxidierten Säuren hat Sauerstoff eine behindernde Wirkung auf die Keimbildung und eingeschränkt auch auf den Massenaufbau.

Gerade bei den aus den untersuchten Säuren entstehenden, mit einem C_3 -Grundkörper recht kleinen, CRIEGEE-Intermediaten, die mit der Säure- und der Carbonyloxidgruppe bereits zwei Substituenten mit ausgeprägtem $-I$ -Effekt tra-

gen, könnte durch die Anlagerung von weiterem Sauerstoff aus dem Badgas eventuell so viel Elektronendichte aus der Kohlenstoffkette abgezogen werden, dass es zum C–C-Bindungsbruch kommt. Die Folge ist der Zerfall dieser hochoxidierten Verbindungen zu kleineren Bruchstücken, deren Dampfdruck zu hoch für die Kondensation ist. In Kapitel 6.2.3 konnte die höhere Neigung zum Zerfall der stärker voroxidierten Butensäure gegenüber dem 3-Buten-1-ol anhand der stark erhöhten Ketenbildung bereits gezeigt werden, was diese Annahme bestätigt.

Auch der Abstand der reaktiven Zentren zueinander scheint eine Bedeutung für das Verhalten bei der Partikelbildung zu besitzen. Scheinbar reagieren die Edukte mit deutlicheren Unterschieden in den Ausbeuten in verschiedenen Badgasen, je weiter die Doppelbindung und die voroxidierte Gruppe auseinanderliegen. Dies ergibt sich aus den Ergebnissen der Alkohole, wo beim größten Abstand der funktionellen Gruppen die größten Differenzen auftreten.

Die Partikelbildung ist auch in der Ozonolyse von Edukten mit relativ kurzen Kohlenstoffketten möglich. Wie die Ergebnisse von 3-Buten-1-ol und Butensäure zeigt, ist durch Voroxidierung eine ausreichende Reduktion des Dampfdruckes realisierbar, um große Ausbeuten zu erhalten.

Lineare Grundstrukturen scheinen für höhere Ausbeuten zu sorgen als Edukte mit Methylsubstitution an der Doppelbindung. Dies wird im Vergleich der Ausbeuten von 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten bzw. Butensäure und Methacrylsäure deutlich, beide Paare besitzen jeweils die gleiche Summenformel und damit identisches Molekulargewicht. Bei den reinen Kohlenwasserstoffverbindungen zeigen sich mit 1-Hexen bei gleichem Ozonumsatz deutlich höhere Ausbeuten in Anzahlkonzentration und Massenausbeute. Das Verhalten gegenüber dem Badgaswechsel ist jedoch ähnlich, in beiden Fällen verringern sich die Kenngrößen in Stickstoff nur geringfügig. In Butensäure ist ebenfalls die höhere Ausbeute zu beobachten, vor allem unter Berücksichtigung der deutlich geringeren Ozonumsätze ($p_{\text{O}_3, \text{BENS}} = 0.10 \text{ Pa}$ gegenüber $p_{\text{O}_3, \text{MACS}} = 0.25 \text{ Pa}$). Der Wechsel von Synthetischer Luft zu Stickstoff sorgt bei beiden Carbonsäuren gleichermaßen für einen starken Zuwachs in Anzahl und Masse.

Die Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass der Einsatz von Fänger-molekülen, die bestimmte Zwischenprodukte der Ozonolyse-reaktion, wie OH-Radikale oder CRIEGEE-Intermediate, abfangen sollen, teilweise zu unerwarte-

ten Ergebnissen führen. So wurde in Abschnitt 6.4.1.2 dargelegt, dass der Einsatz von Cyclohexan als OH-Radikalfänger abhängig vom verwendeten Ausgangsalen entweder keine (1-Hexen), eine leicht reduzierende (Methylcyclopenten) oder eine stark anregende (2-Methyl-1-penten) Wirkung auf die Aerosolbildung haben kann. Da mit 1- und 2-Butanol zwei weitere OH-Radikalfänger Verwendung fanden, die unter Nichtberücksichtigung der Folgereaktionen und -produkte die gleiche Wirkung auf die OH-Chemie haben sollten, allerdings mit der eduktunabhängigen vollständigen Unterdrückung jeglicher Aerosolbildung zu deutlich abweichenden Ergebnissen führten, zeigt dies, dass die Sekundärchemie der Fängersubstanzen nicht uneingeschränkt zu vernachlässigen ist.

Beispielsweise lassen die Ergebnisse im Falle des Cyclohexans darauf schließen, dass die Verwendung des Fängers nicht nur zur Verhinderung OH-radikalinduzierter Reaktionskanäle und damit einer Vereinfachung des Partikelbildungsmechanismus führt. Stattdessen werden durch bestimmte Folgereaktionen Nebenprodukte gebildet, die zum Aufbau partikulärer Materie führen können, was eine Interpretation der eigentlich betrachteten Ozonolysevorgänge wiederum erschwert. Zusätzlich wird durch die hohen auftretenden Absorbanzen des C_6H_{12} mit damit verbundenen Nichtlinearitäten und der Überlagerung der Signale der Ozonolyseprodukte allerdings auch die Untersuchung der Gasphasenchemie verkompliziert. Unter der Annahme, dass die Aerosolbildung eine Folge der in der Gasphase ablaufenden Prozesse ist, ist der Radikalfängereinsatz bei den gegebenen apparativen Möglichkeiten für Produktanalysen nur eingeschränkt sinnvoll. Vielmehr lohnt sich der Einsatz, um aus Vergleichsexperimenten zu Partikelmessungen für Ozonolysen im reinen Badgas erste Hinweise auf bedeutende Stellen im Mechanismus zu erhalten. Damit wird dem Ansatz der Kinetik gefolgt, der davon ausgeht, dass die Produktanalysen nicht durch die Alken + OH-Reaktion verfälscht wird.

Eventuell können auch die Kohlenstoffmonoxidausbeuten teilweise als Marker dafür genutzt werden, in welchem Badgas eine effektivere Partikelbildung erfolgt. Zumindest ein stichprobenartiger Vergleich der Ausbeuten aus Ozonolysen voroxidierter Edukte zeigt, dass die gebildeten Menge CO die gleiche Tendenz wie die Partikel ausbeuten zeigen. So entsteht in 3-Buten-1-ol in Synthetischer Luft mehr CO, während die Bildung bei Butensäure in Stickstoff ausgeprägter ist (vgl Tab. B.1 und B.2). Aufgrund der unter Niederdruckbedin-

gungen jedoch recht hohen Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung des Kohlenstoffmonoxids und der Tatsache, dass dieses Verhalten bei 1-Hexen und 1-Penten-3-on nicht auftritt, bedarf diese These allerdings weiterer und ausführlicherer Experimente sowie einer deutlich intensiveren Beschäftigung mit den Eduktspezifischen CO-Bildung, bevor hier gesicherte Aussagen getroffen werden können.

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

Sämtliche Experimente wurden in Synthetischer Luft als Badgas und bei Alkenüberschuss durchgeführt, so dass die Ozonkonzentration den Gesamtumsatz limitierte. In den Modellsubstanzen mit sechsgliedrigen Ringen wurde jeweils $p_{\text{O}_3} = 0.10$ Pa Ozon umgesetzt (für Methylcyclopenten $p_{\text{O}_3} = 0.14$ Pa), während diese bei den Terpenen wegen des höheren Partikelbildungspotentials auf $p_{\text{O}_3} = 0.05$ Pa reduziert werden musste. Trotz dieses geringen Umsatzes konnten die großen Anzahlkonzentrationen Koagulationseffekte und Nichtlinearitäten des CPC durch Verwendung verschiedener Zählmodi hervorrufen. Die Anfangskonzentrationen der bereits von WOLF *et al.* [17, 48] untersuchten Alkene wurden wie in den genannten Arbeiten gewählt, um eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse zu gewährleisten. Trotzdem ergaben sich Differenzen in den tatsächlich verwendeten Ozonkonzentrationen, die auf den Einbau der neuen UV-Optik (Abb. 4.2 in Kap. 4.2.1.2, AUFBAU 2) und die damit verbundene genauere Konzentrationsbestimmung zurückzuführen ist. Diese Differenz führte in den aktuellen Messungen zu im Vergleich etwas verringerten Ausbeuten, wobei das generelle Verhalten jedoch erhalten blieb.

In den nachfolgend dargestellten Ergebnissen der Partikelbildungsexperimente mit endozyklischen Edukten werden erst Modellsubstanzen und anschließend atmosphärenrelevante Terpene präsentiert. Gleiches gilt für die Edukte mit exozyklischer Struktur. Die Modellsubstanzen bieten durch ihre einfachere Struktur leichter die Möglichkeit, Abhängigkeiten der Partikel ausbeute mit bestimmten Strukturmotiven oder Intermediaten in Verbindung zu bringen, die dann auf die Übertragbarkeit auf die biogenen Verbindungen überprüft werden können.

Alken	$p_{0,\text{Alken}}$ [Pa]	$p_{0,\text{Ozon}}$ [Pa]	t_R [s]	p_{SO_2} [Pa]
Cyclohexen	1.2	0.09	300	0-0.313
Methylcyclopenten	0.5	0.14	300	0-0.100
Methylcyclohexen	1.2	0.09	300	0-0.100
α -Pinen	1.0	0.04	300	0-0.100
Methylencyclohexan	3.0	0.08	300	0-0.100
β -Pinen	1.0	0.04	600	0-0.100

Tab. 6.11.: Auflistung der Anfangspartialdrücke der verwendeten Edukte für Partikelbildungsexperimente bei variablem Gesamtdruck unter SO_2 -Zugabe, generell kann hier von einer einfüllbedingten Unsicherheit von 10 -20 % für O_3 und SO_2 ausgegangen werden.

Es wurden prinzipiell vier verschiedene Variationen der SO_2 -Experimente durchgeführt, wobei allerdings nur mit Cyclohexen sämtliche Messreihen und mit den übrigen Verbindungen nur bestimmte Versuche zum Vergleich einzelner Aspekte innerhalb des Mechanismus durchgeführt wurden. Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen findet sich in den angegebenen Tabellen. Die Untersuchungen umfassten die Variation der folgenden Parameter:

- der Gesamtdruck (Tabelle 6.11),
- die Schwefeldioxidkonzentration (Tabelle 6.11),
- die Auswirkungen der im Gemisch vorherrschenden relativen Luftfeuchtigkeit (Tabelle 6.12)
- und den Einfluss der Zugabe bestimmter Carbonylverbindungen auf die Partikelausbeuten (Tabelle 6.13).

Alken	p_{SO_2} [Pa]	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ [Pa]	relative Luftfeuchte ϕ [%]
Cyclohexen	0.0002-0.1	0-700	0-26.5
α -Pinen	0.030	0-700	0-26.5

Tab. 6.12.: Anfangspartialdrücke der verwendeten Additiva für Partikelbildungsexperimente zum Wassereinfluss unter SO_2 -Zugabe, Alken- und Ozonkonzentrationen sowie Reaktionszeit wie in Tab. 6.11.

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

Alken	p_{SO_2} [Pa]	$p_{\text{Propionaldehyd}}$ [Pa]	p_{Nopinon} [Pa]
α -Pinen	0.030	0.3	0
α -Pinen	0.030	0	0.3

Tab. 6.13.: Anfangspartialdrücke der verwendeten Additiva für Partikelbildungsexperimente zum Carbonyleinfluss unter SO_2 -Zugabe, Alken- und Ozonkonzentrationen sowie Reaktionszeit wie in Tab. 6.11.

Eine Änderung in den Partikelausbeuten bei Zugabe von Schwefeldioxid lässt sich mit seiner Oxidation durch in der Ozonolysereaktion gebildeten OH-Radikalen zu Schwefelsäure erklären [87] (vgl. Kap. 2.8). Auf welche Art die gebildete Schwefelsäure genau wirksam ist, wird jedoch seit längerer Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen kontrovers diskutiert. Während ZHANG *et al.* [22] aus ihren Untersuchungen auf die Bildung stabiler Verbindungen aus organischen Säuren und H_2SO_4 schließen, die in die Partikelphase übergehen, gehen BERNDT *et al.* [93] davon aus, dass die Alkenozonolyse und aus ihr stammende Produkte keine Bedeutung für den Partikelbildungsprozess besitzt, außer als OH-Radikalquelle für die Schwefelsäureproduktion zu dienen.

BONN *et al.* [12] postulieren dagegen einen Mechanismus, in dem die organischen und anorganischen Komponenten interagieren. Ihre These besagt, dass die Produkte aus der Reaktion von Schwefelsäure und stabilisierten CRIEGEE-Intermediaten, sogenannte *Organosulfate*, als Nukleationskeime im Partikelbildungsprozess wirken können.

Die durchgeführten Experimente hatten das Ziel, herauszufinden, ob sich eine der Theorien durch die gewählten Bedingungen bestätigen oder widerlegen lässt. Die Wirkung des Gesamtdruckes auf die durch SO_2 beeinflusste Partikelbildung wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersucht.

Die Fehlerangaben der gezeigten Ergebnisse ergeben sich wie zuvor aus der relativen Abweichung eines häufig gemessenen Punktes unter Berücksichtigung des Student'schen Faktors für ein Konfidenzintervall von 95.5 % [118]. Dabei wurden die Messungen bei einem Gesamtdruck von ca. 450 mbar und einem mittleren SO_2 -Partialdruck von 0.01 Pa (Cyclohexen, Methylcyclopenten) bzw. 0.03 Pa (α -Pinen) herangezogen. Die relativen Abweichungen, die für α -Pinen bestimmt wurden, wurden auch für die Verbindungen mit mehr als sechs

Kohlenstoffatomen herangezogen, da die Ausbeuten für diese Verbindungen in einer ähnlichen Größenordnung liegen und vorausgesetzt wurde, dass die relativen Abweichungen stärker durch die Ausbeuten als durch die Struktur des Eduktes bestimmt sind.

Alken	Rel. Fehler der Anzahl [%]	Rel. Fehler der Masse [%]
α -Pinen	11.0	32.0
Cyclohexen	18.2	27.0

Tab. 6.14.: Relative Fehler der Partikel ausbeuten in SO₂-Anwesenheit.

Zum Vergleich sind in Tabelle 6.14 die relativen Fehler angegeben. Zu beachten ist, dass bei kleineren Ausbeuten die relative Schwankung höher ausfallen kann und der Fehler unterschätzt werden könnte.

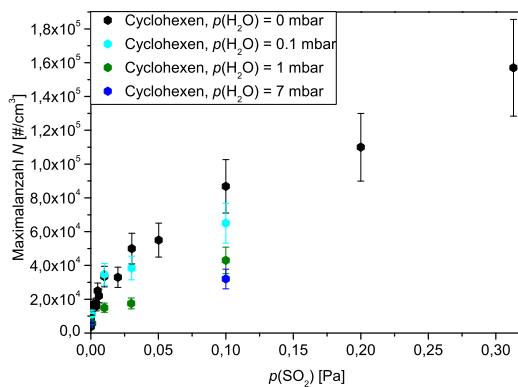
Die SO₂-Experimente wurden bis zu Gesamtdrücken von höchstens $p_{\text{ges}} = 450 \pm 10$ mbar durchgeführt, da dies der höchste aus der VMK-Expansion erreichbare Druck ist. Die gleichbleibenden Expansions- und schnellen Durchmischungsvorgänge in der kürzestmöglichen Zeit ermöglichen die beste Reproduzierbarkeit.

6.5.1. Cyclohexen

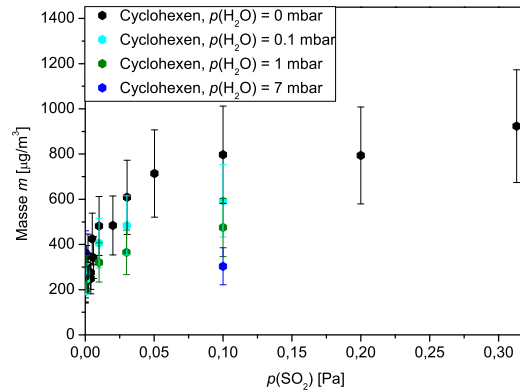
Abhängigkeit vom SO₂-Partialdruck

In den Abbildungen 6.45a und 6.45b sind in schwarz Anzahlkonzentrationen und Massenausbeuten unter Variation der SO₂-Konzentration und der relativen Luftfeuchte dargestellt. Alle Werte wurden bei einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 450 \pm 10$ mbar erhalten. Es ist deutlich zu sehen, dass die Ausbeuten beider Kenngrößen mit dem SO₂-Partialdruck stark zunehmen. Die Ergebnisse reiner Ozonolysereaktion lassen erkennen ($p_{\text{SO}_2} = 0$ Pa: $N \approx 4.7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $m \approx 130 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), dass Cyclohexen ein recht geringes Partikelbildungspotenzial zeigt. Beide Größen zeigen sich im geringeren Konzentrationsbereich sehr empfindlich gegenüber der SO₂-Partialdruckerhöhung, während die Massenausbeuten ab etwa $p_{\text{SO}_2} = 0.05$ Pa konstant bleiben. Die Anzahlkonzentrationen nehmen dagegen oberhalb dieses Wertes weiterhin monoton zu.

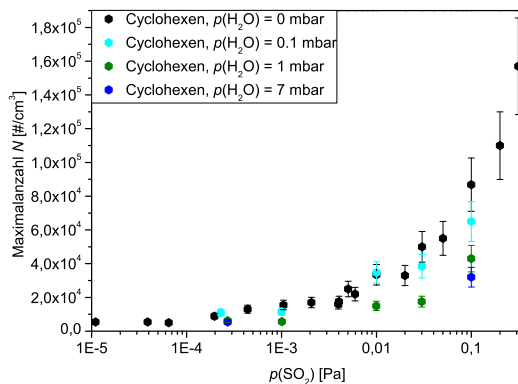
6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe



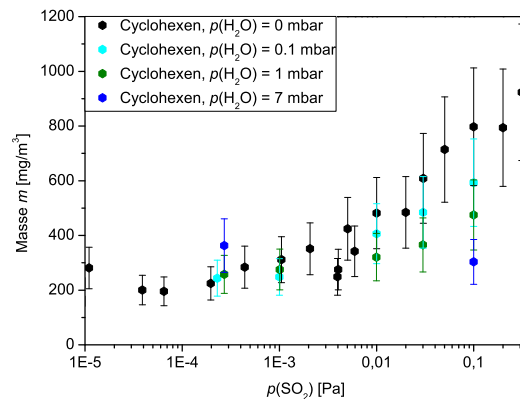
(a) Anzahlkonzentration.



(b) Massenausbeute.



(c) Anzahlkonzentration, logarithmische Auftragung.



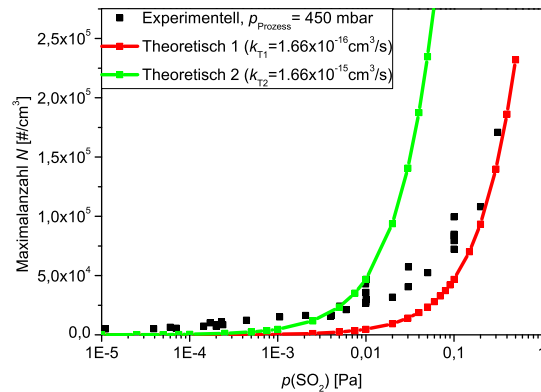
(d) Massenausbeute, logarithmische Auftragung.

Abb. 6.45.: Untersuchung des SO_2 -Einflusses auf die Partikelanzahlkonzentration für Cyclohexen in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Wasserdampfpartialdrücke bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar. Neben den linearen werden auch logarithmische Auftragungen gezeigt.

Zur besseren Veranschaulichung ist der Bereich unterhalb von $p_{\text{SO}_2} = 0.12$ Pa in den Abb. 6.45c und 6.45d noch einmal in logarithmischer Auftragung dargestellt. In der Auftragung der Anzahlkonzentration scheint bei etwa $p_{\text{SO}_2} = 0.01$ Pa eine Art Grenzkonzentration erreicht, da der Anstieg zuvor recht moderat war, aber oberhalb dieses Wertes stark zunimmt. In der Massenausbeute ist dieses Verhalten nicht so ausgeprägt zu beobachten.

Das Verhalten der Anzahlkonzentrationen könnte durch die theoretische Betrachtung der Kinetik der Reaktion $\text{SCI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Partikelkeim}$ mit dem

Abb. 6.46: Vergleich experimentell ermittelter Punkte mit theoretisch erwarteten Partikel ausbeuten in der SO_2 -abhängigen Cyclohexenozonolyse bei $p_{\text{ges}} = 450 \pm 10$ mbar ohne Zugabe weiterer Additiva.



DARS-Programmpaket [138] erklärt werden⁸. Hier wurde nach Vorbild von BONN *et al.* [12] vorausgesetzt, dass sich die Anzahlkonzentration aus der zuvor genannten NIM-bildenden Reaktion ergibt, der Geschwindigkeitskoeffizient dieser Umsetzung wurde in den Untersuchungen anschließend variiert. In den Simulationen wurden der von WOLF [139] bestimmte Geschwindigkeitskoeffizient mit $k_{\text{C}_6\text{H}_{10}+\text{O}_3} = 74 \pm 2 \cdot 10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$ sowie eine OH-Ausbeute von $Y_{\text{OH}} = 0.5$ vorausgesetzt. Unter trockenen Bedingungen (laut Badgasspezifikation für Synthetische Luft: $x_{\text{H}_2\text{O}} < 2$ ppm) zeigte sich, dass die Schwefelsäurebildung auf den gleichen Zeitskalen wie die Ozonolyse abläuft, wobei sich erstere weitgehend unabhängig von der zugegebenen Wassermenge zeigte, was sich aus der $\text{SO}_2 + \text{OH}$ -Reaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt erklärt [139]. Die mögliche Bildung zusätzlicher Schwefelsäure aus der Reaktion stabilisierter CRIEGEE-Intermediate wurde aufgrund des geringen Anteils gebildeter SCI [140] als vernachlässigbar angenommen.

Abbildung 6.46 zeigt, dass die experimentell gemessenen Punkte in ihrem prinzipiellen Trend von den Kurven, die sich bei Verwendung eines Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{\text{T1}} = 1.66 \cdot 10^{-16} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$ bzw. $k_{\text{T2}} = 1.66 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$ ergeben, recht gut wiedergegeben werden.

In den Auftragungen in Abb. 6.45 sind neben den reinen Schwefeldioxidzugabeexperimenten zusätzlich einige Vergleichsmessungen bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten zu sehen. Die in der Legende angegebenen volumetrisch bestimmten Wasserzugaben entsprechen einer relativen Luftfeuchte von $RH_{0.1/1/7 \text{ mbar}} \approx 0.4 / 3.8 / 26$ % (s. Tabelle 4.3 in Abschnitt 4.3.2). Die oh-

⁸Das genaue Vorgehen ist in [139] beschrieben.

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

ne zusätzliche Wasserzugabe durchgeführten Experimente besitzen nominell eine relative Luftfeuchte von $RH = 0.011 \%$, was aus dem nach Herstellerangaben maximalen Wassergehalt des Badgases von $x_{\text{H}_2\text{O}} < 2 \text{ ppm} \hat{=} 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ resultiert. Sie werden aufgrund dieses sehr niedrigen und nicht genau quantifizierbaren, da weit unter der Einfüllgenauigkeit liegenden, Wertes jedoch als „Trockenexperimente“ betrachtet.

Die Zugabe von Wasser hat eine Verringerung der Aerosolausbeute zur Folge. Während bei einer relativen Luftfeuchte von $RH = 0.4 \%$ in Abb. 6.45a und 6.45b die Reduktion erst ab einem Partialdruck zwischen $p_{\text{SO}_2} = 0.05\text{-}0.1 \text{ Pa}$ signifikant ist, fallen die Ausbeuten bei $RH = 3.8 \%$ schon ab $p_{\text{SO}_2} = 0.01 \text{ Pa}$ geringer aus. Die Ausprägung des Wassereinflusses scheint also auch von der zugesetzten SO_2 -Menge abzuhängen.

Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Es wurden auch Messreihen zur Bedeutung des Gesamtdruckes durchgeführt (Abb. 6.47), um festzustellen, ob dieser Faktor bei verschiedenen SO_2 -Zugaben ebenso bedeutsam für die Nukleation sein kann wie bei den zuvor durchgeführten reinen Ozonolyseexperimenten.

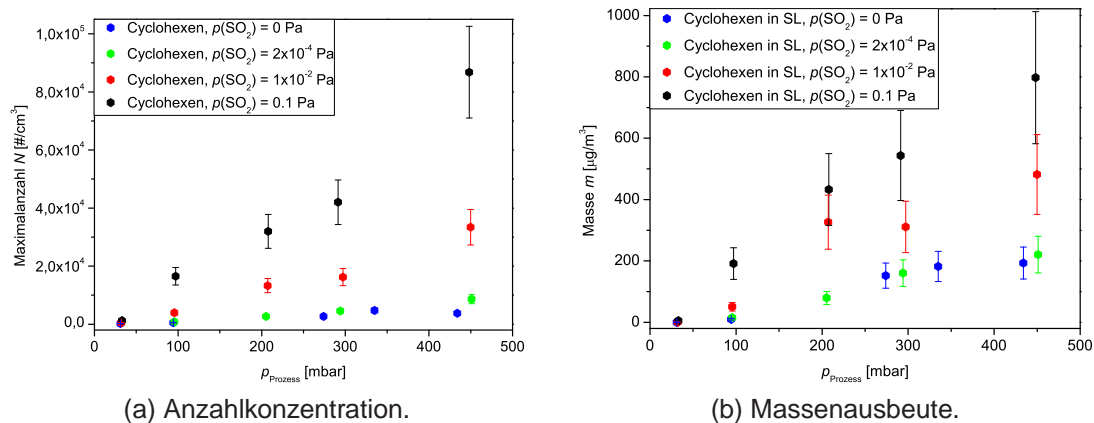


Abb. 6.47.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für Cyclohexen in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Mengen SO_2 .

Wie Abbildung 6.47a zeigt, ist die vollständige Unterdrückung der Nukleation bei jedem der gewählten Schwefeldioxidpartialdrücke im Niederdruckbereich möglich. Erst oberhalb eines Gesamtdruckes von etwa 80 mbar nehmen Anzahlkonzentration und Massenausbeute im Vergleich zur reinen Ozonolyse-

reaktion zu, wobei dieser Effekt erst ab zugesetzten SO_2 -Partialdrücken von mindestens $p_{\text{SO}_2} = 0.01 \text{ Pa}$ signifikant ist, während sich die Ausbeuten mit $p_{\text{SO}_2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ nicht sehr stark von den SO_2 -freien Ergebnissen unterscheiden. Auch bei einem Gesamtdruck von 80 mbar zeigt nur der Messwert mit der höchsten SO_2 -Zugabe eine höhere Ausbeute als das reine Ozonolyseergebnis.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass Schwefeldioxidzugaben die Nukleation unter Niederdruckbedingungen nicht effektiv erhöhen kann. Dafür spricht, dass die absolute Zunahme der Anzahlkonzentration bis etwa $p_{\text{ges}} = 300 \text{ mbar}$ nicht so stark ausfällt wie die bei höherem Gesamtdruck. Dieser Effekt ist bei den Massenausbeuten nicht zu erkennen.

6.5.2. Methylcyclopenten

Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Für Methylcyclopenten wurden einige Messungen unter Zugabe verschiedener SO_2 -Partialdrücke durchgeführt, um den Effekt auf die Partikelbildung bei Druckvariation vergleichend zu den Ergebnissen für Cyclohexen zu untersuchen. Dies bot sich an, da beide Verbindungen sich bei gleicher Kohlenstoffanzahl und endozyklischer Doppelbindung um die Methylsubstitution an dieser unterscheiden, wobei allerdings die unterschiedliche Ringgröße für eine höhere Ringspannung im Methylcyclopenten sorgt (vgl. Abb. 6.34).

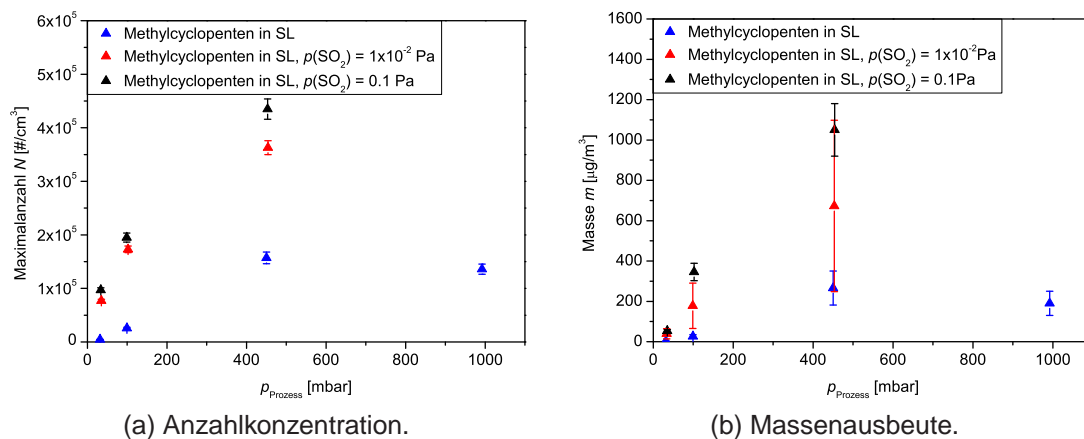


Abb. 6.48.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für Methylcyclopenten in Synthetischer Luft unter Zugabe von SO_2 .

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

Wie Abbildung 6.48 zeigt, kann durch die Zugabe von $p_{\text{SO}_2} = 0.01$ Pa die Ausbeute beider Kenngrößen bei der Methylcyclopentenzonolyse in Synthetischer Luft deutlich erhöht werden. Bei einer Steigerung auf $p_{\text{SO}_2} = 0.1$ Pa nimmt die Anzahlkonzentration weiter zu (6.48a), während sich die Massenausbeute verringert, wie in Bild 6.48b dargestellt. Allerdings erhöht sich für die letztgenannte Messreihe auch die Streuung drastisch, wie die Fehlerbalken andeuten. Die Zunahmen für die Anzahlkonzentrationen werden mit steigendem Gesamtdruck geringer.

6.5.3. Methylcyclohexen

Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Abbildung 6.49 zeigt, dass sich durch die Zugabe von Schwefeldioxid die Ausbeuten in der Methylcyclohexenzonolyse erhöhen lassen.

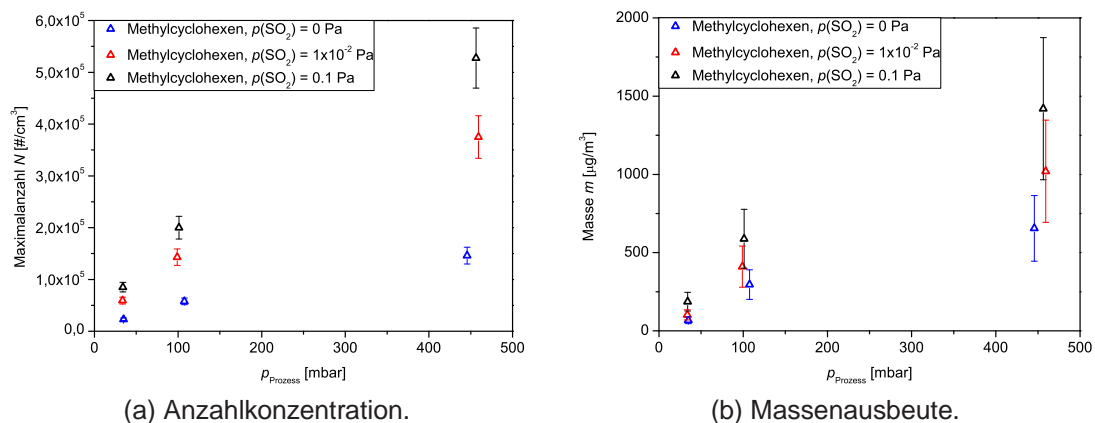


Abb. 6.49.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für Methylcyclohexen in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Mengen SO_2 .

Wie bei den zuvor beschriebenen Verbindungen verringern sich Anzahlkonzentration (Abb. 6.49a) und Massenausbeute (Abb. 6.49b) auch hier mit sinkendem Gesamtdruck, bei Niederdruckbedingungen lässt sich die Nukleation allerdings nicht vollständig unterdrücken. Letzteres lässt sich aus dem schon in SO_2 -Abwesenheit höheren Partikelbildungspotential des Methylcyclohexens verglichen zu Cyclohexen und Methylcyclopenten erklären.

Auch unter Niederdruckbedingungen kann durch Schwefeldioxidzugabe die Anzahlkonzentration deutlich gesteigert werden, was über den gesamten Druckbereich zu beobachten ist. Dagegen unterscheiden sich die Massenausbeuten in allen Messpunkten nicht so klar, wenn auch in SO_2 -Anwesenheit eine Tendenz nach oben festgestellt werden kann. Die Zunahmen der Ausbeuten verhalten sich für beide Größen gleich, wobei die Punkte unter SO_2 -Zugabe mit steigendem Partialdruck verglichen zu den zu den SO_2 -freien Punkten lediglich nach oben parallelverschoben scheinen.

6.5.4. α -Pinen

Abhängigkeit vom SO_2 -Partialdruck

Die Variation des Schwefeldioxidpartialdrucks scheint nur in einem Bereich geringer Konzentrationen deutlich unterhalb von $p_{\text{SO}_2} = 0.03 \text{ Pa}$ für eine Erhöhung in den Anzahlkonzentrationen zu sorgen. Dies zeigen die Trockenexperimente (rot, Abbildung 6.50; $p_{\text{ges}} = 450 \text{ mbar}$). Die Massenausbeuten nehmen dagegen über den gesamten Konzentrationsbereich zu, wobei der Anstieg unterhalb von $p_{\text{SO}_2} = 0.03 \text{ Pa}$ jedoch, wie bei den Partikelanzahlen, deutlich steiler ausfällt.

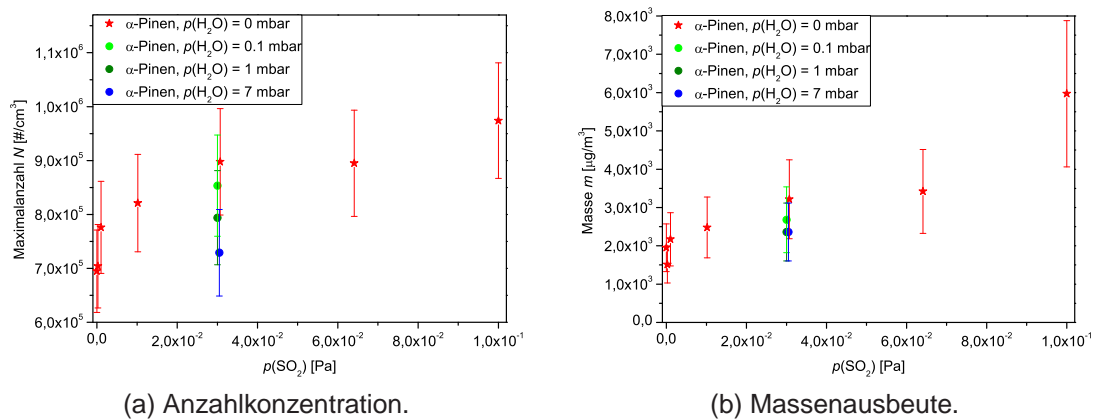


Abb. 6.50.: Untersuchung des SO_2 -Einflusses auf die Partikel ausbeute für α -Pinen in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Wasserpartialdrücke bei $p_{\text{ges}} = 450 \pm 10 \text{ mbar}$.

Die Zugabe verschiedener Wasserpartialdrücke zieht eine Verringerung der Ausbeuten nach sich, wobei sich unterschiedliche Auswirkungen auf Anzahl

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

und Masse feststellen lassen. Während die Anzahlkonzentration mit steigender relativer Luftfeuchte über den gesamte vermessenen Bereich abnehmen, fällt die Beeinflussung der Massenausbeute geringer aus, da sich nur bei Zugaben von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$ bzw. 1 mbar eine Erniedrigung beobachten lässt, die erhöhte Addition von $p_{\text{SO}_2} = 7$ mbar allerdings keine weitere Reduktion hervorruft.

Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Abbildung 6.50 zeigt die Abhängigkeit der Partikelausbeuten vom Gesamtdruck, wobei in diesem Fall Messungen bis hin zu Atmosphärendruck durchgeführt wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Unterdrückung der Nukleation für α -Pinen sogar unter extremen Niederdruckbedingungen bei ca. $p_{\text{ges}} = 10$ mbar nicht möglich ist, da dieses Terpen ein sehr hohes Partikelbildungspotential besitzt. WOLF *et al.* [17] konnten zeigen, dass eine Unterdrückung erst unterhalb eines Gesamtdruckes von 3 mbar eintritt.

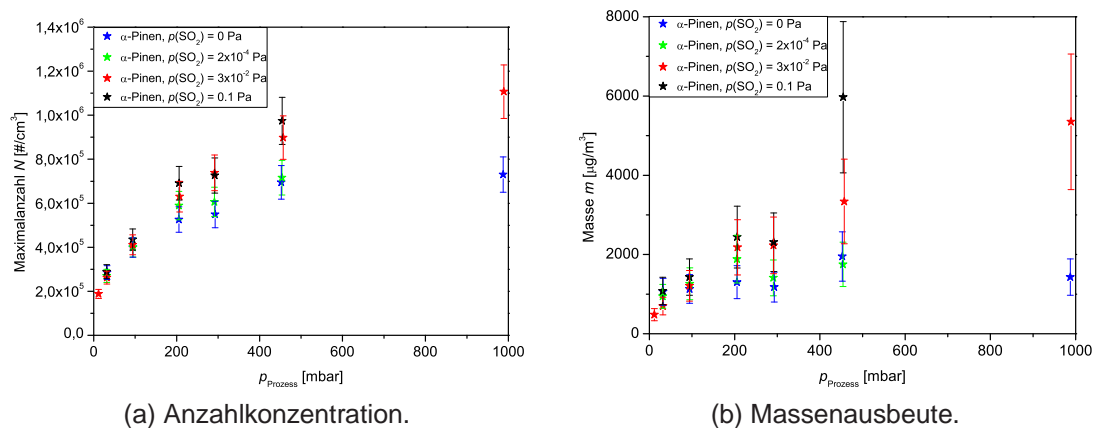


Abb. 6.51.: Untersuchung der Druckabhängigkeit bei der α -Pinenozonolyse unter verschiedenen SO_2 -Zugaben.

Wie bereits im Falle des Cyclohexens ist auch hier eine unterschiedliche Auswirkung der SO_2 -Zugaben bei verschiedenen Prozessdrücken zu beobachten. Während sich die Ausbeuten bezüglich der Anzahlkonzentration bei niedrigeren Gesamtdrücken kaum unterscheiden (Abb. 6.51a), sind oberhalb von $p_{\text{ges}} \approx 200$ mbar mit steigendem Druck immer deutlichere Differenzen in den Partikelanzahlen zu verzeichnen. Für die gebildeten Aerosolmassen in Abb. 6.51b gilt das gleiche, wobei die Ausbeuten relativ gesehen deutlich stärker durch die SO_2 -Zugabe erhöht werden als die Keimanzahlen.

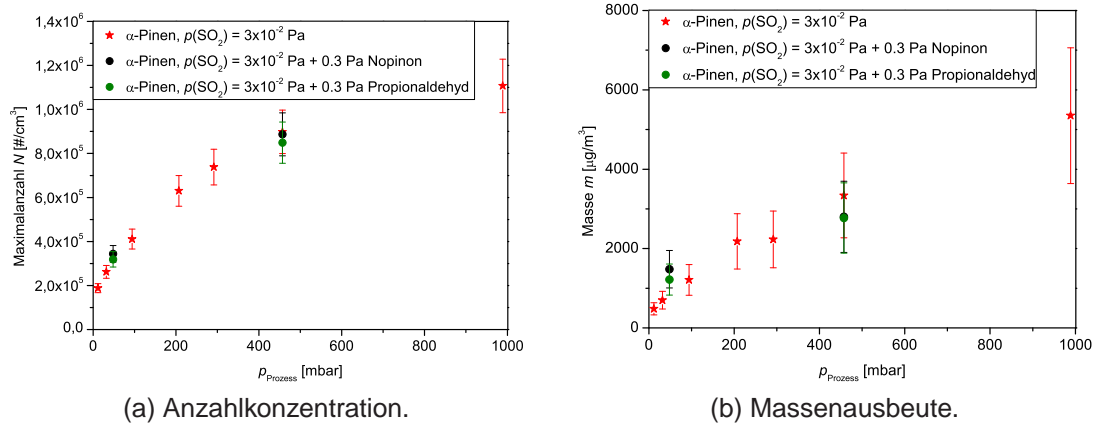


Abb. 6.52.: Untersuchung der Druckabhängigkeit bei der α -Pinenozonolyse unter SO_2 -Zugaben in Anwesenheit von Nopinon und Propionaldehyd.

Ähnlich wie im Falle des 2-Methyl-1-penten, wo durch Zugabe von Cyclohexanon überprüft werden sollte, ob dieses Reaktionsprodukt für die starken Zunahmen der Aerosolausbeuten bei Cyclohexanzugabe verantwortlich ist (Abschnitt 6.4.1.2), wurden einige Vergleichsexperimente unter zusätzlicher Addition von Nopinon und Propionaldehyd durchgeführt.

Diese Substanzen sind **keine** direkten Reaktionsprodukte der α -Pinenozonolyse und wurden lediglich als verfügbare Modellverbindungen für die tatsächlich entstehende Carbonylverbindung Pinonaldehyd (Ausbeute: 17.5 % [115]) verwendet. Diese Additiva hatten jedoch auf die Ausbeuten einer Ozonolyse unter SO_2 -Anwesenheit keinen signifikanten Effekt. Wenn auch die Massenausbeuten im Niederdruckbereich leicht erhöhte und bei höherem Druck leicht erniedrigte Werte zeigen, sind diese zum einen meist noch innerhalb der Streubereiche. Zum anderen müssten sich bei einer tatsächlichen Beeinflussung durch die Anwesenheit von Carbonylkomponenten deutlich größere Unterschiede zeigen, da wesentlich höhere Partialdrücke verwendet wurden als bei Betrachtung der zu erwartenden Ausbeuten nötig gewesen wären. Die Reaktion von SO_2 bzw. gebildeter Schwefelsäure mit aus der Ozonolyse stammenden Carbonylverbindungen kann also als Ursache für die Erhöhung der Partikel ausbeuten bei SO_2 -Zugabe zu α -Pinenozonolysen ausgeschlossen werden.

6.5.5. Methylcyclohexan

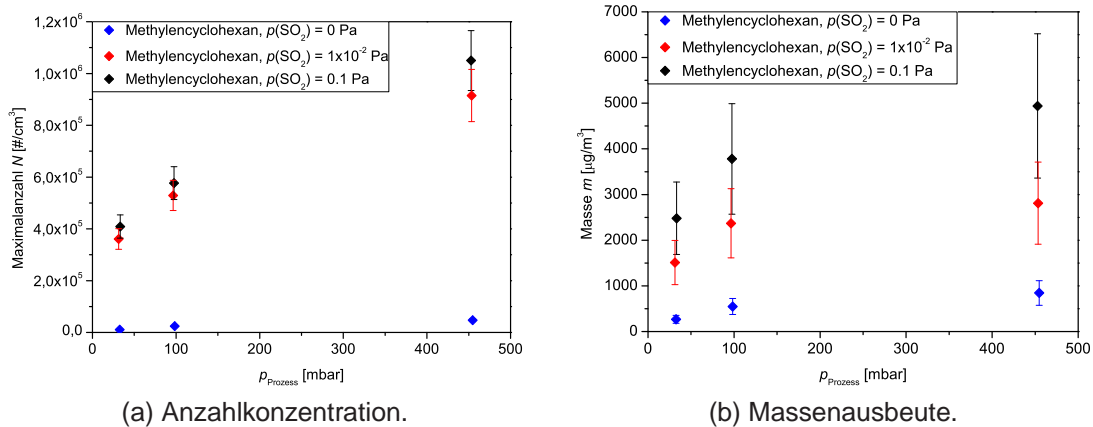


Abb. 6.53.: Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für Methylcyclohexan in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Mengen SO_2 .

Beim exozyklischen Methylcyclohexan wirkt sich die Schwefeldioxidanwesenheit deutlich stärker aus als bei Methylcyclohexan (Abschnitt 6.5.3). Auch schon bei einem relativ geringen Partialdruck von $p_{\text{SO}_2} = 0.01 \text{ Pa}$ nimmt die Anzahlkonzentration stark zu (Abb. 6.53a), während die Zugabe der zehnfachen Menge SO_2 im Vergleich zur zuvor genannten Messreihe nur noch zu geringen Zuwächsen führt. Diese Beobachtung gilt für den gesamten Druckbereich, so dass auch unter Niederdruckbedingungen deutlich höhere Ausbeuten als aus der reinen Ozonolyse zu verzeichnen sind.

Die Massenausbeuten nehmen in der SO_2 -Mischozonolyse ebenfalls zu (Abb. 6.53b), hier sind allerdings zwischen allen drei Messreihen ähnliche Trends zu beobachten und die Punkte erscheinen in ihrem Verlauf zu höheren Werten parallelverschoben.

Die Partikelbildung konnte auch ohne SO_2 -Zugaben unter Niederdruckbedingungen nicht vollständig unterdrückt werden. Methylcyclohexan zeigt im Niederdruckbereich die größte Beeinflussung durch die $\text{SO}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$ -Chemie aller untersuchten Verbindungen. Lediglich für Methylcyclohexan konnte bei $p_{\text{ges}} \approx 30 \text{ mbar}$ ebenfalls ein Unterschied in den Ausbeuten festgestellt werden, wobei der Effekt dort allerdings stark abgeschwächt gegenüber den Beobachtungen für Methylcyclohexan ausfällt.

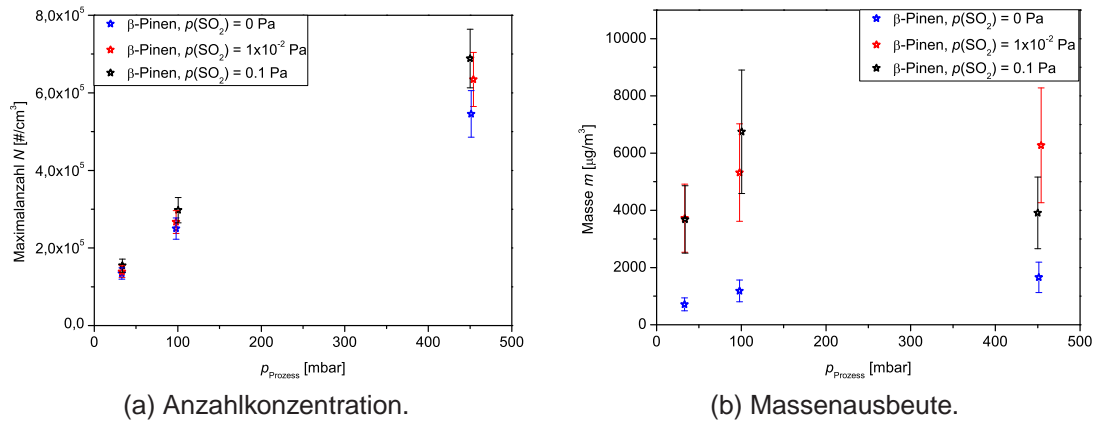
6.5.6. β -Pinen

Abb. 6.54.: Untersuchung der Druckabhängigkeit bei der β -Pinenozonolyse unter verschiedenen SO_2 -Zugaben.

In der β -Pinenozonolyse ist die Nukleation unter den getesteten Niederdruckbedingungen nicht vollständig unterdrückt, auch hier ist dies erst unterhalb von $p_{\text{ges}} \approx 3 \text{ mbar}$ zu erwarten [17]. 6.54a zeigt, dass die Anzahlkonzentrationen durch SO_2 -Zugaben kaum beeinflusst werden, wie es auch schon für α -Pinen zumindest bei niedrigen Gesamtdrücken zu beobachten war. Allerdings sind für das exozyklische Terpen auch im höheren Druckbereich um $p_{\text{ges}} \approx 450 \text{ mbar}$ kaum signifikante Unterschiede auszumachen, lediglich eine Tendenz zu höheren Anzahlen ist zu vermuten.

Abbildung 6.54b zeigt dagegen, dass sich die Massenausbeuten durchaus steigern, wobei sich keine deutlichen Unterschiede zwischen den beiden getesteten SO_2 -Partialdrücken feststellen lassen. Die vergleichsweise geringe Ausbeute bei $p_{\text{ges}} \approx 450 \text{ mbar}$ und hoher SO_2 -Zugabe ist im Rahmen der Messgenauigkeit nur bedingt aussagekräftig und unter Umständen eher auf ein Messartefakt zurückzuführen.

Im Vergleich zu α -Pinen zeigt sich, dass β -Pinen aus der reinen Ozonolysereaktion wie unter SO_2 -Zugabe etwas weniger Partikelkeime bildet, während die Massenausbeuten im ersten Fall nahezu gleich sind. In SO_2 -Anwesenheit konnte dagegen eine höhere absolute Massenausbeute für β -Pinen detektiert werden.

6.5.7. Auswirkungen des Gesamtdruckes in SO₂-Anwesenheit

Die Druckabhängigkeit der Partikelbildung, wie sie bisher für Kohlenwasserstoffverbindungen jeglichen Oxidationsgrads nachgewiesen werden konnte, bleibt auch in Anwesenheit von Schwefeldioxid erhalten (vgl. auch [17, 48]). Dies kann, wie bei den reinen Ozonolyseexperimenten, unter anderem durch die fehlende Stoßstabilisierung der CRIEGEE-Intermediate und anderer Zwischenprodukte unter Niederdruckbedingungen erklärt werden. Ein Marker für die Stabilität der CRIEGEE-Intermediate ist die Messung der Sekundärozonidkonzentration, da diese Produkte nur aus der bimolekularen Reaktion der SCI gebildet werden, wenn ihre Lebensdauern ausreichend lang und Konzentrationen hoch genug sind [140]. Wie bereits in Kap. 6.2.4.2 erwähnt, können die Signale dieser Verbindungen im Gerüstbereich um 1200-950 cm⁻¹ IR-spektroskopisch detektiert werden [17, 126].

WOLF *et al.* [17] konnten für exozyklische Verbindungen bereits nachweisen, dass sich die Ausbeuten der SOZ im Niederdruckbereich stark verringern, wobei nach Studien von PAULSON *et al.* [43] die Stabilisierbarkeit der Intermediate, zumindest für zyklische Kohlenwasserstoffe, ebenfalls stark durch die Alkengrundstruktur determiniert ist. Danach ergeben sich für die endozyklischen Alkene deutlich geringere Ausbeuten für das SCI als für exozyklische Verbindungen, die Zahlenwerte sind in Tabelle 6.15 angegeben. Die Abhängigkeit von der Alkenstruktur konnte in den neueren Studien von DROZD *et al.* [44] bestätigt werden, wobei ebenfalls eine ausgeprägte Druckabhängigkeit der SCI-Ausbeute nachgewiesen werden konnte.

Wie an den Werten für die SCI-Ausbeuten sichtbar wird, die sämtlich unter Atmosphärenbedingungen bestimmt wurden, erhöht sich der Anteil stabilierteter Intermediate stark mit der Zahl der verfügbaren Freiheitsgrade, also wachsender Atomanzahl des Moleküls (vgl. Cyclohexen C₆H₁₀, Methylcyclohexen C₇H₁₂, α -Pinen C₁₀H₁₆). Weiterhin wird deutlich, dass Intermediate aus endozyklischen Alkenen wesentlich schlechter stabilisierbar sind als die der exozyklischen (vgl. Methylcyclohexen C₇H₁₂ und Methylencyclohexan C₇H₁₂). Letzteres lässt sich auf den unterschiedlichen Zerfall des Primärozonids dieser beiden Grundstrukturen zurückführen, da sich für endozyklische Verbindungen

Alken	Y _{SCI} [%]	Y _{OH} [%]	Referenz
Cyclohexen	3.2	68	ATKINSON [141]
Methylcyclohexen	10.4	91	PAULSON [43]
α -Pinen	12.5	82	RICKARD [37]
Methylencyclohexan	21.6	75	PAULSON [43]
β -Pinen	24.9	24	RICKARD [37]

Tab. 6.15.: Ausbeuten des stabilisierten großen CRIEGEE-Intermediates (SCI) für verschiedene zyklische Alkene. Sämtliche Werte stammen von PAULSON *et al.* [43]. Zusätzlich werden OH-Ausbeuten angegeben, für die die Referenzen jeweils genannt werden. Alle Studien wurden unter Atmosphärendruck durchgeführt.

nur ein Molekül bildet, welches Carbonyl- und Carbonyloxidrest trägt und eine entsprechend hohe Schwingungsanregung besitzt. Demgegenüber zerfällt das aus einem exozyklischen Alken gebildete POZ in zwei getrennte Moleküle, was die Neubildung einer Translationsmode zum Abbau der Überschussenergie ermöglicht und die Stabilisierung des CIs vereinfacht (vgl. Abb. 2.10 auf S. 34). Günstig wirkt sich außerdem die Beibehaltung der Ringstruktur beim gebildeten CRIEGEE-Intermediat aus, da eine höhere Zahl an Schwingungsmoden verfügbar bleibt.

Allerdings können die konkreten Zahlenwerte nur als ein Anhaltspunkt für unterschiedliches Verhalten in der Aerosolbildung angesehen werden, da ihre Charakterisierung aufgrund der recht kurzen Lebensdauern problematisch ist und dementsprechend in der Literatur widersprüchliche Ergebnisse zu finden sind [37, 43, 44, 141, 142]. Die Ausbeuten von SCI werden in der Regel mit Hilfe einer Fängersubstanz bestimmt, ähnlich wie Cyclohexan für OH-Radikale verwendet wird und aus der Cyclohexanonausbeute auf den OH-Anteil zurückgeschlossen wird. Diese Methode führt jedoch für die noch immer sehr reaktiven SCI dazu, dass die Ergebnisse für die Ausbeuten des später ausgewerteten Produktes und der daraus extrapolierte Anteil der gebildeten Intermediate stark vom verwendeten Fängermolekül abhängt. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Ergebnisse einer einzigen Studie verwendet, in der die meisten der interessierenden Verbindungen unter gleichen experimentellen Bedingungen untersucht wurden und die Ergebnisse zumindest relativ zueinander aussagekräftig sein sollten.

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

Die OH-Ausbeuten verhalten sich innerhalb der Substanzgruppen näherungsweise antiproportional zur SCI-Ausbeute. Diese Tatsache ist auf die unterschiedlichen Verhältnisse von *syn*- zu *anti*-CI und den Zerfall nicht stabilisierter *syn*-CI unter anderem in OH-Radikale zurückzuführen.

Der Gesamtdruck könnte neben seinem Einfluss auf die Intermediatstabilität der Ozonolyseprodukte auch Bedeutung für die Schwefelsäurechemie bei SO₂-Zugabe haben. Dies könnte einerseits aus der Druckabhängigkeit der Reaktion $\text{OH} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{HOSO}_2$ resultieren, die von SOMNITZ [143] mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht wurde. Nach seinen Ergebnissen verringert sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion in Stickstoff und bei Zimmertemperatur bei einer Druckänderung von 500 mbar auf 30 mbar um den Faktor 2.5. Andererseits hätte das Badgas „M“ als Stoßpartner in den für die Oxidation von SO₂ entscheidenden Schritten Bedeutung für die Bildung von HSO₅ (Gl. 2.36, S. 54) [91], wobei die Bedeutung dieser Reaktion bisher ungeklärt ist und in den folgenden Betrachtungen daher zunächst vernachlässigt werden muss. LAAKSONEN *et al.* konstatieren in ihrer Arbeit lediglich, dass dieses Oxidationsprodukt durchaus ein besserer Keimvorläufer als Schwefelsäure sein kann, allerdings unterhalb von 80 mbar nicht stabilisierbar ist [91]. SIPILÄ *et al.* [92] schreiben HSO₅ dagegen nur eine geringe Bedeutung zu, nachdem Messungen mit einer höheren Nachweisempfindlichkeit durchgeführt wurden, was diese Vernachlässigung gestattet. Dass sich außerdem in den IR-Spektren der endozyklischen Alkene kaum ein Unterschied im Schwefeldioxidumsatz bei verschiedenen Gesamtdrücken beobachten ließ, spricht ebenfalls gegen eine druckabhängige Schwefelsäurebildung (vgl. z.B. Abb. 6.23 und 6.21). Die übrigen Reaktionen im Schema auf S. 54 sollten dagegen druckunabhängig ablaufen, daher wird dies auch für die insgesamt vorliegende Schwefelsäurebildung angenommen.

Insgesamt kann also davon ausgegangen werden, dass bezogen auf die Bedeutung des Gesamtdruckes der Zerfall bzw. die Stabilisierung der aus der Ozonolyse gebildeten Intermediate für die ausgeprägte Druckabhängigkeit der gebildeten Aerosol-Ausbeuten bedeutsamer als die Vorgänge im Schwefelsäurebildungsmechanismus sind.

In Tabelle 6.16 werden die Ergebnisse von Partikelbildungsexperimenten mit und ohne SO₂-Zusatz miteinander verglichen, um die nukleationsfördernde

		$\bar{N}_{(0.1 \text{ Pa SO}_2)} - \bar{N}_{(0 \text{ Pa SO}_2)} [\# \text{ cm}^{-3}]$		$\frac{\bar{N}_{(0.1 \text{ Pa SO}_2)}}{\bar{N}_{(0 \text{ Pa SO}_2)}}$	
		p_{ges} [mbar]	30	450	30
Alken					
	CHEX	$0.1 \cdot 10^4$	$8.3 \cdot 10^4$	4.13	23.15
	MCPE	$9.3 \cdot 10^4$	$27.8 \cdot 10^4$	2.77	21.56
	MCHe	$6.2 \cdot 10^4$	$38.2 \cdot 10^4$	3.69	3.61
	α -Pinen	$0.4 \cdot 10^4$	$27.9 \cdot 10^4$	1.01	1.33
	MCHa	$39.8 \cdot 10^4$	$100.3 \cdot 10^4$	38.40	22.22
	β -Pinen	$2.0 \cdot 10^4$	$14.3 \cdot 10^4$	1.15	1.26

(a) Veränderung der Anzahlkonzentrationen.

		$\bar{m}_{(0.1 \text{ Pa SO}_2)} - \bar{m}_{(0 \text{ Pa SO}_2)} [\mu\text{g m}^{-3}]$		$\frac{\bar{m}_{(0.1 \text{ Pa SO}_2)}}{\bar{m}_{(0 \text{ Pa SO}_2)}}$	
		p_{ges} [mbar]	30	450	30
Alken					
	CHEX	5.1	604.3	26.5	4.88
	MCPE	49.6	601.0	13.40	2.34
	MCHe	118.4	765.0	2.75	2.16
	α -Pinen	20.0	4020.0	1.02	3.06
	MCHa	2212.0	4095.0	9.27	5.85
	β -Pinen	2966.0	5562.0*	5.15	5.70*

(b) Veränderung der Massenausbeuten.

Tab. 6.16.: Zusammenstellung der absoluten und relativen Veränderungen in den Ausbeuten bei SO₂-Zugabe.

*Im Falle des β -Pinen wurden aufgrund der Abnahmen der Massenausbeute bei $p_{\text{ges}} = 450$ mbar zum Vergleich der Wert bei 100 mbar verwendet. Die Ergebnisse bei $p_{\text{ges}} = 450$ mbar betragen $m = 2253.3 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. 2.36.

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

Wirkung des Schwefeldioxids respektive der gebildeten Schwefelsäure noch einmal zu verdeutlichen. Dazu werden jeweils Differenzen und Quotienten der gemessenen Anzahlkonzentrationen bzw. Massenausbeuten bei Niederdruck- und Hochdruckbedingungen mit und ohne SO_2 -Zugabe gebildet, um absolute und relative Zuwächse zu erhalten. Um die Vergleichbarkeit bei der Betrachtung des Verhaltens zu gewährleisten, wurde als SO_2 -Konzentration $p_{\text{SO}_2} = 0.1 \text{ Pa}$ gewählt, da mit dieser Konzentration bei allen verwendeten Alkenen Messungen durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Schwefeldioxidzugabe bei endozyklischen Eduktstrukturen einen sehr stark druckabhängigen Einfluss auf die Aerosol-ausbeute ausübt. α -Pinen und Cyclohexen zeigen dabei eine ausgeprägtere Abhängigkeit vom Gesamtdruck als Methylcyclohexen. Bei letzterem war schon bei niedrigen Prozessdrücken eine hohe Aerosol-ausbeute zu beobachten, die Steigerung bei der Druckzunahme fiel relativ gesehen gering aus, wie die entsprechenden Zahlenwerte in Tab. 6.16 zeigen.

Eine Möglichkeit der Erklärung für die Zunahme der Partikelanzahlen und -massen ist der mit dem bei höherem Gesamtdruck steigendem Anteil an stabilisierten CRIEGEE-Intermediaten. Darauf weisen die Ergebnisse der Simulationen hin, die zu diesem Thema durchgeführt wurden (vgl. Abb. 6.46 [139]), in denen nur die Reaktion $\text{SCI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ als keimbildend vorausgesetzt wurde und deren Ergebnisse dem Verlauf der experimentell gemessenen Werte recht gut folgen. Auch die Betrachtung der Ausbeuten der endozyklischen Alkene für das stabilisierte CI in Tabelle 6.15 zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Steigerungen der Aerosol-ausbeuten bei Schwefeldioxidzugabe, was die Annahme der genannten Reaktion als entscheidenden Schritt im Mechanismus stützt. Die Auswertung der IR-Spektren zeigte für endozyklische Alkene bei allen untersuchten Druckbedingungen keinen vollständigen SO_2 -Verbrauch. Als einziger Unterschied zwischen Hoch- und Niederdruckbereich kann die Stabilisierung des CI festgestellt werden, da die OH-Radikalbildung sowie die Reaktion $\text{OH} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{HOSO}_2$ und daraus folgende Schwefelsäurebildung als druckunabhängig angenommen wird.

Die IR-Spektren von Reaktionen mit β -Pinen weisen dagegen auf einen vollständigen Umsatz der zugegebenen SO_2 -Partialdrücke hin, der mit einer Erhöhung gebildeter Carbonylstrukturen einhergeht. Nach den in Tabelle 6.15

genannten Studien ergeben sich bei der Ozonolyse der exozyklischen Verbindungen geringere OH-Ausbeuten als für die beiden analogen endozyklischen. Gleichzeitig werden zumindest unter Hochdruckbedingungen deutlich höhere Anteile des CRIEGEE-Intermediates stabilisiert, dies könnte ein Grund für den erhöhten SO_2 -Verbrauch in der reaktiven Mischung sein. Da der Vergleich des Produktspektrums mit einem Reinspektrum des Nopinons hohe Übereinstimmungen zeigt, wird davon ausgegangen, dass sich diese Verbindung, möglicherweise aus der Reaktion $\text{CI} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Nopinon} + \text{SO}_3$, bildet. Das wiederum führt zu größeren Zunahmen in den Massenausbeuten durch eine höhere Rate in der H_2SO_4 -Bildung, verglichen mit den Ergebnissen der endozyklischen Verbindungen.

Die Ergebnisse der Partikelmessungen zeigen für die Massenausbeuten beider Verbindungen und zumindest auch die Anzahlkonzentrationen der Modellverbindung Methylencyclohexan eine nur schwache Druckabhängigkeit. Schwefeldioxidzugaben sorgen im Niederdruckbereich bei letzterem relativ gesehen für eine stärkere Zunahme der Ausbeute als bei Atmosphärendruck, bei β -Pinen wirkt sich SO_2 kaum auf die Anzahlkonzentration aus.

Schon bei $p_{\text{ges}} = 30$ mbar kann durch SO_2 -Zugabe eine deutliche Steigerung der Ausbeuten erreicht werden, die sich anschließend bei Druckerhöhung kaum noch verändert (eine Ausnahme bildet hier die Anzahlkonzentration bei β -Pinen). Diese Beobachtung spricht für einen hohen Stabilisierungsgrad der CI bereits bei Niederdruckbedingungen, wofür vor allem das *anti*-CI in Frage kommt, da es nicht über den Vinylhydroperoxidkanal zerfallen kann und durch seine höhere Lebensdauer [33] leichter für bimolekulare Reaktionen zur Verfügung steht.

Im Falle des β -Pinens könnte also die bimolekulare Reaktion von CI und SO_2 für die Erhöhung der Ausbeuten, vor allem der Aerosolmasse, verantwortlich sein. Falls in der Reaktion mit Methylencyclohexan ebenfalls ein erhöhter Umsatz des Schwefeldioxids vorliegen würde, sollte dieser allerdings auf die recht hohe OH-Ausbeute in Kombination mit Reaktionen der eher zum Zerfall neigenden *syn*-CI zurückzuführen sein, da ihnen der Vinylhydroperoxidkanal offen steht (vgl. Abb. H.1 auf Seite XL im Anhang). Allein die OH-Ausbeute sollte nicht zu einer so hohen Steigerung der Ausbeuten bei SO_2 -Zugabe führen, dies zeigen die Ergebnisse der endozyklischen Alkene.

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

Da die gemessenen Produktspektren keine Zunahme der Formaldehydausbeute zeigen, wie sie aus der Reaktion $C_1\text{-Cl} + SO_2 \rightarrow CH_2O + SO_3$ zu erwarten wäre, scheint hauptsächlich das große CI in Kombination mit SO_2 den Einfluss auf die Aerosolbildung auszuüben, obwohl auch das $C_1\text{-Cl}$ zu 37 % [39] bis 54 % [40] stabilisiert wird und somit für bimolekulare Reaktionen zur Verfügung stünde.

Die vorangegangenen Ausführungen lassen darauf schließen, dass die Reaktion des $C_1\text{-Cl}$ wie auch des großen SCI aus endozyklischen Alkenen mit SO_2 langsamer abläuft als die entsprechende mit Intermediaten aus exozyklischen Verbindungen, während die Reaktion mit H_2SO_4 mit allen genannten Intermediaten recht schnell abläuft. Dies könnte zum einen an unterschiedlichen Geschwindigkeitskoeffizienten für die bimolekularen Reaktionen liegen oder zum anderen mit einem beschleunigten Zerfall der erstgenannten Intermediate und der daraus folgenden geringen Konzentration eines der Edukte und langsam ablaufenden Reaktion erklärt werden. Da sich auch die SOZ-Banden im Falle des β -Pinens nur unter SO_2 -freien Bedingungen beobachten lassen, kann eventuell auch die SOZ-bildende Reaktion zu den langsamen Reaktionen gezählt werden, die durch den Abfang der großen CI mit Schwefelsäure verhindert wird. BONN *et al.* [12] schlägt als Alternative zu dieser Interpretation die SOZ-Aktivierung durch Schwefelsäure vor. Der Vorgang würde zu einer erhöhten Kondensation dieser Verbindung in die Partikelphase führen und die Beobachtungen ebenfalls erklären.

Neben den von den CRIEGEE-Intermediaten determinierten Reaktionen wurden in der Literatur auch andere Verbindungen als Schlüsselspezies in Betracht gezogen, die hier der Vollständigkeit halber in ihrer vermuteten Funktion und Bedeutung für die Aerosolbildung ebenfalls beschrieben werden sollen.

Schon genannt wurde die von SOMNITZ quantenchemisch untersuchte $HOSO_2$ -bildende Reaktion [143], für die eine gewisse Druckabhängigkeit festgestellt wurde, die aber im Rahmen der hier präsentierten Untersuchungen vernachlässigt wird. Außerdem sprechen die Ergebnisse der α -Pinenozonolyse, bei der sich unter verschiedenen Druckregimes kein Unterschied im Schwefeldioxidumsatz zeigten, für dieses Vorgehen.

Dass organische Säuren eine fördernde Wirkung auf die Aerosolbildung in Schwefelsäureanwesenheit haben können, zeigt eine Studien von ZHANG *et*

al. [22]. Der Effekt wurde auf irreversible Clusterbildung dieser beiden Säuren zurückgeführt und könnte auch unter den hier vorgestellten Ergebnisse eine Rolle spielen. Zur Abschätzung der Bedeutung dieser Reaktion wurde die Stabilität einzelner Dimere aus in der Ozonolyse gebildeten organischen Substanzen oder Wasser und Schwefelsäure quantenchemisch berechnet (Abschnitt 6.6).

Diese Berechnungen ergaben, dass beispielsweise die Wasserstoffbrückenbindungen in Dimeren zwischen Schwefelsäure und den untersuchten Carbonyl-, Carbonsäure- und Wassermolekülen in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Dies lässt darauf schließen, dass Aldehyde durchaus als Dimere mit Schwefelsäure eine Rolle für die Partikelbildung spielen könnten, was sich mit den Beobachtungen in den IR-Produktspektren der endozyklischen Edukte decken würde. Da sich in diesen Spektren eine Reduktion im C=O-Bereich und im Bereich der aldehydischen C–H-Schwingung zeigt, könnte gefolgert werden, dass sich Dimere aus Carbonylverbindungen und H_2SO_4 bilden, die anschließend in die kondensierte Phase übergehen und daher im Gasphasenspektrum nicht mehr im gleichen Maße nachgewiesen werden können. In Falle des β -Pinen konnten keine analogen Beobachtungen gemacht werden, was allerdings mit dem in hohem Anteil gebildeten Nopinon zu tun haben könnte, welches im gleichen Wellenzahlbereich absorbiert.

Die Bildung von Carbonylverbindung-Schwefelsäure-Clustern ist nach den Ergebnissen der bisherigen theoretischen Betrachtungen thermodynamisch nicht begünstigt. So ist ein sich einstellendes Gleichgewicht zwischen kondensierter und gasförmiger Phase wahrscheinlicher, womit außerdem das Verbleiben von Carbonylsignalen im IR-Spektrum erklärt werden kann.

Diese Clusterformation sollte tendenziell bedeutsamer für exozyklische Alkene sein, da in der Ozonolysereaktion stets eine Carbonylverbindung aus dem SOZ-Zerfall resultiert [135], während in denen der endozyklischen zusätzliche radikalische Substituenten für eine Destabilisierung sorgen sollten. Insgesamt könnte die Clusterbildung druckabhängig sein, da die Bildung aus den Monomeren für eine Schwingungsanregung im Dimer sorgt.

Eine entscheidende Rolle einer säurekatalysierten Oligomerisierungsreaktion in der Partikelphase konnte durch Testexperimente unter Zugabe der Carbonylverbindungen Nopinon und Propionaldehyd in der α -Pinenozonolyse aus-

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

geschlossen werden, da sich auch bei großen Überschüssen keine signifikanten Auswirkungen auf die Aerosolausbeute zeigten. Eine ähnlich geringe Bedeutung sollte in SO_2 -Anwesenheit der Oligomerisierungsreaktion der stabilisierten CRIEGEE-Intermediate [36], die im Zusammenhang mit den linearen Alkenen diskutiert wurde, zukommen, da die $\text{CI} + \text{SO}_2$ -Reaktion in dieser Konkurrenzsituation schneller ablaufen sollte.

Allerdings ist auch die Bildung von reinen Schwefelsäureclustern eine Möglichkeit, wie Schwefeldioxidfolgeprodukte als NIM in den Partikelbildungsmechanismus eingreifen könnte [92]. Neben der Bildung von reinen anorganischen Säuredimeren sollte ebenfalls die ternäre Keimbildung mit Wasser oder organischen Ozonolyseprodukten möglich sein, wie KULMALA *et al.* [144] an einem anderen Beispiel (Wasser und Ammoniak) untersucht haben. In den durchgeführten Messungen konnte eine Druckabhängigkeit der Anzahlkonzentrationen beobachtet werden. Daher kann unter der Voraussetzung der druckunabhängigen Schwefelsäurebildung davon ausgegangen werden, dass eine entscheidende Komponente zur Bildung der Partikelkeime aus dem anorganischen Teil des Mechanismus stammt und bei Niederdruckbedingungen „ausgeschaltet“ wird. Erst in Kombination mit einer organischen Komponente könnte sich folglich die ausbeuteerhöhende Wirkung auf die Aerosolbildung entfalten.

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich hauptsächlich auf die betrachteten biogenen Terpene sowie ihre Modellsubstanzen. Obwohl aufgrund der strukturellen Analogie für Methylcyclopenten ein ähnlicher Mechanismus wie die für Cyclohexen angenommene Organosulfatbildung [12] vermutet werden könnte, kann aufgrund der nur in geringem Umfang als Vergleichsmessungen durchgeführten Experimente bisher nicht abgeschätzt werden, welche Intermediate durch die Schwefelsäureanwesenheit genau beeinflusst werden und damit für die höhere Ausbeuten sorgen. Auch für den Grund der Abnahme bei höheren SO_2 -Partialdrücken kann daher vor der Durchführung weiterer Messungen, wie für Cyclohexen geschehen, keine Aussage getroffen werden.

Allerdings ist zu beachten, dass der Anteil an stabilisierten CRIEGEE-Intermediaten eher gering sein wird, da in der Ozonolyse nur ein CI gebildet wird, welches durch das Fehlen einer Translationsmode zur Energieumverteilung und der schon vor der Reaktion recht hohen Ringspannung, die das Molekül zusätzlich destabilisiert.

6.5.8. Einfluss durch Wasserzugabe

Wie bereits im Abschnitt 2.8 (S. 54) beschrieben, kann Schwefelsäure aus SO_2 nur in Wasseranwesenheit gebildet werden. Allerdings ist im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen der hydroxylgruppenhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen bereits dargelegt worden, dass Substanzen mit OH-Strukturmotiv in der Lage sind, stabilisierte CRIEGEE-Intermediate abzufangen und auf diese Weise in den Mechanismus einzugreifen [57]. Unter anderem wurde diese konkrete Reaktion auch von BONN *et al.* [18] untersucht. Sie sollte durch das Abfangen von reaktiven Intermediaten für eine Verringerung der Ausbeute sorgen. Aber auch andere Auswirkungen von Wasser in der Reaktionsmischung sind denkbar, die eher eine Erhöhung der Partikelanzahl oder -masse nach sich ziehen würden. Hier handelt es sich um die potenzielle Kondensation von Wasser auf den Partikelkeimen, die für eine höhere Massenausbeute sorgen sollte und von VIRKKULA *et al.* bearbeitet wurde [145]. Zudem wurde im vorherigen Abschnitt schon die essenzielle Rolle von Wasser in der ternären Nukleation diskutiert [144].

Es wird deutlich, dass durch Wasserzugabe nicht nur die Schwefelsäurebildung gesteuert wird, sondern auf vielfältige Weise in den Mechanismus eingegriffen wird, wobei nukleationsfördernde und -behindernde Vorgänge parallel ablaufen können und sich in ihren Effekten überlagern können. Dies verkompliziert eine Interpretation der Ergebnisse.

Die durchgeführten Experimente zeigten in allen Fällen eine Reduktion der Partikelanzahlen und der Gesamtmassen (vgl. Abb. 6.45a, 6.45b, 6.50a, 6.50b). In Tabelle 6.17 werden die Messergebnisse unter Wasserzugabe noch einmal zusammengefasst. Es werden die Veränderungen in Anzahl (Teil 6.17a) und Masse (Teil 6.17b) zwischen Experimenten mit maximaler relativer Luftfeuchte (ca. 26 %) und „Trockenexperimenten“ (Wasseranteil im Badgas < 3 ppm laut Spezifikation) betrachtet.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass schon der geringe Wasseranteil in den Trockenexperimenten ausreicht, um Schwefelsäure aus SO_2 zu produzieren. Dies lässt sich aus den z.T. deutlich erhöhten Ausbeuten im Vergleich zu den reinen Alkenozonolysen ableiten. Da sich bei weiterer Wasserzugabe keine zusätzliche Erhöhung der Ausbeuten zeigt, ist davon auszugehen, dass ein

6.5. Experimente unter Schwefeldioxidzugabe

		$\bar{N}_{(700 \text{ Pa H}_2\text{O})} - \bar{N}_{(0 \text{ Pa H}_2\text{O})} [\# \text{ cm}^{-3}]$			$\frac{\bar{N}_{(700 \text{ Pa H}_2\text{O})}}{\bar{N}_{(0 \text{ Pa H}_2\text{O})}} [\%]$		
$\rho_{\text{SO}_2} [\text{Pa}]$		0.0002	0.03	0.1	0.0002	0.03	0.1
Alken							
CHEX		- 3417	-	- 54800	62	-	37
α -Pinen		-	- 168600	-	-	81	-

(a) Partikelanzahlen.

		$\bar{m}_{(700 \text{ Pa H}_2\text{O})} - \bar{m}_{(0 \text{ Pa H}_2\text{O})} [\mu \text{ g m}^{-3}]$			$\frac{\bar{m}_{(700 \text{ Pa H}_2\text{O})}}{\bar{m}_{(0 \text{ Pa H}_2\text{O})}} [\%]$		
$\rho_{\text{SO}_2} [\text{Pa}]$		0.0002	0.03	0.1	0.0002	0.03	0.1
Alken							
CHEX		137.9	-	- 493.9	161	-	38
α -Pinen		-	- 856	-	-	73	-

(b) Partikelmassen.

Tab. 6.17.: Absolute und relative Veränderungen der Partikelausbeuten durch Wasserzugabe in Experimenten mit verschiedenen SO_2 -Zugaben.

Wasserpartialdruck von etwa 0.5 Pa in der reaktiven Mischung vorliegt, da ab dieser Konzentration keine Verzögerung der Schwefelsäurebildung mehr eintritt [139].

Durch die beobachtete Abnahme der Ausbeuten kann davon ausgegangen werden, dass Cluster aus Wasser und Schwefelsäure (mit oder ohne organische Beteiligung) keine entscheidende Rolle für die Keimbildung besitzen. Dabei kann an dieser Stelle allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass sich verschiedene Effekte überlagern.

Die beobachteten Reduktionen der Aerosolausbeuten können nach Untersuchungen von BONN *et al.* [18] auf die Fängerwirkung der Wassermoleküle auf die stabilisierten CI zurückzuführen sein. Dabei entstehen Wasserstoffperoxid und ein Keton, wobei die Auswirkungen aufgrund des höheren Anteils an SCI bei exozyklischen Alkenen deutlicher ausfallen sollten als bei endozyklischen (vgl. Tab. 6.15 und [45]). Die größere Beeinflussung der Ausbeuten des Cyclohexens im Vergleich zu denen des α -Pinen ist mit der geringeren OH-Ausbeute bei ersterem zu erklären, was auf einen geringeren Anteil des *syn*-CI schließen lässt. Der unimolekulare Zerfall des *anti*-Konformers verläuft nach Studien von NGUYEN *et al.* langsamer als der des *syn*-CI [146].

6.6. Abschätzung der Clusterstabilitäten

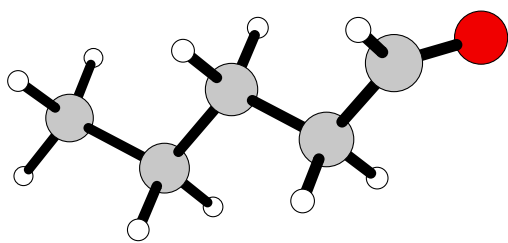
An dieser Stelle werden die Ergebnisse der quantenchemisch berechneten Clusterstabilitäten unter Beteiligung von Wasser, Schwefelsäure und verschiedenen organischen Ozonolyseprodukten dargestellt. Für die Durchführung und Interpretation dieser Rechnungen sei an dieser Stelle nochmals Philip Carlsson und Jonas Altnöder gedankt.

In Tabelle F.1, (s. S. XXXV im Anhang) werden zunächst die Ergebnisse für die in den betrachteten Clustern enthaltenen berechneten Energien unter Angabe der Vorläuferverbindungen aufgelistet. Einen Überblick über die Monomere und Dimere sind in den angegebenen Abbildungen auf den Folgeseiten zu finden. Die aufgelisteten Bildungsenthalpien sind ohne vorherige Nullpunktenergiekorrektur angegeben. Aus diesen Werten und den ebenfalls berechneten Standardbildungs-GIBBS-Energien wurden anschließend unter Verwendung der Formeln 5.7 - 5.9 (S. 115) die in Tabelle gezeigten Bindungs- und Standard-Reaktions-GIBBS-Energien berechnet.

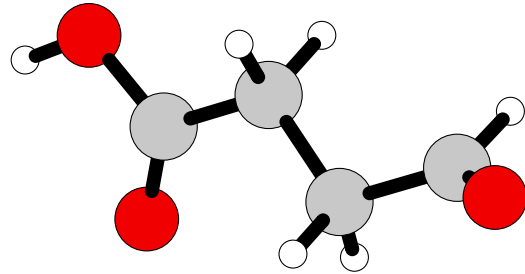
Dieses Vorgehen lässt nur eine grobe Abschätzung der für die Clusterbildung geltenden Abhängigkeiten sowie eine relative Betrachtung der Ergebnisse zu. Die numerischen Ergebnisse in Tabelle 6.18 können dahingehend gedeutet werden, dass negative GIBBS-Energien die Bildungswahrscheinlichkeit der betreffenden Verbindung erhöhen. Zumindest der stichprobenartige Literaturwertvergleich, der für einzelne Werte mit einer Arbeit von RE *et al.* [147] möglich war, zeigt im Rahmen der Unsicherheiten durch unterschiedliche verwendete Basissätze eine recht gute Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit berechneten Ergebnissen (vgl. Bildunterschrift der betreffenden Tabelle).

Anhand der erhaltenen Bindungsabstände r sowie der Dissoziationsenergien D_0 der getesteten Oligomerstrukturen kann abgeschätzt werden, dass Wasser / Schwefelsäurecluster eine ähnliche Stabilität aufweisen sollten wie solche aus Carbonylverbindungen und Schwefelsäure, während die Cluster aus H_2SO_4 und Carbonsäuren durch Ausbildung stabilerer Wasserstoffbrückenbindungen eine höhere Stabilität besitzen. Letztere Cluster sollten daher auch irreversibel gebildet werden, während die übrigen durchaus in einem reversiblen Gleichgewicht mit den Monomeren vorliegen könnten.

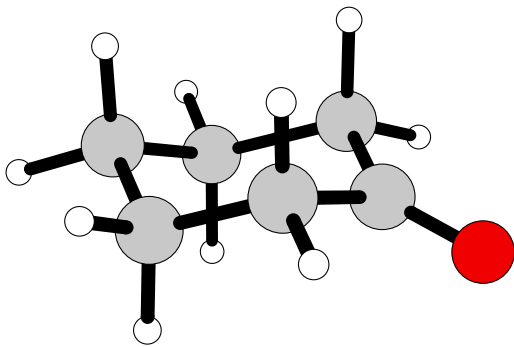
6.6. Abschätzung der Clusterstabilitäten



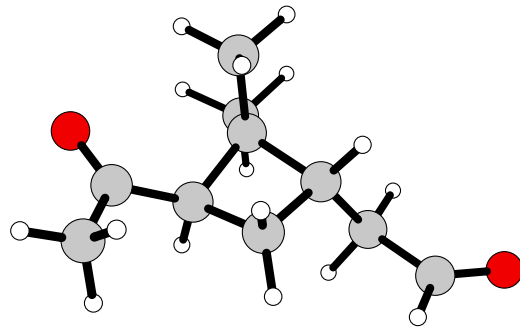
(a) Pentanal.



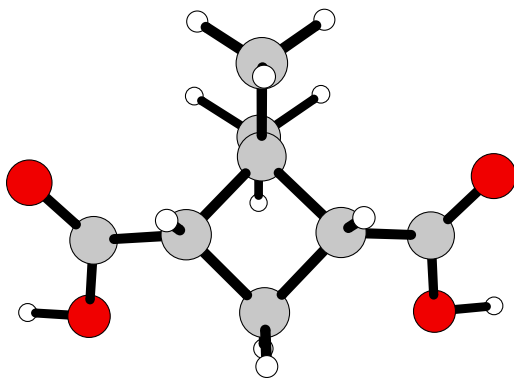
(b) 4-Oxobutansäure.



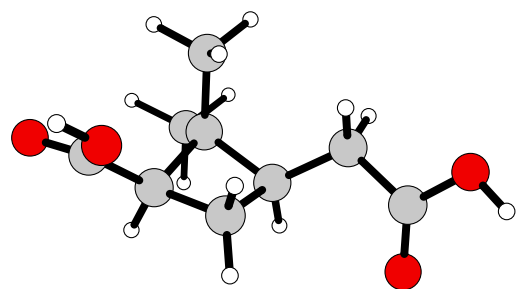
(c) Cyclohexanon.



(d) Pinonaldehyd.



(e) Nopinsäure.



(f) Pininsäure.

Abb. 6.55.: Strukturen der Monomere aus den quantenchemischen Rechnungen, weiß: Wasserstoff; grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff.

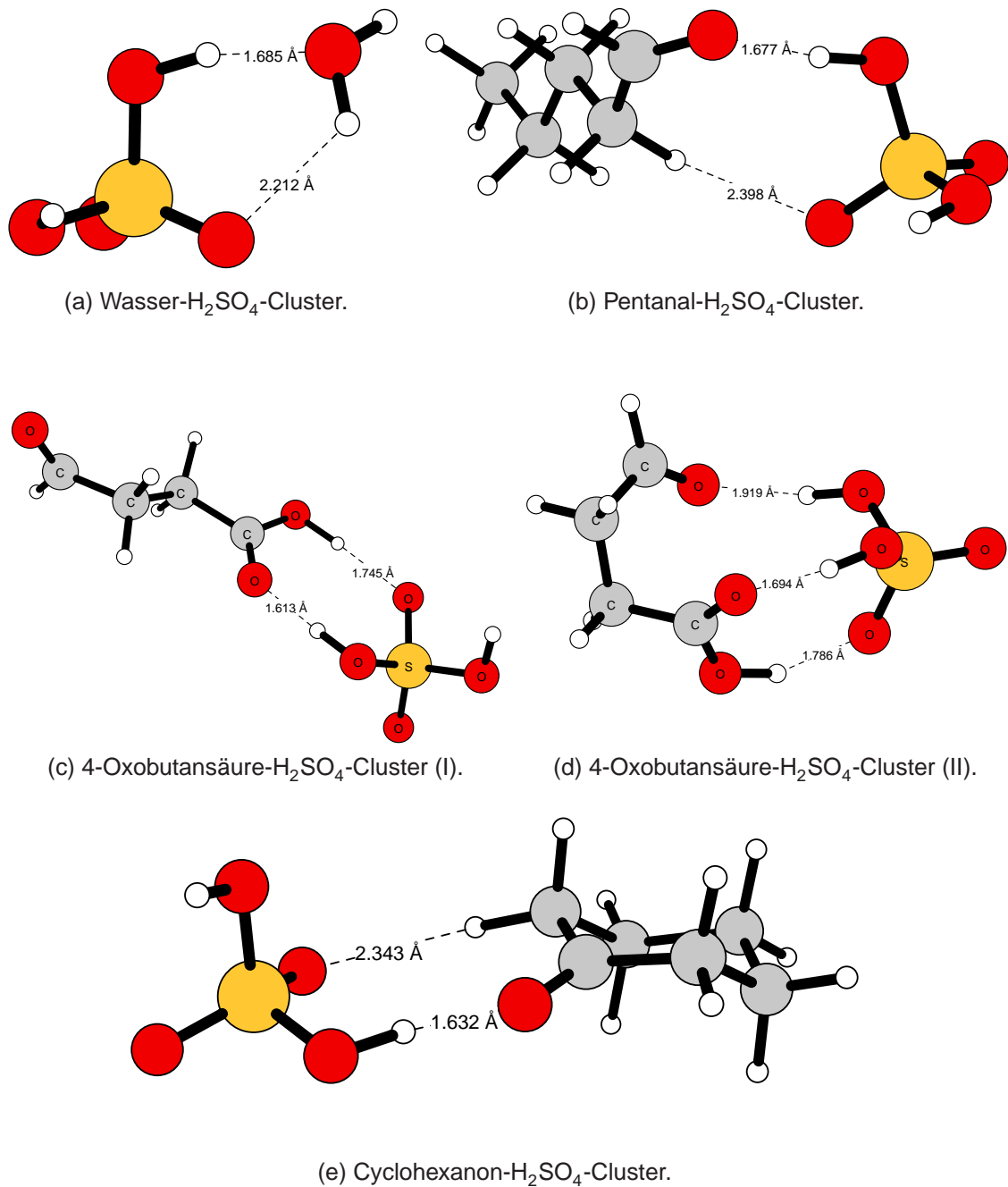
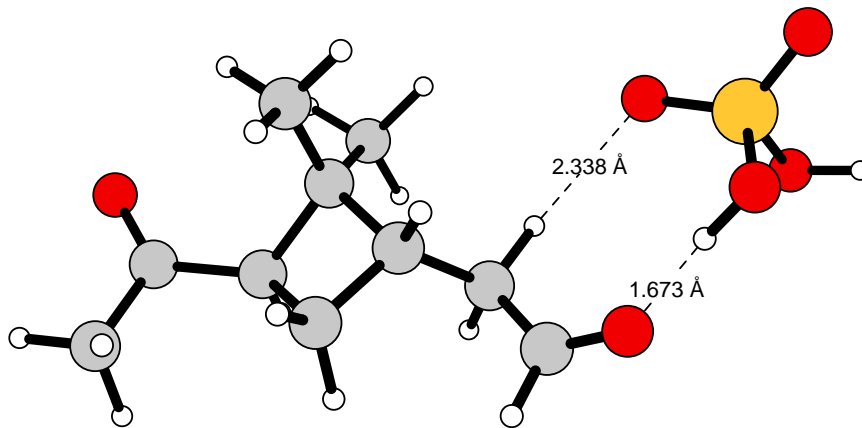
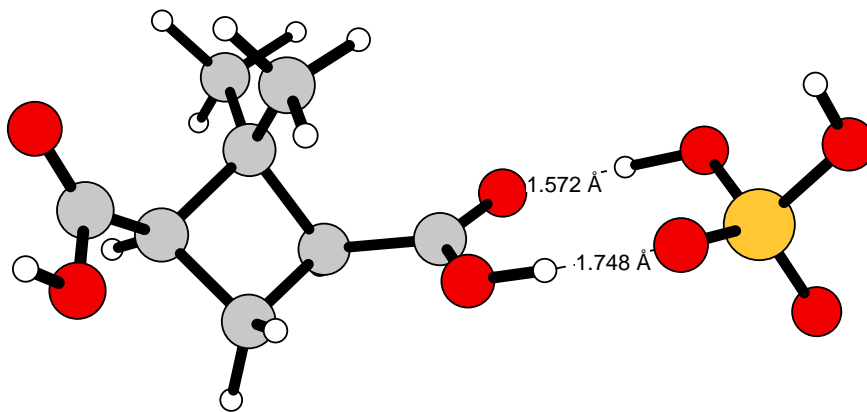


Abb. 6.56.: Strukturen der Oligomere aus den quantenchemischen Rechnungen, weiß: Wasserstoff; grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel,
Fortsetzung auf der nächsten Seite.

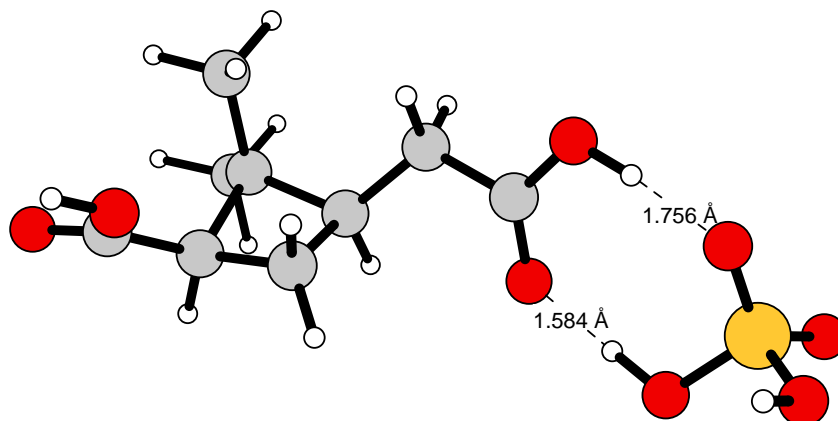
6.6. Abschätzung der Clusterstabilitäten



(f) Pinonaldehyd-H₂SO₄-Cluster.



(g) Nopinsäure-H₂SO₄-Cluster.



(h) Pininsäure-H₂SO₄-Cluster.

Abb. 6.56.: Strukturen der Oligomere aus den quantenchemischen Rechnungen, weiß: Wasserstoff; grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel.

Cluster mit H ₂ SO ₄	r [Å]	D_0 [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_R G^0$ [kJ mol ⁻¹]
Wasser	1.685, 2.212	46.5	6.3
Wasser*	1.669, 2.153	44.0**	9.9***
Pentanal	1.677, 2.398	46.9	2.7
Cyclohexanon	1.632, 2.343	56.4	-4.0
4-Oxobutansäure (I)	1.613, 1.745	64.0	-9.0
4-Oxobutansäure (II)	1.697, 1.786, 1.918	79.8	-9.1
Pinonaldehyd	1.673, 2.338	50.6	-1.1
Norpinsäure	1.572, 1.748	68.5	-145.2
Pininsäure	1.584, 1.756	66.6	-122.5

Tab. 6.18.: *Mit 6-311++G(3df,3pd) statt 6-311+G(d,p) als Basissatz.

** Zum Vergleich: $D_0 = 68.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit dem Basissatz $D95(d,p)$ [147].

*** Zum Vergleich: $\Delta_R G^0 = -4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [147], Basissatz wie oben.

Wasserstoffbrückenbindungsängen r , Dissoziationsenergie D_0 und Reaktionsenergie $\Delta_R G^0$ der Oligomere, Berechnungen siehe Kapitel 5.4.

6.7. Partikelphasenanalyse

6.7.1. Methode

Im Rahmen einiger Untersuchungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thorsten Hoffmann in Mainz Partikelproben gesammelt und von dem dortigen Mitarbeiter Martin Beck analysiert. Dieser hat auch die im Folgenden gezeigten Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Bei der verwendeten Methode handelt es sich um HPLC/ESI-MS (*high performance liquid chromatography / electrospray ionization - mass spectrometry*), die in Abb. 6.57 schematisch dargestellt ist und, ebenso wie die Hintergrundinformationen zu diesem Themenkomplex, der Dissertation von MARC-CHRISTOPHER REINNING [148] entnommen wurden.

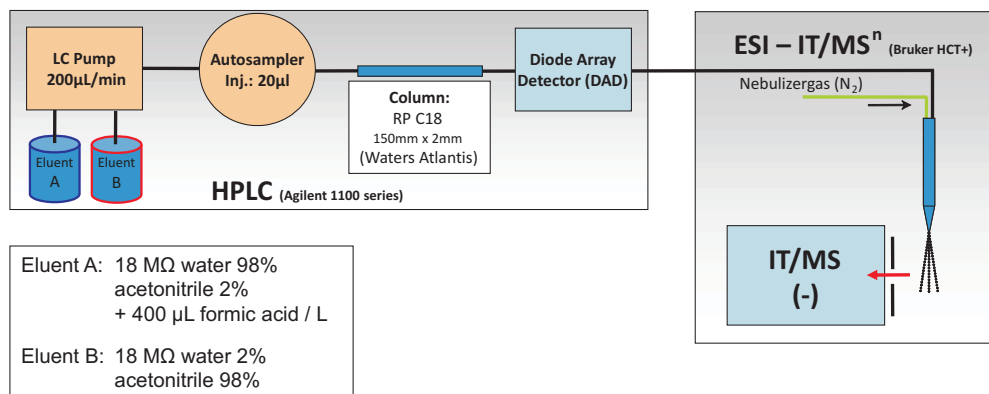


Abb. 6.57.: Experimenteller Aufbau zur Partikelanalyse, (HPLC/ESI-MS), entnommen aus M.-C. REINNING [148].

Die Methode ist insbesondere für die Analyse schwerflüchtiger Substanzen geeignet, da diese ohne große thermische Belastung in ihre Komponenten aufgetrennt werden können. Durch die Betrachtung der Retentionszeiten ergibt sich durch den Vergleich mit Standardsubstanzen eine bessere Identifizierbarkeit als bei der online-Massenspektrometrie. Zudem handelt es sich hier um eine sehr schonende Ionisierungsmethode.

Zunächst wurden die Partikelmessungen wie in den vorangegangenen Messungen durchgeführt, lediglich der Ozonumsatz wurde verdoppelt, um mehr Aerosol zu produzieren. Es wurden Proben von den Reaktionsprodukten des

α -Pinens (Hochdruck- und Niederdruckbedingungen in Synthetischer Luft) und der Butensäure (stets Hochdruckbedingungen, in Synthetischer Luft und Stickstoff) genommen. Diese wurden in Filtern, die hinter eine Düse zwischen der Aerosolzelle und dem SMPS geschaltet wurden, aufgefangen, wobei mit einer zusätzlichen Pumpe ein definierter Durchfluss durch den Filter einreguliert wurde. Das Filtermaterial bestand aus PTFE-beschichteten Faserfiltern (*PALL-FLEX, T60A20, Pall Life Science, USA*), welches eine besonders hydrophobe und inerte Oberfläche bereitstellt und so die genommene Partikelprobe in Beschaffenheit und chemischer Zusammensetzung möglichst wenig beeinflussen sollte [148]. Die Probennahme des Aerosols erfolgte über 20-30 Minuten, der Filter wurde anschließend in Schnappdeckelgläsern gelagert und bis zur weiteren Analyse mit Trockeneis gekühlt.

Die Partikelproben wurden anschließend mit einem Wasser / Methanolgemisch im Ultraschallbad extrahiert, filtriert und schließlich auf ein für die Analyse passendes Volumen eingengt. Die mobile Phase besteht aus ELuent A (98 % Wasser, 2 %, Acetonitril, 0.4 mL Ameisensäure) und Eluent B (98 % Acetonitril, 2 % Wasser), die stationäre aus einer C_{18} -Umkehrphase (*Waters Atlantis T3 C18; 2.1x15mm*) [148].

Die Auswertung ergibt schließlich Peaks bei bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnissen (m/z), aus denen mit Hilfe der zugehörigen Retentionszeiten, die durch funktionelle Gruppen im Molekül beeinflusst werden, auf die Struktur des Moleküls rückgeschlossen werden kann.

6.7.2. Analyseergebnisse

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden lediglich kurz dargestellt, da die Interpretation der Ergebnisse noch nicht abgeschlossen ist. Für die Durchführung der aufwendigen Auswertung möchte ich an dieser Stelle noch einmal Martin Beck aus Mainz danken.

6.7.2.1. α -Pinen

Die relativen Ausbeuten einzelner Verbindungen aus den Aerosolproben des α -Pinens sind in Abbildung 6.58 gezeigt. Die in der linken Spalte genannten

6.7. Partikelphasenanalyse

m/z -Verhältnisse entsprechen den Massen der Produkte (bei einer nominalen Ladung von -1), bei denen es sich meist um unterschiedlich verbrückte α -Pinen-Dimere handelt. Bei den Brücken kann es sich um Ether- oder Ester-motive handeln, wie sie bereits von MÜLLER *et al.* [149] in Freiluftmessungen nachgewiesen werden konnten. Eine grüne Kennzeichnung steht für das Auftreten in Feldmessungen in der α -Pinenezonolyse. Die Abkürzung „BP“ steht für ein bipolares Produkt.

mbar	10		20		465		Gruppe
	Ausbeute	STABW	Ausbeute	STABW	Ausbeute	STABW	
337-1	0,0%	0,0%	0,4%	0,1%	100,0%	9,5%	1
337-2a	0,0%	0,0%	3,4%	2,1%	100,0%	14,0%	1
337-4	0,0%	0,0%	2,2%	0,1%	100,0%	9,8%	1
371-1b	0,4%	0,3%	2,0%	2,0%	100,0%	20,1%	1
371-1a	0,5%	0,2%	2,5%	1,1%	100,0%	23,0%	1
367	0,5%	0,1%	3,9%	0,7%	100,0%	4,6%	1
337-2b	0,0%	0,0%	7,2%	4,8%	100,0%	17,7%	2a
329-3	0,0%	0,0%	10,2%	0,4%	100,0%	12,6%	2a
329-2	0,0%	0,0%	13,4%	2,2%	100,0%	12,7%	2a
HPS	1,7%	0,4%	8,2%	2,7%	100,0%	14,3%	2
285	1,3%	0,1%	9,1%	0,7%	100,0%	22,2%	2
329-1b	1,3%	2,2%	9,3%	4,1%	100,0%	24,8%	2
355	2,1%	0,2%	12,8%	4,0%	100,0%	10,1%	2
371-2	2,2%	0,7%	14,2%	1,8%	100,0%	11,9%	2
329-1a	4,6%	3,0%	11,0%	2,7%	100,0%	20,8%	2b
357	4,8%	0,4%	15,7%	2,3%	100,0%	12,8%	2b
313	3,9%	0,9%	23,0%	4,3%	100,0%	17,4%	3
369 BP	5,2%	1,1%	28,3%	5,1%	100,0%	13,1%	3
m/z 353	7,7%	1,6%	40,7%	11,1%	100,0%	14,4%	3
331-D	11,9%	9,0%	48,9%	21,6%	100,0%	60,6%	3
231-BP	20,8%	2,9%	43,1%	5,9%	100,0%	8,4%	3
337-3	203,0%	66,2%	574,8%	68,0%	100,0%	55,2%	4

Abb. 6.58.: Auswertung der α -Pinenergebnisse bei verschiedenen Gesamtdrücken $p_{\text{ges}} = (10, 20, 465)$ mbar.

Bei der Bestimmung der relativen Ausbeuten wurden die bei $p_{\text{ges}} = 465 \pm 10$ mbar für die Vergleichbarkeit als 100 % festgelegt, zudem sind die Standardabweichungen („STABW“) zu den jeweiligen Werten genannt. Die Zahlenwerte zeigen für fast alle gebildeten Produkte eine Abnahme mit dem Gesamtdruck, die sich sogar unter Niederdruckbedingungen zwischen $p_{\text{ges}} = 20$ mbar und $p_{\text{ges}} = 10$ mbar noch einmal recht stark bemerkbar macht. Zur besseren Unterscheidung werden die Verbindungen in mehrere Gruppen aufgeteilt (rechte Spalte). Gruppe 1 umfasst die Verbindungen, die in ihren relativen Ausbeuten sehr empfindlich auf eine Druckänderung reagieren und bei Hochdruckbedingungen verstärkt gebildet werden, in Gruppe 2 ist diese Änderung weniger stark, in Gruppe 3 nur noch schwach ausgeprägt. Gruppe

4 liegt dagegen unter Niederdruckbedingungen verstärkt im Produktgemisch vor. Die farbigen Kennzeichnungen in den Spalten 2 und 4 sollen lediglich zur Orientierung dienen und ergeben sich aus den Gruppeneinteilungen.

Die Aufstellung verdeutlicht, dass in der Ozonolyse eine Vielzahl ähnlicher, aber durch bestimmte Analysemethoden dennoch unterscheidbarer Verbindungen in der Aerosolphase gebildet wird, die auch unterschiedlich auf eine Veränderung der Reaktionsumgebung reagieren. Dies lässt sich auf Veränderungen der Gasphasenprozesse zurückführen, welche zur Bildung schwerflüchtiger und kondensierbarer Produkte führen.

Die starke Druckabhängigkeit der Gruppe 1 weist auf eine Beteiligung der CRIEGEE-Intermediate hin, die unter Niederdruckbedingungen nur zu einem wesentlich geringeren Anteil stabilisiert und nur unter Hochdruckbedingungen für bimolekulare Reaktionen in ihrer Lebensdauer ausreichend werden. Nach Untersuchungen von DONAHUE *et al.* [140] wird bei 20 mbar nur 1-10 % des unter Hochdruckbedingungen stabilisierten Anteils an SCI gebildet.

Auch die Peroxy- / Alkoxychemie könnte bedeutsam sein, da diese Intermediate bei höherem Gesamtdruck ebenfalls besser stabilisiert werden können.

mbar	10		20		465		
Produkte	Ausbeute	STABW	Ausbeute	STABW	Ausbeute	STABW	Gruppe
HPS	1,7%	0,4%	8,2%	2,7%	100,0%	14,3%	2
<i>trans</i> -Norpinsäure	2,8%	0,7%	11,2%	2,1%	100,0%	13,3%	2
Pinsäure	5,4%	1,1%	19,5%	2,7%	100,0%	6,1%	2b
231-BP	20,8%	2,9%	43,1%	5,9%	100,0%	8,4%	3
Terpenylic Acid	29,0%	7,5%	42,5%	0,9%	100,0%	9,3%	3

Abb. 6.59.: Ausbeuten der identifizierten Produkte der α -Pinenozonolyse bei verschiedenen Gesamtdrücken $p_{\text{ges}} = (10 / 20 / 465)$ mbar.

Die Tabelle in Abbildung 6.59 gibt die identifizierten Produkte noch einmal namentlich an, welche bereits in Feldstudien nachgewiesen wurden und in der vorangegangenen Tabelle grün unterlegt sind.

6.7.2.2. Butensäure

Für Butensäure erschien der Badgaseffekt interessanter als die Druckabhängigkeit der Aerosolbildung. Aus diesem Grund wurden für diese Substanz Messungen bei gleichbleibend $p_{\text{ges}} = 465 \pm 10$ mbar durchgeführt, wobei jedoch Synthetische Luft und Stickstoff als Badgase Verwendung fanden.

6.7. Partikelphasenanalyse

In Tabelle 6.60 werden die identifizierten m/z -Verhältnisse der Produktverbindungen aufgelistet. In rot werden sich bei der Verwendung von Stickstoff statt Synthetischer Luft stark reduzierende Ausbeuten gekennzeichnet, in gelb leicht reduzierende, in grün gleichbleibende und in blau zunehmende Mengen.

Produkt	Veränderung durch O ₂ -Entzug
253	--
215	--
195-BP	--
333-1	---
333-2	--
291	--
439	--
251	--
365	--
335	--
221-1	-
221-2	-
223	-
195	o
207	o
205	+

Abb. 6.60.: Veränderungen in den Ausbeuten bei Verwendung von Stickstoff statt Synthetischer Luft, alle Experimente wurden bei $p_{\text{ges}} = 465 \pm 10$ mbar durchgeführt.

Da bei den untersuchten Aerosolzusammensetzungen durch konstanten Gesamtdruck physikalische Druckeffekte keine Rolle spielen können, muss sich hier eine Beeinflussung der Intermediatstabilität durch chemische Reaktionen auswirken, die die Veränderungen nach sich ziehen.

Auch hier ist eine Vielzahl von Produkten zu beobachten und die Interpretationen noch nicht abgeschlossen, allerdings ist davon auszugehen, dass die CRIEGEE-Intermediat- sowie Peroxy- / Alkoxychemie im Aufbau der jeweiligen Verbindungen eine wichtige Rolle spielen. Wie bereits im Zusammenhang mit der Ketenbildung (Abschn. 6.2.3) und den reduzierten Aerosolausbeuten in Synthetischer Luft vermutet, scheint sich auch hier abzuzeichnen, dass die Reaktion von O₂ mit bestimmten Zwischenprodukten letztere destabilisiert. Durch

eine Fragmentation und die sich ergebende Dampfdruckerhöhung der Bruchstücke würden sie nicht mehr zur partikulären Materie beitragen können.

Auffallend ist vor allem die Abnahme hochmolekularer Produkte bei Sauerstoffentzug, die durch die eingeschränkte Partikelbildung in Synthetischer Luft kontraintuitiv erscheint. Hier scheinen massive Änderungen der Produkte in der Aerosolphase einzutreten, die unter Umständen durch die Ausbildung einer größeren Zahl an funktionellen Gruppen durch Reaktionen in der kondensierten Phase zu erklären sind. Vor allem das m/z -Verhältnis von 439 als Verbindung mit dem höchsten Molekulargewicht ist hier herauszustellen.

Ein Vorschlag zur Bildung bestimmter m/z -Verhältnisse auf Grundlage der Cl und verschiedenen Ozonolyseprodukten ist in Abb. 6.61 gezeigt, wobei diese Annahmen noch verifiziert werden müssen.

6.7. Partikelphasenanalyse

Möglicher Reaktionsweg für die in der Partikelphase auftretenden Massepeaks

Zunächst Zerfall über Vinylhydroperoxidkanal, anschließend Anlagerung des unsubstituierten Cl

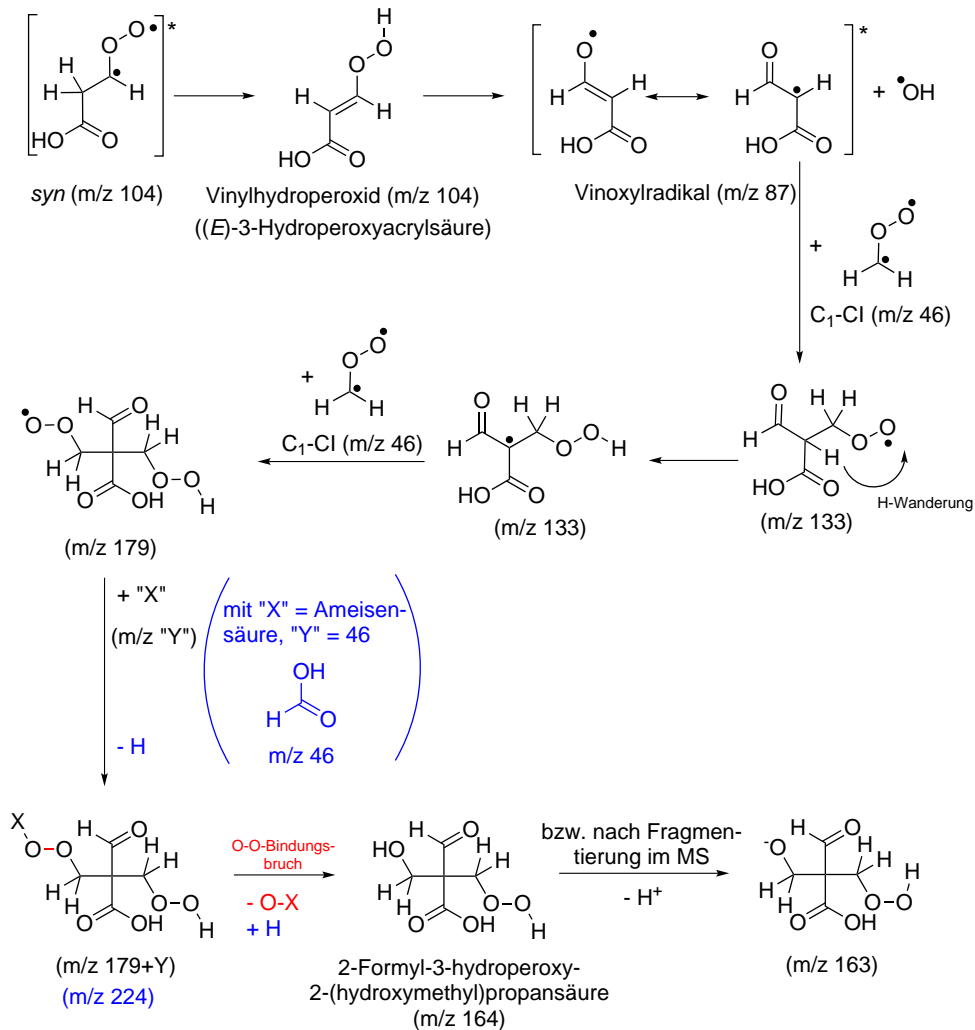


Abb. 6.61.: Vorschlag für die Bildung von hochmolekularen Produkten in der Partikelphase, die Protonenabspaltung im letzten Schritt ist der experimentellen Methode geschuldet, da Anionen nachgewiesen werden.

7. Diskussion

In diesem Kapitel sollen die in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten Ergebnisse diskutiert werden. Interpretation und Literaturvergleich einiger Aspekte, wie die Bildung charakteristischer Produkte (Kap. 6.2) oder Spezifika der Partikelbildungsvorgänge verschiedener Substanzklassen (Kap. 6.4), wurde bereits an das Ende der jeweiligen (Unter-) Abschnitte vorgezogen. Dies war der Datenmenge, vor allem aber der Verschiedenartigkeit der einzelnen Verbindungsklassen und ihrem spezifischen Reaktionsverhalten in der Ozonolyse geschuldet. In diesem Kapitel werden die vielfältigen Gesichtspunkte nun zusammengeführt.

7.1. Zentrale Rolle der OH / HO₂-Chemie? - Auswirkungen der Verwendung verschiedener Badgase

7.1.1. Kinetikstudien

Allgemein ist es für die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Ozonolysereaktion problematisch, dass innerhalb der reaktiven Mischung eine Vielzahl von Nebenreaktionen stattfinden, sobald die ersten Intermediate gebildet werden. Aus diesem Grund werden bei den meisten der in der Literatur zu findenden Studien bestimmte Fänger-moleküle eingesetzt, um reaktive Spezies wie OH-Radikale (meist C₆H₁₂ [9, 59, 68, 69, 81, 117, 119, 150], CO [61], 2-Butanol [81] oder 2-Propanol [151]) oder stabilisierte CRIEGEE-Intermediate (häufig Ameisensäure [59, 119]) abzufangen, da diese mit den Eduktmolekülen reagieren können und so zu einem zusätzlichen Verbrauch und tendenzi-

ell zu hoch bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten führen. Nachteilig wirkt sich dieses Vorgehen bei der Verwendung der IR-Spektroskopie zur Konzentrationsbestimmung auf die Genauigkeit der Restkonzentrationen aus, da die Fängersubstanzen für eine effektive Wirkung in hohem Überschuss zugegeben werden müssen, was zu Überlagerungen der Edukt- und Fängerbanden im Spektrum führt. Die Absorbanzen, etwa für Cyclohexan und Ameisensäure, sind in einzelnen Bereichen außerdem so stark, dass die Signale in die Sättigung gehen. Dadurch können diese nicht immer vollständig aus dem Spektrum herauskorrigiert werden, was eine große Unsicherheit für die Bestimmung der Eduktrestkonzentrationen und damit der aus ihnen bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten bedeutet.

Für eine möglichst genaue Konzentrationsbestimmung wurde daher auf die Zugabe von Fängersubstanzen verzichtet. Stattdessen wurde aus den zu verschiedenen Zeitpunkten vorliegenden Restkonzentrationen die Umsätze der Edukte und damit der relative Verbrauch $\alpha = \frac{\Delta\rho(\text{Alken})}{\Delta\rho(\text{O}_3)}$ (Gl. 2.19) bestimmt [35]. Da das Reaktionsverhältnis der Elementarreaktion 1 : 1 ist, kann unter Einbeziehung des relativen Verbrauches und seiner Abweichung von 1 die OH-Ausbeute bestimmt werden ($Y_{\text{OH}} = \alpha - 1$, Gl. 2.28). Dabei werden jedoch nicht nur der OH-induzierte Ozonabbau, sondern auch der potenzielle Verbrauch beider Edukte durch HO_2 -Radikale sowie heterogene Prozesse, wie Wandverluste, vernachlässigt.

Die Ergebnisse (Kapitel 6.1 bzw. Tabelle A.3) sprechen allerdings dafür, dass die in der Auswertung getroffene Annahme, dass ausschließlich OH-Radikale zum zusätzlichen Alkenverbrauch beitragen, für eine Beschreibung der Ozonolysekinetik ausreicht. Dabei ist zu beachten, dass diese Aussage nur für die verwendeten experimentellen Bedingungen (z.B. Alkenüberschuss, moderate Drücke) und den beschriebenen Aufbau nachprüfbar gültig sind.

Es wurde ein Ansatz nach einem Vorschlag von NEEB *et al.* [35] verwendet, bei dem durch Berücksichtigung des relativen Verbrauches statt eines effektiven Geschwindigkeitskoeffizienten k_{eff} , in dem außer der Ozonolysereaktion auch Nebenreaktionen durch zusätzlichen Verbrauch der Edukte beitragen, der um die OH-Chemie korrigierte Koeffizient k berechnet wird, der der eigentlich betrachteten Umsetzung zugeordnet wird:

7.1. Zentrale Rolle der OH / HO₂-Chemie? - Auswirkungen der Verwendung verschiedener Badgase

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Alken}]}{dt} &= k_{\text{eff}} \cdot [\text{Alken}] \cdot [\text{O}_3] \\ &= k \cdot (1 + Y_{\text{OH}}) \cdot [\text{Alken}] \cdot [\text{O}_3] \\ &= k \cdot \frac{\Delta p(\text{Alken})}{\Delta p(\text{O}_3)} \cdot [\text{Alken}] \cdot [\text{O}_3] \end{aligned}$$

Die Kinetikversuche der vorliegenden Arbeit (Kap. 6.1) zeigen, dass das experimentelle Verfahren für die unterschiedlichen Verbindungen, von reinen Kohlenwasserstoffverbindungen bis hin zu Carbonsäuren, sehr gut geeignet ist. Im Rahmen der bei solchen Untersuchungen erreichbaren Genauigkeit wurden für alle ungesättigten Verbindungen zu den verfügbaren Literaturwerten vergleichbare Ergebnisse erhalten (vgl. Tabelle A.3 auf Seite VII und dort zitierte Literatur). Die Abweichungen zwischen Mess- und Literaturwerten treten dabei in beide Richtungen auf, was eine systematische Fehlbestimmung unwahrscheinlich macht.

Dabei wurden die Experimente stets bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und bei Zimmertemperatur ($T = 295 \pm 2$ K) durchgeführt, um den Startzeitpunkt der infrarotspektroskopisch verfolgten Reaktion schnellstmöglich nach der Zusammenführung der Reaktanden durch simultane Expansion aus den Vormischkammern wählen zu können. In Experimenten von WOLF [48] waren zuvor keine Unterschiede zu den Geschwindigkeitskoeffizienten bei $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar festgestellt worden, die über die experimentbedingte Schwankungsbreite von etwa 10 % hinausging¹.

Der Einsatz des Ozonanalysators zur standardmäßigen Konzentrationsbestimmung ist für diese Experimente nur eingeschränkt geeignet, da seine Nachweisgrenze nur bei etwa $p_{\text{Ozon}} \approx 1$ Pa liegt [104]. Dies würde den verwendbaren Konzentrationsbereich sehr stark einschränken, da nach Expansion aus der Vormischkammer maximal $p_{\text{Ozon}} \approx 0.26$ Pa in der Reaktionsmischung umgesetzt werden könnten. Da die Güte der angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten jedoch direkt von der Genauigkeit abhängt, mit der die Restkonzentra-

¹Zu möglichen Gründen für die Abweichungen s. Anhang G.

tionen in der reaktiven Mischung bestimmt werden können, ist es von Vorteil, wenn über möglichst viele der gewählten Reaktionszeitpunkte Eduktbanden deutlich identifizierbar bleiben. Dies macht den Einsatz recht hoher Ozonangfangskonzentrationen (um $p_{\text{Ozon}} \approx 1$ Pa in der Aerosolzelle) wünschenswert und spricht gegen den standardmäßigen Betrieb des Ozonanalysators.

Generell liegt ein Vorteil des in den vorgestellten Messungen verwendeten Aufbau in der Möglichkeit, recht hohe Anfangskonzentrationen zu verwenden, da die Edukte erst durch die Expansion aus den Vorkammern zusammengeführt und auf einer deutlich kürzeren Zeitskala als der Reaktionszeit vermischt werden. Dies wiederum bedingt vergleichsweise kurze Messzeiten, da sich die Reaktion der Edukte durch die höheren Partialdrücke entsprechend beschleunigt. Die Kinetikmessungen anderer Arbeitsgruppen müssen wegen des, bedingt durch sehr kleine Konzentrationen eines der Edukte (meist unter 0.05 Pa, vgl. [59, 72, 151]), langsamen Abbaus der Reaktanden oft über sehr lange Zeiträume aufgenommen werden. Durch die oft verwendeten sehr großen Volumina der Reaktoren muss zudem mit Inhomogenitäten durch lange Durchmischungszeiten gerechnet werden. Auch Wandverluste sind in allen Fällen in Betracht zu ziehen, wobei diese relativ gesehen bei größeren Volumina weniger ins Gewicht fallen sollten.

Die Ergebnisse von Kinetikstudien in verschiedenen Badgasen zeigen, dass sich der von JAPAR *et al.* [121] für Olefine gezeigte Effekt deutlich schnellerer Reaktionsgeschwindigkeiten in Stickstoff auch auf voroxidierte Verbindungen übertragen lässt. Für die verwendeten Carbonsäuren (Methacrylsäure und Butensäure) gilt dies ebenso wie für den zum Vergleich getesteten Alkohol 1-Penten-3-ol, was zeigt, dass dieser Effekt unabhängig vom Oxidationsgrad der Kohlenwasserstoffverbindung auftritt. Das lässt darauf schließen, dass zusätzliche Reaktanden in Sauerstoffabwesenheit außerhalb der betrachteten Ozonolysereaktion verbraucht werden. Nach Untersuchungen von TREACY *et al.* [72] kommen dafür hauptsächlich OH- und HO₂-Radikale in Frage. Dabei geht aus einem Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten hervor, dass Ozon wohl vor allem durch HO₂ verbraucht wird ($\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow 2 \text{O}_2 + \text{OH}$), während OH-Radikale deutlich schneller von den ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen abgefangen werden und so zum zusätzlichen Alkenverbrauch beitragen.

7.1. Zentrale Rolle der OH / HO₂-Chemie? - Auswirkungen der Verwendung verschiedener Badgase

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Sauerstoffanwesenheit für den Abfang von zumindest HO₂-, und unter Umständen auch für den von OH-Radikalen, sorgen muss. Eine mögliche Erklärung bietet die badgasabhängige Ausprägung der Peroxy- / Alkoxychemie. In Sauerstoffanwesenheit werden aus Alkylradikalen, die aus der Ozonolyse beim Zerfall der CI gebildet werden, in einer Additionsreaktion mit O₂ mit höherer Wahrscheinlichkeit Peroxyradikale (RO₂) gebildet [33] als in einer Stickstoffatmosphäre. Diese können zum einen durch die Selbstreaktion Alkoxyradikale (und O₂) bilden, zum anderen durch das auf Seite 33 gezeigte Reaktionsschema aber auch HO₂-Radikale abfangen.

Da diese Reaktion mit Peroxyradikalen deutlich schneller als die mit Ozon abläuft [130], können die HO₂-Radikale in Synthetischer Luft auf effiziente Weise abgefangen und der zusätzliche Ozonverbrauch verhindert werden. Diese Reaktion hat auch für die Bildung schwerflüchtiger Verbindungen eine große Bedeutung [21], was im Abschnitt 7.2.1 näher beschrieben wird.

In Sauerstoffabwesenheit, durch die Verwendung von Stickstoff als Badgas, wird dagegen die Reaktion von Vinoxylradikal und Ozon wahrscheinlicher. Hier entsteht ein energetisch angeregtes Alkoxyradikal, das entweder weiter zerfallen oder stoßstabilisiert wird und im Anschluss Isomerisierungsreaktionen eingehen kann [20, 48], wobei noch nicht abschließend bekannt ist, ob die H-Abstraktion durch Sauerstoffatome in Alkoxyradikalen stattfindet und welche Bedeutung dieser zukäme.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der recht einfache Ansatz von NEEB *et al.* [35] eine unabhängig von der Eduktstruktur universell einsetzbare Methode ist. Sogar für voroxidierte Verbindungen mit Hydroxylgruppen, wie ungesättigte Alkohole oder Carbonsäuren, konnten zufriedenstellende Übereinstimmungen mit Literaturwerten erhalten werden. Gerade für diese Verbindungsklassen, die für ihre Reaktion mit stabilisierten CRIEGEE-Intermediaten oder Dimerisierungseffekte bekannt sind und daher durch zusätzlichen Verbrauch der Kohlenwasserstoffverbindung die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten verkomplizieren können, konnte damit gezeigt werden, dass der Einsatz von CI- und OH-Fängern und die Inkaufnahme der aus ihnen folgenden Problematik nicht immer notwendig ist. Beachtet werden muss, dass sich der relative Verbrauch α in diesen Fällen nicht zwangsläufig nur aus den

OH-Reaktionen ergibt, sondern eventuell auch ein Beitrag aus CI-Reaktionen stammt.

7.1.2. Produktbildungsstudien - Abhängigkeit von Gesamtdruck und Badgas

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Ozonolyseprodukte in der Gasphase ergab, dass sich an einigen Stellen Unterschiede in der Produktzusammensetzung zeigen. Diese lassen sich auf die Verwendung unterschiedlicher Badgase zurückführen. Allerdings wurden die verschiedenen Reaktionskanäle bei sämtlichen verwendeten Substanzen durch die Änderung des Gesamtdruckes deutlich stärker beeinflusst.

Neben den in Kap. 5.2.2 genannten Produkten, die aus Fragmentierungen der in der Ozonolyse gebildeten Intermediate stammen können, konnten substanzabhängig für einige der untersuchten Edukte weitere Verbindungen anhand von Vergleichen mit Reinspektren, berechneten Frequenzspektren oder der Literatur identifiziert werden.

Die reinen Kohlenwasserstoffverbindungen Methylcyclopenten, 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten zeigten bei einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar keine ausgeprägte Abhängigkeit von der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff. Dies gilt auch für die Mehrzahl der sauerstoffhaltigen ungesättigten Edukte, lediglich für 3-Buten-1-ol (Abschn. 6.2.2.1) und 1-Penten-3-on (Abschn. 6.2.2.2) ließen sich badgasabhängige Unterschiede in den Banden des Carbonyl- (um 1700 cm^{-1}) und Gerüstbereiches (unterhalb von 1500 cm^{-1}) feststellen. Deutlichere Unterschiede ließen sich dagegen bei der Betrachtung der Differenzen im gleichen Badgas bei unterschiedlichen Gesamtdrücken feststellen, wobei diese Unterschiede in ihrer Ausprägung teilweise von der Sauerstoffanwesenheit beeinflusst schienen. So war etwa die bei einigen Verbindungen auftretende Kettenbildung in Synthetischer Luft und unter Niederdruckbedingungen erhöht. Die Tabellen 7.1 und 7.2 geben einen Überblick über die für die jeweiligen Kohlenwasserstoffverbindungen qualitativ nachgewiesenen Produkte, unter welchen experimentellen Bedingungen dies am deutlichsten möglich war und auf welche Weise die Identifikation erfolgte.

7.1. Zentrale Rolle der OH / HO₂-Chemie? - Auswirkungen der Verwendung verschiedener Badgase

Wie für die Alkene sowie die ungesättigten Alkohole (Tab. 7.1) zu erkennen ist, werden die betrachteten Produkte meist unter allen verwendeten Experimentbedingungen beobachtet. Bei den unter Niederdruckbedingungen (ND) vermehrt gebildeten Verbindungen handelt es sich um Zerfallsprodukte aus bestimmten Ozonolyseprodukten, die bei unzureichender Stoßdesaktivierung beschleunigt fragmentieren. Hier handelt es sich um Ameisensäure (HCOOH, Bildungsmechanismus z.B. Abb. 2.5, S. 26), Ethen (C₂H₄, S. 134), Keten (H₂CCO, S. 153 f.) und seine Derivate. Die Bildung von Ameisensäure scheint für die Alkene eher druck- als badgasabhängig zu erfolgen, da sie unter Niederdruckbedingungen in Sauerstoffan- und -abwesenheit vermehrt gebildet wird. Bei den ungesättigten Alkoholen scheint die Bande in Stickstoff etwas intensiver auszufallen. Dies gilt auch für die Carbonsäuren (Tab. 7.2), während die Bildung bei der Ozonolyse der Carbonylverbindungen in Synthetischer Luft begünstigt ist.

Auch die Bildung von Ethen und Keten oder seinen Strukturanaloga ist in erster Linie durch fehlende Stoßstabilisierung induziert, lediglich für die Ketenbildung ließen sich leichte Zunahmen bei der Verwendung von Synthetischer Luft (SL) beobachten.

Formaldehyd (H₂CO, s. z.B. Abb. 2.2, S. 23) wird meist druckunabhängig aus dem Zerfall des Primärozonids gebildet. Allerdings ist in Einzelfällen auch eine Produktion aus sekundären Reaktionen unter Sauerstoffbeteiligung der CRIEGEE-Intermediate möglich, wie es z.B. in Abb. 6.12 (S. 136) für Methylcyclopenten dargestellt ist, die für eine stärkere Bande in Synthetischer Luft sorgen.

Zusätzlich wurden noch einige weitere in der Ozonolyse gebildete Verbindungen nachgewiesen. Sicher konnten 2-Oxobutanal für 1-Penten-3-on und Succinaldehyd für 4-Penten-1-al anhand des Vergleichs mit theoretisch berechneten Infrarotspektren (*B3LYP/6-311+G(d,p)*) identifiziert werden. Diese entstehen aus dem Zerfall der jeweiligen Primärozonide, der in erster Näherung druckunabhängig erfolgen sollte.

Für 1-Penten-3-on, Methacrylsäure und Butensäure wurden weiterhin die Spektren für einige Hydroperoxidverbindungen berechnet, die aus der Reaktion der jeweiligen CRIEGEE-Intermediate mit Peroxyradikalen (für 1-Penten-3-on nach [125]) bzw. mit in der Reaktion gebildeter Ameisensäure oder Eduktmolekülen (für Methacrylsäure, nach [59]) oder Wasser (für Butensäure, nach [59])

Alken	Produkt	exp. Bedingung (max. bei)	Nachweisart	Abb.
Methylcyclopenten	HCOOH	alle (N ₂ /SL ND)	Reinspektrum	6.9a
	C ₂ H ₄	alle (SL ND)	Reinspektrum	6.9c
	H ₂ CCO	alle (SL ND)	Literaturspektrum [123]	6.11a, 6.18
	H ₂ CO	alle	Reinspektrum	6.11c
1-Hexen	H ₂ CO	alle (SL HD)	Reinspektrum	D.1c
	HCOOH	alle (SL ND)	Reinspektrum	D.1d
	<i>n</i> -Propylketen (?)	N ₂ /SL ND	berechnetes Frequenzspektrum	D.1a
	C ₂ H ₄	N ₂ ND, sehr schwach	Reinspektrum	D.1b
2-Methyl-1-penten	HCOOH	alle (N ₂ /SL ND)	Reinspektrum	D.2b
	H ₂ CCO	N ₂ /SL ND, sehr schwach	Literaturspektrum [123]	D.2c
	H ₂ CO	alle	Reinspektrum	D.2d
3-Buten-1-ol	HCOOH	alle (N ₂ ND)	Reinspektrum	D.5a
	C ₂ H ₄	alle (N ₂ /SL ND)	Reinspektrum	D.5a
	H ₂ CO	alle (N ₂ ND)	Reinspektrum	D.5c
	H ₂ CCO	alle (N ₂ /SL ND)	Literaturspektrum [123]	6.18
1-Penten-3-ol	HCOOH	alle (N ₂ ND)	Reinspektrum	D.8b
	H ₂ CO	alle (N ₂ ND)	Reinspektrum	D.8d
4-Penten-1-ol	HCOOH	alle (N ₂ ND)	Reinspektrum	D.11b
	C ₂ H ₄	alle (N ₂ /SL ND)	Reinspektrum	D.11b
	H ₂ CO	alle	Reinspektrum	D.11c

Tab. 7.1.: Zusammenfassung der qualitativ nachgewiesenen Gasphasenprodukte für Alkene und Alkenole. Angegeben wird, unter welchen Bedingungen sie (am ausgeprägtesten) auftraten, auf welche Weise der Nachweis erfolgte und wo die entsprechenden Spektren zu finden sind. Mit „(?)“ gekennzeichnete Verbindungen stehen für unsichere Nachweise bzw. berechnete Modellverbindungen für bestimmte Struktur motive.

Alken	Produkt	exp. Bedingung (max. bei)	Nachweisart	Abb.
1-Penten-3-on	2-Oxobutanal	SL HD	ber. Frequenzspektrum	6.15
	Hydroperoxide nach [125] (?)	N ₂ , SL HD	ber. Frequenzspektren	6.14a
	HCOOH	alle (SL ND)	Reinspektrum	D.14b
	Methylketen	alle (SL ND)	Literaturspektrum [127]	D.14d
	H ₂ CO	alle	Reinspektrum	D.14e
4-Penten-1-al	Succinaldehyd	N ₂ /SL HD	ber. Frequenzspektrum	D.15a
	HCOOH	alle (SL ND)	Reinspektrum	D.15c
	C ₂ H ₄	alle (SL ND)	Reinspektrum	D.15c
	H ₂ CO	alle (SL ND/HD)	Reinspektrum	D.15e
Methacrylsäure	Hydroperoxide nach [59] (?)	SL HD	ber. Frequenzspektrum	6.17a
	SOZ / Anhydrid (?)	HD (N ₂)	Analogien [126, 130]	D.18b
	HCOOH	alle (N ₂ /SL ND)	Reinspektrum	D.18b
	H ₂ CCO	alle (N ₂ /SL ND)	Literaturspektrum [123]	D.18d
	H ₂ CO	alle (N ₂ ND)	Reinspektrum	D.18c
Butensäure	HCOOH	alle (N ₂ /SL ND)	Reinspektrum	D.21b
	SOZ (?)	alle (SL HD)	Analogie [126]	D.21b
	H ₂ CO	alle (N ₂ /SL ND)	Reinspektrum	D.21c
	H ₂ CCO	alle (N ₂ /SL ND)	Literaturspektrum [123]	D.21d,
				6.18
	Malonsäure, Oxopropansäure, Hydroperoxid nach [59] (?)	N ₂ /SL HD	ber. Frequenzspektrum	6.17b

Tab. 7.2.: Zusammenfassung der qualitativ nachgewiesenen Gasphasenprodukte für höher oxidierte Verbindungen. Angegeben wird, unter welchen Bedingungen sie (am ausgeprägtesten) auftraten, auf welche Weise der Nachweis erfolgte und wo die entsprechenden Spektren zu finden sind. Mit „(?)“ gekennzeichnete Verbindungen stehen für unsichere Nachweise bzw. berechnete Modellverbindungen für bestimmte Strukturmo-tive.

entstehen können. Diese Verbindungen konnten allerdings nicht zweifelsfrei identifiziert werden, da eine Vielzahl von funktionellen Gruppen (Ether-, Peroxystrukturen, Ozonide) in den betrachteten Wellenzahlbereichen absorbieren können. Daher sind die gewählten Substanzen auch ausdrücklich als Modellverbindungen für das gewählte Strukturmotiv zu verstehen, ohne dass eine gesicherte Aussage über die genaue Gestalt des Gesamtmoleküls zu treffen ist.

Gleiches gilt für die potenziellen Sekundärozonid- bzw. Anhydridsignale für die beiden Carbonsäuren, die nur unter Vorbehalt als mögliche Produkte anhand typischer Spektralbereiche und Literaturvergleich mit WINTERHALTER *et al.* und WOLF *et al.* [17, 126] bzw. NIKI *et al.* [60] zugeordnet werden konnten.

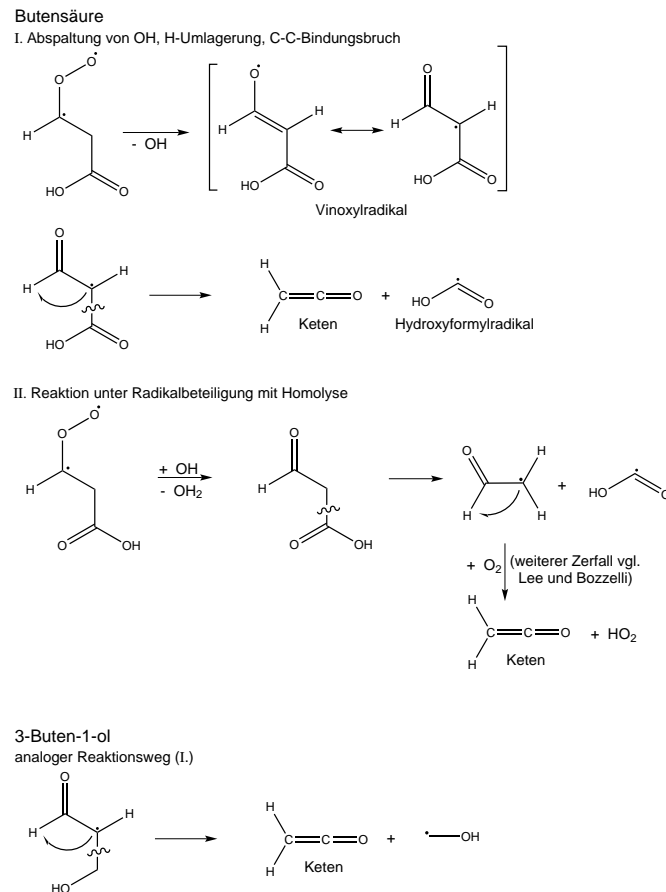


Abb. 7.1.: Postulierter ketenbildender Mechanismus für Butensäure und 3-Buten-1-ol.

Besonderes Augenmerk lag auf der Ketenbildung, diese wurde bereits in Abschnitt 6.2.3 recht ausführlich behandelt. Das Hauptergebnis dieser Betrachtung

7.1. Zentrale Rolle der OH / HO₂-Chemie? - Auswirkungen der Verwendung verschiedener Badgase

tungen ist, dass die Ketenbildung einen Hinweis auf die Intermediatstabilität geben kann. In der vergleichenden Abbildung 6.18 werden die Ketenbanden von Butensäure, dem strukturell ähnlichen 3-Buten-1-ol und Methylcyclopenten als stärkstem Ketenbildner aller übrigen untersuchten Verbindungen gezeigt. Wie dort zu erkennen ist, verursacht die Änderung der Badgasumgebung bei allen Edukten eine weitere Zunahme bei Sauerstoffanwesenheit. Die schon für das zyklische Alken recht starke Ketenbildung kann mit der hohen Überschussenergie der in der Ozonolyse gebildeten Intermediate erklärt werden, da Methylcyclopenten durch die Spannung in seinem Fünfring und den zusätzlichen Energieeintrag durch die Ozonanlagerung und die ausbleibende Bildung einer Translationsmode beim Zerfall des Primärozonids chemisch aktiviert sein muss. Diese Instabilität beschleunigt den Zerfall in kleinere Fragmente, wie er auch in Abb. 6.10 auf Seite 134 gezeigt ist. Damit konnte der von WOLF *et al.* [17] für Methylcyclohexen postulierte Mechanismus bestätigt werden.

Der große Unterschied in der Bandenintensität der beiden voroxidierten Spezies weist darauf hin, dass auch die Intermediate aus der Butensäureozonolyse deutlich instabiler sein müssen als die des 3-Buten-1-ols. Wegen der hohen strukturellen Ähnlichkeit kommt als entscheidender Faktor vor allem der Oxidationsgrad in Frage. Die überproportional hohe Bildung im Fall der Butensäure spricht für eine Destabilisierung durch den hohen Sauerstoffanteil im Molekül.

Prinzipiell sind verschiedene Wege, auf denen Keten gebildet werden kann, denkbar, wie Abb. 7.1 zeigt. Ausgehend von dem C₃-CI kann, wie in Reaktion (I.) dargestellt, der Zerfall über den Hydroperoxidkanal erfolgen, wobei nach Abspaltung eines OH-Radikals aus dem mesomeriestabilisierten Vinoxylradikal unter Bildung der eines Hydroxyformylradikals (HOC O) direkt Keten entstehen kann. Eine weitere Möglichkeit stellt die Reaktion eines OH-Radikals mit dem CRIEGEE-Intermediat dar (II.). Nach Abspaltung eines Sauerstoffradikals aus der Peroxygruppe wird nach C–C-Bindungsbruch neben einem Hydroxyformylradikal ein Alkylradikal ausgebildet, welches mit Sauerstoffmolekülen nach dem Vorschlag von LEE *et al.* [131] zu Keten weiterreagieren kann. Jedoch ist die von dem Angriff des OH-Radikals abhängige Reaktion aufgrund der recht geringen Radikalkonzentration als eher unwahrscheinlich einzuschätzen. Für 3-Buten-1-ol als Analogon zur Butensäure wird daher lediglich der Zerfall nach Reaktion (I.) in Abb. 7.1 gezeigt, der als wahrscheinlicherer Kanal anzusehen

ist. Allerdings ist für diesen Bildungsweg entscheidend, welche Barriere für den H-Shift im zweiten Reaktionsschritt überwunden werden muss, was eventuell durch eine Modellierung der Reaktion geklärt werden kann.

Beiden Möglichkeiten ist gemeinsam, dass sie in sehr wenigen Schritten vom CRIEGEE-Intermediat zum Keten führen, was für ihre Wahrscheinlichkeit spricht. Allein aus der Ketenbildung kann allerdings nicht auf die Intermediatstabilität und damit universell auf das Partikelbildungvermögen rückgeschlossen werden, da für Butensäure auch bei experimentellen Bedingungen mit hoher Ketenausbeute ebensolche für das Aerosol nachgewiesen werden konnten. Weitere Untersuchungen könnten diesen Zusammenhang potenziell aufklären. Eventuell ist die Bildung von Ethen ein deutlicherer Hinweis auf eine niedrige Partikelausbeute oder die Ketenbildung bei hoher Aerosolbildung ist eine Besonderheit der Carbonsäuren.

Die leichten Zunahmen in der Ketenausbeute in Sauerstoffanwesenheit lassen darauf schließen, dass unter Umständen Sauerstoff direkt an der Reaktion beteiligt ist, wodurch das Intermediat durch die Einbringung von Überschussenergie zusätzlich destabilisiert wird und im Gegensatz zur reinen Stoßstabilisierung in Inertgasen bevorzugt zerfällt. Allerdings ist auch eine indirekte Beeinflussung durch Nebenreaktionen von in Sauerstoffanwesenheit in erhöhter Konzentration vorliegender Radikale oder Intermediate nicht auszuschließen. Diese Reaktionen machen offenbar auch nur einen kleinen Teil der gebildeten Ausbeute aus, da auch in Stickstoffatmosphäre Keten gebildet wird. Dieser Anteil kann, falls die Reaktion mit hohem Geschwindigkeitskoeffizienten abläuft, allerdings auch durch kleine Restkonzentrationen an Sauerstoff aus dem Badgas (< 2 ppm laut Spezifikation), Undichtigkeiten der Apparatur und hauptsächlich dem zugegebenen He / O₃-Gemisch (abgeschätzt insgesamt etwa 0.3-0.5 Pa), effektiv zur Ketenbildung beitragen. Allerdings müssten zu diesem Komplex umfangreichere Messungen für die in beiden Badgasen vergleichbare Ausbeuten liefernden Edukte durchgeführt werden, bis gesicherte Aussagen möglich sind. Die Reduktion von Sauerstoffresten wäre beispielsweise durch die Verwendung von Stickstoff in einer höheren Reinheit, ein größeres Reaktionsvolumen, in dem die Sauerstoffverunreinigung aus der He / O₃-Zugabe einen geringeren Anteil ausmacht oder die Verwendung geringerer Ozonanzfangkonzentrationen und damit verringerter Zugabe des Gemisches appa-

7.1. Zentrale Rolle der OH / HO₂-Chemie? - Auswirkungen der Verwendung verschiedener Badgase

tiv problemlos realisierbar. Eventuell würde auch eine bessere Abdichtung der ozonzuführenden Leitungen einen Effekt zeigen. Eine *in situ*-Erzeugung des Ozons in der Reaktionszelle, wie einige Arbeitsgruppen sie praktizieren, wäre dagegen kontraproduktiv, da nur ein geringer Anteil des Sauerstoffs zu Ozon umgesetzt wird und jener im Reaktionsvolumen verbleiben würde.

Für die Substanzen mit großen Differenzen in den Ausbeuten in den verschiedenen Badgasen konnte dagegen eine Grenzkonzentration, ab der das O₂ sich auf die Partikelbildung auswirkt, und damit auch auf das Produktgemisch in der Gasphase, nachgewiesen werden, die deutlich über den potenziellen Verunreinigungen liegt (vgl. Abb. 6.32, S. 193 für 4-Penten-1-ol, Abb. 6.41, S. 206 für die Carbonsäuren).

Die quantitativen Auswertungen beschränkten sich auf die Betrachtungen der Kohlenstoffmonoxid- und OH-Ausbeuten, letztere ließen sich aus dem relativen Verbrauch der Edukte in den Kinetikmessungen berechnen.

Die voroxidierten Verbindungen zeigten im Gegensatz zu den reinen Kohlenwasserstoffverbindungen nicht nur eine recht deutliche Druckabhängigkeit in der CO-Bildung, die unter Niederdruckbedingungen stets ausgeprägter ist, sondern auch eine badgasabhängige Korrelation zu den gebildeten Partikel ausbeuten. Nach den Ergebnissen in Tabelle B.2 und Kapitel 6.4.2 ergeben sich in dem Badgas, wo höhere Aerosol ausbeuten beobachtet wurden, also Synthetische Luft mit Ausnahme der Carbonsäuren, tendenziell höhere CO-Ausbeuten. Aufgrund der komplizierten CO-Konzentrationsbestimmung bedarf dieser Aspekt jedoch deutlich intensiverer Folgeuntersuchungen, zumal dieser Effekt für die Alkene nicht signifikant war.

Auch zwischen der OH-Ausbeute, die nach den Ergebnissen von JOHNSON und MARSTON [33] bei der Ozonolyse in erster Näherung allein auf den Zerfall der *syn*-Konformere der CRIEGEE-Intermediate zurückgeführt werden kann, und der gebildeten Aerosol ausbeute lassen sich interessante Korrelationen beobachten, die in Abschnitt 7.2.2.2 (S. 291) näher diskutiert werden.

7.2. Partikelbildungsmessungen

Die Güte von klimarelevanten Vorhersagen allein auf Grundlage vergangener Entwicklungen und Extrapolation auf die Zukunft birgt grundsätzlich große Unsicherheiten, wie die aktuell eher stagnierende Temperaturentwicklung statt einer vorhergesagten sich beschleunigten Erwärmung durch den Ausbau von Industrieanlagen in Schwellenländern zeigen. Auch die Verwendung verschiedener Modelle² trägt zur großen Schwankungsbreite der vorhergesagten Entwicklung bei, wie Abb. 7.2 zeigt.

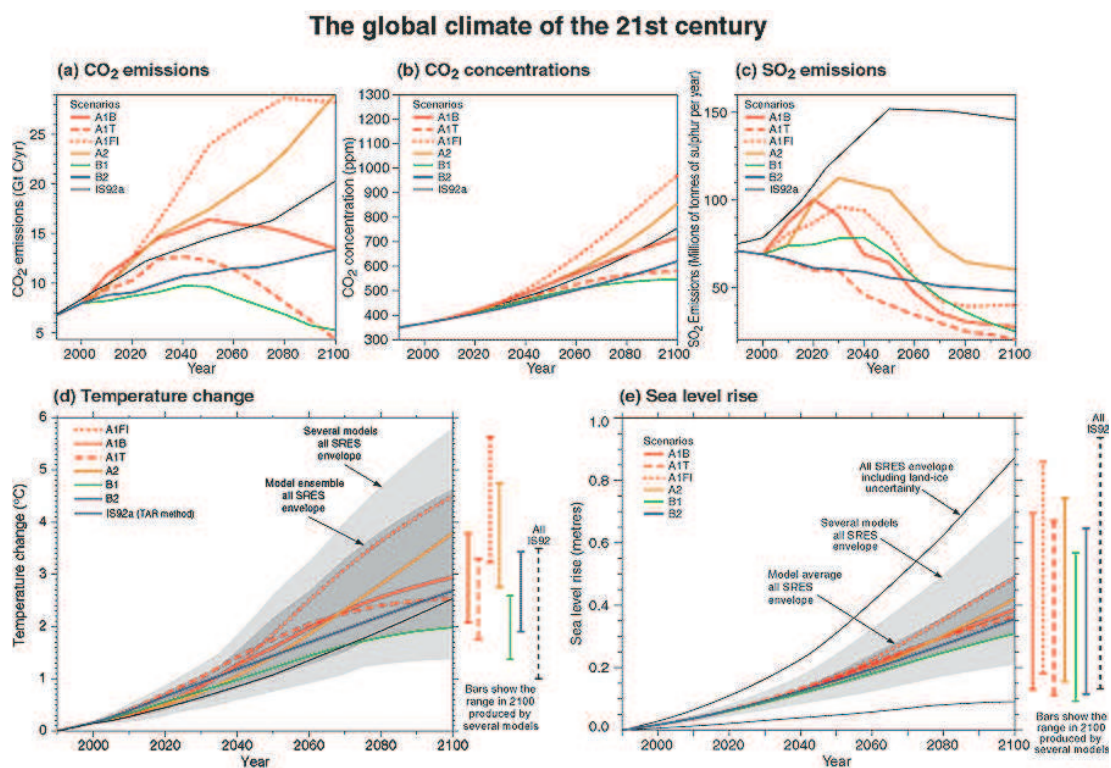


Abb. 7.2.: Vorhersage über die globale Klimaentwicklung, entnommen aus dem Bericht des Weltklimarates von 2001 (*IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change*) [152].

Der Beitrag der Emission treibhausaktiver Gase aus anthropogenen Quellen ist zwar von hoher Bedeutung für die Gesamtentwicklung, allerdings können sich die Auswirkungen teilweise überlagern und kompensieren. Allein, dass

²Details zu den genannten verwendeten Modellen können abgerufen werden unter http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/ (eingesehen am 24.03.2012).

Stoffe mit potenziell erwärmender und abkühlender Konsequenz oft simultan freigesetzt werden, macht eine Abschätzung des Gesamteffektes extrem schwierig. Beispiele hierfür sind die aus Verbrennungsprozessen oft gemeinsam emittierten Verbindungen CO_2 , das durch Absorption von Strahlungsenergie aus dem Sonnenlicht die Atmosphäre aufheizen soll, und SO_2 , dem durch Bildung von Kondensationskeimen, verstärkter Wolkenbildung und Abschirmung von Sonnenstrahlung ein abkühlender Effekt zugesprochen wird [153]. Der letzte Punkt hätte auch für die Betrachtung der natürlichen Atmosphäre eine hohe Bedeutung, da es bereits seit den 1970er Jahren vielfältige Pläne für Geoengineering-Prozesse zur Reduktion der globalen Erwärmung gibt. Erstmals wurde dieser Gedanke 1977 von BUDYKO [153] unterbreitet. Die beobachteten abkühlenden Effekte großer Vulkanausbrüche durch in die Stratosphäre in großen Mengen freigesetzten Mengen Schwefeldioxid bilden dabei das Vorbild für Vorschläge, Schwefel oder Schwefeldioxid direkt in höhere atmosphärische Schichten einzubringen und damit die Abkühlung gezielt zu fördern. Nachteilige Effekte, wie etwa eine Versauerung des Regens, können jedoch bei diesem Vorgehen kaum abgeschätzt werden.

Der atmosphärische Partikelbildungsprozess hat durch die Funktion der Aerosole als Wolkenkondensationskeime eine große Bedeutung für das globale Klima und die Modellierung der Entwicklung der globalen Erwärmung [7]. Er ist zu einem hohen Anteil durch die Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen verursacht [1, 5, 7, 10, 154].

Auch die Bedeutung von Aerosolen ist jedoch von großen Unsicherheiten behaftet (vgl. Abb. 1.1, insbesondere die Fehlerbereiche der Aerosolraten), da der genaue Nukleationsmechanismus und vor allem die für den Übergang aus der Gas- in die Partikelphase entscheidenden Schritte unbekannt sind. Auch die intensive Forschung auf diesem Gebiet in Labor- und Feldstudien konnten zwar Anhaltspunkte, allerdings noch keinen geschlossenen und allgemeingültigen Mechanismus liefern. Schwierigkeiten ergeben sich aus dem statistischen Charakter der Freiluftmessungen. Dieser kann beispielsweise durch singuläre Ereignisse, die nicht als solche erkannt werden, wie nahegelegene Waldbrände oder Rodungen und daraus folgende Freisetzung der Reaktanden mit ungewöhnlich hoher Emissionsrate und eine Fehleinschätzung der realen Verhältnisse, verursacht werden. Messungen unter Laborbedingungen haben da-

gegen den Nachteil, dass sich atmosphärische Vorgänge und Verhältnisse nur schwer simulieren lassen, wie die grundsätzliche Unterschätzung der Aerosolbildung bei Modellierungen auf alleiniger Grundlage von im Labor unter vereinfachten Bedingungen ohne Wechselwirkungen erhaltenen Parametern zeigen [21].

KROLL und SEINFELD [21] schließen daraus, dass in der natürlichen Atmosphäre eine größere Zahl, bisher unbekannter, Partikelvorläufer und partikelbildender Prozesse existieren muss. Ein weiteres Problem, das HENRY und DONAHUE [19] identifizieren, ist das Verhältnis der sehr reaktiven Peroxyradikalverbindungen untereinander, welches für den Oxidationsprozess eine entscheidende Bedeutung besitzen kann.

Die Partikelbildungsstudien in Kapitel 6.4 haben gezeigt, dass die Verwendung unterschiedlicher Badgase, die Variation der Gesamtdrücke sowie die Zugabe bestimmter Additiva Auswirkungen auf die Aerosolausbeute haben kann, wobei nicht immer sicher ist, an welcher Stelle in den Mechanismus eingegriffen wird.

Dabei ist der jeweilige Effekt und auch seine Ausprägung stark von der Grundstruktur der ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung abhängig. In den folgenden Abschnitten sollen diese Auswirkungen diskutiert werden. Neben einem potenziellen Einfluss auf die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten durch zusätzlichen Verbrauch der Edukte sind CRIEGEE-Intermediate auch für die Partikelbildung bedeutsame Strukturen, ebenso wie die aus ihnen gebildeten Folgeprodukte. Generell sind für die Partikelbildung Prozesse von zentraler Bedeutung, die für eine Verringerung des Dampfdruckes der entstehenden Produkte sorgen. Dies ist ein entscheidender Faktor, der auf die potenzielle Aerosolausbeute Einfluss nimmt, und kann durch verschiedene Prozesse realisiert werden.

7.2.1. Beeinflussung der Intermediatchemie - Auswirkungen des Badgaswechsels

Oxidationsreaktionen in der Gasphase bilden den entscheidenden ersten Schritt zur Ausbildung kondensierbarer Materie. KROLL und SEINFELD [21]

7.2. Partikelbildungsmessungen

identifizieren insgesamt drei Schlüsselstellen im Mechanismus, die die Flüchtigkeit der aus einem Alken entstehenden Produkte und damit auch ihr Potenzial in der Partikelbildung determinieren. Neben der initialen Oxidationsreaktion, die entweder durch eine H-Abstraktion ohne Auswirkungen auf den Dampfdruck des Produktes oder die Addition des Oxidationsmittels an die Doppelbindung mit dampfdruckreduzierender Wirkung realisiert werden kann, sind auch die Folgereaktionen der entstehenden Peroxy- und Alkoxyverbindungen von entscheidender Bedeutung (vgl. Abb. 7.3). Zumindest die beiden letztgenannten Vorgänge können durch die Wahl des Badgases beeinflusst werden, wie an verschiedenen Stellen der Theorie und Auswertung bereits beschrieben wurde. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff in der Reaktionsmischung wird unter anderem der Radikalpool beeinflusst. Wie in Abschnitt 2.2.2.3 (S. 33) dargestellt, wird bei Verwendung von Synthetischer Luft die Peroxy- und Alkoxyradikalchemie bedeutsamer, da die Strukturen in größerer Ausbeute gebildet werden als unter sauerstoffarmen Bedingungen. Generell sind die Reaktionen und Produkte der Peroxy- / Alkoxychemie in Laborstudien höher einzuschätzen als bei Feldmessungen [54], da die verwendeten Eduktkonzentrationen meist höher sind, was auch eine größere Ausbeute für die oxidierten Strukturen verursacht. Allerdings ist in der natürlichen Atmosphäre zusätzlich generell von einem deutlich höheren $\text{HO}_2 / \text{RO}_2$ -Verhältnis als in den „sauberen“ Laborexperimenten auszugehen [19].

In einigen Studien wurden funktionelle Gruppen der Eduktverbindungen in ihrer Wirkung auf den Dampfdruck und damit den Partikelbildungsprozess untersucht. KROLL und SEINFELD [21] stellen in ihrer Arbeit die Bedeutung der Gas- und Partikelphasenoxidation durch OH , O_3 und NO_3 , die durch die Addition polarer funktioneller Gruppen für eine Verringerung der Flüchtigkeit sorgt, heraus. Durch die Anlagerung sauerstoffhaltiger Substituenten wird ein um zwei Größenordnungen stärkerer Effekt als durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette um ein C-Atom verursacht. Die Oxidationsprozesse stehen dabei in Konkurrenz mit dem Bruch der Kohlenstoffkette, der durch die Bildung kleinerer Produkte für eine Erhöhung des Dampfdruckes der Komponenten sorgt und sich damit negativ auf die Partikelausbeute auswirkt. Dieser Vorgang ist in Abb. 7.3 in grün gekennzeichnet.

Die Volatilität der Produkte aus RO_2 -Kreuzreaktionen (rot markiert) wird von

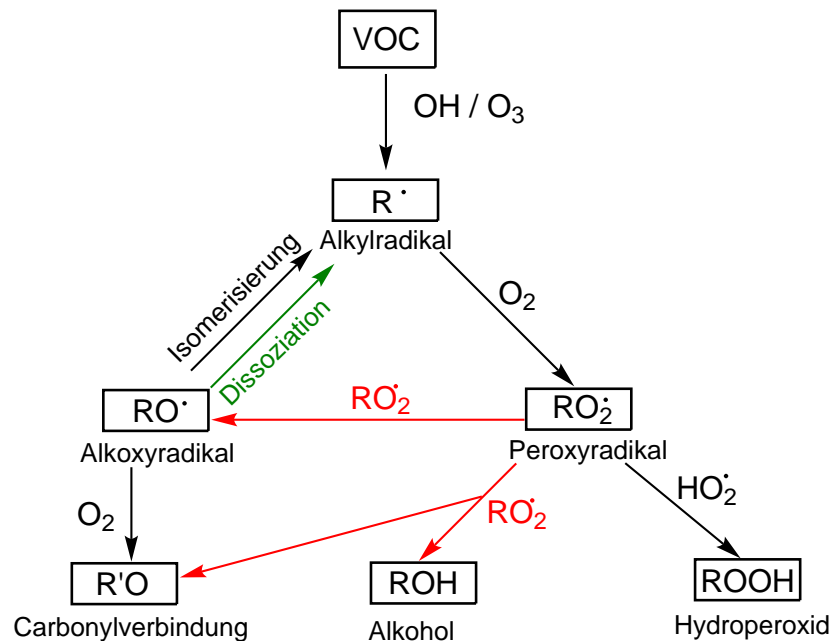


Abb. 7.3.: Vereinfachte Darstellung der atmosphärischen Oxidationsprozesse von volatilen organischen Substanzen (VOC) nach KROLL und SEINFELD [21] (ohne Nitratbeteiligung).

der Kanalverteilung bestimmt [54], die wiederum von der Struktur des Eduktes abhängig ist, sowie von den weiteren Reaktionen des Alkoxyradikals (vgl. Abschnitt 7.2.2) [54]. Hierbei können Alkoxyradikale (RO), Carbonylverbindungen (RHO) oder Alkohole (ROH) gebildet werden, die im Durchschnitt meist eine höhere Volatilität besitzen als die in der $RO_2 + HO_2$ -Reaktion gebildeten Hydroperoxide ($ROOH$). Letztere sind als eine wichtige Komponente der Aerosolphase bekannt und konnten dort bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen nachgewiesen werden [38, 57, 71, 155]. Sie sind auch in der Lage, in der Partikelphase weiter zu reagieren und dadurch in ihrer Flüchtigkeit noch weiter abgesenkt zu werden [71].

Durch die vermehrt ablaufende Abfangreaktion $RO_2 + HO_2$ in Synthetischer Luft, wie sie auf S. 33 beschrieben ist [56], werden nicht nur schwerflüchtige Reaktionsprodukte gebildet, sondern potenziell auch andere Reaktionen unter HO_2 -Beteiligung beeinflusst. Beispielsweise sind die von SADEZKY [36, 53] vorgeschlagenen Oligomerisierungsreaktionen für unsubstituierte und für stabilisierte große CRIEGEE-Intermediate (in Gas- oder Partikelphase [21]) auch

für einige der in dieser Arbeit verwendeten Edukte denkbar (vgl. Kap. 6.4.1 f.). Diese Polymerisierungsvorgänge werden, wie in Abb. 2.7, S. 29 dargestellt, durch Hydroperoxyradikale (HO_2) abgebrochen. Bei Vorliegen einer Oligomerisierungsreaktion als entscheidendem aerosolaufbauendem Vorgang für das betrachtete Edukt würde sich daher eine hohe HO_2 -Konzentration negativ auf die Ausbeute auswirken. Aus der Reaktion $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ (Tabelle 2.3) ist vor allem in Sauerstoffabwesenheit eine höhere HO_2 -Reaktion zu erwarten, da die in Stickstoffatmosphäre verringerte RO_2 -Konzentration die Effektivität der Abfangreaktion $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ (S. 33) vermindert.

Die Isomerisierungsreaktionen der Alkoxyradikale und der anschließende Zerfall in Produkte mit niedrigerer Volatilität tritt nur auf, falls eine 1,4-H-Umlagerung möglich ist. Dieser Vorgang kann durch Substitution des H-tragenden Kohlenstoffatoms beschleunigt werden, vor allem, wenn es sich um sauerstoffhaltige Substituenten handelt [21]. Dieser durch die Struktur des Edukts beeinflusste Aspekt wird im folgenden Abschnitt näher diskutiert. Im Allgemeinen ist die Reaktion von Alkoxyradikalen mit O_2 aus dem Badgas dagegen bei Zimmertemperatur nicht konkurrenzfähig. Für größere organische Verbindungen spielt sie nur eine Rolle, wenn Isomerisierungen aufgrund struktureller Eigenschaften nicht möglich sind oder die Dissoziationsreaktionen lediglich primäre Alkylradikale bilden. Bei den herrschenden Temperaturen kann sie vernachlässigt werden [21].

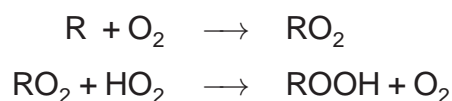
Somit ist vor allem die Reaktion der Alkylradikale mit Sauerstoff und die entsprechende Folgechemie durch die Badgaswahl zu beeinflussen.

Die genannten RO_2 -abhängigen Vorgänge könnten die in einigen Fällen reduzierte Ausbeute unter Stickstoffatmosphäre erklären, wie sie etwa für Methylcyclopenten (Kap. 6.4.1.1), 4-Penten-1-ol (Kap. 6.4.2.1) und 1-Penten-3-on (Kap. 6.4.2.3) auftraten. Einerseits sind beschleunigte Abbruchreaktionen in der Oligomerbildung durch höhere HO_2 -Konzentrationen denkbar. Der Effekt des anwesenden Sauerstoffes könnte für die genannten Verbindungen allerdings auch mit einer vergleichsweise langsamen Reaktion von Alkyl- zu Peroxyradikalen erklärt werden, so dass die Partikelbildung über die Bildung von RO_2 -haltigen Produkten gegenüber Isomerisierungs- oder Dissoziationsreaktionen der Intermediate, die den Dampfdruck entweder nicht beeinflussen oder sogar erhöhen, bei geringen Sauerstoffkonzentrationen behindert ist. Zumindest für Methylcy-

clopten ist die hohe Überschussenergie der Ozonolyseprodukte nicht zu vernachlässigen, die für einen beschleunigten Zerfall der Intermediate [44] und damit eine geringe Aerosolausbeute sorgen könnte, falls die Reaktion mit Sauerstoff aus dem Badgas nicht durch sehr hohe vorliegende Konzentrationen begünstigt ist.

Bei den Edukten, die keine ausgeprägte Abhängigkeit vom Badgas aufweisen, also 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten (vgl S. 182 ff.), 3-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol (S. 188 f.) und 4-Pental (S. 199 f.), ist denkbar, dass geringe Verunreinigungen durch O₂ im Stickstoff, aus dem Ozongemisch oder Undichtigkeiten der Aerosolzelle, bereits für eine effektiv ablaufende Peroxychemie ausreichend sind. Die aufgrund der hohen Bedeutung von oxidativen Schritten weniger wahrscheinliche Erklärung, dass Sauerstoff keine Bedeutung für die genannten Partikelbildungsprozesse hat, wären durch die Analyse der Aerosolphase und Bestimmung des C : O-Verhältnisses in den enthaltenen Molekülen zu belegen.

Da in den zuvor genannten Verbindungen, von den reinen Kohlenwasserstoff bis hin zu den Carbonylverbindungen, stets in Synthetischer Luft die höhere (oder zumindest gleich ausgeprägte) Neigung zur Aerosolbildung vorhanden war, scheint sich die Reaktionsfolge



eher förderlich auf die Aerosolbildung auszuwirken.

Auch an anderer Stelle lassen sich trotz relativer struktureller Ähnlichkeit der Eduktverbindungen teilweise große Diskrepanzen im Reaktionsverhalten feststellen. Hier handelt es sich um die Experimente unter Cyclohexanzugabe, die in der Methacrylsäureozonolyse für eine nur leichte Verringerung der Aerosolausbeuten sorgen, während die Ausbeuten in Anzahlkonzentration und Masse für 2-Methyl-1-penten dagegen stark zunehmen. Diese starke Zunahme ließ sich bisher noch nicht schlüssig erklären. Testexperimente unter Zugabe von Cyclohexanon, einem der Produkte der C₆H₁₂ + OH-Reaktion, konnten aber

zumindest die Reaktionsprodukte der Abfangreaktion als Ursache ausschließen. Das Verhalten scheint sich auch nicht allein aus der Methylsubstitution der Doppelbindung zu ergeben, da Methacrylsäure kein vergleichbares Verhalten zeigt und auch in der Literatur bisher keine vergleichbare Beobachtung veröffentlicht wurde. Allerdings ist durch die ausgeprägten Differenzen im Molekül jenseits der Methylsubstitution die Interpretation allein aus dem Strukturvergleich heraus nicht unbedingt sinnvoll. Unter Umständen lässt sich die Beobachtung aus dem Eingriff in die Radikalverhältnisse erklären. Die Anwesenheit von Cyclohexan bewirkt eine Erhöhung der Peroxyradikalkonzentration in der Reaktionsmischung, wie Abb. 2.19 (S. 45) veranschaulicht. Durch den in der Folge effektiveren Abfang der HO_2 -Radikale durch Peroxyradikale aus der OH-Abfangreaktion könnten Oligomerisierungsreaktionen zu größeren Molekülen führen und sich dementsprechend auch in einer höheren Aerosolausbeute äußern.

Um zu klären, warum dieser Effekt nur bei dem nicht voroxidierten Edukt mit der methylsubstituierten Doppelbindung auftrat, müssen allerdings weiterführende Experimente durchgeführt werden. Mögliche Ansätze wären hier die Variation der Kohlenstoffkettenlänge und des Oxidationsgrades der Eduktmoleküle.

Denkbar wäre als Grund für die starke Zunahme der Aerosolausbeute im Fall des 2-Methyl-1-penten etwa, dass ein spezifischer Typ der gebildeten Peroxyradikale aus der $\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{OH}$ -Reaktion selektiv mit den Ozonolyseprodukten des Alkens eine Oligomerbildung eingeht. Prinzipiell wäre dies zwar aufgrund ähnlicher Struktur motive (vgl. Abb. 7.4, in rot gekennzeichnet) denkbar, allerdings bliebe auch hier zu klären, warum dieser Effekt lediglich bei 2-Methyl-1-penten auftrat.

Allerdings zeigen diese Ergebnisse klar, dass jeder Eingriff in den komplizierten und weit verzweigten Mechanismus der Alkenozonolyse die Reaktionsfolgen und -produkte völlig anders beeinflussen kann als erwartet und jede Manipulation mehr Fragen aufwerfen kann als sie durch eine erwartete Vereinfachung des Systems beantwortet.

Eine auch wegen ihrer geringen Volatilität wichtige Verbindungsklasse innerhalb des Produktgemisches bei der Alkenozonolyse stellen die organischen Säuren dar. Das Vorkommen und die Bedeutung dieser ist vor allem unter NO_x -

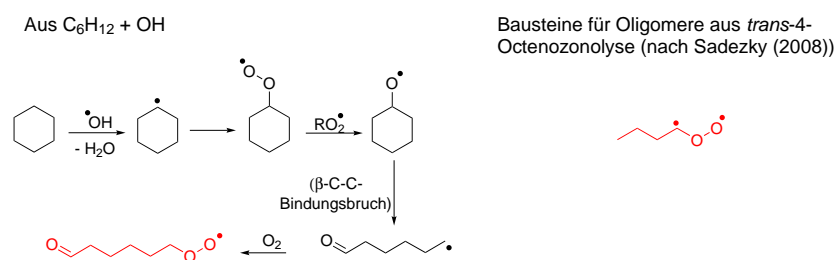


Abb. 7.4.: Vergleich auftretender struktureller Ähnlichkeiten in der $C_6H_{12} + OH$ -Reaktion und der Oligomerisierungsreaktion nach SADEZKY *et al.* [36].

freien Bedingungen, wie sie in dieser Arbeit stets vorlagen, vielfach in der Literatur beschrieben [21, 115, 126, 133], allerdings sind die Bildungswege noch immer nicht vollständig geklärt. Der direkt aus den CRIEGEE-Intermediaten stammende Teil scheint mit einer Ausbeute von weniger als 10 % nur eine geringere Bedeutung zu besitzen. Wichtigere Bildungswege sind nach verschiedenen Studien wohl die Reaktionen $HO_2 + RC(O)O_2$ (Acylperoxyradikal) [21], Isomerisierungen von Acyloxyradikalen ($R_1C(=O)OR_2$) [115], der Zerfall von Persäuren ($RC(=O)OOH$) [126] oder die Oxidation von 1,2-Hydroxycarbonylverbindungen [133]. Auch säurebildende Reaktionen in der Partikelphase sind nicht auszuschließen.

Ein großes Problem der Aerosolforschung ist, dass die aus Laborstudien gewonnenen Erkenntnisse über den Mechanismus der Partikelbildung bei ihrer Anwendung in der Simulation der natürlichen Atmosphäre die gebildeten Aerosolmengen grundsätzlich unterschätzen [21]. Dies deutet darauf hin, dass in der Realität eine deutlich höhere Vielfalt an potenziellen Partikelvorläufern und auch partikelbildenden Reaktionen ablaufen können, die in den Modellen bisher nicht berücksichtigt werden. Beispielsweise könnten Wechselwirkungen von Substanzen, die für sich gesehen eigentlich nicht zur Ausbildung von kondensationsfähigem Material geeignet sind, für solche Fehlbestimmungen verantwortlich sein. Einen Eindruck dafür geben etwa die Experimente unter Cyclohexanzugabe im Abschnitt 6.4.1.2. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit eine große Bandbreite an verschiedenen Substanzen und Experimentvarianten untersucht, um einen Einblick in die Vorgänge zu erhalten.

7.2.2. Beeinflussung der Intermediatchemie durch die Struktur des Eduktes

7.2.2.1. Auswirkungen der Vorfunktionalisierung der Edukte

Der Einbau polarer funktioneller Gruppen verringert, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, die Volatilität der Verbindungen. Allein die Betrachtung der Vorfunktionalisierungen der verwendeten Edukte erklärt daher einige der im Kapitel 6.4 erhaltenen Ergebnisse. Wie an verschiedenen Stellen der vorangegangenen Ausführungen bereits diskutiert wurde, sind die Aerosolausbeuten für die untersuchten Carbonylverbindungen vergleichsweise gering. Dieses geringe Partikelbildungspotential war trotz der hohen verwendeten Ozonkonzentrationen, die für einen erhöhten Umsatz im Vergleich zu den übrigen Untersuchungen sorgten, vor allem in Kenntnis der hohen Ausbeuten für das um ein Kohlenstoffatom verkürzte 3-Buten-1-ol unerwartet.

Die Betrachtung der Auswirkungen verschiedener sauerstoffhaltiger Substituenten auf die Flüchtigkeit der vorfunktionalisierten Kohlenwasserstoffverbindung bietet jedoch eine Erklärungsmöglichkeit. Da Hydroxyl- und Carboxylgruppen den Dampfdruck um etwa eine bzw. zwei Größenordnungen verglichen zu Aldehyd- oder Ketonfunktionalitäten absenken, ist bei der Alkenol- und Carbonsäureozonolyse schon die Eduktverbindung deutlich schwerflüchtiger als bei der Ozonolyse von Carbonylverbindungen. Dies lässt sich aus der vergleichsweise geringen Polarität letzterer erklären [21]. So kann, wenn nicht ein Bruch der Kohlenstoffkette für einen gegenläufigen Effekt sorgt, bei ungesättigten Alkoholen und Carbonsäuren durch weniger Oxidationsschritte als bei Carbonylverbindungen eine Absenkung des Dampfdrucks erreicht werden, die für einen Übergang aus der Gas- in die kondensierte Phase ausreichend ist. Auch die Produkte aus dem Zerfall über den Vinylhydroperoxidkanal oder bimolekulare Reaktionen der CRIEGEE-Intermediate können in ihrer Flüchtigkeit stark reduziert sein und wurden bereits in der Aerosolphase nachgewiesen [71]. Der Verlängerung der Kohlenstoffkette kommt im Gegensatz dazu nur eine geringere Bedeutung zu, da ein zusätzliches C-Atom nur für eine Reduktion der Flüchtigkeit um den Faktor 0.35 sorgt.

Auch die unterschiedlichen Auswirkungen der Sauerstoffanwesenheit lassen

sich aus dieser Perspektive erklären. Während sich für Edukte mit einem niedrigerem Oxidationsgrad bis hin zum Keton die Sauerstoffanwesenheit durch die Verwendung von Synthetischer Luft positiv auf die Aerosolausbeuten auswirkt, hat sie auf die Partikelbildung aus der Carbonsäureozonolyse einen behindernden Effekt. Dies ließe sich mit einer steigenden Wahrscheinlichkeit des C–C-Bindungsbruchs bei der Anlagerung weiterer sauerstoffhaltiger Substituenten an das Kohlenstoffgerüst der Carbonsäure erklären.

Nach den Ausführungen von KROLL und SEINFELD [21] sind die Folgereaktionen der Peroxy- und Alkoxyradikale wichtig für die Entstehung partikulärer Materie. Auch in den vorliegenden Untersuchungen haben sich an verschiedenen Stellen Hinweise auf die Bedeutung in den untersuchten Aerosolbildungsstudien gezeigt. Dabei ist die Neigung der Peroxyradikale zum dampfdruckerhöhenden Zerfall durch ihre Struktur bestimmt, wobei verzweigte Verbindungen bevorzugter zerfallen als lineare [21]. Dies lässt sich mit den beobachteten Ausbeuten von 1-Hexen vs. 2-Methy-1-penten und Butensäure vs. Methacrylsäure bestätigen, da jeweils für das erste Edukt der Oxidationsgrade die deutlich höheren Aerosolausbeuten resultierten.

Weiterhin sollte die Zerfallswahrscheinlichkeit mit dem Oxidationsgrad zunehmen [21]. Dies ist auf den ersten Blick nicht zu bestätigen, da sich aus der Butensäureozonolyse in Abschnitt 6.4.2.5 bei einem Ozonumsatz von $p_{\text{O}_3} = 0.1$ Pa und einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} = 460$ mbar in Stickstoff beispielsweise höhere Maximalkonzentrationen und Massenausbeuten zu ergeben scheinen als für die nicht voroxidierten Komponenten (s. Abb. 6.25, S. 176). Allerdings ist hier zu beachten, dass Partikelbildungsstudien meist unter atmosphärenähnlichen Bedingungen, das heißt in Synthetischer Luft, durchgeführt wurden. Gerade in Bezug auf die Peroxychemie ist die Verwendung von sauerstoffhaltigem Badgas für ihre Bildung entscheidend. Der Vergleich der Aerosolausbeuten zeigt folgerichtig deutlich geringere Ausbeuten der Carbonsäuren in Synthetischer Luft als für die verwendeten reinen Kohlenwasserstoffe, was die Aussagen von KROLL und SEINFELD [21] bestätigt. Dabei wird sogar der zuvor beschriebene Effekt auf dem Dampfdruck durch Voroxidation der Edukte überkompensiert, der im Vergleich zur Kettenverlängerung um zwei Kohlenstoffatome einen höheren Effekt haben sollte.

An dieser Stelle muss eingeschränkt werden, dass dieser Effekt lediglich im

Vergleich der nicht voroxidierten Verbindungen mit den Edukten des höchsten Oxidationsgrads zutreffend erscheint. Faktoren wie die Dampfdruckerniedrigung durch funktionelle Gruppen werden dabei außer Acht gelassen. Aus der Alkenozonolyse ergeben sich deutlich höhere Ausbeuten in Anzahl und Masse bei der Verwendung von Synthetischer Luft und vergleichbaren Alkenumsätzen. Hier scheint die Auswirkung der funktionellen Gruppe die destabilisierenden Effekte durch die höhere Oxidationszahl also noch bei weitem zu übertreffen, da die untersuchten Alkohole ein um ein bis zwei Kohlenstoffatome verkürztes Gerüst im Vergleich zu den reinen Kohlenwasserstoffverbindungen besitzen.

Ebenfalls kann durch den Vergleich der hydroxylgruppentragenden Edukte geschlossen werden, dass sich die Addition von OH-Gruppen im Vergleich zu Carboxylfunktionalitäten unter bestimmten Bedingungen positiver auf das Nuklationsvermögen auszuwirken scheint. Ausschlaggebend könnten hier die induktiven Effekte der beiden Funktionalitäten sein. Da die Carboxylgruppe zwei Sauerstoffatome am funktionalisierten C-Atom besitzt statt nur eines im Falle des Alkohols, könnte bei der Carbonsäure mehr Elektronendichte aus der Kohlenstoffkette abgezogen werden als beim Alkohol. So könnte die zusätzliche Destabilisierung bei Ausbildung einer Peroxygruppe an der radikalischen, zuvor die Doppelbindung enthaltenen Seite des Moleküls, bei Carbonsäuren zu einem beschleunigteren Bruch der Kohlenstoffkette sorgen als bei den Alkoholen.

Die Voroxidation kann die Partikelbildung aus der Ozonolysereaktion also dahingehend beeinflussen, dass Sauerstoff entweder nicht mehr, wie im Falle der Carbonsäure, oder nur noch in geringem Maße, wie es die übrigen voroxidierten Spezies (außer 4-Penten-1-ol, s. S. 6.32) durch ihre recht hohen Ausbeuten auch in Stickstoff zeigten, für die Aerosolbildung benötigt wird.

Im Falle der Edukte mit recht kleinen Kohlenstoffgerüsten, wie den Carbonsäuren und 3-Buten-1-ol, aus denen lediglich C₁- und C₃-Grundkörper aus der Ozonolysereaktion resultieren, sind Vorgänge auch jenseits der rein oxidativen Prozesse zu vermuten. Das zeigt die negative Wirkung des Sauerstoffes auf die Ausbeuten im Falle der Carbonsäuren. Hier könnten nicht-oxidative Vorgänge wie eine Art Gasphasenpolymerisation nach dem Vorbild von SADEZKY [36,53], die nach den Untersuchungen für unsubstituierte wie auch substituierte CRIE-GEE-Intermediate möglich sind, eine denkbare Erklärung sein. Diese Reaktion

verringert den Dampfdruck der Produkte pro zweier angelagerter Kohlenstoffatome um zwei Größenordnungen [21], wobei der Effekt durch die von vornherein im Molekül enthaltenen Sauerstoffatome noch drastischer ausfallen sollte. Auch andere bimolekulare Reaktionen könnten für voroxidierte Spezies eine höhere Bedeutung besitzen als für reine Kohlenwasserstoffverbindungen, was für die vergleichsweise hohen Ausbeuten sorgen könnte. Eine Möglichkeit ist die Ausbildung von Dimeren, etwa durch Wasserstoffbrückenbindungen, wobei das Molekulargewicht schlagartig verdoppelt und die Flüchtigkeit stark herabgesetzt wird. Vor allem für die Alkohole und Carbonsäuren sollte dies von Bedeutung sein, da sie jeweils eine OH-Gruppe tragen. Alkohole und noch stärker die Carbonsäuren haben außerdem eine Neigung, CRIEGEE-Intermediate abzufangen, wie LEE und KAMENS [52] in ihren Studien nachweisen konnten. Diese agieren dabei deutlich effektiver als Carbonylverbindungen. Auch hier kann ein Unterschied in den deutlich geringeren Ausbeuten der Carbonylverbindungen im Vergleich zu den übrigen voroxidierten Gruppen liegen. Das Auftreten solcher Reaktionen ist wegen des stets hohen Überschusses der Kohlenwasserstoffverbindungen sehr wahrscheinlich.

Die prinzipielle Bedeutung dieser Reaktion für einen Teil der Aerosolausbeute konnte für die Butensäure bereits durch Experimente mit dem in großem Überschuss eingesetzten Cl-Fänger Ameisensäure sowie Experimenten unter Ozonüberschuss (Abschnitt 6.4.2.6) gezeigt werden, wie sie von NEEB *et al.* [59] für Carbonsäuren vorgeschlagen wurden.

Mit analogen Experimenten könnte dieses Reaktionsverhalten auch für die ungesättigten Alkohole verifiziert werden, wobei vor allem das Ausmaß der Beeinflussung im Vergleich zur Carbonsäure interessant wäre. Gleichzeitig könnten die Experimente auch Aufschluss über weitere sekundäre Reaktionen geben, da aus der alleinigen Abfangreaktion Alkenol + Cl die hohe Aerosolausbeute für 3-Buten-1-ol nicht erklärt werden kann. Darauf weisen die Experimente unter Butanolzugabe zum Abfangen der OH-Radikale für die reinen Alkene hin (Kap. 6.4.1.2), da in diesen Experimenten prinzipiell die Aerosolausbeute bei Zugabe von 1- oder 2-Butanol stets fast vollständig unterdrückt wurde.

Die Molekulargewichte von Produkten aus der Reaktion 3-Buten-1-ol + C₃-Cl (162.09 g/mol) und z.B. der Reaktion 1-Butanol + C₅-Cl des 2-Methyl-1-pentens (176.14 g/mol) unterscheiden sich nicht sehr stark und würden sogar für eine

7.2. Partikelbildungsmessungen

höhere Ausbeute im letzten Falle sprechen (s. Abb. 7.5).

In beiden Fällen werden Hydroperoxide gebildet. Als einzige strukturelle Unterschiede tauchen eine zusätzliche terminale Hydroxylgruppe und eine Doppelbindung bei der Reaktion des ungesättigten Alkohols auf. Dies resultiert nach KROLL und SEINFELD [21] für sich allein bereits in einer deutlichen Dampfdruckerniedrigung. Allerdings sind auch weitere oxidative Prozesse, die an der verbleibenden Doppelbindung in Anwesenheit der reaktiven Verbindungen Ozon und OH-Radikalen unter Umständen effektiver ablaufen als an einem gesättigten Kohlenwasserstoffrest, denkbar.

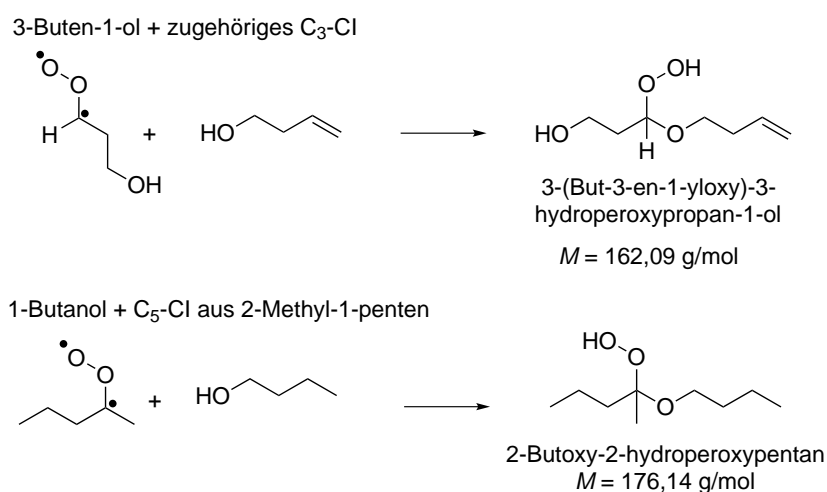
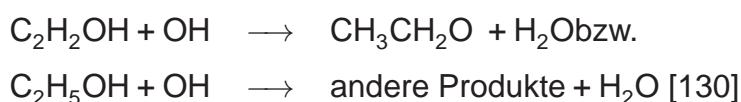


Abb. 7.5.: Darstellung der Abfangreaktion mit ungesättigtem und gesättigtem Alkohol.

Im vorangegangenen Abschnitt wurden bereits die Folgereaktionen der Alkoxyradikale als ein wichtiger Faktor für die Reduktion der Flüchtigkeit und damit der Aerosol ausbeute genannt. Das Eintreten solcher Isomerisierungen ist nicht nur von der prinzipiellen Bildungsmöglichkeit solcher Strukturen in Anwesenheit von Sauerstoff in der reaktiven Mischung, sondern auch stark von der Struktur der Verbindung abhängig, da das Molekül ein an das Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom in 1,4-Position zur Radikalposition besitzen muss. Dies trifft für alle untersuchten Edukte mit einem Gerüst mit mehr als vier Kohlenstoffatomen zu. Für die kleineren verwendeten Verbindungen, 3-Buten-1-ol, Buten- und Methacrylsäure, befindet sich dagegen ein Wasserstoffatom in 1,4-Position an der jeweiligen Hydroxylgruppe. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizi-

enten für die Referenzreaktionen



ergibt, dass die letztgenannte Umsetzung einen um etwa einen Faktor zehn schnelleren Geschwindigkeitskoeffizienten besitzt. Unter Berücksichtigung des relativen Verhältnisses von an C-Atomen zu an O-Atomen gebundenen Wasserstoffatomen verringert sich die relative Wahrscheinlichkeit der Reaktion jedoch etwas. Dies erhöht die relative Reaktionswahrscheinlichkeit der Wasserstoffabstraktion in 1,4-Position von einer Hydroxylgruppe, zumal zusätzlich intermediär die energetisch günstige Ringstruktur ausgebildet wird [21], deren Auswirkungen an dieser Stelle aufgrund fehlender Literaturwerte nur schwer eingeschätzt werden kann. Vor allem eine Absenkung des Dampfdruckes durch weitere Folgereaktionen und eine höhere relative Stabilität der Folgeprodukte könnten die Bedeutung der Reaktion erhöhen.

Die Wasserstoffabstraktion in 1,4-Position bildet nach KROLL *et al.* [21] in relativ wenigen Reaktionsschritten ein Dihydrofuran aus, welches bereits eine geringe Flüchtigkeit besitzt und seinerseits wiederum durch geeignete Reaktanden (HO, O₃ o.a.) schnell weiter oxidiert werden kann. Die Produkte dieser oxidativen Prozesse besitzen potenziell einen sehr niedrigen Dampfdruck und können damit zur Aerosolausbeute beitragen.

Eine Begünstigung dieser Umsetzung speziell bei Strukturen, die das betreffende Wasserstoffatom an der Hydroxylgruppe besitzen, könnte somit ein möglicher Erklärungsansatz für die sehr hohen Ausbeuten der kleinsten untersuchten Edukte sein.

Allerdings haben auch Reaktionen in der Partikelphase, die mit den vorhandenen experimentellen Mitteln bisher nicht aufgeklärt werden können, eine hohe Bedeutung für die erhaltenen Aerosolausbeuten. Eventuell können hier durch die Kooperation mit der Aerosolanalytik in Mainz ein tieferer Einblick gewonnen werden. Die Bedeutung der Partikelphasenreaktionen zeigten unter anderem Untersuchungen von TOBIAS *et al.* [71], in denen auch nach dem Abschluss der Gasphasenreaktionen noch deutliche Zunahmen des sekundären

organischen Aerosols festgestellt wurden. Nach KROLL *et al.* [21] sind die Prozesse dabei mit denen in der Gasphase zu vergleichen, allerdings mit veränderter Kanalverteilung, wobei die Flüchtigkeit der Endprodukte stark von der Dissoziation der Alkoxyradikale bestimmt sei.

7.2.2.2. Auswirkungen der Druckabhängigkeit - Die Rolle der CRIEGEE-Intermediate

Neben der RO₂- / RO-Chemie sind auch die aus der Ozonolyse gebildeten CRIEGEE-Intermediate und ihre Stabilität von großer Bedeutung für das Partikelbildungspotential der untersuchten Verbindungen.

Wie die Untersuchungen der Druckabhängigkeit zeigen, sind die Partikelausbeuten substanzabhängig bei verschiedenen Gesamtdrücken unterdrückt. Aufgrund der hohen Bedeutung der CRIEGEE-Intermediate für die Aerosolbildung kann dieses Maß für die Stabilisierbarkeit der CI auch als solches für das generelle Partikelbildungspotential der einzelnen Edukte angesehen werden. Beispiele sind die sehr guten Partikelbildner 1-Hexen ($p_{\text{ges}} = 10$ mbar) und α -Pinen ($p_{\text{ges}} = 2-3$ mbar) und die unter den verwendeten experimentellen Bedingungen eher niedrige Ausbeuten liefernden Methylcyclopenten, 1-Penten-3-on, Cyclohexen oder 2-Methyl-1-penten ($p_{\text{ges}} = 30$ mbar).

Bei dieser Betrachtung muss beachtet werden, dass sich die unsubstituierten und die substituierten größeren CRIEGEE-Intermediate unterschiedlich leicht stabilisieren lassen. Die Kalkulationen können zwischen verschiedenen Studien jedoch variieren. So schätzen SADEZKY *et al.* [36, 156] ab, dass sich aus der Ozonolyse bestimmter Alkene oder Enolether mit 50-60 % ein höherer Anteil der unsubstituierten CI stabilisieren lässt als dies beispielsweise für C₂- oder C₃-CI mit etwa 20-40 % der Fall ist. OLZMANN *et al.* [113] sagen theoretisch, übereinstimmend mit experimentellen Werten von HATAKEYAMA *et al.* [46], einen Stabilisierungsgrad der unsubstituierten CI von etwa 20 % unter Niederdruckbedingungen (10 bzw. 13 mbar) voraus. Während HATAKEYAMA *et al.* [46] bei Atmosphärendruck eine Ausbeute von insgesamt 35-40 % erhalten, unterschätzt die Simulation die Werte bei Atmosphärendruck allerdings um etwa den Faktor zwei [113]. Unter Atmosphärendruck konnten HATAKEYAMA *et al.* [46] weiterhin eine Ausbeute von etwa 30 % für das C₃-CI aus der Ozo-

nolyse des 2,3-Dimethyl-2-buten (TME) nachweisen. Für die gleiche Substanz können DROZD *et al.* [142] aus der TME-Ozonolyse bei einem Gesamtdruck von 50 Torr (ca. 67 mbar) für die SCI eine Ausbeute von etwa 15 % bestimmen. Die gleiche Arbeitsgruppe konnte in einer anderen Studie [44] ebenfalls zeigen, dass für lineare Alkene unter Niederdruckbedingungen ein höherer Anteil an CRIEGEE-Intermediaten stabilisiert werden kann als bei zyklischen, bei denen diese Verbindungen kaum nachweisbar waren. Sie stellen weiterhin fest, dass die Bildung von SCI stark von der Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatomen abhängig ist, wobei eine Kettenverlängerung um zwei bis drei C-Atome die Ausbeute stark erhöhen kann. Als einen Vergleichswert geben sie an, dass aus endozyklischen Alkenen erst ab einem Grundkörper von C₁₀ bei Atmosphärendruck CI stabilisiert werden können [44].

Genauere Aussagen zu den Zahlenwerten der tatsächlich vorliegenden stabilisierten Anteilen der CI fallen aufgrund einer recht großen Schwankungsbreite, die aus den Eigenschaften der untersuchten Alkene und den experimentellen Methoden resultiert, schwer. Trotzdem kann zumindest festgestellt werden, dass das C₁-CI relativ zur gebildeten Ausbeute der großen Intermediate gesehen etwas leichter stabilisiert werden kann. Dies kann vor allem durch den sehr schnell über den Vinylhydroperoxidkanal zerfallenden Anteil der *syn*-Konformere erklärt werden, während die *anti*-CI durch die Blockade dieses Reaktionsweges eine längere Lebensdauer besitzen sollten [33]. Vor allem unter Niederdruckbedingungen und daher bei unzureichender Thermalisierung durch desaktivierende Stöße kann dies entscheidend das entstehende Produktgemisch beeinflussen.

Zumindest für einige der reinen Kohlenwasserstoffverbindungen sind im Gegensatz zu den voroxidierten Verbindungen direkte Literaturwerte oder indirekte Vergleichswerte durch Untersuchungen von Strukturanaloga verfügbar [37]. Durch einen Vergleich der allgemeinen Tendenzen können eventuell zumindest relative Aussagen über die Art und die Ausbeute der gebildeten stabilisierten CI der sauerstoffhaltigen Edukte getroffen werden.

Für alle verwendeten Edukte jeden Oxidationsgrads konnte gezeigt werden, dass durch die Variation des Gesamtdruckes die Aerosolbildung reduziert wird. Die entscheidenden Intermediate im Produktgemisch, wo sich der Gesamtdruck über die Anzahl desaktivierender Stöße (ca 10¹⁰ pro Sekunde bei At-

mosphärendruck [20]) direkt auf die Stabilität der Ozonolyseprodukte und damit die Aerosolausbeute auswirken kann, sind die aus dem Primärozonidzerfall in angeregtem Schwingungszustand entstehenden CI. Das Primärozonid kann dagegen kaum wirksam durch den Druck beeinflusst werden, was aus der chemischen Aktivierung des Moleküls durch die Ozonoanlagerung resultiert. Diese Verbindungen werden daher trotz ihrer relativ hohen Masse nicht zur Aerosolausbeute beitragen.

Die CI dagegen, die eduktabhängig verschiedene Strukturen besitzen, sind für die Aerosolbildung durch verschiedene Arten bimolekularer Reaktionen für Laborexperimente zentral. Die Auswirkungen sollen, aufgrund der Vergleichbarkeit mit vorhandenen Literaturwerte exemplarisch für die nicht voroxidierten Verbindungen 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten und Methylcyclopenten diskutiert werden. Zudem wird die Partikelbildung bei diesen Substanzen vorwiegend durch die Struktur des Kohlenstoffgerüsts und nicht durch zusätzliche, verschieden wirkende funktionelle Gruppen beeinflusst.

Zunächst entscheiden Edukt und Art der gebildeten CI über die Stabilisierbarkeit der Intermediate. Die ist in der Methylcyclopentenozoneolyse z.B. eher als gering einzuschätzen, da die Intermediate durch eine hohe chemische Aktivierung recht schnell zerfallen und nur sehr eingeschränkt stoßstabilisiert werden sollten [44]. Dazu kommt es durch die schon im Eduktmolekül enthaltene Ringspannung, den zusätzlichen Energieeintrag durch die Reaktion mit Ozon und die anschließende Bildung nur eines CRIEGEE-Intermediates. Dieses besitzt zwar ein hohes Molekulargewicht, allerdings neigt durch den fehlenden Energieabbau durch Ausbildung einer Translationsmode zur Fragmentierung. Die Auswirkungen dieser Instabilität sind in den geringen beobachteten Partikelausbeuten (s. S. 182 ff.) zu beobachten.

Wie in den Produktbildungsexperimenten und ihrer Diskussion dargelegt (Abschn. 6.2.3, 7.1.2), kann für Methylcyclopenten der von WOLF [17, 48] vorgeschlagene Mechanismus für Methylcyclopenten auch für das niedrigere Homologe bestätigt werden. Dies ließ sich an der Ethen- und Ketenbildung aus dem Zerfall von radikalischen Intermediaten (s. 6.10, S. 134) unter Niederdruckbedingungen belegen. Bei diesen Bedingungen ist die Partikelbildung unterdrückt.

Der Vergleich der sich um die Methylsubstitution der Doppelbindung und die Ringgröße in ihrer Struktur unterscheidenden Substanzen Cyclohexen und Me-

thylcyclopenten zeigt, dass sich die Substitution an der Doppelbindung positiv auf das Nukleationsvermögen auszuwirken scheint, da bei einem Umsatz von etwa $p_{\text{O}_3} = 0.1 \text{ Pa}$ die Anzahlkonzentration bei Methylcyclopenten um den Faktor 20 gegenüber Cyclohexen erhöht ist.

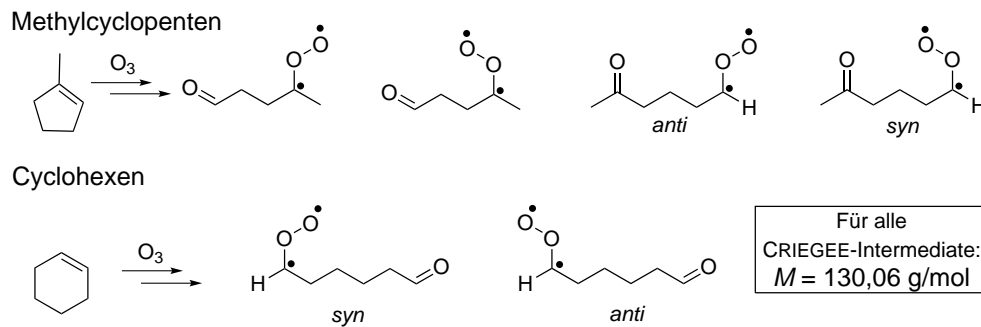


Abb. 7.6.: Sich in der Ozonolyse bildende CRIEGEE-Intermediate für Methylcyclopenten und Cyclohexen.

Das erhöhte Partikelbildungspotential für Methylcyclopenten ist in diesem Beispiel nicht allein aus der chemischen Aktivierung und einem dadurch induzierten beschleunigten Zerfall der CI begründen, da diese für Cyclohexen aufgrund des energetisch günstigeren Sechsrings vergleichsweise gering ausfallen sollte. Da sie in ihrem Molekulargewicht identisch sind, wäre es naheliegend, die Struktur zur Erklärung heranzuziehen, doch auch die Betrachtung der gebildeten Konformere und die spezifischen Zerfallswege sind in diesem Fall nicht zielführend. Bei Cyclohexen liegt die Hälfte der gebildeten CI in *syn*-Konformation vor und zerfällt daher sehr schnell unter Bildung kleinerer Fragmente, womit sie nicht mehr zur Aerosolbildung beitragen können. Dagegen bilden sich in der Methylcyclopentenozonolyse neben *syn*- und *anti*-Konformation auch zwei disubstituierte CI aus, die jedoch wie das *syn*-CI über den Vinylhydroperoxidkanal zerfallen können [33]. Zur Interpretation dieses Effektes sind weitere Untersuchungen nötig, die für die MCPE-CI eventuell effektiver ablaufende bimolekulare Reaktionen oder die Zerfallsgeschwindigkeit der disubstituierten CI im Vergleich zu den *syn*-Konformeren behandeln.

Eine Methylsubstitution hat im Gegensatz zu zyklischen Alkenen auf azyklische Strukturen einen deutlich hindernden Effekt auf die Aerosolbildung, wie ein Vergleich der Ausbeuten von 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten bzw. Buten-

7.2. Partikelbildungsmessungen

säure und Methacrylsäure zeigt (S. 178 bzw. Kap. 6.4.2.5).

Auch hier lässt sich mit den entstehenden Arten der CRIEGEE-Intermediaten argumentieren. Zunächst entstehen sie nach Untersuchungen von RICKARD *et al.* [37] für 1-Hexen im Verhältnis $C_1 : C_5 = 50 : 50$, für 2-Methyl-1-buten wird aufgrund der analogen Struktur der Wert für 2-Methyl-1-buten mit $C_1 : C_4 = 28 : 72$ zum Vergleich herangezogen. Der größere Anteil an entstehenden unsubstituierten CI konnte durch Vergleich der Formaldehydausbeuten in Abbildung D.2e, S. XVII wie auch durch die CO-Ausbeuten (Tabelle 6.10) bestätigt werden, die für 2-Methyl-1-penten in größerer Menge anstelle des C_1 -CI aus dem POZ-Zerfall resultieren.

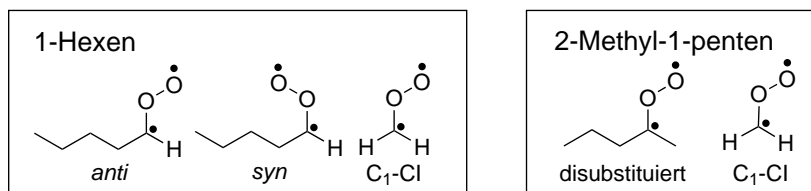


Abb. 7.7.: Sich in der Ozonolyse bildende CRIEGEE-Intermediat für 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten.

Durch den größeren Anteil von unsubstituierten CI und ihre leichtere Stabilisierbarkeit, die oben beschrieben wurde, sind für 1-Hexen Oligomerisierungsreaktionen nach dem Vorschlag von SADEZKY *et al.* [53] in größerem Umfang möglich, was die hohen Ausbeuten erklären kann.

Wenn von prinzipiell gleichen Bildungswahrscheinlichkeiten des unsubstituierten und substituierten [37] und weiterhin für die *syn*- und *anti*-Konformation des großen CRIEGEE-Intermediats ausgegangen wird, sollte für 1-Hexen etwa 25 % als *anti*-Konformer vorliegen (vgl. Abb. 7.7). Diesem wird eine längere Lebensdauer und damit größere Neigung zu bimolekularen, die Flüchtigkeit potenziell verringern den Reaktionen zugesprochen [33, 89], was eine weitere Erklärung für die große Aerosolausbeute in der 1-Hexenozonolyse sein könnte.

Nach Untersuchungen von JOHNSON und MARSTON [33] führt die Stoßstabilisierung von schwingungsangeregten CRIEGEE-Intermediaten zur Bildung von *syn*- oder *anti*-konfigurierten CI, deren Verhältnis zueinander abhängig vom verwendeten Edukt recht stabil ist, da die Drehung um die Carbonyloxidbindung eine Barriere von etwa 200-250 kJ/mol besitzt und daher nicht frei beweglich

sein kann.

Das OH-Radikal scheint vorwiegend aus dem Zerfall des *syn*-CI über den Vinylhydroperoxidkanal zu stammen [157], während der Zerfall des *anti*-Konformers nach Bildung der „heißen“, schwingungsangeregten Säure vor allem zur Bildung von Verbindungen wie Methan, CO₂, Keten, Wasser, Methanol und CO und wahrscheinlich nur zu einem kleinen Teil zu OH-Radikalen führt [33]. Dies ist in Abb. 2.4, S. 26 veranschaulicht, auch wenn Untersuchungen von KROLL *et al.* [156] für diesen Kanal eine Ausbeute von bis zu 30 % vorhersagen. Aus den Untersuchungen einfacher Alkene folgern JOHNSON und MARSTON [33] jedoch, dass es trotz des wahrscheinlichen Eintretens mehrerer Bildungswege ausreichend ist, das *syn*-CI als alleinige OH-Quelle zu berücksichtigen. Jene zerfallen sehr schnell über den Vinylhydroperoxidkanal und bilden außer den genannten Radikalen weitere kleine Bruchstücke, die nicht ohne weiteres zur Partikelbildung beitragen können, da ihr Dampfdruck zu hoch ist (vgl. Abb. 2.5, S. 26). Die *anti*-CI dagegen scheinen nach Ergebnissen von JOHNSON und MARSTON [33] leichter stabilisierbar zu sein und daher auch wahrscheinlicher für bimolekulare Reaktionen zur Verfügung zu stehen als *syn*-Konformer.

Diese Einschätzung kann durch die in Tabelle 7.3 zusammengefassten Ergebnisse bestätigt zu werden, da eine niedrige OH-Ausbeute stets bei einer recht hohen Aerosol-Ausbeute auftritt. Dies spricht für eine nukleationsfördernde Wirkung der in diesem Fall vermehrt gebildeten *anti*-CI. Durch eine leichtere Stabilisierbarkeit und eintretende bimolekulare Reaktionen könnten in wenigen Schritten hochmolekulare und -oxidierte Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck entstehen, die damit auch das Eintreten eines Nukleationsereignisses begünstigen können.

Beim Vergleich der in Tabelle 6.9, S. 170 aufgelisteten OH-Ausbeuten mit den angegebenen Literaturwerten wird deutlich, dass zumindest relativ gesehen die gleichen Tendenzen innerhalb der ungesättigten Substanzgruppen (Alken / Alkohol / Carbonylverbindung / Carbonsäure) resultierten. Weiterhin wird bei Betrachtung der Partikelaufladungen in Kap. 6.4 deutlich, dass innerhalb der untersuchten Stoffgruppen die Aerosol-Ausbeute tendenziell mit zunehmender OH-Ausbeute abnimmt. Dies ist in Tabelle 7.3 durch den Vergleich der experimentell in dieser Arbeit ermittelten OH-Ausbeuten (von oben nach unten

7.3. SO₂-Experimente - Neue Ansatzpunkte durch Betrachtung des druckabhängigen Verhaltens?

Alken	N [cm ⁻³]	m [μg · m ⁻³]	$Y_{OH,exp}$
1-Hexen	$1.0 \cdot 10^6$	1400	0.4
2-Methyl-1-penten	$3.3 \cdot 10^5$	1400	0.7
Methylcyclopenten	$4.4 \cdot 10^5$	1200	1.3
1-Penten-3-ol	$2.5 \cdot 10^6$	6500	0.3
3-Buten-1-ol	$1.8 \cdot 10^6$	5700	0.4
4-Penten-1-ol	$1.3 \cdot 10^6$	6300	0.5
4-Pentenal	$7.5 \cdot 10^5$	2300	0.2
1-Penten-3-on	$1.6 \cdot 10^5$	280	0.4
Butensäure	$2.1 \cdot 10^6$	6500	0.6
Methacrylsäure	$1.1 \cdot 10^6$	3000	1.4

Tab. 7.3.: Experimentell erhaltene OH-Ausbeuten für die untersuchten Substanzen und Partikelbildungspotentiale. Sämtliche Werte wurden zur besseren Vergleichbarkeit unter Annahme linearen Verhaltens jenseits der Nukleationsschwelle [33] auf einen Ozonumsatz von $\Delta(O_3) = 0.5$ Pa skaliert. Bis auf die Carbonsäuren (N₂) wurden sämtliche Werte in Synthetischer Luft erhalten.

in den Stoffgruppen zunehmend) und den relativen Aerosol ausbeuten veranschaulicht. Durch die Schwankungsbreite der einzelnen Messwerte, die hier nicht berücksichtigt wurde, und eine in Einzelfällen nicht streng gültige Linearität bei der Skalierung auf einen Ozonumsatz von $\Delta(O_3) = 0.5$ Pa kann es zu Abweichungen kommen.

Zudem müsste dieser postulierte Zusammenhang durch potenzielle Unsicherheiten in der Bestimmung des relativen Verbrauches, wie sie etwa durch Nebenreaktionen der Cl mit Carbonsäuren auftreten können, in weiteren Messungen bestätigt werden.

7.3. SO₂-Experimente - Neue Ansatzpunkte durch Betrachtung des druckabhängigen Verhaltens?

In den Experimenten wurden verschiedene zyklische Alkene auf ihr Partikelbildungsvermögen bei Zugabe von Schwefeldioxid untersucht (Kap. 6.5). Da

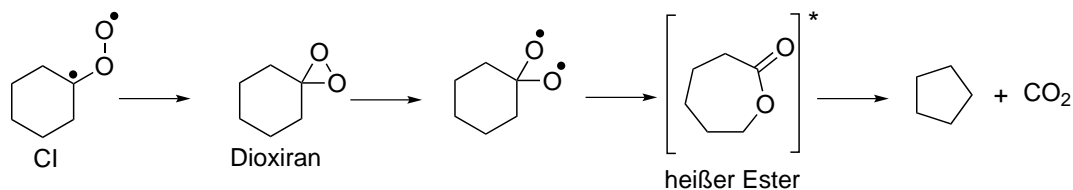
diese Untersuchungen nur einen Nebenaspekt der insgesamt präsentierten Ergebnisse darstellen, sollen lediglich die Effekte diskutiert werden, die die Variation des Gesamtdruckes ausübt. Dieser Aspekt stellt im Zusammenhang mit der schwefelsäureinduzierten und -assistierten Nukleation einen neuen Ansatz dar. Auch unter Zugabe verschiedener SO_2 -Partialdrücke zog eine Verringerung des Gesamtdruckes die Reduktion der Aerosolausbeute nach sich, wie es auch für die zuvor beschriebenen Ozonolysen zu beobachten war.

Unter Niederdruckbedingungen zeigen die exozyklischen Alkene eine geringere Reduktion der Ausbeuten als endozyklische Strukturen. Dies könnte sich auf die leichtere Stabilisierbarkeit der CRIEGEE-Intermediate, was die Untersuchungen von PAULSON *et al.* [43] (s. Tab. 2.2, S. 27 für Atmosphärendruck) ergaben, erklären lassen. Auch unter Niederdruckbedingungen sollte die Ausbeute an SCI höher sein, was, unter Beteiligung der CI am Partikelbildungsprozess geringere Zunahmen bei Druckerhöhung nach sich zieht. Zu erklären ist das durch die unterschiedlichen Zerfallswege der zyklischen Strukturen (Abb. 7.8), da beim Zerfall eines Exozyklus eine Fragmentierung in CI und Carbonylverbindung auftritt, während für endozyklische Verbindungen nur ein Molekül mit beiden Funktionalitäten und damit verbunden höherer Neigung zur Fragmentierung entsteht [44]. Auch bleibt beim Zerfall exozyklischer Strukturen die Ringstruktur erhalten, was für eine höhere Zahl an Schwingungsmoden sorgt und damit eine bessere Umverteilung der Überschussenergie im Molekül ermöglicht.

Über den untersuchten Druckbereich war ein größerer relativer Effekt für die Edukte mit niedrigem Nukleationsvermögen zu beobachten, wie es die Abbildungen für Cyclohexen (Abb. 6.47, S. 225) und Methylcyclopenten (Abb. 6.48, S. 226) veranschaulichen, als für die Terpene als gute Partikelbildner (vgl. Abb. 6.51, S. 229 für α -Pinen, Abb. 6.54, S. 232 für β -Pinen). Die lässt sich auf die schwefelsäureinduzierte Bildung zusätzlicher Keime im Reaktionsgemisch, durch die beispielsweise mittelflüchtige organische Ozonolyseprodukte „aufgesammelt“ werden können und damit eine größere Ausbeute für die Aerosolmasse detektierbar machen, zurückführen. Einen großen Einfluss durch die gebildete Schwefelsäure lässt sich somit nur auf die Anzahlkonzentration feststellen. Ein Beitrag zur Massenausbeute kann aufgrund von Kontrollmessungen, in denen lediglich Wasser und Schwefeldioxid bzw. Schwefeldioxid und Ozon in der

7.3. SO₂-Experimente - Neue Ansatzpunkte durch Betrachtung des druckabhängigen Verhaltens?

Exozyklisch



Endozyklisch

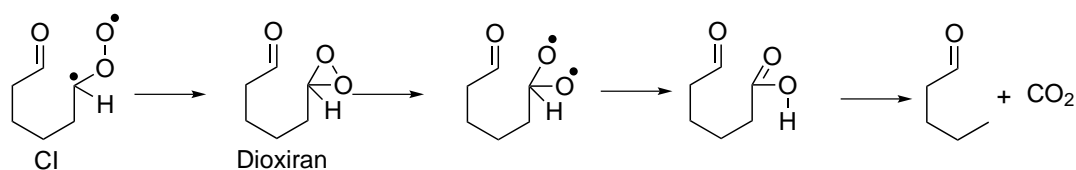


Abb. 7.8.: Zerfall der CRIEGEE-Intermediate für endo- und exozyklische Alkene.

Reaktionszelle zusammengeführt und auf Nukleationsereignisse untersucht wurden, ausgeschlossen werden. Die abnehmende Tendenz der Aerosolausbeuten bei Wasserzugabe lässt den Schluss zu, dass schon unter trockenen Bedingungen genug Feuchtigkeit im Reaktionsgemisch vorhanden ist, um die Schwefelsäurebildung nicht zu verzögern [139].

Mit Hilfe der Produktstudien unter Schwefeldioxidzugabe (Kap. 6.2.4) konnte durch den Vergleich mit quantenchemisch berechneten IR-Spektren (Niveau: *B3LPY/6-311+G(d,p)*) für α -Pinen und Cyclohexen nachgewiesen werden, dass in der Gasphase verschiedene Carbonylverbindungen reduziert vorliegen. Dies kann mit einem schwefelsäurekatalysierten Übergang mittelflüchtiger Substanzen in die Partikelphase, wie er bereits von GARLAND *et al.* [95] postuliert wurde, erklärt werden, wodurch in der Folge die detektierte Aerosolmasse erhöht wird. Alternativ könnte auch die Erniedrigung des Dampfdruckes dieser Carbonylverbindungen durch weitere Oxidation zu Carbonsäuren [94] für die verringerten Carbonylbanden in der Gasphase verantwortlich sein.

Die Betrachtung der Spektren des exozyklischen β -Pinens (Abb. 6.24, S. 168) zeigt im Gegensatz zu denen der endozyklischen Verbindungen einen vollständigen SO₂-Umsatz sowie erhöhte Intensitäten der Carbonylbanden, welche anhand von Reinspektren als Nopinon identifiziert werden konnte. Diese Beobachtung lässt sich beispielsweise auf eine SO₂-induzierte Reaktion der Form

$\text{SCI} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Carbonyl} + \text{SO}_3$ zurückführen, bei der das CRIEGEE-Intermediat in eine stabilere Struktur reduziert wird. Dass dieser Effekt nur bei β -Pinen zu beobachten war, lässt sich ebenfalls mit der höheren CI-Stabilität und damit der größeren Wahrscheinlichkeit bimolekularer Reaktionen erklären. Allerdings ist auch die mögliche Bildung von Organosulfaten durch eine Aktivierung der Sekundärozonide, wie BONN *et al.* [12] sie vorschlagen, in Betracht zu ziehen.

Zur genaueren Interpretation sind auch hier detailliertere Messungen nötig, die im folgenden Abschnitt 9 skizziert werden.

Insgesamt lassen sich die durchgeführten Experimente auf die in Abbildung 7.9 dargestellten Zusammenhänge und Abhängigkeiten zusammenfassen.

Einflussmöglichkeiten auf die Partikelbildung durch Veränderung der Reaktionsumgebung

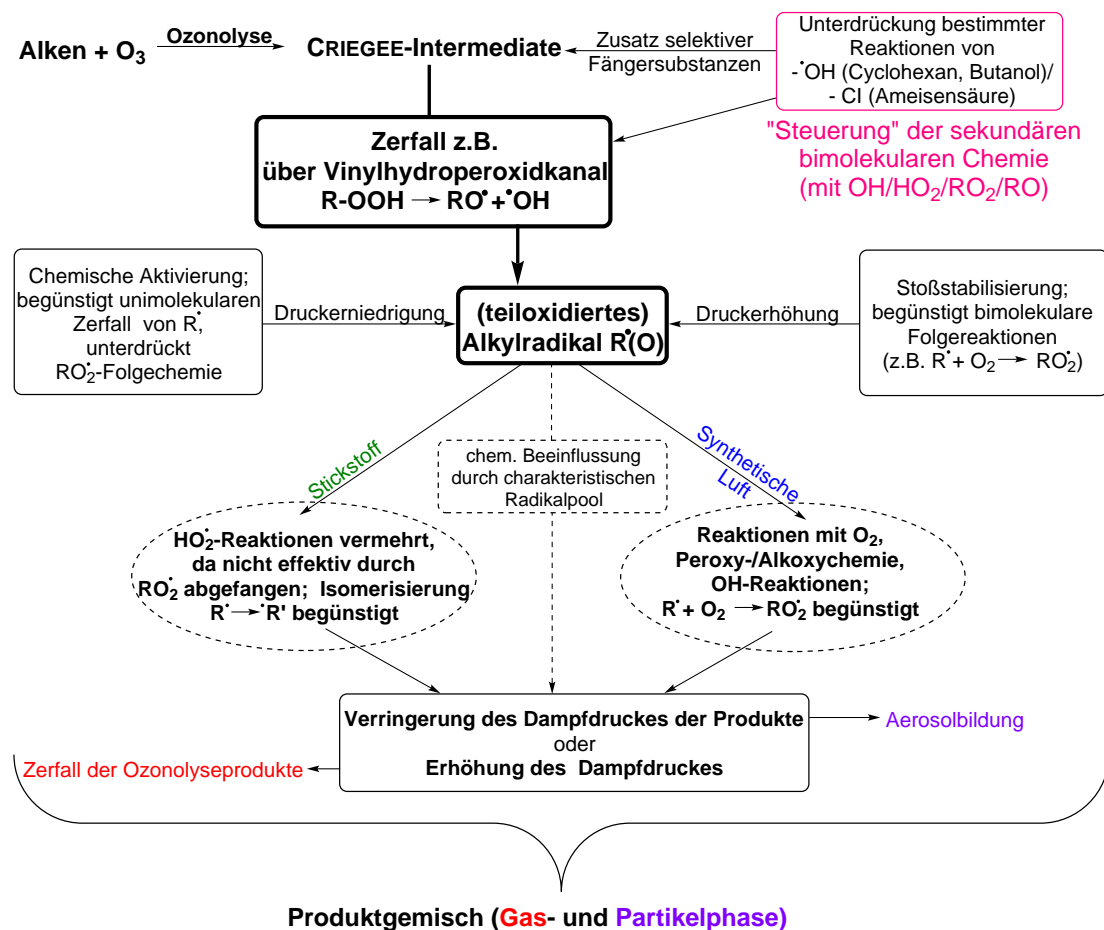


Abb. 7.9.: Schematische Darstellung der untersuchten Gesichtspunkte bei der Aerosolbildung, Beeinflussung der Intermediatchemie.

7.3. SO_2 -Experimente - Neue Ansatzpunkte durch Betrachtung des druckabhängigen Verhaltens?

Hier wird gezeigt, an welchen Stellen durch die jeweiligen Variationen der Experimentbedingungen in den Mechanismus eingegriffen wird. Es wird deutlich, dass durch die einzelnen Variationsmöglichkeiten vor allem auf die Chemie der Peroxyradikale und ihrer Folgeprodukten Einfluss ausgeübt wird. Auch das Verhältnis zwischen bimolekularer Reaktion und unimolekularem Zerfall bzw. Isomerisierungsvorgängen ist vielfach betroffen.

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine große Bandbreite unterschiedlicher Verbindungen, aus deren Ozonolysereaktion potenziell Partikel entstehen können, untersucht. Dabei wurden verschiedene Substanzklassen untersucht, wobei nur einige der Edukte als biogen emittierte Verbindungen bekannt sind. Die Wahl der Substanzen erfolgte hauptsächlich auf Grundlage struktureller Analogien, die damit als Modellverbindungen für bestimmte Motive und biogene Substanzen Aussagen über das generelle Verhalten der Substanzklasse ermöglichen sollten.

Wie bereits vielfach nachgewiesen, können neben den untersuchten biogenen Terpenen auch ungesättigte voroxidierte Verbindungen biogen emittiert werden und die Ozonolysereaktion eingehen, Beispiele sind 1-Penten-3-ol und 1-Penten-3-on [62, 65, 158]. Zusätzlich wurden Methacrylsäure, Butensäure, 3-Buten-1-ol, 4-Penten-1-ol und 4-Penten-1-al hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens betrachtet (vgl. Abb. 1.2). Bei Methacrylsäure handelt es sich um ein mögliches Oxidationsprodukt des in großen Mengen emittierten Terpens Isopren. Zudem wird organischen Säuren als Reaktionsprodukten in der Gas- [22] und in der Partikelphase [94] eine große Einflussmöglichkeit zugeordnet, weshalb die Ozonolyse dieser voroxidierten Verbindungen von großem Interesse war.

Zur Untersuchung der rein durch die chemische Struktur an der Doppelbindung verursachten Effekte wurden weiterhin 1-Hexen, 2-Methyl-1-penten und Methylcyclohexen (s. Abb. 1.3) gewählt.

Die Experimente wurden in einem 64 L fassenden kugelförmigen Reaktor durchgeführt (Kap. 3.1.4), in den die Reaktanden Ozon und Alken aus zwei Vormischkammern ($V = 40$ L, Kap. 3.1.5) nacheinander oder simultan eingegeben werden können. Durch die Einstellung des Vordrucks in den Vormischkammern kann die simultane Expansion innerhalb von etwa 4 s bis zu einem definierten Gesamtdruck von etwa 500 mbar unter schneller Durchmischung der Edukte erfolgen. Die Gasphasenanalyse wird durch FTIR-Spektroskopie er-

möglichst. Zur Bestimmung der Partikelausbeuten wird nach Auffüllen der Reaktionszelle auf Atmosphärendruck ein SMPS-System verwendet, mit dem durch den Einsatz verschiedener Trennsäulen Aerosole im Größenbereich von etwa 5-770 nm nachgewiesen werden können.

In der vorliegenden Arbeit konnten durch Untersuchungen einer Vielzahl unterschiedlicher Strukturen mit stoffgruppentypischen Eigenschaften durch Variation der Reaktionsparameter einige Aspekte des Partikelbildungsmechanismus genauer beleuchtet werden.

Die die **Gasphase** betreffenden Experimente umfassten dabei ...

- die Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolysereaktion, um die Vergleichbarkeit mit den in der Literatur zu findenden experimentellen Voraussetzungen zu gewährleisten (Kap. 6.1 und Tab. A.3) sowie die Betrachtung der Auswirkungen sauerstoffarmer Reaktionsbedingungen.
- die qualitative Untersuchung der Gasphasenspektren mittels Infrarotspektroskopie auf charakteristische Produkte bestimmter Reaktionen und aus dem Zerfall instabiler Intermediate (Kap. 6.2 und Abbildungen in Anhang D) unter Variation von Gesamtdruck und Badgas (Sauerstoffan- und Sauerstoffabwesenheit).
- die quantitative Auswertung der Kohlenstoffmonoxidausbeuten (Kap. 6.3.2 für Alkene, zusätzlich Tab. B.2 für voroxidierte Verbindungen).
- sowie die quantitative Auswertung der OH-Ausbeuten (Kap. 6.3.1) aus dem relativen Verbrauch der Edukte in den Kinetikmessungen.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten ergab eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den verfügbaren Literaturwerten, wie Tabelle A.3 zeigt. Es konnten erstmals Werte für die Ozonolyse von

- Butensäure: $k = (4.19 \pm 0.13) \cdot 10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule} \cdot \text{s}}$,
- 4-Pentenal: $k = (7.84 \pm 0.22) \cdot 10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule} \cdot \text{s}}$ und
- 4-Penten-1-ol: $k = (11.8 \pm 4.5) \cdot 10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule} \cdot \text{s}}$

(jeweils in Synthetischer Luft) bestimmt werden.

Außerdem wurde gezeigt, dass durch die Berücksichtigung des relativen Verbrauchs beider Edukte der von NEEB *et al.* [35] vorgeschlagene Ansatz für sehr unterschiedliche Kohlenwasserstoffverbindungen universell einsetzbar ist. Gleichzeitig kann der relative Verbrauch α zur Bestimmung der OH-Ausbeute verwendet werden, was eine Einschätzung über das sich bildende *syn / anti*-Verhältnis der CRIEGEE-Intermediate [33] und der Bedeutung sekundärer Radikalreaktionen der einzelnen Substanzen ermöglicht. Der aufgrund fehlender Literaturwerte oft nur anhand von Referenzsubstanzen mögliche Vergleich zeigt im Rahmen der üblichen Ungenauigkeiten solcher Bestimmungen (vgl. Tab. 6.9, S. 170) ebenfalls gute Übereinstimmungen. Es sind sowohl positive als auch negative Abweichungen festzustellen, die gegen eine systematische Fehlbestimmung sprechen. Der sehr hohe Wert für Methylcyclopenten bzw. Methacrylsäure ($Y_{OH,exp} > 1$) deutet auf sekundäre OH-Quellen bzw. den zusätzlichen Verbrauch des Eduktes durch weitere sich bildende Intermediate neben dem OH-Radikal hin.

Die quantitative Auswertung der CO-Ausbeuten konnte diese für die reinen Kohlenwasserstoffverbindungen allein auf den Zerfall des unsubstituierten CRIEGEE-Intermediates zurückführen und sekundäre Beiträge als von geringer Bedeutung identifizieren, wie in Tab. 6.10, S. 173 ersichtlich. Das überwiegend druck- und badgasunabhängige Verhalten lässt auf eine recht robuste Stabilitätsbarkeit der Intermediate und ein stabiles Kanalverhältnis für den Zerfall schließen.

Aufgrund fehlender Literaturwerte für das Verzweigungsverhältnis von Primärozonid über C_1 -Cl zu CO konnte eine solche Zuordnung für die voroxidierten Spezies nicht erfolgen. Allerdings konnten unter den experimentellen Bedingungen mit hohen Partikel ausbeuten auch höhere CO-Ausbeuten nachgewiesen werden. Hier ließ sich auch eine vermehrte Bildung unter Niederdruckbedingungen beobachten (Tab. B.2). Besonders im Niederdruckbereich sind jedoch für eine abgesicherte Interpretation ausführlichere Kalibrierungen nötig, um eine Korrelation, vor allem mit den Ausbeuten der C_1 -Cl, feststellen zu können.

Durch die Analyse der Gasphasenprodukte konnten verschiedene charakteristische Produkte nachgewiesen werden, die verstärkt unter Niederdruckbe-

dingungen aus dem Zerfall chemisch aktivierter Intermediate zu erwarten sind [17,20]. Hier handelt es sich neben Kohlenstoffmonoxid auch um Ameisensäure, Formaldehyd, Keten und Ethen (vgl. die zusammenfassenden Tabellen 7.1 und 7.2 sowie Kap. 6.2 und die Abbildungen in Anhang D). Weiterhin konnten im Fall der voroxidierten Spezies einige Carbonylverbindungen, die aus dem Zerfall des Primärozonids stammen, anhand des Vergleiches mit quantenchemisch berechneten IR-Spektren nachgewiesen werden (*B3LYP/6-311+G(d,p)*). Einige bei Atmosphärendruck mit höherer Intensität auftretende Banden konnten in Wellenzahlbereichen beobachtet werden, die von Druckabhängigkeit und Signalposition zu Anhydriden [157] oder Sekundärozoniden [48, 126] passen würden, allerdings noch einer genaueren Analyse bedürfen.

Bezüglich des **Nukleationsverhaltens** der Edukte in der Alkenozonolyse wurden als Schwerpunkte gesetzt...

- die Druckabhängigkeit der Partikelausbeuten (Kap. 6.4).
- die Auswirkungen von Sauerstoffanwesenheit in der Reaktionsmischung (Kap. 6.4 und darin besonders die Abbildungen 6.32, 6.36, 6.41).
- die Abhängigkeit des Partikelbildungspotentials von der reaktiven Struktur (azyklisch unverzweigt / verzweigt, zyklisch bei gleicher Kohlenstoffatomanzahl Kap. 6.4.1).
- der Einfluss der Vorfunktionalisierung in verschiedenen Oxidationsgraden (Kap. 6.4.2).
- der Einfluss von Radikalfängern (Kap. 6.4.1.2, 6.4.2.1, 6.4.2.5) sowie CRIEGEE-Intermediatfängern (Kap. 6.4.2.6).
- die prinzipielle Nachweisbarkeit sich verändernder Produktzusammensetzungen unter dem Einfluss verschiedener Gesamtdrücke (α -Pinen) oder Badgase (Butensäure) in Kap. 6.7.

Zusätzlich wurden die biogen emittierten Terpene [21,33,115] α - und β -Pinen (zugehörige Modellverbindungen: Methylcyclohexan, Methylcyclohexen, Cyclohexen, Methylcyclopenten, vgl. Abb. 1.5) unter dem Aspekt der schwefelsäureinduzierten Partikelbildung betrachtet. Da dieser in verschiedenen Studi-

en [91–93] eine hohe Bedeutung auch für die atmosphärische Nukleation zugewiesen wird, wurden die genannten Verbindungen bei der Ozonolyse unter variabler SO₂-Zugabe vor allem unter dem Gesichtspunkt der Druckabhängigkeit untersucht. Auch hier standen Gasphasenprodukte (Kap. 6.2.4) und die Partikelbildung (Kap. 6.5) im Fokus.

Für sämtliche verwendete Substanzen und Experimentvarianten konnte gezeigt werden, dass eine Reduktion des Gesamtdruckes die gleiche reduzierende Wirkung auf die Aerosolausbeute nach sich zieht. Dabei ist die für eine vollständige Unterdrückung nötige Verminderung abhängig vom Partikelbildungspotential des einzelnen Eduktes. Während sie für 2-Methyl-1-penten bereits bei $p_{\text{ges}} = 30$ mbar eintrat, ist sie für α -Pinen beispielsweise erst unterhalb von $p_{\text{ges}} = 3$ mbar zu beobachten [17]. Dies lässt für alle Edukte auf eine Beteiligung der stoßstabilisierbaren CRIEGEE-Intermediate in der Aerosolbildung schließen, die unterhalb eines substanzspezifischen Grenzdrucks nicht mehr effektiv genug ihre Überschussenergie abführen können und zu leichtflüchtigen Produkten fragmentieren. Die Art der Beteiligung ist ebenfalls von der jeweiligen Kohlenwasserstoffverbindung und Faktoren wie der Art (substituiert vs. unsubstituiert) und Struktur (*syn*- vs. *anti*-Konformation) der gebildeten CI sowie ihrer Verhältnisse untereinander determiniert. In Frage kommen hier oxidative Prozesse durch Peroxyradikale [33] oder nicht oxidative Prozesse wie eine Oligomerisierung [36, 53], die jeweils in der Gas- oder Partikelphase auftreten können, den Dampfdruck der gebildeten Produkte absenken und damit für eine Kondensation sorgen. Diese Effekte konnten für die Carbonylverbindungen (Kap. 6.2.2.2) sowie die Experimente unter SO₂-Zugabe (Kap. 6.2.4) durch die Betrachtung der Gasphasenspektren anhand von Intensitätsreduktionen von Banden potenziell mittelflüchtiger sauerstoffhaltiger Produkte beobachtet werden.

Die durchgeführten Experimente konnten zeigen, dass lineare Alkene unabhängig von ihrem Oxidationsgrad ein höheres Partikelbildungspotential besitzen als solche mit Verzweigungen an der Doppelbindung (1-Hexen vs. 2-Methyl-1-penten, Butensäure vs. Methacrylsäure). Im Gegensatz dazu zeigte eine Methylsubstituierung der endozyklischen Doppelbindung eine nukleationsfördernde Beeinflussung (Methylcyclopenten vs. Cyclohexen), die offenbar sogar den energetisch ungünstigen Effekt eines fünf- statt sechsgliedrigen Ringes

und die sich daraus ergebende Instabilität der Folgeprodukte durch chemische Aktivierung (vgl. Abb. 6.34) ausgleichen kann.

Eine Voroxidierung der zur Reaktion gebrachten Verbindungen senkt den Dampfdruck so weit [21], dass durch die Ozonolyse Produkte mit einem vergleichsweise kleinen C₃-Grundkörper nukleationsfähig sind (3-Buten-1-ol, Abb. 6.29; Butensäure, Kap. 6.4.2.5). Dabei zeigen Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe in beiden Badgasen deutlich höhere Aerosolausbeuten als Carbonylverbindungen. Dies kann mit der höheren Effektivität der Abfangreaktion des stabilisierten CRIEGEE-Intermediates für Alkohole und Säuren oder Dimerisierungseffekten im Gegensatz zu Aldehyden und Ketonen erklärt werden [52], aber auch eine Folge der von vornherein reduzierten Dampfdrücke bei Vorhandensein einer OH-Gruppe im Molekül sein.

Die Ausprägung des Sauerstoffeinflusses, also die Differenz in den Ausbeuten in den verwendeten Badgasen Stickstoff oder Synthetischer Luft, nimmt allgemein bei den voroxidierten Edukten mit wachsendem Abstand zwischen den beiden funktionellen Gruppen zu.

Durch die Verwendung von Modellsubstanzen verschiedener Oxidationsgrade konnte außerdem gezeigt werden, dass sich im Reaktionsgemisch enthaltener Sauerstoff bei der Ozonolyse von Carbonsäuren negativ auf die Aerosolausbeuten auswirkt (Kap. 6.4.2.5). Bei allen anderen Verbindungen (Kap. 6.4.1 f.) war eine Zunahme der Partikelausbeute in Synthetischer Luft zu beobachten. Dies lässt auf eine destabilisierende Wirkung der Anlagerung von sauerstoffhaltigen Gruppen bei übermäßig hohem O : C-Verhältnis auf das Kohlenstoffgerüst schließen. Eine mögliche Erklärung wäre die Verringerung der Elektronendichte in der Kohlenstoffkette durch Sauerstoffsubstituenten mit negativem induktivem Effekt und einem dadurch in Synthetischer Luft beschleunigten C–C-Bindungsbruch im Fall der Carbonsäureozonolyse. Dieser Effekt könnte durch Simulationen überprüft werden, indem Berechnungen zu Übergangszuständen und Elektronendichte im Kohlenstoffgerüst durchgeführt werden.

Untersuchungen unter Zugabe verschiedener OH-Radikalfänger ergaben den Befund, dass diese Verbindungen nicht nur selektiv in die OH-Chemie eingreifen, wie die unterschiedlichen Auswirkungen von Cyclohexan und 1- bzw. 2-Butanol auf die Partikelbildungsexperimente ergaben. Die hydroxylgruppenhaltigen Fängersubstanzen unterdrückten die Nukleation, während der Einsatz

von Cyclohexan unabhängig vom Oxidationsgrad des Eduktes meist nur eine leichte Reduktion der Aerosolausbeuten bewirkte. Lediglich im Fall der 2-Methyl-1-pentenozoneolyse zog die Cyclohexanzugabe eine deutliche Steigerung der Ausbeute nach sich – ein Effekt, der in anderen Studien bisher nicht berichtet wurde.

Die unterschiedlichen Effekte lassen sich potenziell auf Nebenreaktionen zurückführen, da durch Cyclohexan das $\text{HO}_2 / \text{RO}_2$ -Verhältnis erniedrigt wird, was für einen später einsetzenden Abbruch von Oligomerisierungsreaktionen sorgen würde [36, 53]. Butanol kann durch seine OH-Gruppe die für den Aufbau partikulärer Materie wichtigen CRIEGEE-Intermediate abfangen und damit negativ auf die Aerosolbildung einwirken. Beide Thesen bedürfen allerdings weitergehender Untersuchungen.

Der Einsatz von Ameisensäure zum Abfang von CI konnte in Kombination mit der Untersuchung des Sauerstoffeinflusses und Experimenten mit variablen Eduktverhältnissen für Butensäure (Kap. 6.4.2.6) zeigen, dass die Butensäure + SCI-Reaktion zumindest für einen Teil der Aerosolausbeute verantwortlich ist. Geplante Untersuchungen dieser Art bilden ebenfalls für die untersuchten Alkenole einen vielversprechenden Ansatz für die Einschätzung der Bedeutung der CI + Edukt-Reaktionen.

Durch die Analyse der Partikelphase konnte exemplarisch gezeigt werden, dass sich die Veränderungen in der Aerosolausbeute bei Variation der Reaktionsbedingungen in der Produktzusammensetzung nachweisen lassen. Für α -Pinen wurden Proben bei verschiedenen Gesamtdrücken, für Butensäure unter Verwendung unterschiedlicher Badgase analysiert. Durch Einsatz eines HPLC/ESI-MS-Aufbaus [148] bei einem Kooperationspartner der Universität Mainz konnten massenspektrometrisch unterschiedliche Verbindungen sowie sich verändernde Anteile bestimmter auftretender Produkte nachgewiesen werden. Die Analyse der Ergebnisse ist bisher noch nicht abgeschlossen. Diese Methode ergänzt allerdings die bisher nur „von außen“ durch das SMPS-System beobachteten Partikel ausbeuten bezüglich Informationen zur Art der gebildeten Produkte, was potenziell Aufschluss über die keimbildenden Reaktionen geben kann.

Ozoneolyseexperimente mit zyklischen Alkenen unter Zugabe von SO_2 konnten ebenfalls eine Reduktion der Aerosol ausbeuten bei abnehmendem Ge-

samtdruck nachweisen (Abschn. 6.5). Da die Schwefelsäurebildung als druckunabhängig vorausgesetzt wird [139, 143], lässt dies auf eine Beteiligung der CRIEGEE-Intermediate schließen. Unterstützt wird diese These durch einen Vergleich der erwarteten Ausbeuten stabilisierter CI (Tabelle 6.15, Werte nach PAULSON *et al.* [43]).

Da sich eine von der reaktiven Struktur des Zyklus abhängige Erhöhung der Partikel ausbeuten bei Schwefeldioxidzugabe feststellen ließ, die mit steigendem Gesamtdruck und damit wachsendem Stabilisierungsgrad der CI verstärkt beobachtet wurde, wird als Ursache die SCI + Schwefelsäure-Reaktion gesehen.

Die genannten Beobachtungen und zugrunde liegenden Effekte werden im Schema 8.1 abschließend zusammengefasst.

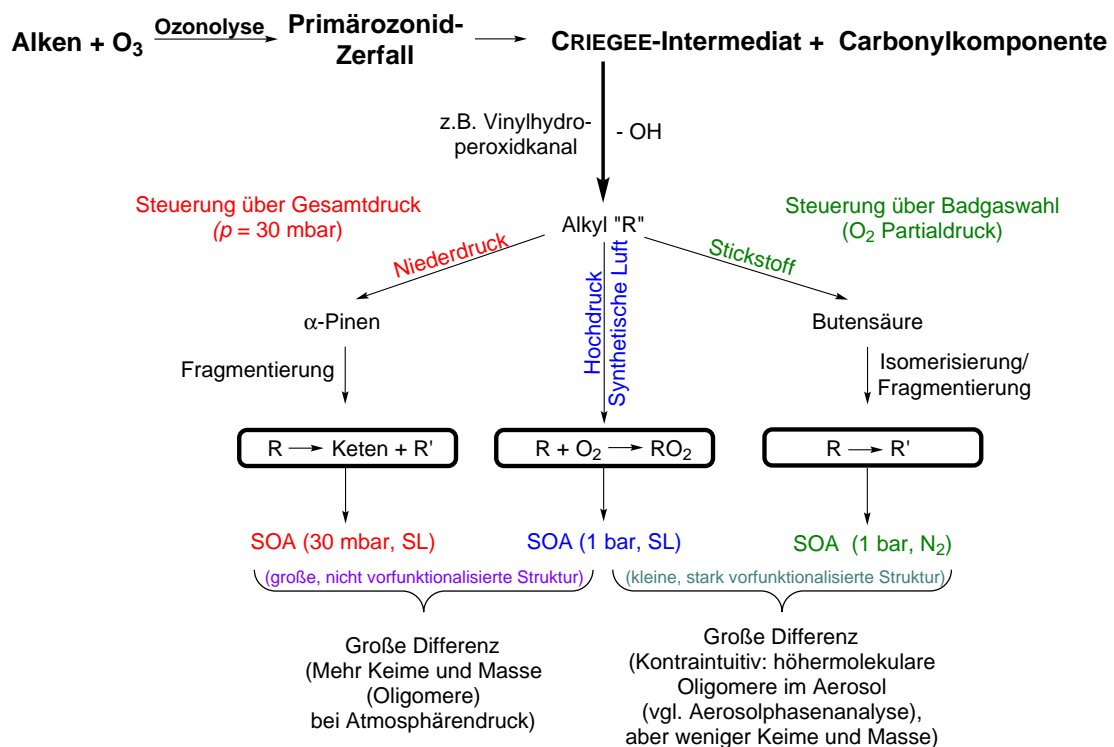


Abb. 8.1.: Zusammenfassung der Hauptergebnisse: Einflussfaktoren und Auswirkungen auf die Aerosolbildung am Beispiel der durch Aerosolphasenanalyse charakterisierten Substanzen.

9. Ausblick

Durch die untersuchten Zusammenhänge zwischen der Variation der Reaktionsbedingungen und ihrer Auswirkungen auf die Nukleation haben sich einige Interpretationsansätze ergeben, deren zukünftige Untersuchung vielversprechend für die Aufklärung weiterer Details im aerosolbildenden Mechanismus erscheinen. Vor allem die Rolle der OH- oder HO₂-Nebenreaktionen sowie die Bedeutung der CRIEGEE-Intermediate für das Reaktionsverhalten der verschiedenen Verbindungstypen ist hier von zentralem Interesse.

Um den beobachteten Effekt der Radikalfänger Cyclohexan und 1- bzw. 2-Butanol näher zu untersuchen, wäre die Verwendung alternativer Edukte bezüglich der reaktiven Struktur und dem Oxidationsgrad der Eduktverbindungen von Interesse. Vor allem die Homologen der untersuchten Verbindungen 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten würden sich anbieten.

Im Zusammenhang mit der starken Zunahme der Aerosolausbeute bei der 2-Methyl-1-pentenozonolyse durch Cyclohexanzugabe, von der bisher in anderen Studien noch nicht berichtet wurde, wäre interessant zu untersuchen, ob sich der Effekt aus der Grundstruktur des Eduktes mit der Methylsubstitution an der Doppelbindung oder dem Eingriff in die Radikalchemie ergibt. Zur Überprüfung der Bedeutung der radikalinduzierten Folgereaktionen schlugen HENRY *et al.* [19] die Verwendung von Wasserstoffperoxid als OH-Fänger vor. Durch die OH-Abfangreaktion werden hier als radikalische Produkte lediglich HO₂-Radikale gebildet [84], die jedoch in ihrer Relation zu Peroxyradikalen den Eigenschaften den atmosphärischen Verhältnissen entsprechen sollen. Auch diese Veränderung des Radikalpools kann wiederum für unerwartete Auswirkungen auf die Aerosolbildung sorgen, allerdings ließen sich hier die HO₂- oder RO₂-Radikale als Verursacher identifizieren.

Durch den Einsatz von Butanolen als OH-Fänger werden potenziell auch CRIEGEE-Intermediate abgefangen, wie in verschiedenen Studien nachgewie-

sen werden konnte [18, 59, 71]. Daher wären Untersuchungen, die die Bedeutung der CI für den Aufbau partikulärer Materie in den Mittelpunkt stellen, von Interesse. Vor allem für die reinen Kohlenwasserstoffe, die mit der größten Bandbreite sich unterschiedlich auswirkenden OH-Fängern untersucht wurden, und die ungesättigten Alkohole, deren hohe Ausbeuten potenziell auf die Reaktionen des Eduktmoleküls mit dem CI zurückzuführen sind, wären dies vielversprechende Untersuchungen.

Denkbar wären in diesem Zusammenhang Experimente, in denen gezielt selektiv wirkende CI-Fänger, wie Ameisensäure, eingesetzt werden. Da nach den Veröffentlichungen von NEEB *et al.* [57] aus der Reaktion



mit Wasser und Ameisensäureanhydrid potenziell stabile und nicht in den Partikelbildungsmechanismus oder die OH / HO₂-Chemie eingreifende Strukturen entstehen, könnte eine Zuordnung des unter Butanolzugabe beobachteten Effektes als Folge der OH- oder CI-Chemie erfolgen.

Auch Experimente unter Ozonüberschuss, wie sie exemplarisch für Butensäure durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 6.4.2.6) könnten bei geringeren resultierenden Ausbeuten Hinweise auf die Bedeutung der Reaktion CI + Eduktmolekül für die Partikelbildung liefern.

Die in Abschnitt 7.2.2.2 diskutierte Bedeutung der stabilisierten CI und ihrer relativen Anteile in der 1-Hexen- bzw. 2-Methyl-1-pentenozoneolyse könnten durch Experimente unter Hexafluoracetonzugabe, wie sie von DROZD *et al.* [44] durchgeführt wurden, geklärt werden. Diese Verbindung fängt die stabilisierten CI ab und könnte Informationen über die relativen Ausbeuten liefern. Denkbar wäre als Modellsystem die Ozonolysereaktion von 4,5-Dimethyl-4-octen, das durch seine Symmetrie lediglich CRIEGEE-Intermediate vom gleichen Typ wie die großen CI in der 2-Methyl-1-pentenozoneolyse bildet. Gleiches wurde bereits für *trans*-5-Decen unter Bildung analoger großer CI zur 1-Hexenozoneolyse durchgeführt [44] und könnte die relative Stabilität der CI aufklären.

Interessant wäre eine Untersuchung, ob der nukleationshemmende Effekt der Sauerstoffanwesenheit allein auf die Carboxylgruppe oder auf eine Kombination der funktionellen Gruppe und der relativ kurzen Kohlenstoffkette zurückzuführen ist. Dies ließe sich anhand der Untersuchung längererkettiger Carbon-

säuren, die eventuell die destabilisierende Wirkung der Säuregruppe durch eine höhere Zahl von Schwingungsmoden kompensieren könnten, herausfinden, wobei allerdings die reduzierte Flüchtigkeit der Edukte für den Einfüllvorgang für das Erreichen ausreichender Konzentrationen oder durch Auskondensation in der Zelle zum Problem werden könnte.

Einer genaueren Untersuchung bedarf auch der Zusammenhang zwischen OH- und Aerosolausbeute, der von anderen Arbeitsgruppen bereits nachgewiesen werden konnte [21, 37]. Hier ließen sich Rückschlüsse auf die gebildeten Verhältnisse zwischen *syn*- und *anti*-Konformation der CRIEGEE-Intermediate ziehen. Nachzuprüfen wäre weiterhin, ob die erhöhte CO-Ausbeute bei höheren Aerosolausbeuten im Fall der voroxidierten Edukte auf einen erhöhten *anti*-Anteil hinweisen, der sich die Nukleation vorteilhaft auswirkt.

Auch aus den Untersuchungen der Ozonolysereaktion unter Schwefeldioxidzugabe ergeben sich potenziell weiterführende Experimente. Vor allem die Bedeutung der CRIEGEE-Intermediate in bimolekularen Reaktionen mit Schwefeldioxid oder Schwefelsäure sind hier von Interesse, da sie die Aufteilung von Gas- zu Partikelphase stark beeinflussen können.

Dazu sind Ergänzungen zu den Untersuchungen der Gasphasenprodukte, wie sie für Cyclohexen und α -Pinen unter verschiedenen Gesamtdrücken durchgeführt wurden, denkbar. Die Ergänzung um Experimente für die Modellsubstanzen Methylcyclohexan und Methylcyclohexen in Hoch- und Niederdruckregime sowie β -Pinen im Niederdruckbereich könnte Aufschluss darüber geben, ob der berichtete Effekt der unterschiedlichen SO₂-Umsätze (z.B. Kap. 6.2.4.2) zwischen endo- und exozyklischen Strukturen ein für die vorliegenden reaktiven Strukturen oder nur für die spezifischen Edukte Gültigkeit besitzt.

Die Bedeutung der CRIEGEE-Intermediate und Kreuzreaktionen mit SO₂ und seinen Folgeprodukten könnten Modellexperimente mit den in dieser Arbeit verwendeten linearen oder einfacher zu interpretierenden symmetrischen Alkenen, die nur eine Art von CI bilden, näher untersucht werden. Auch die Verwendung von Cyclopenten im Vergleich zu den Ergebnissen von Cyclohexen und Methylcyclopenten könnte von Interesse sein.

Auch wäre die Weiterführung von Simulationen zu erwarteten Partikelausbeuten, wie sie für Cyclohexen in guter Übereinstimmung durchgeführt werden konnte [139], für die biogenen Verbindungen von Interesse, da dieser sehr

einfache Ansatz für die Partikelkeimbildung [12] durch seine zufriedenstellende Wiedergabe der Messergebnisse vielversprechend erscheint. Von theoretischer Seite kann zudem die Betrachtung der Schwefelsäurechemie und der Clusterbildung detaillierter erfolgen. Zentral ist hier etwa für das einen sehr starken Effekt zeigende Cyclohexen, inwieweit die Reaktion des stabilisierten CRIEGEE-Intermediates mit SO_2 bzw. H_2SO_4 zu stabilen Produkten führt. Vor allem der Einfluss des Gesamtdruckes ist von Interesse.

Dies könnte auch einen Hinweis darauf liefern, ob sich die Reduktion der schwefelsäureassistierten Aerosolbildung nur auf die unzureichende Stabilität der Cl oder auch der Schwefelsäure und mit ihr gebildete Cluster zurückführen lässt. Da die $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ -Reaktion makroskopisch sehr stark exotherm ist, könnte sich ein ähnliches Verhalten auch auf molekularer Ebene bemerkbar machen.

Da in zunehmender Höhe der atmosphärische Druck abnimmt, ist die Betrachtung der Stabilität sich bildender Cluster auch im Zusammenhang mit diskutierten Geoengineering-Prozessen [153] von zentralem Interesse.

Grundsätzlich ist der Ansatz der Untersuchung von kleinen Modellsubstanzen im Vergleich zu biogenen Verbindungen unter Betrachtung verschiedener Schlüsselstellen in Partikelbildungsmechanismus für seine weitere Aufklärung vielversprechend. Auch kann auf diese Art eine Einschätzung des Gesamtprozesses und ein erhöhtes Verständnis für atmosphärische Prozesse erlangt werden.

Durch die Variation der Reaktionsbedingungen, vor allem des Gesamtdruckes, der Zugabe selektiv in den Prozess eingreifender Additiva und der reaktiven Struktur der Edukte, ist die Identifikation dieser Schlüsselstellen möglich. Dabei ist vor allem die Kontrollierbarkeit der Bedingungen als eine große Stärke des verwendeten Aufbaus anzusehen. Durch begleitende Simulationen können einzelne Aspekte der Nukleation näher betrachtet und eventuell aufgeklärt werden. Allerdings sollten diese immer im Zusammenhang mit dem Experiment interpretiert werden, da die Ergebnisse immer ein Stück weit von der Apparatur bestimmt sind. Dies zeigen die teils unerwarteten Ergebnisse, die sich nicht unmittelbar aus der Analogie mit anderen Untersuchungen erklären lassen.

A. Anhang

A.1. Verwendete Substanzen

Substanz	Summenformel	Abkürzung	Reinheit	Lieferant
Methacrylsäure	C ₄ H ₆ O ₂	MACS	> 98.0 %	Fluka
Butensäure	C ₄ H ₆ O ₂	BENS	97 %	Fluka
1-Penten-3-ol	C ₅ H ₁₀ O	1P3L	98 %	SAFC
4-Penten-1-ol	C ₅ H ₁₀ O	4P1L	≥ 99 %	Fluka
3-Buten-1-ol	C ₄ H ₈ O	3B1L	96%	Fluka
1-Penten-3-on	C ₅ H ₈ O	1P3N	≥ 97 %	Fluka
4-Penten-1-al	C ₅ H ₈ O	4PAL	≥ 97 %	Fluka
1-Hexen	C ₆ H ₁₂	1HEX	zur Synthese	VWR
2-Methyl-1-penten	C ₆ H ₁₂	2M1P	≥99 %	Fluka
1-Methyl-cyclopenten	C ₆ H ₁₀	MCPE	≥96 %	Fluka
Cyclohexen	C ₆ H ₁₀	cHEX	> 98.0%	Fluka
1-Methyl-1-cyclohexen	C ₇ H ₁₂	MCHe	≥ 95 %	Fluka
Methylencyclohexan	C ₇ H ₁₂	MCHa	≥ 98 %	Fluka
α-Pinen	C ₁₀ H ₁₆	-	≥ 99 %	Aldrich
β-Pinen	C ₁₀ H ₁₆	-	≥ 99 %	Aldrich
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	CHA	99.5%	Merck
n-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	1BuOH	≥ 99.5 %	Aldrich
2-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	2BuOH	≥ 99 %	Aldrich
Cyclohexanon	C ₆ H ₁₀ O	CHON	≥ 99.5 %	Fluka
Schwefeldioxid	SO ₂	SO ₂	≥ 99.98 %	Messer
Nopinon	C ₉ H ₁₄ O	NPN	≥ 98 %	Aldrich
Propionaldehyd	C ₃ H ₆ O	PNA	≥ 98 %	Fluka

Fortsetzung auf nächster Seite

Substanz	Summenformel	Abkürzung	Reinheit	Lieferant
Helium	He	He	$\geq 99.996\%$	Air Liquide
Sauerstoff	O ₂	O ₂	$\geq 99.995\%$	Air Liquide
Stickstoff	N ₂	N ₂	$\geq 99.9990\%$	Air Liquide
Synthetische Luft (20.5-Vol% O ₂ / N ₂ (Rest))	O ₂ /N ₂	SL	$\geq 99.9990\%$	Air Liquide

Tab. A.1.: Daten zu den verwendeten Substanzen.

A.2. Experimentelle Bedingungen

A.2.1. Kinetikmessungen

Substanz	p_{O_3} [Pa]	p_{Alken} [Pa]	Badgas
Butensäure	0.43 - 0.46	3.02 - 5.10	N ₂ , SL
Methacryl- säure	0.41 - 0.97	2.29 - 5.50	N ₂ , SL
4-Penten-1-ol	0.14 - 0.58	0.3 - 1.45	SL
1-Penten-3-ol	0.18 - 0.95	0.66 - 2.97	N ₂ , SL
3-Buten-1-ol	0.19 - 0.50	1.11 - 1.96	SL
4-Pentenal	0.42 - 0.46	1.55 - 4.95	SL
1-Penten-3-on	0.18 - 0.28	0.62 - 0.26	SL
2-Methyl-1-penten	0.44 - 1.81	0.99 - 2.20	SL
Methylcyclo- penten	0.25 - 0.43	0.54 - 1.10	SL
1-Hexen	0.43 - 1.86	0.98 - 2.30	SL

Tab. A.2.: Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen für Kinetikmessungen. Alle Messungen wurden bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.

A.2.2. Produktbildung

Substanz	p_{O_3} [Pa]	p_{Alken} [Pa]	p_{Additiv} [Pa]	p_{ges} [mbar]
Butensäure	1.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1	-	30 / 1000
Methacryl- säure	1.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1	-	30 / 1000
4-Penten-1-ol	0.99 ± 0.01	3.01 ± 0.01	-	20 / 50 / 500
1-Penten-3-ol	0.98 ± 0.08	4.2 ± 0.2	63 (CHA)	30 / 1000
3-Buten-1-ol	1.0 ± 0.1	5.0 ± 0.3	75 (CHA)	30 / 1000
4-Pentenal	0.93 ± 0.02	4.2 ± 0.2	63 (CHA)	30 / 1000
1-Penten-3-on	1.00 ± 0.08	4.2 ± 0.2	63 (CHA)	30 / 1000
2-Methyl-1- penten	0.96 ± 0.08	5.0 ± 0.1	-	30 / 1000
Methylcyclo- penten	0.97 ± 0.09	3.0 ± 0.1	-	50 / 1000
1-Hexen	0.99 ± 0.04	5.0 ± 0.1	-	30 / 1000
Cyclohexen	0.91 ± 0.01	2.11 ± 0.02	0.300 (SO ₂)	30 / 1000 (nur SL)
α - Pinen	0.86 ± 0.01	3.02 ± 0.02	0.303 (SO ₂); 0.3 (NPN,PNA)	30 / 1000 (nur SL)
β - Pinen	0.86	3.02	0.300 (SO ₂)	30 / 1000 (nur SL)

Tab. A.3.: Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen für Produktbildungsmessungen bei $T = 295 \pm 2$ K. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden die Messungen sowohl in Stickstoff als auch in Synthetischer Luft durchgeführt.

A.2.3. Partikelbildungsexperimente

Substanz	p_{O_3} [Pa]	p_{Alken} [Pa]	$p_{Additiv}$ [Pa]	Badgas
Butensäure*	0.1 ± 0.01	5.0 ± 0.1	25 (CHa)	N ₂ , SL, N ₂ /O ₂
Methacryl- säure*	0.25 ± 0.01	5.0 ± 0.1	25 (CHA)	N ₂ , SL, N ₂ /O ₂
4-Penten-1-ol*	0.20 ± 0.01	3.0 ± 0.1	-	N ₂ , SL, N ₂ /O ₂
1-Penten-3-ol	0.10 ± 0.01	3.0 ± 0.1	63 (CHA)	N ₂ , SL
3-Buten-1-ol	0.15 ± 0.02	5.0 ± 0.5	75 (CHA)	N ₂ , SL
4-Pental	0.20 ± 0.01	5.0 ± 0.1	-	N ₂ , SL
1-Penten-3- on*/**	0.35 ± 0.03	3.0 ± 0.1	-	N ₂ , SL, N ₂ /O ₂
2-Methyl-1- penten	0.140 ± 0.015	3.0 ± 0.1	130 (CHa, 1-/2BuOH); 310 (CHa)	N ₂ , SL
Methylcyclo- penten	0.140 ± 0.018	0.50 ± 0.01	20/310 (CHa); 500 (2BuOH); 0.01/0.1 Pa SO ₂	N ₂ , SL
1-Hexen	0.142 ± 0.017	3.0 ± 0.1	78/310 (CHa); 78 (1BuOH)	N ₂ , SL
Cyclohexen	0.085 ± 0.015	1.28 ± 0.05	0 - 0.313 (SO ₂); 0 - 700 (H ₂ O)	SL
α - Pinen	0.040 ± 0.010	1.05 ± 0.05	0 - 0.100 (SO ₂); 0 - 700 (H ₂ O)	SL
β - Pinen	0.040 ± 0.010	3.00 ± 0.05	0 - 0.100 (SO ₂)	SL
Methylen - cyclohexan	0.085 ± 0.015	3.00 ± 0.05	0 - 0.100 (SO ₂)	SL
Methylcyclo- hexen	0.085 ± 0.015	1.20 ± 0.05	0 - 0.100 (SO ₂)	SL

Tab. A.4.: Experimentelle Bedingungen für Partikelbildungsmessungen bei $T = 295 \pm 2$ K. „N₂/O₂“ zeigt dabei an, mit welchen Substanzen Sauerstoffpartialdruckreihen durchgeführt wurden.
O₂-Reihe bei einem Gesamtdruck von *500 mbar/ bei **100 mbar.

A.3. Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolysereaktion

Alken	T [K]	p_{ges} [mbar]	OH-Fänger	k [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	Referenz
MACS	296 ± 2	973 ± 7	C_6H_{12} , (HFO)	4.1 ± 0.4	NEEB [59]
	298 ± 3	1013	C_6H_{12} , (HFO)	2.25 ± 0.74	AL MULLA [119]
	295 ± 2	460 ± 10	-	3.74	Exp.best.
	295 ± 2	460 ± 10	-	3.99, N_2	Exp.best.
2-Methylpropen	298	1013	-	11.1 ± 1.2	WEGENER [120]
BENS	295 ± 2	460 ± 10	-	3.58 ± 0.13	Exp.best.,(UV1)
	295 ± 2	460 ± 10	-	4.19 ± 0.13	Exp.best.,(UV2)
	295 ± 2	460 ± 10	-	4.49 ± 0.04 , N_2	Exp.best.,(UV1)
	295 ± 2	460 ± 10	-	6.24 ± 0.31 , N_2	Exp.best.,(UV2)
1-Buten	298	1013	-	9.64 ± 0.87	WEGENER [120]
1P3L	295	1000	-	17.9	McGILLEN [80]
	293 ± 2	1000	CO	16.4 ± 1.5	O'DWYER [61]
	290 ± 2	1000	C_6H_{12}	17.9 ± 1.8	GROSJEAN [68]
	295 ± 2	460 ± 10	-	21.5 ± 3.2	Exp.best.
4P1L	295 ± 2	460 ± 10	-	11.8 ± 4.5	Exp.best.
3B1L	295	1000	-	4.89	McGILLEN [80]
	295 ± 4	1000	C_6H_{12}	4.9 ± 0.4	GROSJEAN [69]
	295 ± 2	460 ± 10	-	8.64 ± 1.02	Exp.best.

Fortsetzung auf nächster Seite

Alken	T [K]	p_{ges} [mbar]	OH-Fänger	k [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	Referenz
1P3N	295	1000	-	6.03	MCGILLEN [80]
	285 ± 1	-	C_6H_{12}	6.04 ± 0.40	GROSJEAN [69]
	293 ± 2	1000	-	11.7 ± 1.5	O'DWYER [61]
	295 ± 2	460 ± 10	-	6.97 ± 0.46	Exp.best.
4PAL	295 ± 2	460 ± 10	-	7.84 ± 0.22	Exp.best.
1HEX	295	1000	-	10.1	MCGILLEN [80]
	287 ± 1	1000	C_6H_{12}	9.4 ± 0.4	GROSJEAN [117]
	295 ± 2	1000	-	8.2	COX [159]
	295 ± 2	1000	-	13.6, N_2	COX [159]
	299 ± 2	1000	-	11.1 ± 0.3 , N_2	JAPAR [121]
	295 ± 2	460 ± 10	-	11.6 ± 1.5	Exp.best.
2M1P	295	1000	-	13.1	MCGILLEN [80]
	289 ± 4	1000	C_6H_{12}	13.1 ± 1.8	GROSJEAN [69]
	287 ± 1	1000	C_6H_{12}	12.5 ± 1.1	GROSJEAN [117]
	295 ± 2	1000	-	16.9	COX [159]
	295 ± 2	460 ± 10	-	12.0 ± 0.6	Exp.best.
MCPE	296 ± 2	986	C_6H_{12} , 2-Butanol	832 ± 24	CUSICK [81]
	298 ± 2	1000	-	670 ± 100	TREACY [72]
	295 ± 2	460 ± 10	-	510 ± 50	Exp.best.
cHEX	287 ± 1	1000	C_6H_{12}	84.6 ± 1.0	GROSJEAN [117]
	298 ± 2	1000	-	85 ± 8	TREACY [72]
	297 ± 2	1000	-	78 ± 5	NOLTING [160]
	295 ± 1	1000	-	151 ± 10 , N_2	BENNETT [161]
	295 ± 1	1000	-	151 ± 10 , N_2	BENNETT [161]
	299 ± 2	1000	-	169 ± 15 , N_2	JAPAR [121]
Fortsetzung auf nächster Seite					

A.3. Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolysereaktion

Alken	T [K]	p_{ges} [mbar]	OH-Fänger	k [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]	Referenz
cHEX	295 ± 2	500	C_6H_{12}	73.9 ± 2.4	WOLF [17]
MCHe	296 ± 2	973	C_6H_{12}	$74.6 \pm 0.5, \text{N}_2$	GREENE [150]
	296 ± 2	986	C_6H_{12} , 2-Butanol	146 ± 10	CUSICK [81]
	295 ± 2	973	C_6H_{12}	170	KOCH [9]
	298 ± 2	1000	-	166 ± 12	TREACY [72]
	298 ± 1	500	-	181 ± 13	WOLF [48]
MCHa	295 ± 2	973	C_6H_{12}	12	KOCH [9]
	293 ± 2	1000	C_6H_{12} , 2- Propanol	10.6 ± 1.9	GROSJEAN [151]
	298 ± 1	500/1000	-	10 ± 2	WOLF [48]
α -Pinen	297 ± 2	1000	-	86 ± 13	NOLTING [160]
	295 ± 1	1000	-	83 ± 13	ATKINSON [74]
	295 ± 2	973	C_6H_{12}	87	KOCH [9]
	298 ± 1	500	-	85 ± 5	WOLF [48]
β -Pinen	297 ± 2	1000	-	14 ± 2	NOLTING [160]
	296 ± 2	1000	-	21 ± 5	ATKINSON [74]
	295 ± 2	973	C_6H_{12}	15	KOCH [9]
	298 ± 1	500	-	16 ± 2	WOLF [48]

Tab. A.5.: Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolysereaktion der verwendeten Substanzen mit Literaturangaben für den in den vorgestellten Experimenten entsprechendem Temperaturbereich. „Exp.best.“ kennzeichnet in der Aerosolzelle der eigenen Arbeitsgruppe bestimmte Werte.

A.3.1. Ergebnisse der einzelnen Kinetikmessungen

Kennung	$p_0(\text{Alken})$ [Pa]	$p_0(\text{Ozon})$ [Pa]	rel. Verbrauch α	k [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecule}\cdot\text{s}}$]
1HEXS020	2.10	0.442	1.46	9.74
1HEXS021	0.93	0.433	1.42	11.78
1HEXS022	1.40	0.461	1.43	11.31
1HEXS023	2.30	0.892	1.37	12.52
1HEXS024	0.98	1.860	1.18	12.90
2M1PS024	2.00	0.456	1.71	11.49
2M1PS025	0.99	0.671	1.63	12.06
2M1PS026	1.70	0.442	1.82	11.68
2M1PS027	2.20	0.887	1.74	12.29
2M1PS028	0.99	1.810	1.39	12.44
MCPES028	0.54	0.258	2.26	463.12
MCPES030	1.10	0.425	2.30	553.12
3B1LS016	1.96	0.435	1.49	8.64
3B1LS017	1.67	0.245	1.33	9.05
3B1LS018	1.11	0.185	1.36	8.23
1P3LS010	1.88	0.380	1.64	21.0
1P3LS011	0.70	0.945	1.02	20.6
1P3LS013	2.88	0.467	1.32	23.0
1P3LN013	0.71	0.289	0.76	29.2
1P3LN014	2.97	0.495	1.04	28.8
4P1LS007	0.95	0.188	2.16	12.35
4P1LS008	1.50	0.195	1.98	9.14
4P1LS009	0.50	0.144	2.06	22.63
4P1LS010	0.30	0.583	1.52	8.64
4P1LS011	1.20	0.292	1.07	11.93
4P1LS016	1.30	0.294	1.60	8.64
4P1LS017	0.50	0.473	0.93	9.05

Fortsetzung auf nächster Seite.

A.3. Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolysereaktion

Kennung	$p_0(\text{Alken})$ [Pa]	$p_0(\text{Ozon})$ [Pa]	rel. Verbrauch α	k [$10^{-18} \frac{\text{cm}^3}{\text{molecul} \cdot \text{s}}$]
1P3NSKin1	0.62	0.195	3.24	5.06
1P3NSKin2	1.09	0.201	1.34	6.28
1P3NSKin3	2.63	0.263	1.64	7.18
1P3NSKin4	1.44	0.277	1.21	6.91
4PALSKin1	4.13	0.484	1.57	7.98
4PALSKin2	2.03	0.503	1.17	7.82
4PALSKin3	1.55	0.507	1.09	7.53
4PALSKin4	4.95	0.492	0.92	8.02
MACSS026	5.10	0.421	2.36	3.74
MACSN028	5.70	0.411	2.70	3.99
BENSS027	5.20	0.428	2.03	3.70
BENSS058	5.0	0.898	1.98	4.12
BENSS059	2.0	0.917	1.49	4.20
BENSS060	5.0	0.896	1.75	4.32
BENSS061	2.0	0.931	1.49	4.12
BENSN030	5.10	0.441	2.16	4.44
BENSN101	5.0	0.819	1.64	5.93
BENSN102	2.0	0.869	1.14	6.38
BENSN103	5.0	0.851	1.65	6.17
BENSN104	2.0	0.886	1.32	6.46

Tab. A.6.: Angabe der Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der in Kap. 6.1 präsentierten Kinetikmessungen. Zur Benennung der einzelnen Experimente: Nach einem vierstelligen Kürzel für die Substanz folgt „S“ oder „N“ für Synthetische Luft bzw. Stickstoff als Badgas. Die am Ende stehende laufende Nummer dient lediglich der Unterscheidung. Die Farben entsprechen denen der Auftragungen in der Auswertung, Abschnitt 6.1.

B. Kohlenstoffmonoxidausbeuten der einzelnen Experimente

Alken	t_R [s]	p_{ges} (Badgas) [mbar]	$\Delta(\text{O}_3)$ [Pa]	$Y(\text{CO})_{\text{exp}}$
1HEX	345	1002 (SL)	0.94	0.26
		33 (SL)	1.00	0.18
		999 (N ₂)	0.98	0.24
		31 (N ₂)	1.03	0.20
2M1P	345	1023 (SL)	0.87	0.11
		33 (SL)	1.04	0.13
		1006 (N ₂)	0.89	0.11
		32 (N ₂)	1.04	0.14
MCPE	223	973 (SL)	0.97	0.38
		48 (SL)	1.06	0.44
		1010 (N ₂)	0.88	0.33
		47 (N ₂)	1.01	0.32

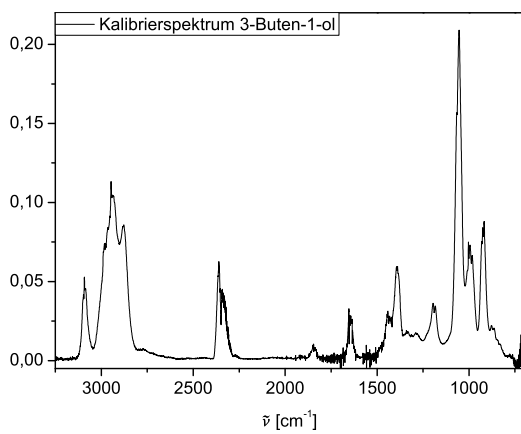
Tab. B.1.: Auflistung der experimentell bestimmten CO-Ausbeuten für die C₆-Kohlenwasserstoffverbindungen.

B. Kohlenstoffmonoxidausbeuten der einzelnen Experimente

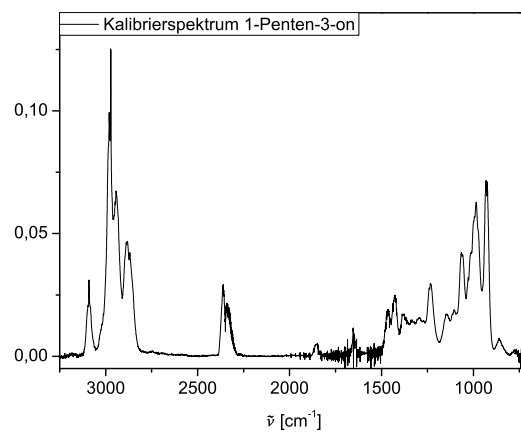
Alken	t_R [s]	p_{ges} (Badgas) [mbar]	$\Delta(O_3)$ [Pa]	$Y(CO)_{exp}$
3B1L	702	998 (SL)	0.89	0.14
		30 (SL)	1.02	0.23
		1002 (N ₂)	0.89	0.11
		31 (N ₂)	0.95	0.14
1P3L	702	1003 (SL)	0.91	0.12
		33 (SL)	1.01	0.21
		996 (N ₂)	0.91	0.10
		28 (N ₂)	1.06	0.16
4P1L	462	502 (SL)	0.86	0.09
		47 (SL)	0.89	0.15
		21 (SL)	1.00	0.16
		495 (N ₂)	0.93	0.09
		51 (N ₂)	0.88	0.12
		19 (N ₂)	0.89	0.13
1P3N	582	997 (SL)	0.94	0.27
		32 (SL)	1.01	0.44
		1001 (N ₂)	0.92	0.27
		29 (N ₂)	1.08	0.32
4PAL	582	995 (SL)	1.00	0.17
		33 (SL)	1.01	0.34
		994 (N ₂)	0.97	0.17
		32 (N ₂)	0.98	0.29
MACS	1200	1001 (SL)	1.00	0.04
		31 (SL)	1.00	0.12
		997 (N ₂)	0.99	0.07
		29 (N ₂)	1.01	0.15
BENS	1200	1003 (SL)	0.98	0.10
		30 (SL)	0.97	0.15
		999 (N ₂)	0.99	0.10
		34 (N ₂)	1.01	0.17

Tab. B.2.: Auflistung der experimentell bestimmten CO-Ausbeuten für die vor-oxidierten Kohlenwasserstoffverbindungen.

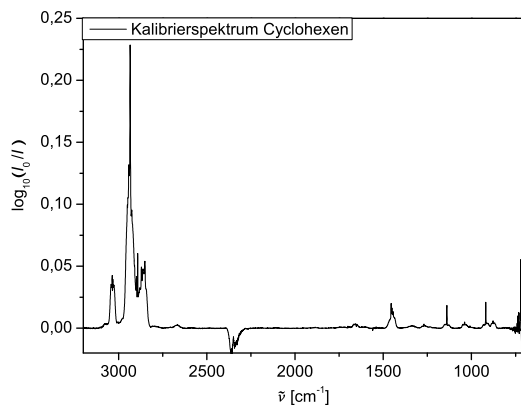
C. Reinspektren der verwendeten Substanzen (Auswahl)



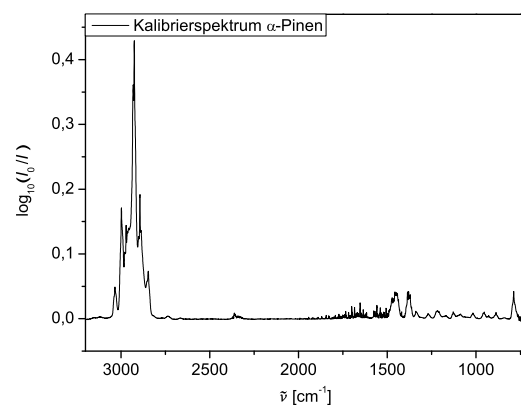
(a) $p_{3B1L} = 5.75$ Pa, $p_{ges} = 1000$ mbar SL.



(b) $p_{1P3L} = 3.14$ Pa, $p_{ges} = 1000$ mbar SL.



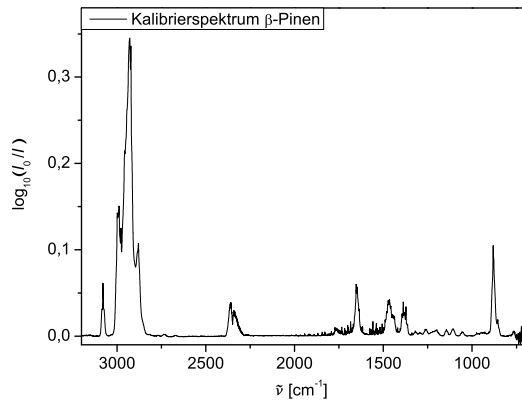
(c) $p_{CHEX} = 1.74$ Pa, $p_{ges} = 500$ mbar SL.



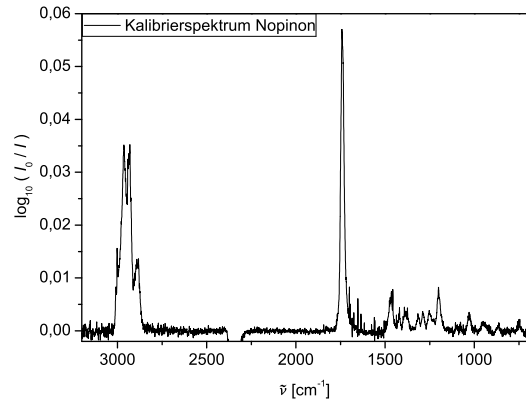
(d) $p_{\alpha-Pinen} = 1.74$ Pa, $p_{ges} = 500$ mbar SL.

Abb. C.1.: Kalibrierspektren aus [48] und [17] unter Angabe der verwendeten Partialdrücke, Gesamtdrücke und Badgase.

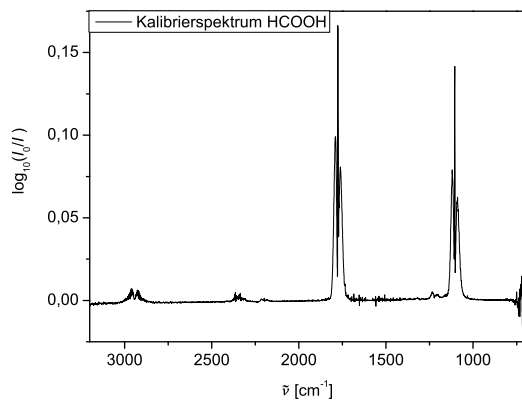
C. Reinspektren der verwendeten Substanzen (Auswahl)



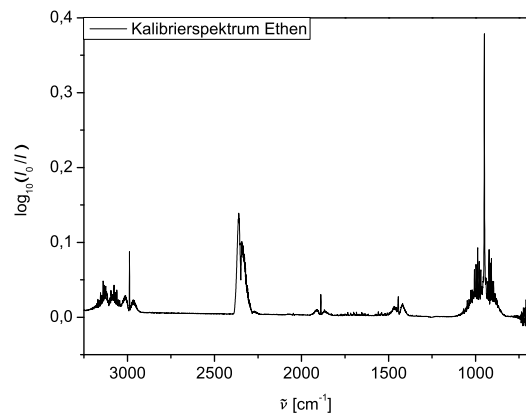
(a) $p_{\beta\text{-Pinen}} = 5.26 \text{ Pa}$, $p_{\text{ges}} = 1000 \text{ mbar SL}$.



(b) $p_{\text{Nopinon}} = 1.30 \text{ Pa}$, $p_{\text{ges}} = 1000 \text{ mbar N}_2$.



(c) $p_{\text{HCOOH}} = 0.80 \text{ Pa}$, $p_{\text{ges}} = 1000 \text{ mbar SL}$.

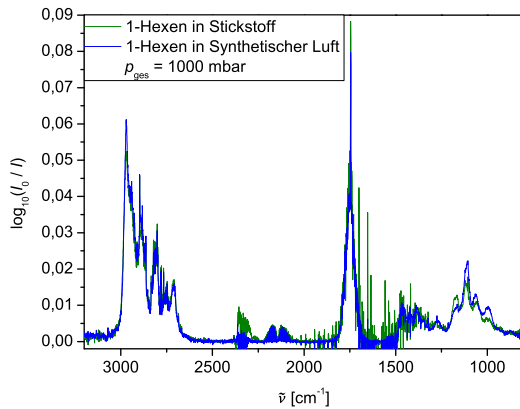


(d) $p_{\text{Ethen}} = 4.92 \text{ Pa}$, $p_{\text{ges}} = 1000 \text{ mbar SL}$.

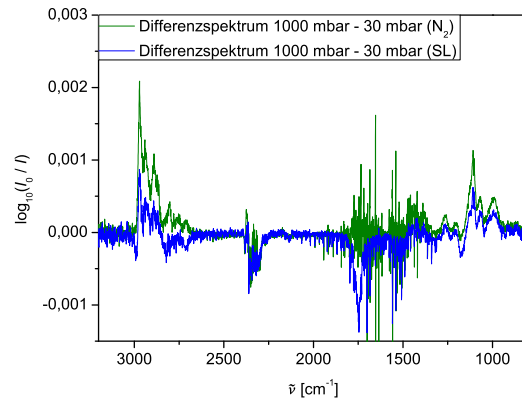
Abb. C.2.: Kalibrierspektren aus [48] und [17] unter Angabe der verwendeten Partialdrücke, Gesamtdrücke und Badgase.

D. Ergänzende Abbildungen zu Produktbildungsstudien

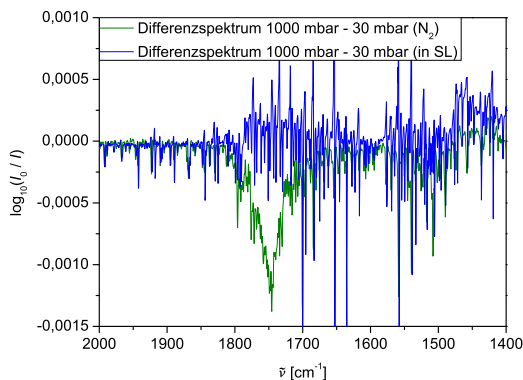
D.1. 1-Hexen



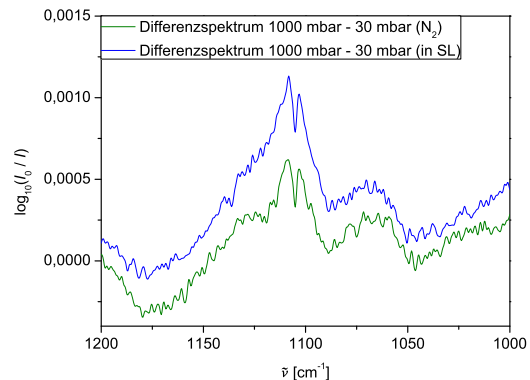
(a) Darstellung des Gesamtreaktionsspektrums des 1-Hexens in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas bei einem Gesamtdruck von jeweils 1000 mbar.



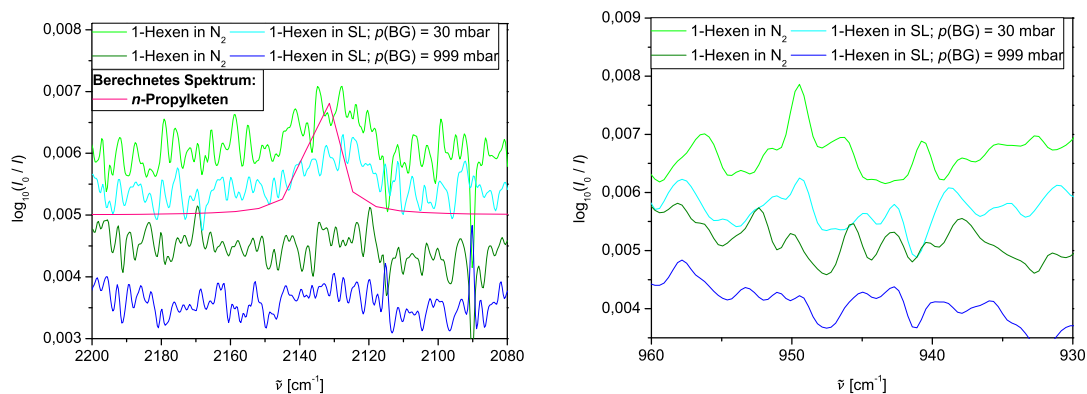
(b) Differenzspektrern zwischen Hoch- und Niederdruckmessungen des 1-Hexens in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.



(c) Differenzspektrern der Carbonylabsorbanz.



(d) Differenzspektrern der Ameisensäureabsorbanz.

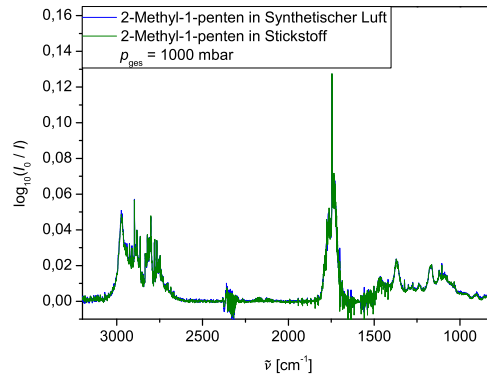


(a) Reaktionsspektren der Hoch- und Niederdruckmessungen des 1-Hexens im Detailbereich der Ketenabsorbanz. Sämtliche Spektren wurden CO-bereinigt.

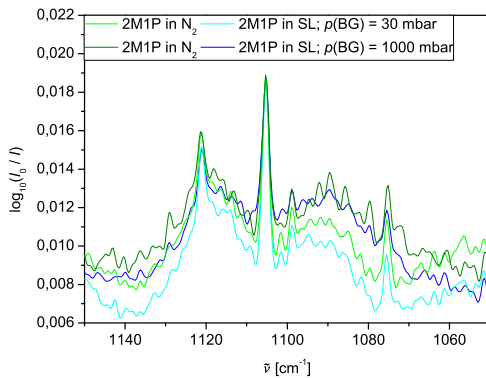
(b) Reaktionsspektren der Hoch- und Niederdruckmessungen des 1-Hexens, jeweils in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.

Abb. D.1.: Detailbereiche der 1-Hexen-Reaktionsspektren.

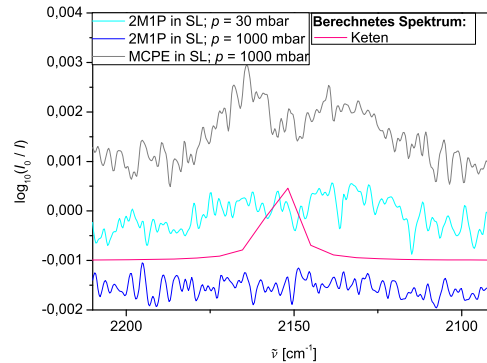
D.2. 2-Methyl-1-penten



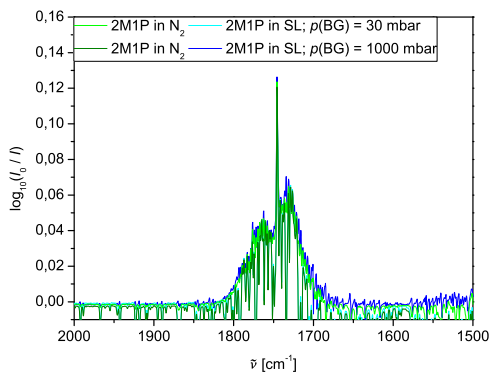
(a) Gesamtansicht der Reaktionsspektren.



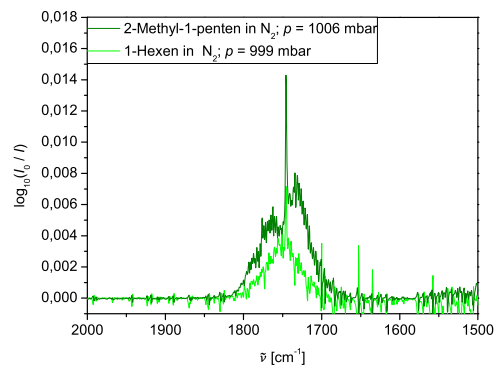
(b) Ameisensäure.



(c) Ketenabsorbanz nach CO-Bereinigung.



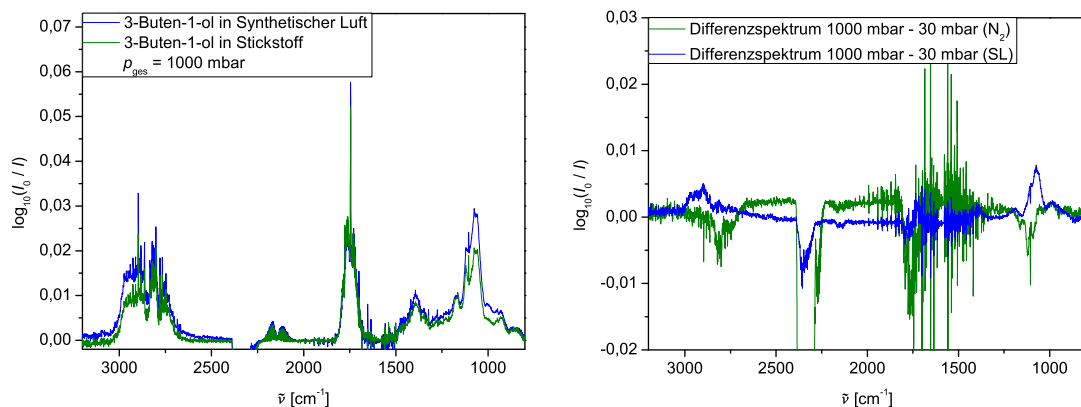
(d) Carbonylbereich.



(e) Vergleich der Formaldehydausbeute (2M1P, 1HEX).

Abb. D.2.: Gesamtansicht und Detailbereiche der Reaktionsspektren des 2-Methyl-1-pentens und Vergleich der Formaldehydausbeuten mit 1-Hexen.

D.3. 3-Buten-1-ol



(a) Darstellung des Gesamtreaktionsspektrums des 3-Buten-1-ols in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas bei einem Gesamtdruck von jeweils 1000 mbar. (b) Differenzspektren zwischen Hoch- und Niederdruckmessungen des 3-Buten-1-ols in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.

Abb. D.3.: Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für 3-Buten-1-ol.

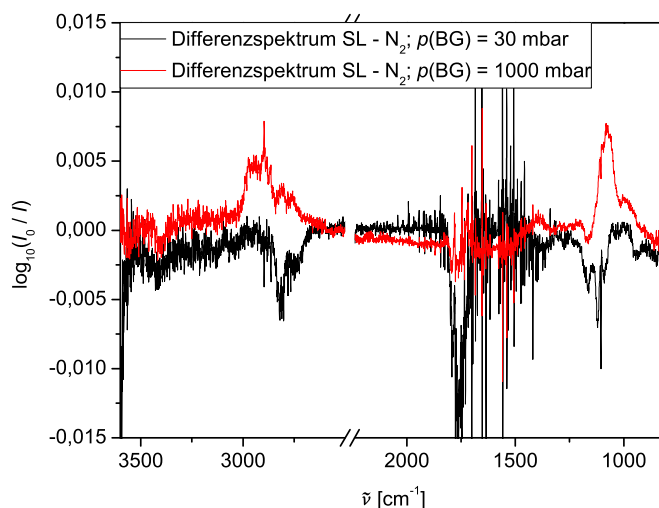
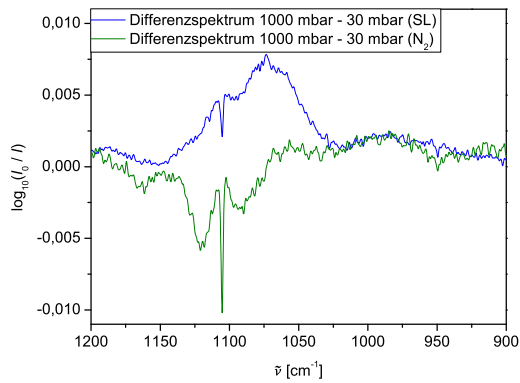
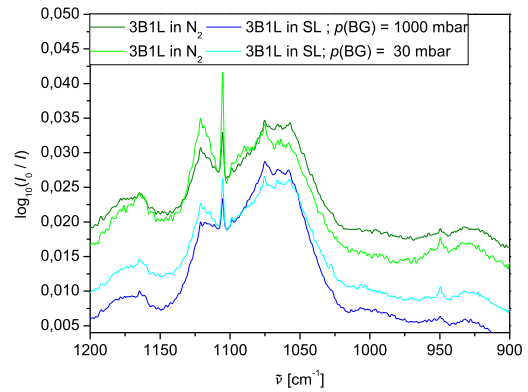


Abb. D.4.: Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für 3-Buten-1-ol, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, durch die Achsenunterbrechung wird lediglich das CO_2 -Signal ausgeblendet.

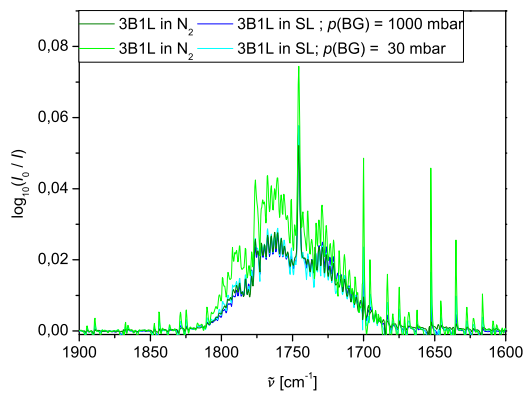
D.3. 3-Buten-1-ol



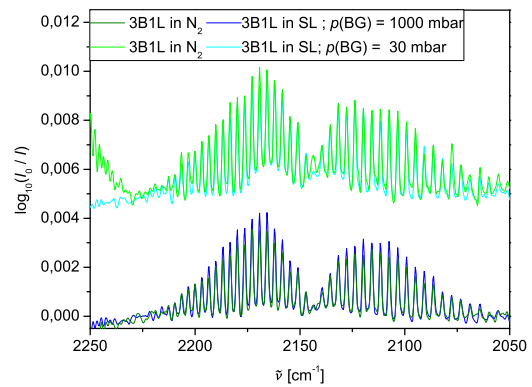
(a) Ameisensäure, Differenzspektren.



(b) Ameisensäure und Ethen, Reaktionsspektren.



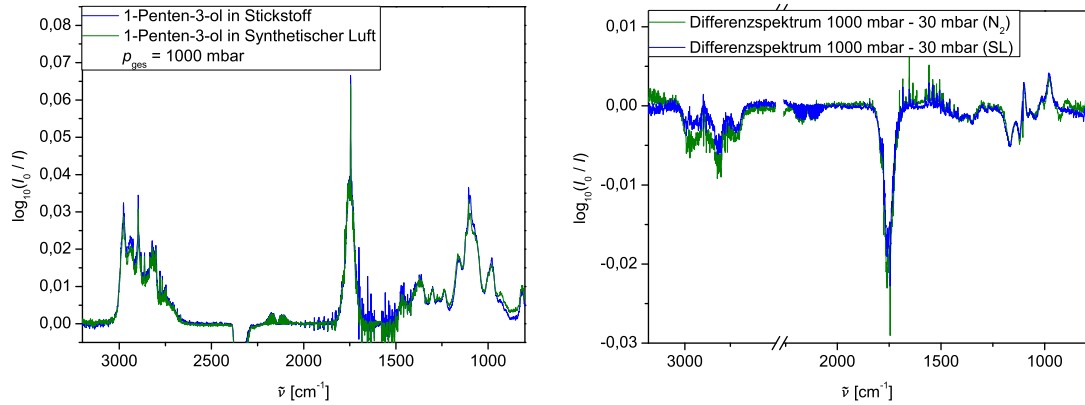
(c) Formaldehyd.



(d) CO- bzw. Ketenabsorbanz.

Abb. D.5.: Detailbereiche der Reaktionsspektren des 3-Buten-1-ols.

D.4. 1-Penten-3-ol



(a) Darstellung des Gesamtreaktionsspektrums des 1-Penten-3-ols in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas bei einem Gesamtdruck von jeweils 1000 mbar. (b) Differenzspektren zwischen Hoch- und Niederdruckmessungen des 1-Penten-3-ols in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.

Abb. D.6.: Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für 1-Penten-3-ol.

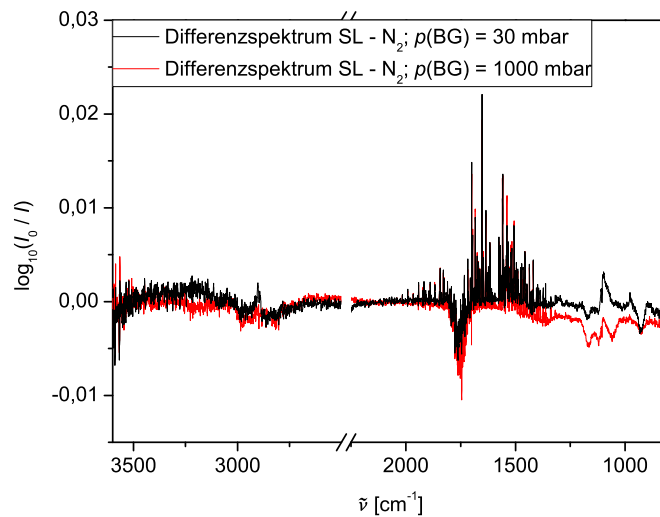
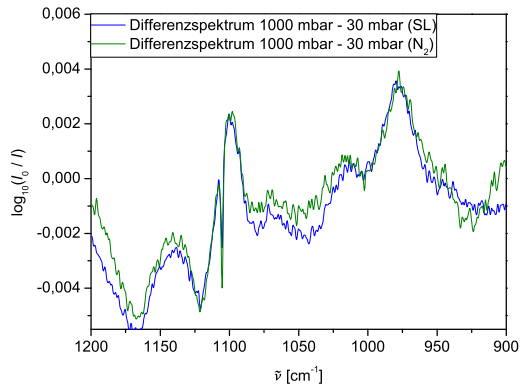
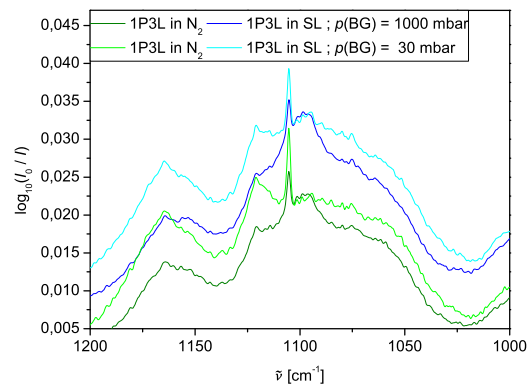


Abb. D.7.: Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für 1-Penten-3-ol, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, durch die Achsenunterbrechung wird lediglich das CO_2 -Signal ausgeblendet.

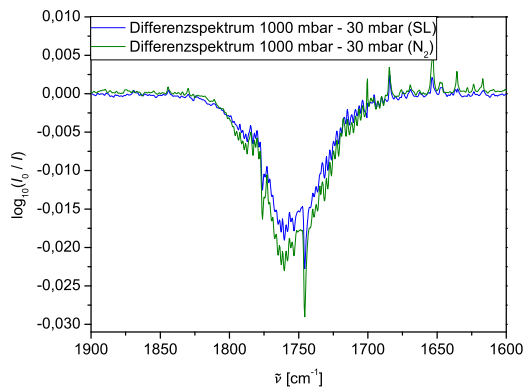
D.4. 1-Penten-3-ol



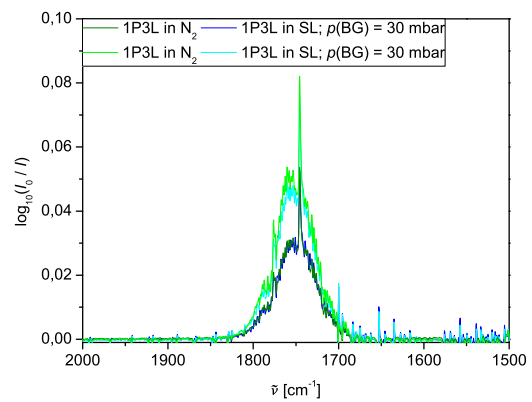
(a) Ameisensäure, Differenzspektren.



(b) Ameisensäure, Reaktionsspektren.



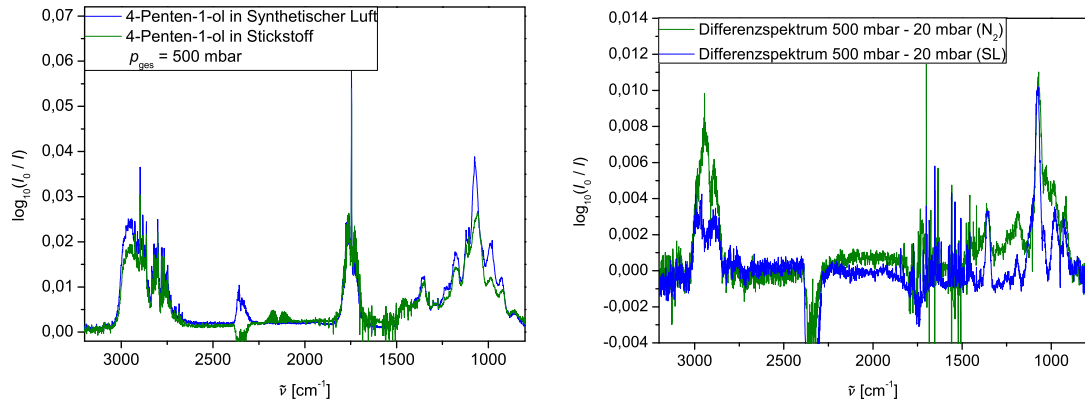
(c) Formaldehyd, Differenzspektren.



(d) Formaldehyd, Reaktionsspektren.

Abb. D.8.: Detailbereiche der Reaktionsspektren des 1-Penten-3-ols.

D.5. 4-Penten-1-ol



(a) Darstellung des Gesamtreaktionsspektrums des 4-Penten-1-ols in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas bei einem Gesamtdruck von jeweils 500 mbar. (b) Differenzspektrern zwischen Hoch- und Niederdruckmessungen des 4-Penten-1-ols in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.

Abb. D.9.: Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektrern unter verschiedenen Druckregimes für 4-Penten-1-ol.

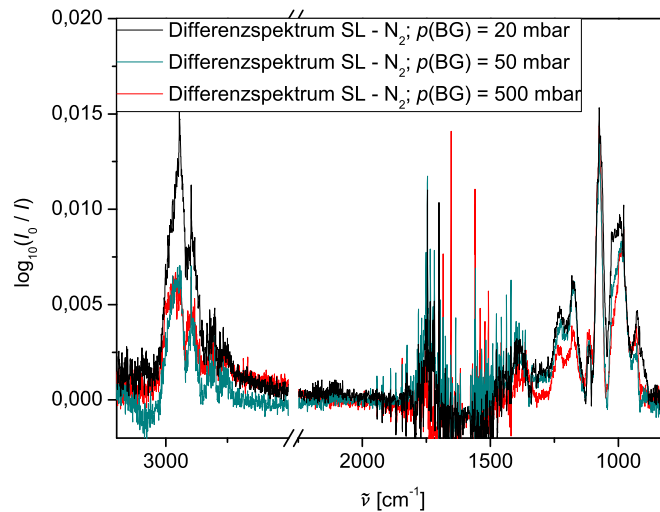
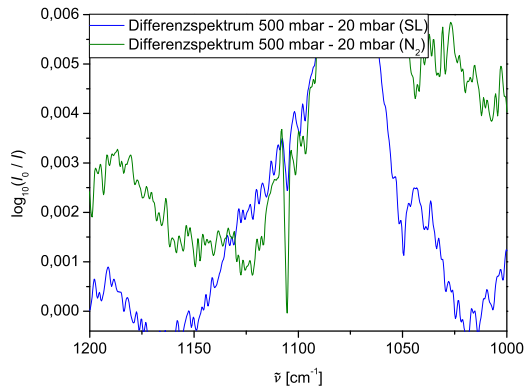
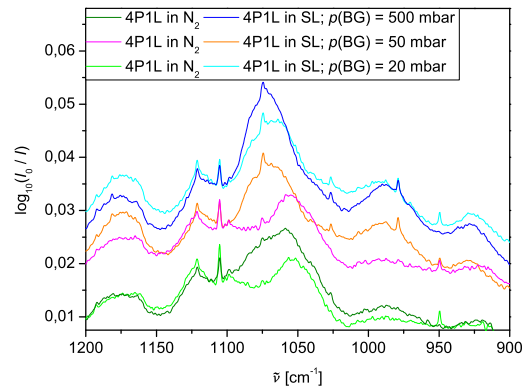


Abb. D.10.: Differenzspektrern zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff des 4-Pentenols, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, durch die Achsenunterbrechung wird lediglich das CO_2 -Signal ausgeblendet.

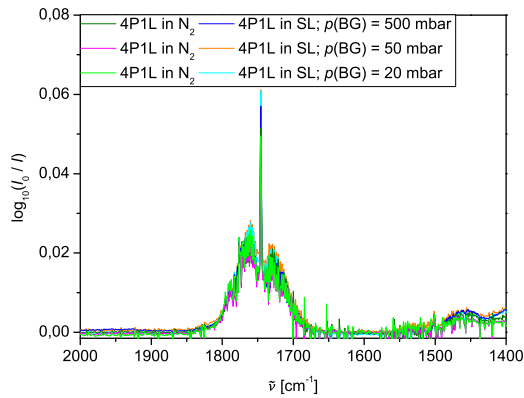
D.5. 4-Penten-1-ol



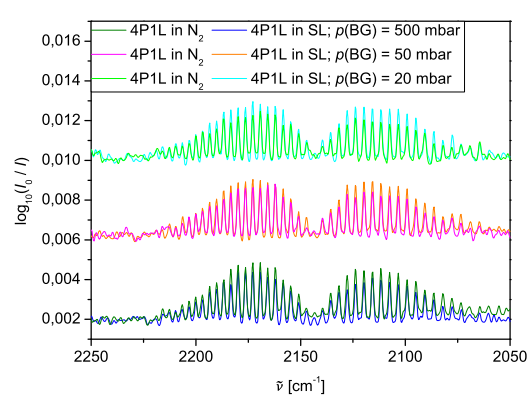
(a) Ameisensäure, Differenzspektren.



(b) Ameisensäure, Ethen, Gerüstschwingungen.



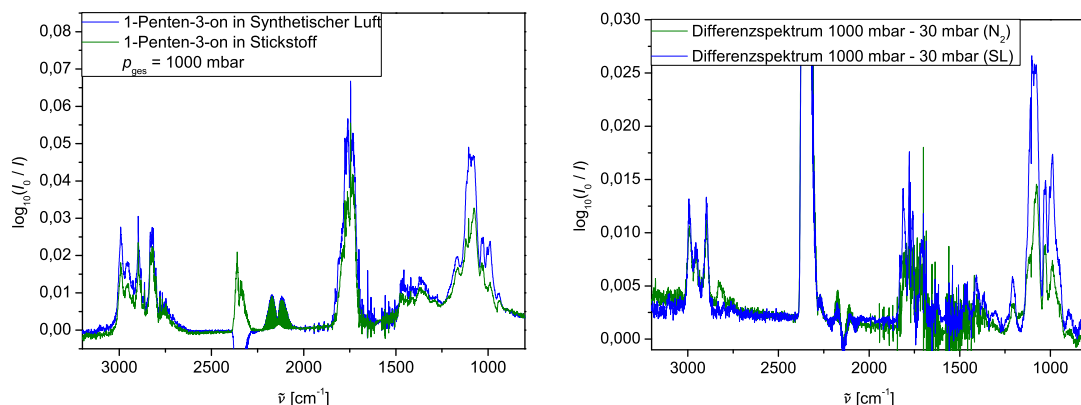
(c) Carbonylbereich.



(d) Vergleich der CO-Banden.

Abb. D.11.: Detailbereiche der Reaktionsspektren des 4-Penten-1-ols.

D.6. 1-Penten-3-on



(a) Darstellung des Gesamtreaktionsspektrums des 1-Penten-3-ons in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas bei einem Gesamtdruck von jeweils 1000 mbar. (b) Differenzspektren zwischen Hoch- und Niederdruckmessungen des 1-Penten-3-ons in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.

Abb. D.12.: Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für 1-Penten-3-on.

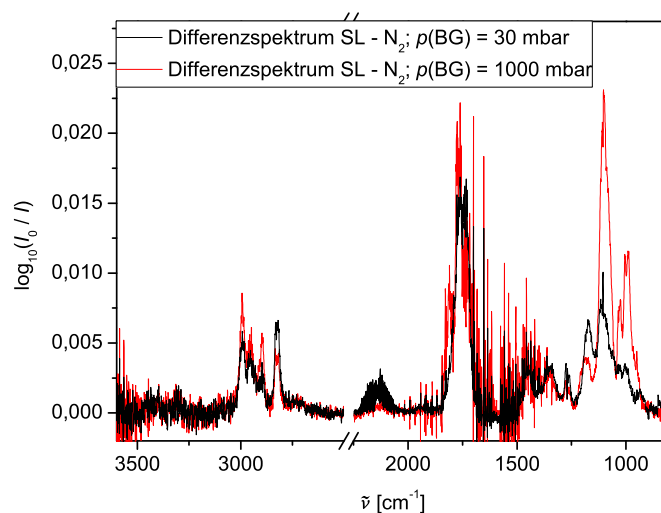
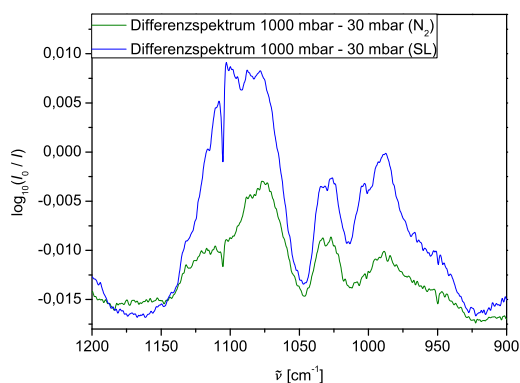
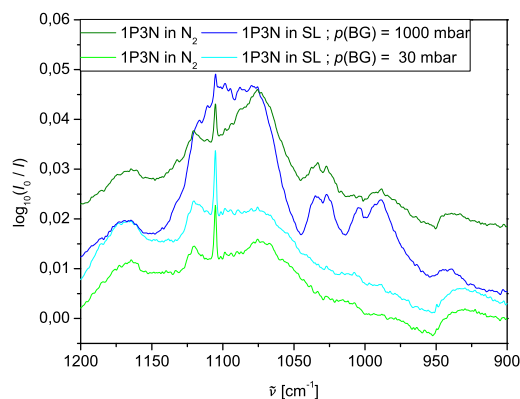


Abb. D.13.: Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für 1-Penten-3-on, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen.

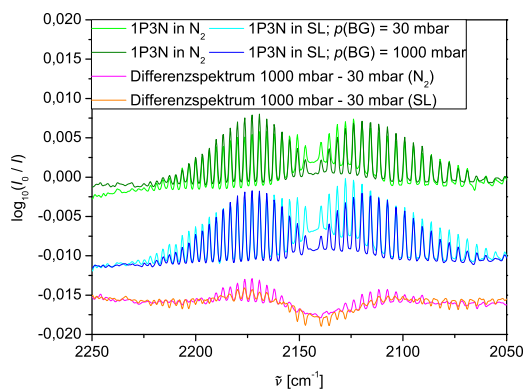
D.6. 1-Penten-3-on



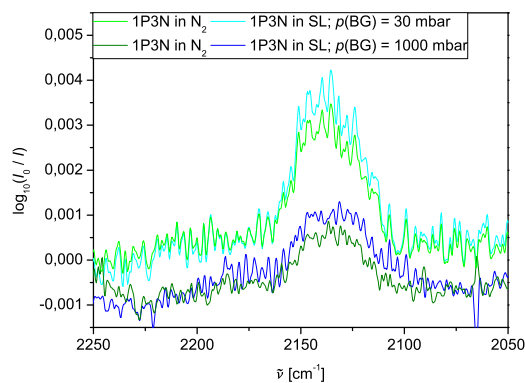
(a) Ameisensäure und Ethen, Differenzspektr.



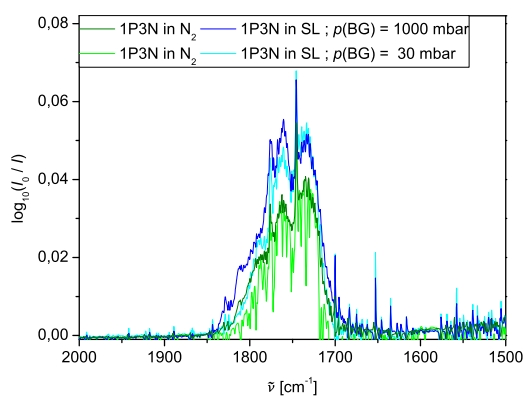
(b) Ameisensäure und Ethen, Reaktionsspektr.



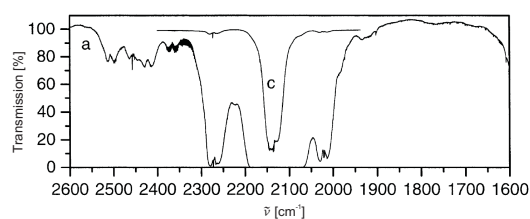
(c) CO-Bereich, Reaktions- und Differenzspektr.



(d) Ketenabsorbanz 1-Penten-3-on.



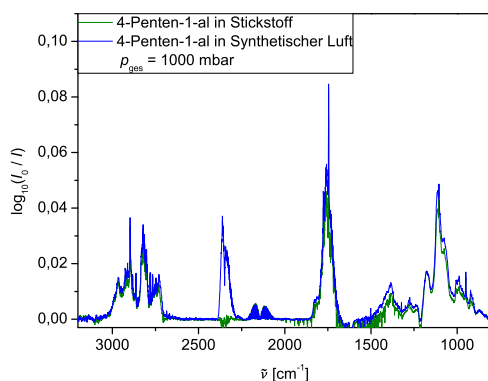
(e) Formaldehyd, Reaktionsspektren.



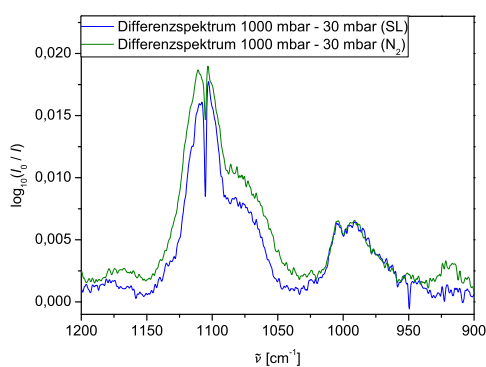
(f) Ausschnitt aus einem Literaturspektrum für Methylketen, entnommen aus WINTHER *et al.* [127].

Abb. D.14.: Detailbereiche der Reaktionsspektren des 1-Penten-3-ons.

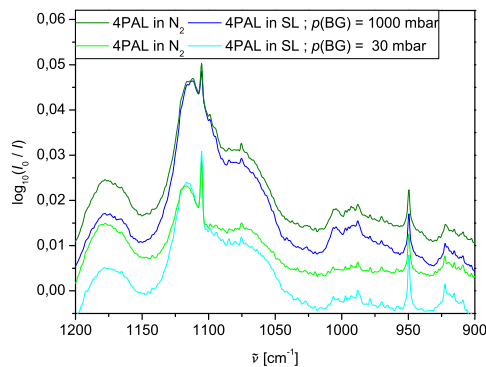
D.7. 4-Penten-1-al



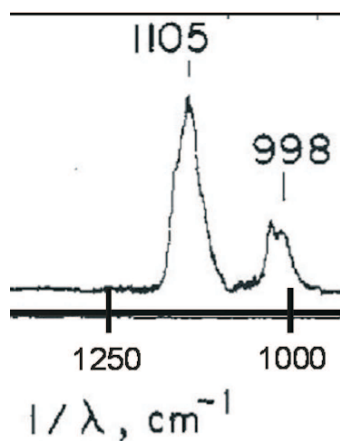
(a) Reaktionsspektren des 4-Penten-1-als.



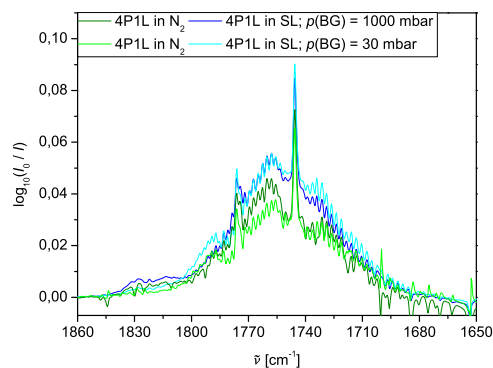
(b) Ameisensäure, Ethen, Differenzspek-
tren.



(c) Ameisensäure, Ethen, Gerüstschwin-
gungen.



(d) Literaturspektrum Amei-
sensäureanhydrid nach
NIKI *et al.* [60].



(e) Carbonylbereich.

Abb. D.15.: Gesamtansicht und Detailbereiche der Reaktionsspektren des 4-Penten-1-als.

D.7. 4-Penten-1-al

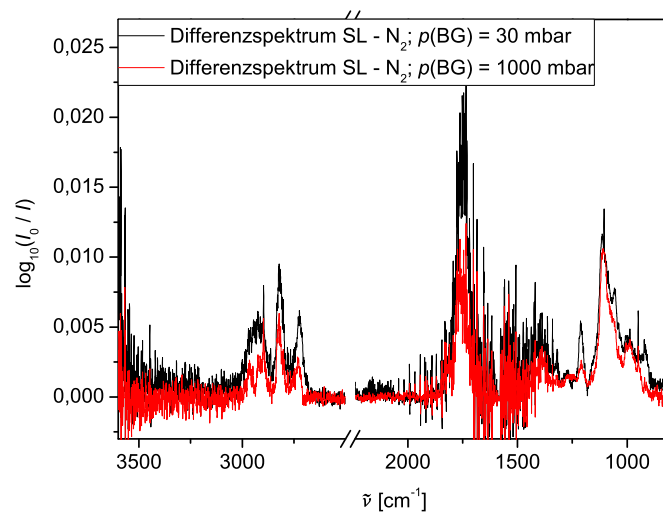
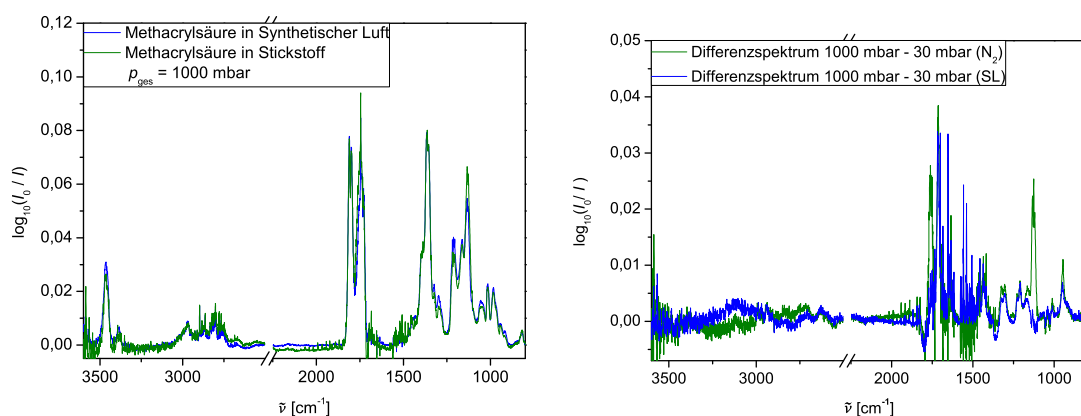


Abb. D.16.: Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für 4-Pentenal, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen.

D.8. Methacrylsäure

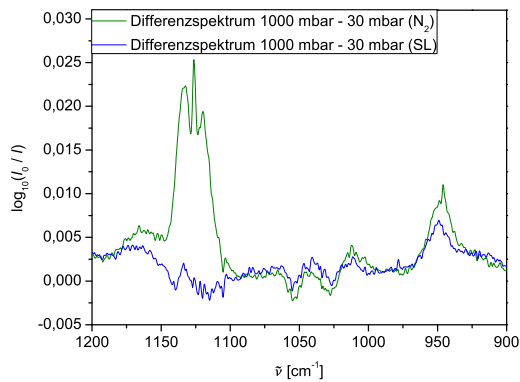


(a) Darstellung des Gesamtreaktionsspektrums der Methacrylsäure in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas bei einem Gesamtdruck von jeweils 1000 mbar.

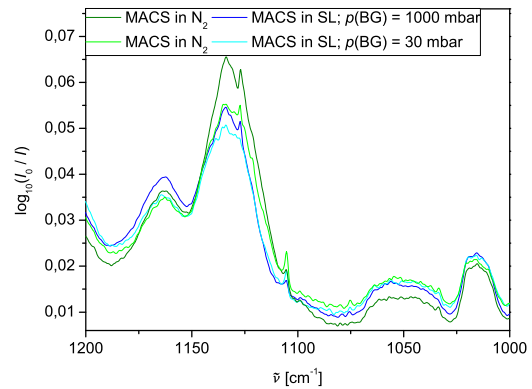
(b) Differenzspektren zwischen Hoch- und Niederdruckmessungen der Methacrylsäure in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.

Abb. D.17.: Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für Methacrylsäure.

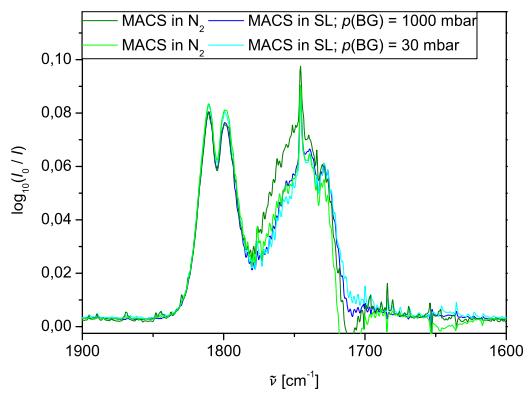
D.8. Methacrylsäure



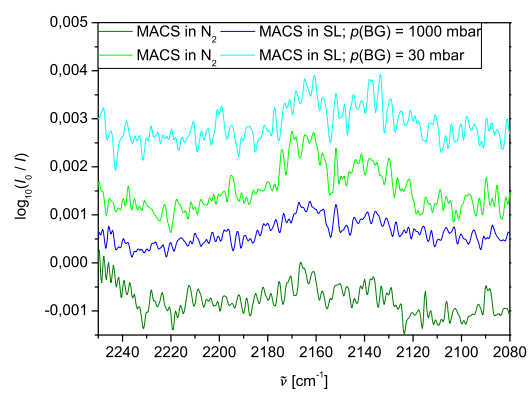
(a) Ameisensäure, Differenzspektren.



(b) Ameisensäure, Reaktionsspektren.



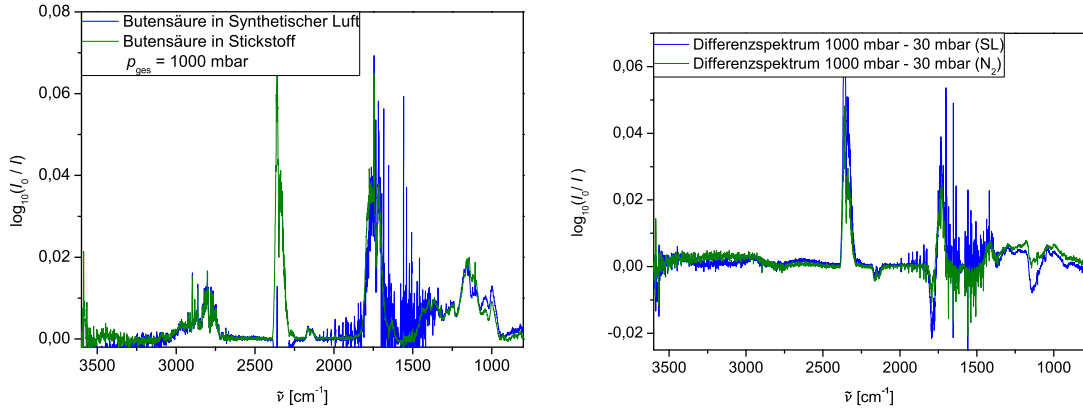
(c) Carbonylbereich.



(d) Vergleich der Ketten-Banden.

Abb. D.18.: Detailbereiche der Reaktionsspektren der Methacrylsäure.

D.9. Butensäure



- (a) Darstellung des Gesamtreaktionsspektrums der Butensäure in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas bei einem Gesamtdruck von jeweils 1000 mbar.
- (b) Differenzspektren zwischen Hoch- und Niederdruckmessungen der Butensäure in Synthetischer Luft und Stickstoff als Badgas.

Abb. D.19.: Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für Butensäure.

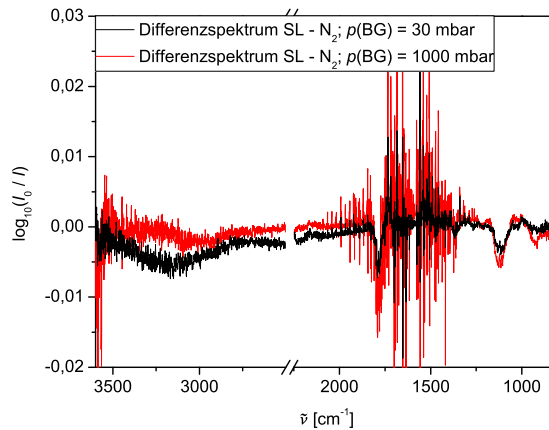
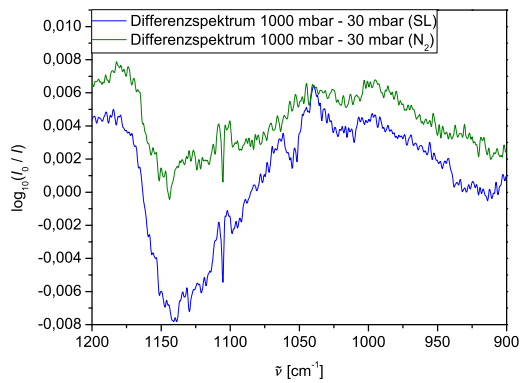
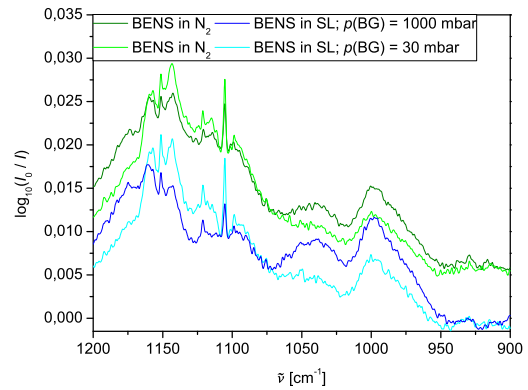


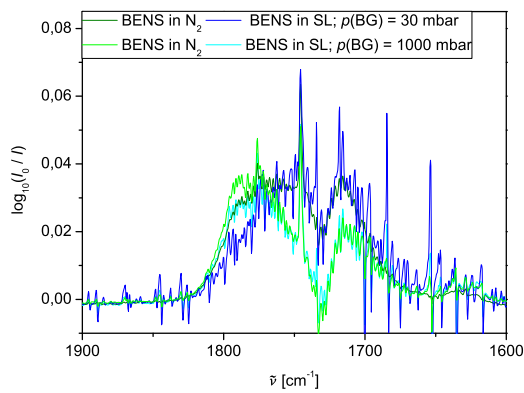
Abb. D.20.: Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für Butensäure, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, durch die Achsenunterbrechung wird lediglich das CO_2 -Signal ausgeblendet.



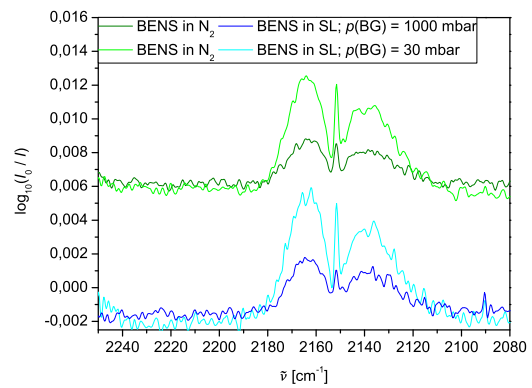
(a) Ameisensäure, Differenzspektren.



(b) Ameisensäure, Reaktionsspektren.



(c) Carbonylbereich.



(d) Vergleich der Keten-Banden.

Abb. D.21.: Detailbereiche der Reaktionsspektren der Butensäure.

E. Ergänzende Abbildungen zur Partikelbildung - Butensäureozonolyse unter Zugabe verschiedener Additiva

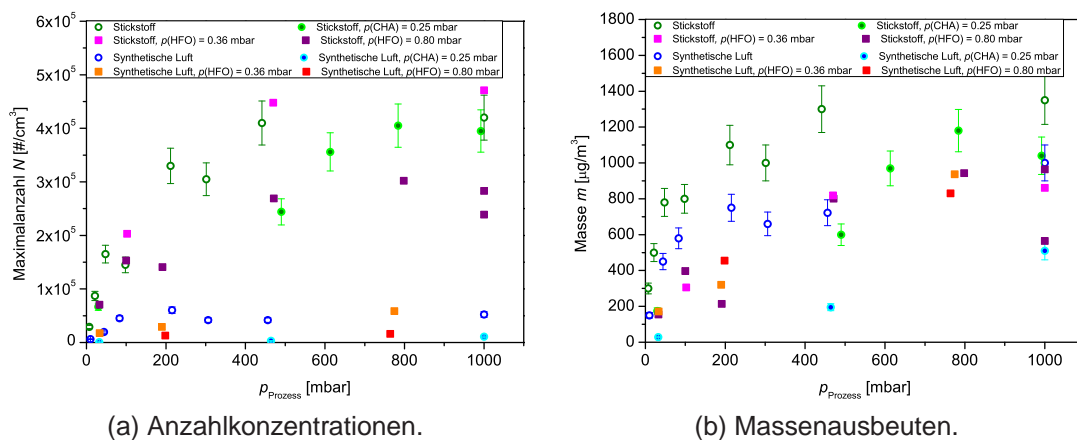


Abb. E.1.: Untersuchung des Einflusses der Badgase und verschiedener Badgase und Additiva auf die Partikelausbeuten bei der Butensäureozonolyse ($T = 295 \pm 2$ K).

F. Ergänzende Werte zu Clusterstabilitäten unter SO₂-Beteiligung

Verbindung / Cluster	Abb.	$\Delta_f H(0\text{ K})^*$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_f G^0(298.150\text{ K})$ [kJ mol ⁻¹]	Vorläufer
H ₂ SO ₄	ohne	-1838739.8	-1838613.6	SO ₂
H ₂ SO ₄ **	ohne	-1838980.0	-1838848.8	
Wasser	ohne	-200741.7	-200676.130	ohne
Wasser + H ₂ SO ₄	6.56a	-2039528.0	-2039283.4	
Wasser**	ohne	-200756.4	-200691.9	
Wasser + H ₂ SO ₄ **	ohne	-2039780.4	-2039530.7	
Pentanal	6.55a	-713751.6	-713096.3	Cyclohexen
Pentanal + H ₂ SO ₄	6.56b	-2552538.2	-2551707.2	
4-Oxobutansäure	6.55b	-1002512.3	-1002077.4	
4-Oxobutansäure + H ₂ SO ₄ (I)	6.56c	-2841316.1	-2840700.0	
4-Oxobutansäure + H ₂ SO ₄ (II)	6.56d	-2841331.9	-2840700.1	
Cyclohexanon	6.55c	-813855.5	-813146.2	Methylencyclohexan
Cyclohexanon + H ₂ SO ₄	6.56e	-2652651.7	-2651763.8	
Pinonaldehyd	6.55d	-1421099.5	-1419946.0	α -Pinen
Pinonaldehyd + H ₂ SO ₄	6.56f	-3259889.9	-3258560.6	
Norpinsäure	6.55e	-1609892.8	-1608863.6	α/β -Pinen
Norpinsäure + H ₂ SO ₄	6.56g	-3448701.0	-3447622.3	
Pininsäure	6.55f	-1713141.8	-1711964.7	
Pininsäure + H ₂ SO ₄	6.56h	-3551948.2	-3550700.8	

Tab. F.1.: * Ohne Nullpunktenergiekorrektur.

**Mit 6-311++G(3df,3pd) statt 6-311+G(d,p) als Basissatz.

Grundzustandsenergien der verschiedenen organischen Verbindungen, der Schwefelsäure und der Cluster.

G. Ergänzung zur UV-Analytik

Die größte Fehlerquelle für die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten bildet wahrscheinlich die Ozonkonzentrationsbestimmung über UV-Absorption (s. Kap. 4.2.1 und 4.2.1.2). Während sich die Konzentration der Kohlenwasserstoffverbindungen mit einer hohen Genauigkeit volumetrisch bestimmen lässt (nach Ergebnissen von WOLF 5 - 10 % bei Eingabe über die Vormischkammer [48], bei direktem Einfüllen in die Aerosolzelle ist die Abweichung sogar noch eine Größenordnung kleiner), ist die Bestimmung des Ozonanfangespartialdrucks scheinbar fehlerbehafteter.

In Tabelle 4.2 (Kapitel 4.2.2, S. 94) wurde gezeigt, dass die Ergebnisse für die Ozonkonzentration nicht sehr stark von der verwendeten Messart abhängen, sondern unabhängig von verwendetem UV-Aufbau fast identische Ergebnisse lieferten. Allerdings stellte sich in den Partikelbildungsexperimenten mit den reinen Kohlenwasserstoffverbindungen heraus, dass die nachträglich ausgewertete Ozonkonzentration systematisch etwas unter der im Experimentverlauf mit Hilfe der aktuell angezeigten Spannung abgeschätzten lag. Der Grund muss im Umbau der UV-Optiken hin zu UV-AUFBAU 2 liegen, der direkt vor der Untersuchung dieser Verbindungen erfolgte, während die voroxidierten Spezies sämtlich mit UV-AUFBAU 1 bearbeitet wurden. Der neuere Aufbau besitzt eine leistungsfähigere UV-Lampe, die zudem weniger Leistungsschwankungen aufweist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass mit diesem Werte mit einer höheren Verlässlichkeit erhalten werden. Dies hatte in den Partikelbildungsmessungen keine großen Auswirkungen, wie einige Nachmessungen mit Butensäure bestätigten.

Allerdings wurden in den Kinetikexperimenten signifikante und systematische vom UV-Aufbau abhängige Unterschiede zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten festgestellt. Die Werte mit UV-AUFBAU 2 fielen deutlich höher aus, wie ein Vergleich der Werte für Butensäure auf Seite VII zeigt.

Vermutlich bietet die UV-Lampe des UV-AUFBAU 2 durch die höhere Strahlungsleistung eine verbesserte Nachweisempfindlichkeit, während die geringere Leistung und höhere Schwankungsanfälligkeit des älteren Modells zu einer tendenziellen Überschätzung der Ozonkonzentration geführt haben können, was den Geschwindigkeitskoeffizienten verringert (s. Gl. 2.17).

Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Unsicherheiten noch immer innerhalb der üblichen Schwankungsbreite von Kinetikmessungen, die immer auch ein Stück weit vom experimentellen Aufbau beeinflusst werden, bewegen. Unter Umständen ist trotzdem eine Überarbeitung der Auswertungsschemata sinnvoll, um genauere Aussagen über geringere Ozonkonzentrationsbereiche treffen zu können.

H. Ergänzende Reaktionsmechanismen

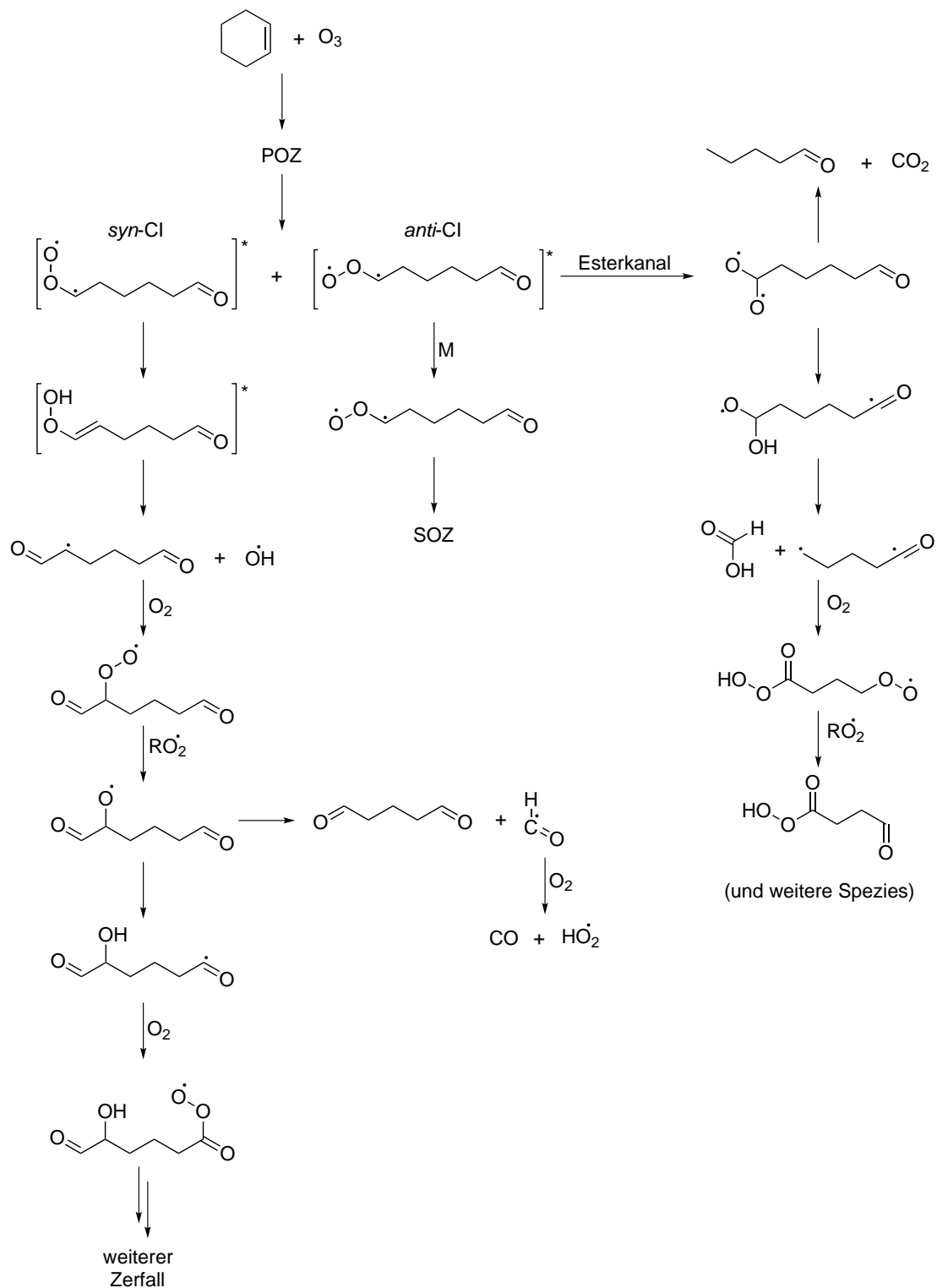


Abb. H.2.: Reaktionsmechanismus für die Ozonolyse von Cyclohexen nach ASCHMANN *et al.* [122] mit Ergänzungen nach JOHNSON *et al.* [33] sowie KEYWOOD *et al.* [55].

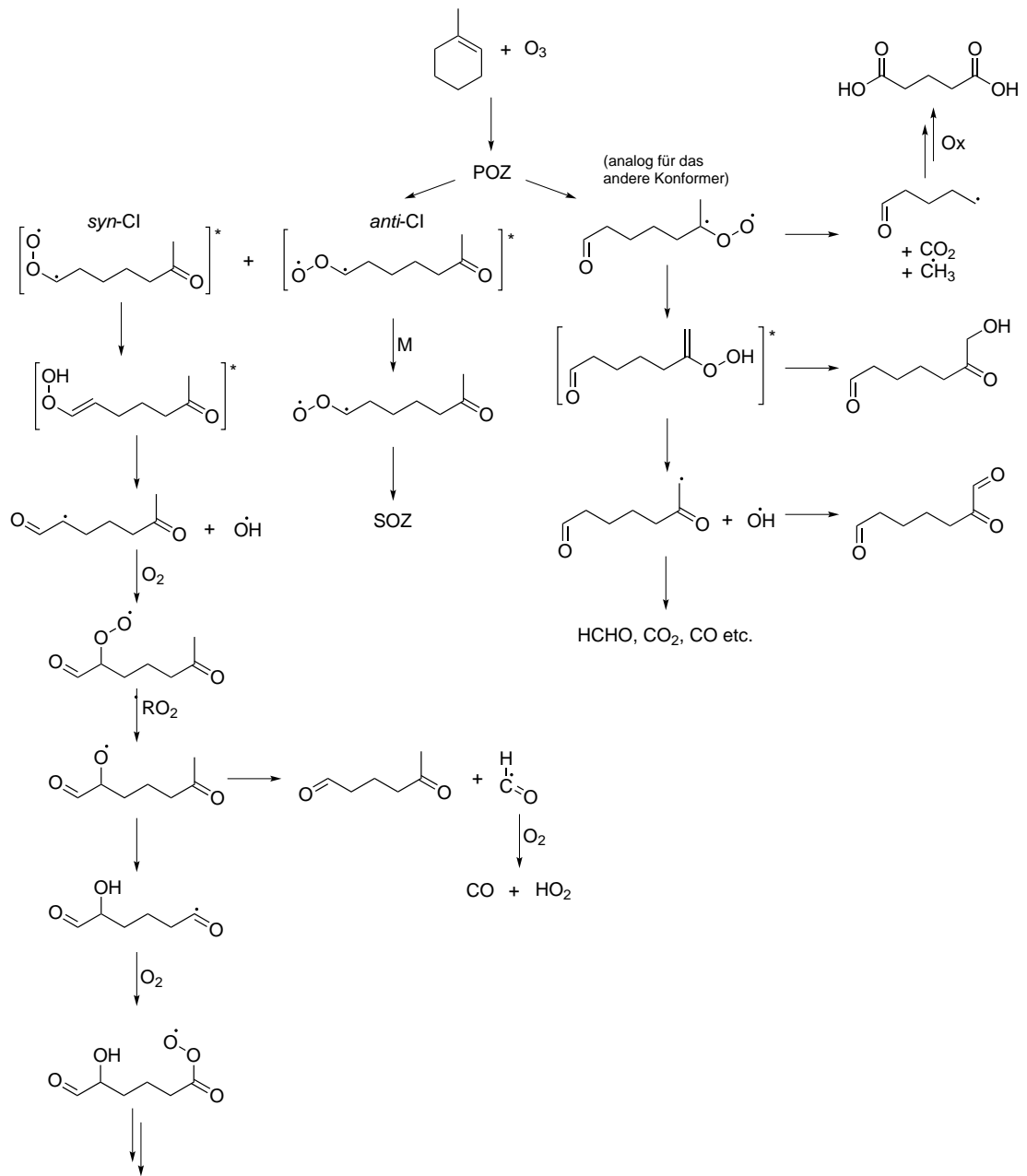


Abb. H.3.: Methylcyclohexenozonolyse, zu erwartende Zerfallsschritte.

I. Potenzielle Folgereaktionen voroxidierter Edukte

I.1. Abfangreaktionen des CRIGEE-Intermediates und gebildete Produkte als Gegenstand zukünftiger Untersuchungen

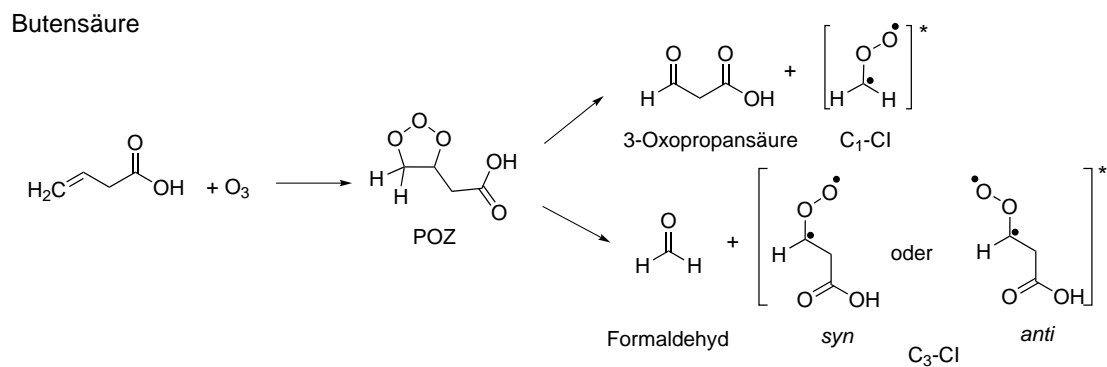
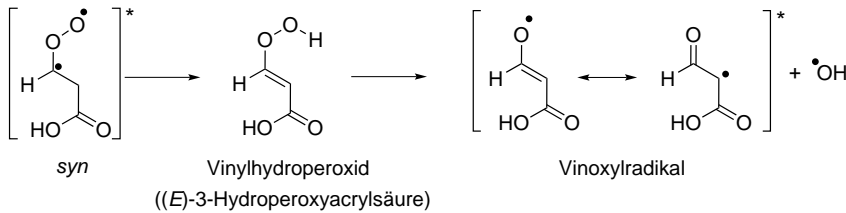


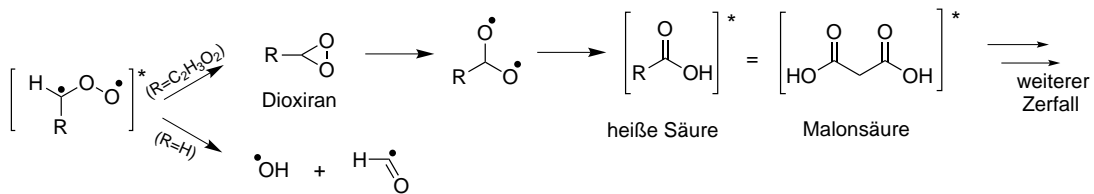
Abb. I.1.: Initialer Schritt der Ozonolyse der Butensäure.

I. Potenzielle Folgereaktionen voroxidierter Edukte

Unimolekulare Folgereaktionen:
Zerfall des *syn*-CI über den Hydroperoxidkanal



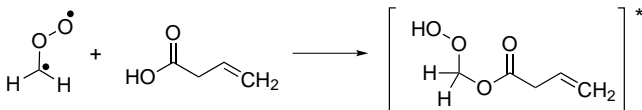
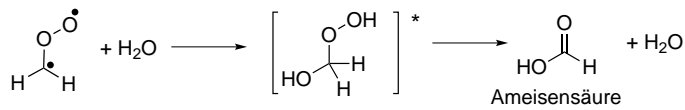
Zerfall von C_1 -CI ($R=H$) und *anti*-CI ($R=C_2H_3O_2$)



Vorschlag nach Neeb (1999)

Bimolekulare Folgereaktionen der stabilisierten CI (am Beispiel Wasser und des verwendeten Edukts, weitere Reaktionen analog zu Abb. 2.7):

unsubstituiert



monosubstituiert

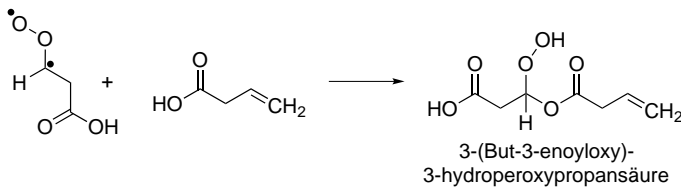
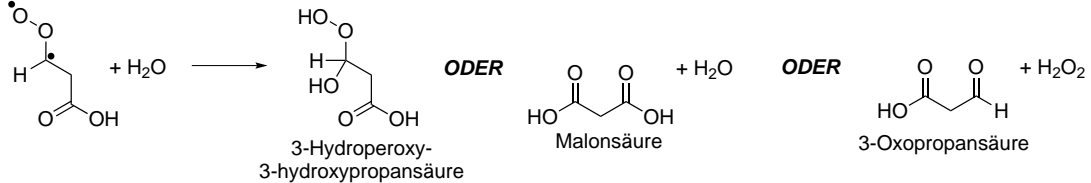


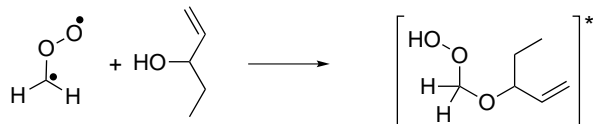
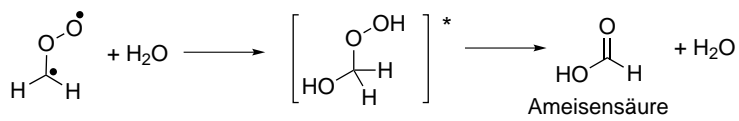
Abb. I.2.: Folgechemie der Butensäure in Analogie zum Vorschlag von NEEB *et al.* [59] für Methacryls\u00e4ure.

I.1. Abfangreaktionen des CRIGEE-Intermediates und gebildete Produkte als Gegenstand zukünftiger Untersuchungen

Vorschlag nach Neeb (1999)

Bimolekulare Folgereaktionen der stabilisierten CI (am Beispiel Wasser und des verwendeten Edukts, weitere Reaktionen analog zu Abb. 2.7):

unsubstituiert



monosubstituiert

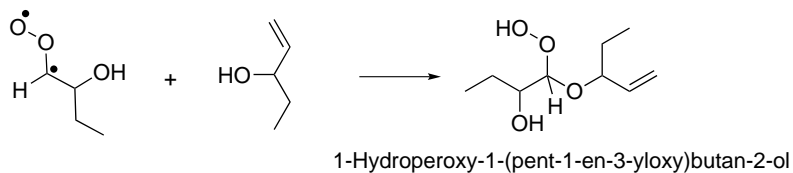
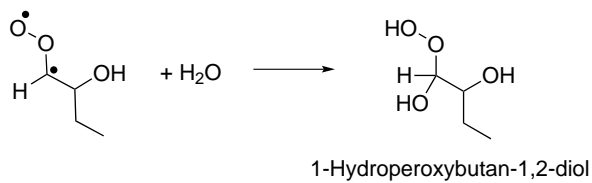
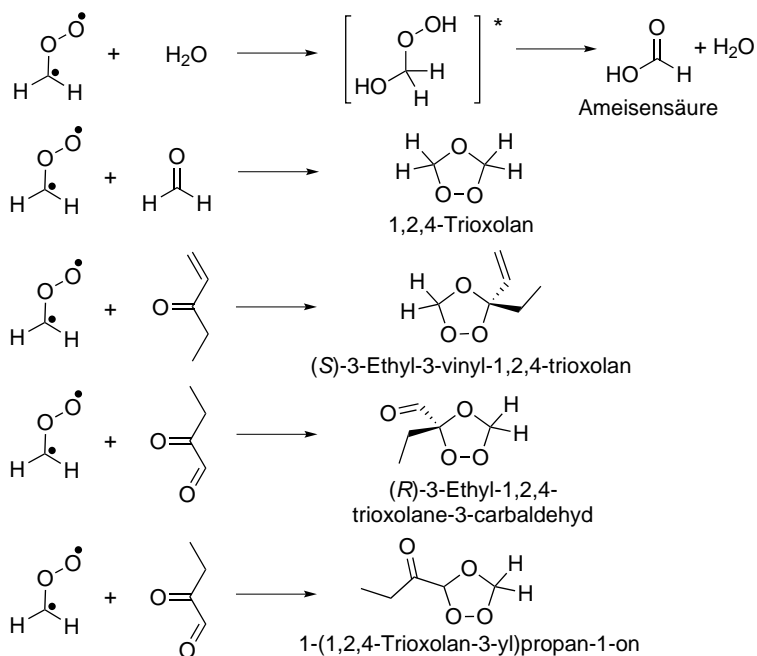


Abb. I.3.: Folgechemie des 1-Penten-3-ols in Analogie zum Vorschlag von NEEB *et al.* [59] für Methacrylsäure.

I. Potenzielle Folgereaktionen voroxidierter Edukte

Bimolekulare Folgereaktionen am Beispiel Wasser, der Produkte Formaldehyd und 2-Oxobutanal sowie des Eduktmoleküls

unsubstituiert



monosubstituiert

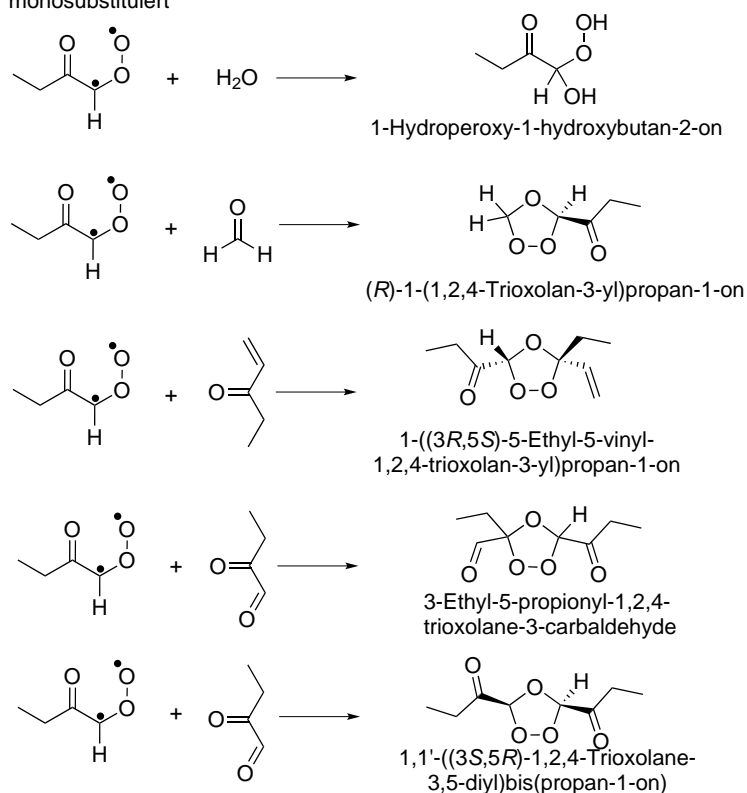
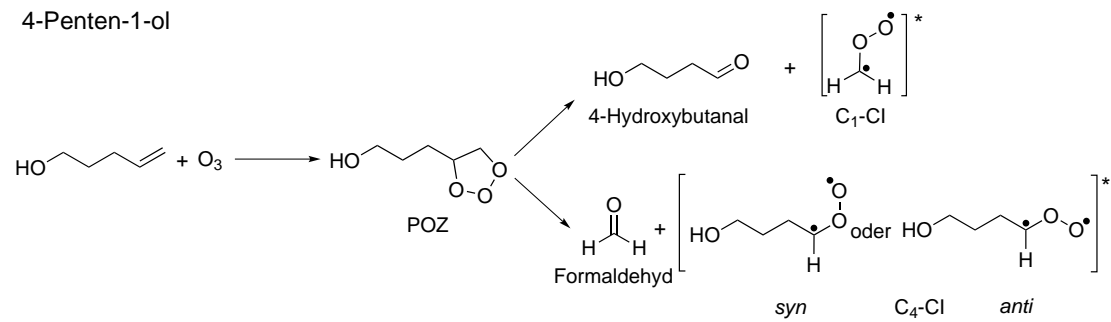


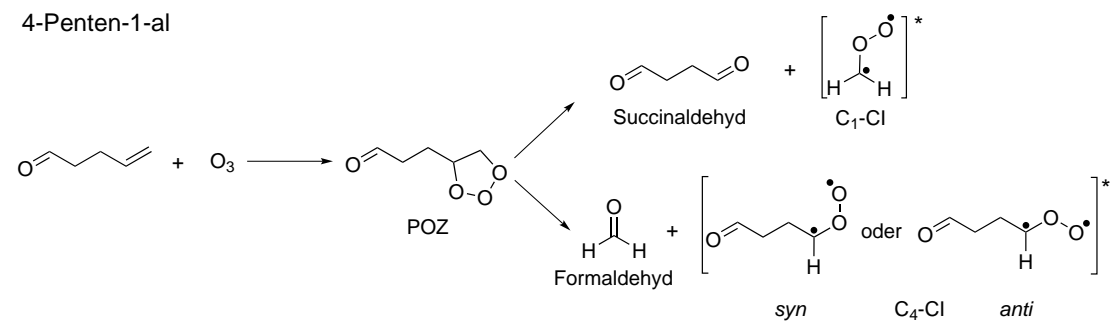
Abb. I.4.: Folgechemie des 1-Penten-3-ons in Analogie zum Vorschlag von NEEB *et al.* [59] für Methacrylsäure.

I.1. Abfangreaktionen des CRIGEE-Intermediates und gebildete Produkte als Gegenstand zukünftiger Untersuchungen



(Weitere Zerfallswege analog zu vorherigen Substanzen)

Abb. I.5.: Erste Schritte der Ozonolysereaktion des 4-Penten-1-ol.



(Weitere Zerfallswege analog zu vorherigen Substanzen)

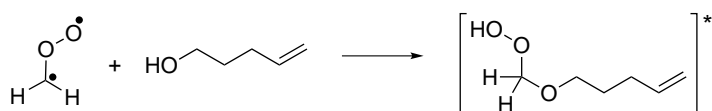
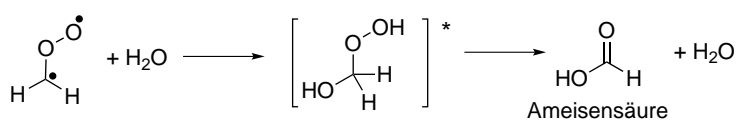
Abb. I.6.: Erste Schritte der Ozonolysereaktion des 4-Penten-1-al.

I. Potenzielle Folgereaktionen voroxidierter Edukte

Vorschlag nach Neeb (1999)

Bimolekulare Folgereaktionen der stabilisierten CI (am Beispiel Wasser und des verwendeten Edukts, weitere Reaktionen analog zu Abb. 2.7):

unsubstituiert



monosubstituiert

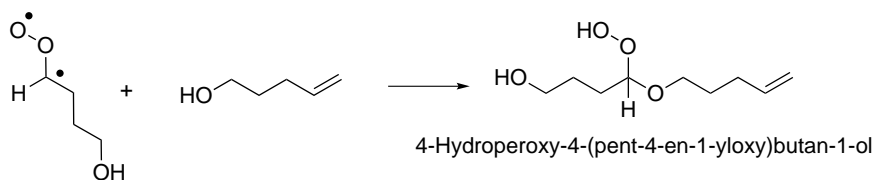
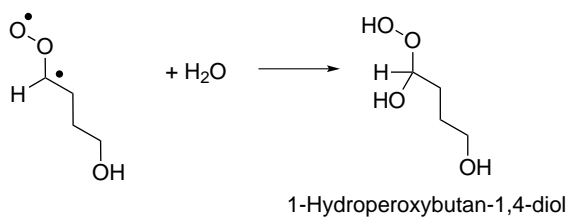
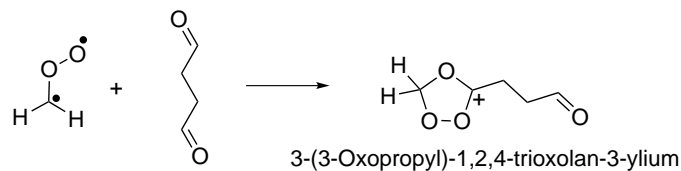
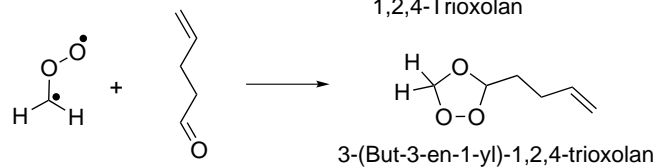
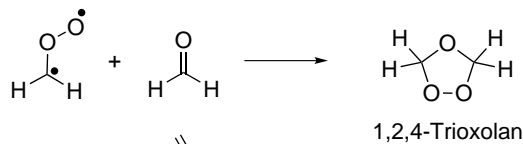
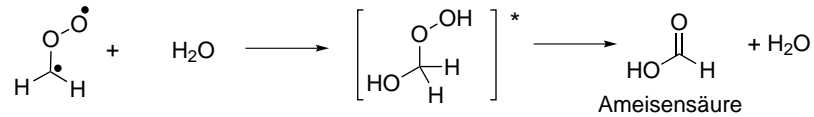


Abb. I.7.: Folgechemie des 4-Penten-1-ols in Analogie zum Vorschlag von NEEB *et al.* [59] für Methacrylsäure.

I.1. Abfangreaktionen des CRIGEE-Intermediates und gebildete Produkte als Gegenstand zukünftiger Untersuchungen

Bimolekulare Folgereaktionen am Beispiel Wasser, der Produkte Formaldehyd und Succinaldehyd sowie des Eduktmoleküls

unsubstituiert



monosubstituiert

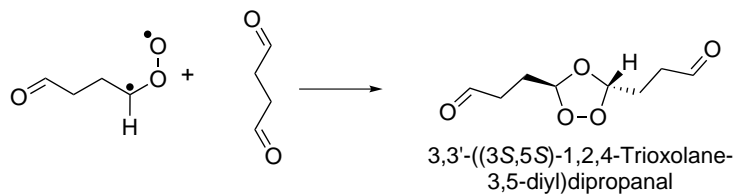
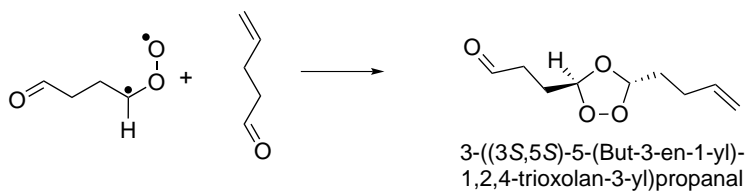
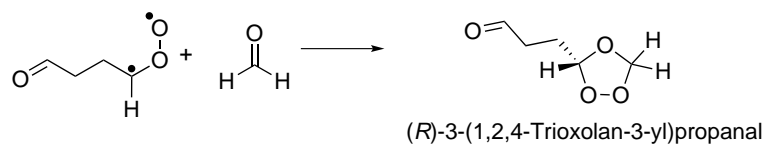
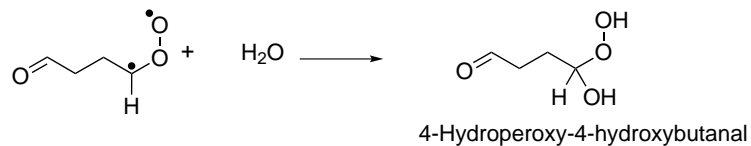


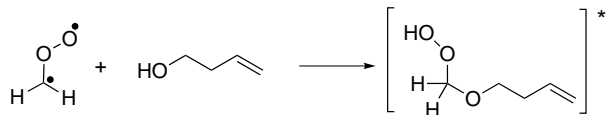
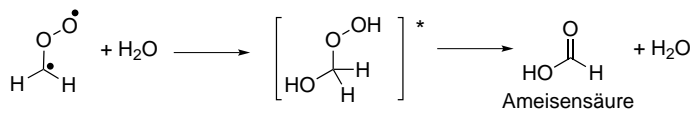
Abb. I.8.: Folgechemie des 4-Penten-1-als in Analogie zum Vorschlag von NEEB *et al.* [59] für Methacrylsäure.

I. Potenzielle Folgereaktionen voroxidierter Edukte

Vorschlag nach Neeb (1999)

Bimolekulare Folgereaktionen der stabilisierten CI, entsprechend des Mechanismus für Butensäure (am Beispiel Wasser und des verwendeten Edukts, weitere Reaktionen analog zu Abb. 2.7)

unsubstituiert



monosubstituiert

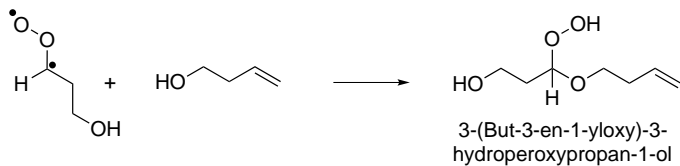
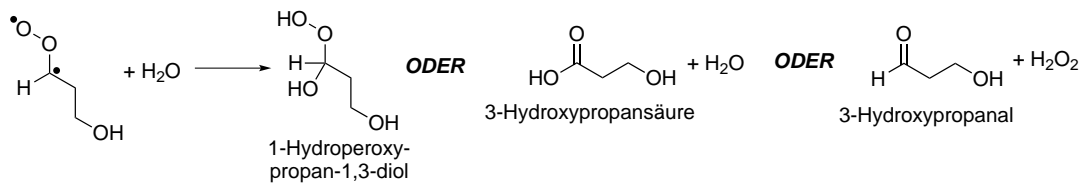


Abb. I.9.: Folgechemie des Butenols in Analogie zum Vorschlag von NEEB et al. [59] für Methacrylsäure.

Verwendete Abkürzungen

AIM Aerosol Instrument Manager

AZ Aerosolzelle

BVOC biogenic volatile organic compound

CCN cloud condensation nuclei

CI CRIEGEE-Intermediat

CPC Condensation Particle Counter

DMA Differentieller Mobilitätsanalysator

FTIR Fourier-Transform-Infrarot

FWHM full width at half maximum

HD Hochdruck

HPLC/ESI-MS high performance liquid chromatography / electrospray ionization - mass spectrometry

HWHM half width at half maximum

IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change

IR Infrarot

LDMA Long Differential Mobility Analyser

lpm Liter pro Minute

MCT Quecksilber-Cadmiumtellurid

Mischozonolyse Ozonolyse unter Zugabe von SO₂

ND Niederdruck

NDMA Nano Differential Mobility Analyser

NIM Nukleationsinduzierendes Molekül

POZ Primärozonid

reine Kohlenwasserstoffverbindungen nicht vorfunktionalisierte Alkene

RH relative humidity

SCI stabilisiertes CRIEGEE-Intermediat

SL Synthetische Luft

slm Standard Liter pro Minute

SMPS Scanning Mobility Particle Sizer

SOA Sekundäres Organisches Aerosol

SOZ Sekundärozonid

UV Ultraviolett

VMK Vormischkammer

VOC volatile organic compound

Tabellenverzeichnis

2.1. Ausbeuten der Zerfallsreaktionen des C ₁ -Cl.	25
2.2. Ausbeuten des stabilisierten CRIEGEE-Intermediates (SCI) für verschiedene zyklische Alkene. Sämtliche Werte stammen von PAULSON <i>et al.</i> [43].	27
2.3. Exemplarischer Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolyse- und relevante Radikalreaktionen.	49
2.4. Geschwindigkeitskoeffizienten der in Gl. 2.30 bis 2.36 gezeigten Reaktionen.	55
3.1. Einfüllschema der Edukte, abhängig von ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindung und Experimentvariante. *Bei Radikalfängerexperimenten wurde das Alken in der Aerosolzelle vorgelegt.	73
4.1. Angabe der experimentell für den verwendeten Versuchsaufbau ermittelten Kalibrierkoeffizienten. Die Werte für Ozon, α -, β -Pinen, Methylcyclohexan und 1-Methylcyclohexen wurden von WOLF [48] übernommen.	83
4.2. Vergleich der bestimmten Ozonkonzentrationen x mit Hilfe verschiedener Messmethoden. Zum Vergleich der Werte aus VMK und AZ müssen erstere Werte mit dem Faktor für das Volumenverhältnis ($f = 0.26$) multipliziert werden. Die Ergebnisse sind in Klammern angegeben.	94
4.3. Bestimmung der relativen Luftfeuchte in der Aerosolzelle.	101
5.1. Hauptprodukte der Ozonolysereaktion verschiedener ungesättigter Verbindungen, die als Teil der Oligomere berücksichtigt wurden.	116

6.1. Ergebnisse der Kinetikauswertungen für reine C ₆ -Kohlenwasserstoffverbindungen. Bei den in den Referenzen verwendeten Fängersubstanzen handelt es sich um CHA: Cyclohexan, 2BuOH: 2-Butanol.	121
6.2. Ergebnisse der Kinetikauswertungen für die ungesättigten Alkohole.	124
6.3. Ergebnisse der Kinetikauswertungen für die ungesättigten Carbonylverbindungen.	126
6.4. Ergebnisse der Kinetikauswertungen für die ungesättigten Carbonsäuren. Bei experimentell ermittelten Werten wird angegeben, welcher Aufbau zur Ozonbestimmung (vgl. Abschnitt 4.2.1.2) verwendet wurde.	127
6.5. Nachgewiesene Produkte für 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten. . .	137
6.6. Nachgewiesene Produkte für 3-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol und 1-Penten-4-ol.	141
6.7. Nachgewiesene Produkte für 1-Penten-3-on und 4-Pentenal. . .	146
6.8. Nachgewiesene Produkte für Methacrylsäure und Butensäure. .	152
6.9. Experimentell erhaltene OH-Ausbeuten für die untersuchten Substanzen.	170
6.10. Abschätzung der CO-Ausbeuten der Ozonolysen von 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten auf alleiniger Grundlage des C ₁ -Cl-Zerfalls mit Literaturwerten von ATKINSON [39] und RICKARD [37], Vergleich mit experimentell bestimmten Ausbeuten bei $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar in Synthetischer Luft, normiert auf einen Ozonverbrauch von 1 Pa.	173
6.11. Auflistung der Anfangspartialdrücke der verwendeten Edukte für Partikelbildungsexperimente bei variablem Gesamtdruck unter SO ₂ -Zugabe, generell kann hier von einer einfüllbedingten Unsicherheit von 10 -20 % für O ₃ und SO ₂ ausgegangen werden. .	220
6.12. Anfangspartialdrücke der verwendeten Additiva für Partikelbildungsexperimente zum Wassereinfluss unter SO ₂ -Zugabe, Alken- und Ozonkonzentrationen sowie Reaktionszeit wie in Tab. 6.11.	220

6.13. Anfangspartialdrücke der verwendeten Additiva für Partikelbildungsexperimente zum Carbonyleinfluss unter SO ₂ -Zugabe, Alken- und Ozonkonzentrationen sowie Reaktionszeit wie in Tab. 6.11.	221
6.14. Relative Fehler der Partikelausbeuten in SO ₂ -Anwesenheit. . . .	222
6.15. Ausbeuten des stabilisierten großen CRIEGEE-Intermediates (SCI) für verschiedene zyklische Alkene. Sämtliche Werte stammen von PAULSON <i>et al.</i> [43]. Zusätzlich werden OH-Ausbeuten angegeben, für die die Referenzen jeweils genannt werden. Alle Studien wurden unter Atmosphärendruck durchgeführt.	234
6.16. Zusammenstellung der absoluten und relativen Veränderungen in den Ausbeuten bei SO ₂ -Zugabe. *Im Falle des β -Pinen wurden aufgrund der Abnahmen der Massenausbeute bei $p_{\text{ges}} = 450$ mbar zum Vergleich der Wert bei 100 mbar verwendet. Die Ergebnisse bei $p_{\text{ges}} = 450$ mbar betragen $m = 2253.3 \mu\text{g m}^{-3}$ bzw. 2.36.	236
6.17. Absolute und relative Veränderungen der Partikelausbeuten durch Wasserzugabe in Experimenten mit verschiedenen SO ₂ -Zugaben.	243
6.18. *Mit 6-311++G(3df,3pd) statt 6-311+G(d,p) als Basissatz. ** Zum Vergleich: $D_0 = 68.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit dem Basissatz $D95(d,p)$ [147]. *** Zum Vergleich: $\Delta_{\text{R}} G^0 = -4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [147], Basissatz wie oben. Wasserstoffbrückenbindungslängen r , Dissoziationsenergie D_0 und Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}} G^0$ der Oligomere, Berechnungen siehe Kapitel 5.4.	248
7.1. Zusammenfassung der qualitativ nachgewiesenen Gasphasenprodukte für Alkene und Alkenole. Angegeben wird, unter welchen Bedingungen sie (am ausgeprägtesten) auftraten, auf welche Weise der Nachweis erfolgte und wo die entsprechenden Spektren zu finden sind. Mit „(?)“ gekennzeichnete Verbindungen stehen für unsichere Nachweise bzw. berechnete Modellverbindungen für bestimmte Struktur motive.	264

7.2. Zusammenfassung der qualitativ nachgewiesenen Gasphasenprodukte für höher oxidierte Verbindungen. Angegeben wird, unter welchen Bedingungen sie (am ausgeprägtesten) auftraten, auf welche Weise der Nachweis erfolgte und wo die entsprechenden Spektren zu finden sind. Mit „(?)“ gekennzeichnete Verbindungen stehen für unsichere Nachweise bzw. berechnete Modellverbindungen für bestimmte Struktur motive.	265
7.3. Experimentell erhaltene OH-Ausbeuten für die untersuchten Substanzen und Partikelbildungspotentiale. Sämtliche Werte wurden zur besseren Vergleichbarkeit unter Annahme linearen Verhaltens jenseits der Nukleationsschwelle [33] auf einen Ozonumsatz von $\Delta(\text{O}_3) = 0.5 \text{ Pa}$ skaliert. Bis auf die Carbonsäuren (N_2) wurden sämtliche Werte in Synthetischer Luft erhalten. . . .	291
A.1. Daten zu den verwendeten Substanzen.	II
A.2. Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen für Kinetikmessungen. Alle Messungen wurden bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10 \text{ mbar}$ und $T = 295 \pm 2 \text{ K}$ durchgeführt.	II
A.3. Zusammenfassung der experimentellen Bedingungen für Produktbildungsmessungen bei $T = 295 \pm 2 \text{ K}$. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden die Messungen sowohl in Stickstoff als auch in Synthetischer Luft durchgeführt.	III
A.4. Experimentelle Bedingungen für Partikelbildungsmessungen bei $T = 295 \pm 2 \text{ K}$. „ N_2/O_2 “ zeigt dabei an, mit welchen Substanzen Sauerstoffpartialdruckreihen durchgeführt wurden. O_2 -Reihe bei einem Gesamtdruck von *500 mbar/ bei **100 mbar.	IV
A.5. Geschwindigkeitskoeffizienten für die Ozonolysereaktion der verwendeten Substanzen mit Literaturangaben für den in den vorgestellten Experimenten entsprechendem Temperaturbereich. „Exp.best.“ kennzeichnet in der Aerosolzelle der eigenen Arbeitsgruppe bestimmte Werte.	VII

A.6. Angabe der Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der in Kap. 6.1 präsentierten Kinetikmessungen. Zur Benennung der einzelnen Experimente: Nach einem vierstelligen Kürzel für die Substanz folgt „S“ oder „N“ für Synthetische Luft bzw. Stickstoff als Badgas. Die am Ende stehende laufende Nummer dient lediglich der Unterscheidung. Die Farben entsprechen denen der Aufträgen in der Auswertung, Abschnitt 6.1.	IX
B.1. Auflistung der experimentell bestimmten CO-Ausbeuten für die C ₆ -Kohlenwasserstoffverbindungen.	XI
B.2. Auflistung der experimentell bestimmten CO-Ausbeuten für die voroxidierten Kohlenwasserstoffverbindungen.	XII
F.1. * Ohne Nullpunktsenergiekorrektur. **Mit 6-311++G(3df,3pd) statt 6-311+G(d,p) als Basissatz. Grundzustandsenergien der verschiedenen organischen Verbindungen, der Schwefelsäure und der Cluster.	XXXVI

Abbildungsverzeichnis

1.1. Verschiedene Effekte auf den vom IPCC eingeführten Strahlungsantrieb (<i>radiative forcing</i>) und ihre Unsicherheiten, entnommen aus dem aktuellen Bericht des Weltklimarates (<i>IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change</i>) [7].	6
1.2. Oxidierte Komponenten und die betrachteten Abhängigkeiten im Reaktionsverhalten.	8
1.3. Reine Kohlenwasserstoffverbindungen und Darstellung der untersuchten Abhängigkeiten.	9
1.4. Einflussmöglichkeiten auf (möglicherweise) entscheidende Schritte im Partikelbildungsprozess.	10
1.5. Reine, biogen emittierte Kohlenwasserstoffverbindungen und zugehörige Modellsubstanzen.	11
2.1. Schematischer Aufbau eines MICHELSON-Interferometers, nach [27], S. 512.	19
2.2. Der CRIEGEE-Mechanismus, nach [32].	23
2.3. Mögliche Strukturen der CRIEGEE-Intermediate in Gasphasenreaktionen.	24
2.4. Zerfall der schwingungsangeregten Ameisensäure aus einem <i>anti</i> -CI, nach JOHNSON und MARSTON [33].	26
2.5. Zerfall eines <i>syn</i> -CI, nach JOHNSON <i>et al.</i> [33].	26
2.6. Mögliche bimolekulare Reaktionen des CRIEGEE-Intermediats, nach [18, 33, 48–51].	28
2.7. Postulierte Oligomerisierungsreaktion bei der <i>trans</i> -3-Hexen-Ozonolyse, nach SADEZKY <i>et al.</i> [36].	29
2.8. Postulierte Folgechemie des Vinylhydroperoxidradikals nach HOYERMANN <i>et al.</i> sowie WOLF [20, 48].	30

2.9. Einfluss auf gebildete Produkte durch Radikale bei der β - Pinenozonolyse nach DOCHERTY <i>et al.</i> [54].	31
2.10. Mögliche Strukturen der CRIEGEE-Intermediate für die verwen- deten Grundstrukturen der reinen Kohlenwasserstoffverbindungen.	34
2.11. Unimolekulare Folgechemie des 1-Hexens, adaptiert nach WOLF [48].	35
2.12. Initialer Schritt der Methacrylsäureozonolyse.	36
2.13. Unimolekulare Folgechemie der Methacrylsäureozonolyse. . . .	37
2.14. Vorschlag zur C ₁ -Cl + Aldehyd-Reaktion nach HATAKEYAMA <i>et</i> <i>al.</i> [58].	37
2.15. Bimolekulare Folgechemie der stabilisierten Cl der Methacryl- säure, nach einem Vorschlag von NEEB <i>et al.</i> [59].	38
2.16. Ozonolysemechanismus des 1-Penten-3-ol mit Folgereaktionen nach einem Vorschlag von O'DWYER <i>et al.</i> [61].	39
2.17. Ozonolysemechanismus des 1-Penten-3-on mit Folgereaktionen nach einem Vorschlag von O'DWYER <i>et al.</i> [61].	40
2.18. Ozonolysemechanismus des 3-Buten-1-ol mit unimolekularen Folgereaktionen nach einem Vorschlag von GROSJEAN <i>et al.</i> [65].	41
2.19. Folgechemie der C ₆ H ₁₂ + OH-Reaktion, nach ALAM <i>et al.</i> [40]. .	45
2.20. Folgechemie der 2-Butanol + OH-Reaktion, entnommen aus KEYWOOD <i>et al.</i> [55].	46
2.21. Die säurekatalysierte Reaktion der Aldehyde, entnommen aus GARLAND <i>et al.</i> [95].	57
2.22. Reaktion eines stabilisierten CRIEGEE-Intermediates mit SO ₂ , nach HATAKEYAMA <i>et al.</i> [46, 58, 96].	58
3.1. Schematischer Aufbau des Laborozonisators.	60
3.2. Schematischer Aufbau des Klassierers 3080L der Firma TSI (Diagramm ©TSI Incorporated [98]), nach BRESCH [99], S. 60. .	63
3.3. Funktionsweise des Impaktors, nach BRESCH [99], S. 61.	64
3.4. Schematischer Aufbau des 3022A CPC der Firma TSI (Dia- gramm ©TSI Incorporated [102]), nach BRESCH [99], S. 67. . . .	66
3.5. Schematischer Aufbau der gesamten Apparatur, modifiziert nach WOLF [48], S. 47.	68

4.1. IR-Spektrum des Ozons – Darstellung der konzentrationsabhängigen Bandenform bei Änderung des Gesamtdruckes, entnommen aus [48].	86
4.2. Schematische Darstellung der UV-AUFBAUTEN 1 bzw. 2 an Aerosolzelle bzw. Ozon-Vormischkammer zur Ozonkonzentrationsbestimmung.	89
4.3. Absorbanzspektren des SO ₂ bei identischen Partialdrücken und verschiedenen Gesamtdrücken.	97
4.4. Auftragungen der Absorbanz gegen den Partialdruck von SO ₂ für den Integrationsbereich 1405-1302 cm ⁻¹ und den Integrationsbereich 1240-1059 cm ⁻¹ , es ergeben sich Korrelationskoeffizienten > 99 % bei $p_{\text{ges}} \geq 500$ mbar.	98
4.5. Auftragungen der Absorbanz gegen den Zelldruck für den Integrationsbereich 1405-1302 cm ⁻¹ und den Integrationsbereich 1240-1059 cm ⁻¹	99
4.6. Reinspektrum des Cyclohexans.	102
5.1. Korrelation der Signal- und Referenzspannung vor (links) und nach (rechts) der Korrektur um die Ozonmesswerte.	105
5.2. Ausschnitt der Auftragung des Ozonpartialdrucks in der Vormischkammer, aufgetragen gegen die Aufnahmezeit des Voltmeters.	106
5.3. Bestimmung des relativen Verbrauchs α (links) und Auftragung der Lösung des Zeitgesetzes nach Gl. 2.27 gegen die Reaktionszeit (rechts).	108
5.4. Simulation einer Partikelverteilung.	113
5.5. Strukturen, für die mit Gaussian 03 Frequenzrechnungen angefertigt wurden.	117
5.6. Strukturen, für die mit Gaussian 09 Frequenzrechnungen angefertigt wurden.	118

6.1. Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für 1-Hexen (links) und 2-Methyl-1-penten (rechts). Alle Experimente wurden in Synthetischer Luft bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.	122
6.2. Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für Methylcyclopenten. Alle Experimente wurden in Synthetischer Luft bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.	122
6.3. Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für 4-Penten-1-ol (links) und 1-Penten-3-ol (rechts). Alle Experimente wurden bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt. Für 1-Penten-3-ol wurden Messungen sowohl in Stickstoff als auch in Synthetischer Luft durchgeführt.	124
6.4. Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für 3-Buten-1-ol. Alle Experimente wurden bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K in Synthetischer Luft durchgeführt.	125
6.5. Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für 4-Pentenal (links) und 1-Penten-3-on (rechts). Alle Experimente wurden in Synthetischer Luft bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.	126
6.6. Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für Methacrylsäure. Es wurden Experimente sowohl in Synthetischer Luft als auch in Stickstoff bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K durchgeführt.	128
6.7. Darstellung der Ergebnisse der Kinetikmessungen für Butensäure in Synthetischer Luft (links) und Stickstoff (rechts) bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar und $T = 295 \pm 2$ K.	129
6.8. Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für Methylcyclopenten.	132
6.9. Detailbereiche der Reaktions- und Differenzspektren bei verschiedenen Druckbedingungen für Methylcyclopenten (Ameisensäure, Ethen).	133

6.10. Postulierter Bildungsweg für Ethen und Keten aus der Methylcyclopentenozoneolyse, analog zum Vorschlag aus WOLF <i>et al.</i> [17] für Methylcyclohexen.	134
6.11. Detailbereiche der Reaktions- und Differenzspektren bei verschiedenen Druckbedingungen für Methylcyclopenten (Keten, Formaldehyd).	135
6.12. Postulierter Bildungsweg für Formaldehyd aus der Methylcyclopentenozoneolyse, adaptiert nach TUAZON <i>et al.</i> [124].	136
6.13. Möglicher Bildungsweg für Keten aus der 2-Methyl-1-pentenozoneolyse in Analogie zu einem von WOLF vorgeschlagenen Mechanismus [17].	139
6.14. Bildung der möglichen Peroxyprodukte, Vergleich der Differenzspektren mit Theoriepektren (<i>B3LYP/6-311+G(d,p)</i>).	143
6.15. Bildung der möglichen Peroxyprodukte, Vergleich des Reaktionsspektrums mit 2-Oxobutanal (<i>B3LYP/6-311+G(d,p)</i>).	145
6.16. Vergleich der Druckdifferenzspektren der 4-Pentalozoneolyse mit einem Literaturspektrum von NIKI <i>et al.</i> [60].	147
6.17. Vergleich experimentell und theoretisch ermittelter Spektren (<i>B3LYP/6-311+G(d,p)</i>), Verschiebung letzterer jeweils um den Faktor 0.9658.	151
6.18. Reaktionsspektren im Niederdruckbereich, Ketenabsorbanz: Vergleich von Methylcyclopenten, 3-Buten-1-ol und Butensäure.	154
6.19. Vorschläge zur Ketenbildung aus Reaktionen unter Sauerstoffbeteiligung in der Literatur.	155
6.20. Vorschläge zur Ketenbildung aus den verwendeten Edukten.	157
6.21. Ergebnisse der Produktbildungsexperimente des Cyclohexens unter SO ₂ -Zugabe.	161
6.22. Ergebnisse der Produktbildungsexperimente des α -Pinens unter SO ₂ -Zugabe.	164
6.23. Vergleich der Produktbildungsexperimente des α -Pinens unter SO ₂ -Zugabe bei verschiedenen Gesamtdrücken.	165
6.24. Vergleich des Hochdruckdifferenzspektrums des β -Pinens unter SO ₂ -Zugabe mit Nopinon als möglichem Produkt. Das Reinspektrum des Nopinons stammt von WOLF [48].	168

6.25. Ozonpartialdruckreihe zur Ermittlung der zu verwendenden Ozon- anfängskonzentrationen bei $p_{\text{ges}} = 460$ mbar.	176
6.26. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für 1- Hexen, 2-Methyl-1-penten und Methylcyclopenten in Syntheti- scher Luft bzw. Stickstoff.	178
6.27. Untersuchung der badgasabhängigen Partikelausbeute für 1- Hexen, 2-Methyl-1-penten und Methylcyclopenten, Vergleich der Ausbeuten in Synthetischer Luft und Stickstoff bei variiertem Druck.	182
6.28. Untersuchung des Einflusses von Radikalfängern auf die Par- tikelausbeute für 1-Hexen, Methylcyclopenten und 2-Methyl- 1-penten; Vergleich der Effekte durch Cyclohexan (CHA), 1- Butanol (1BUOH) und 2-Butanol (2BUOH). Für 2-Methyl-1- penten wurden zusätzliche Experimente unter Cyclohexanonzu- gabe (CHON, Oxidationsprodukt des Cyclohexans) durchgeführt.	185
6.29. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für 3- Buten-1-ol in Stickstoff, Synthetischer Luft und Synthetischer Luft unter Zugabe von Cyclohexan (CHA).	189
6.30. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für 1- Penten-3-ol in Stickstoff, Synthetischer Luft und Synthetischer Luft unter Zugabe von Cyclohexan (CHA).	191
6.31. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für 4- Penten-1-ol in Stickstoff und Synthetischer Luft.	192
6.32. Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks für 4- Penten-1-ol in Stickstoff unter variabler Zugabe von Sauerstoff. .	193
6.33. Bei der Ozonolyse von 3-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol und 4- Penten-1-ol entstehende primäre Carbonylverbindungen und substituierte Cl. Zusätzlich wird bei jeder Verbindung auch das C_1 -Cl gebildet.	194
6.34. Ringspannungen für verschiedengliedrige Ringe, aus McMURRY [136], S. 113.	195
6.35. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für 1- Penten-3-on in Stickstoff und Synthetischer Luft.	196

6.36. Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks für 1-Penten-3-on in Stickstoff unter variabler Zugabe von Sauerstoff im höheren ($p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar, oben) bzw. niedrigeren Druckbereich ($p_{\text{ges}} = 100 \pm 6$ mbar, unten).	198
6.37. Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für 4-Penten-1-al in Stickstoff und Synthetischer Luft.	199
6.38. Bei der Ozonolyse von 1-Penten-3-on und 4-Penten-1-al entstehende substituierte Cl. Zusätzlich wird bei jeder Verbindung auch das C ₁ -Cl gebildet.	201
6.39. Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für Methacrylsäure in Stickstoff und Synthetischer Luft, jeweils auch unter Zugabe von Cyclohexan (CHA).	203
6.40. Untersuchung der druckabhängigen Partikel ausbeute für Butensäure in Stickstoff und Synthetischer Luft, jeweils auch unter Zugabe von Cyclohexan (CHA).	204
6.41. Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks für Methacrylsäure und Butensäure in Stickstoff unter variabler Zugabe von Sauerstoff im mittleren Druckbereich ($p_{\text{ges}} = 270 \pm 10$ mbar).	206
6.42. Untersuchung des Einflusses der Säurepartialdrücke für Methacrylsäure und Butensäure auf die Partikel ausbeuten in beiden Badgasen bei konstantem Gesamtdruck ($p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar).	208
6.43. Untersuchung des Einflusses verschiedener Eduktkonzentrationen auf die Partikel ausbeuten bei der Butensäureozonolyse ($p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar). Die Fehlerbalken wurden jeweils mit ± 10 % des Mittelwertes abgeschätzt.	212
6.44. Untersuchung des Einflusses der Badgase und verschiedener Additiva (CHA: Cyclohexan, HFO: Ameisensäure) auf die Partikel ausbeuten bei der Butensäureozonolyse ($p_{\text{ges}} = 1000 \pm 10$ mbar). Die Fehlerbalken wurden jeweils mit ± 10 % des Mittelwertes abgeschätzt.	212

6.45. Untersuchung des SO ₂ -Einflusses auf die Partikelausbeute für Cyclohexen in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Wasserpartialdrücke bei $p_{\text{ges}} = 460 \pm 10$ mbar. Neben den linearen werden auch logarithmische Auftragungen gezeigt. . . .	223
6.46. Vergleich experimentell ermittelter Punkte mit theoretisch erwarteten Partikelausbeuten in der SO ₂ -abhängigen Cyclohexenozonolyse bei $p_{\text{ges}} = 450 \pm 10$ mbar ohne Zugabe weiterer Additiva.	224
6.47. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für Cyclohexen in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Mengen SO ₂	225
6.48. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für Methylcyclopenten in Synthetischer Luft unter Zugabe von SO ₂	226
6.49. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für Methylcyclohexen in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Mengen SO ₂	227
6.50. Untersuchung des SO ₂ -Einflusses auf die Partikelausbeute für α -Pinen in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Wasserpartialdrücke bei $p_{\text{ges}} = 450 \pm 10$ mbar.	228
6.51. Untersuchung der Druckabhängigkeit bei der α -Pinenozonolyse unter verschiedenen SO ₂ -Zugaben.	229
6.52. Untersuchung der Druckabhängigkeit bei der α -Pinenozonolyse unter SO ₂ -Zugaben in Anwesenheit von Nopinon und Propionaldehyd.	230
6.53. Untersuchung der druckabhängigen Partikelausbeute für Methylcyclohexan in Synthetischer Luft unter Zugabe verschiedener Mengen SO ₂	231
6.54. Untersuchung der Druckabhängigkeit bei der β -Pinenozonolyse unter verschiedenen SO ₂ -Zugaben.	232
6.55. Strukturen der Monomere aus den quantenchemischen Rechnungen, weiß: Wasserstoff; grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff. . .	245
6.56. Strukturen der Oligomere aus den quantenchemischen Rechnungen, weiß: Wasserstoff; grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel, Fortsetzung auf der nächsten Seite.	246

6.56. Strukturen der Oligomere aus den quantenchemischen Rechnungen, weiß: Wasserstoff; grau: Kohlenstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel.	247
6.57. Experimenteller Aufbau zur Partikelanalyse, (HPLC/ESI-MS), entnommen aus M.-C. REINNING [148].	249
6.58. Auswertung der α -Pinenergebnisse bei verschiedenen Gesamtdrücken $p_{\text{ges}} = (10, 20, 465)$ mbar.	251
6.59. Ausbeuten der identifizierten Produkte der α -Pinenozonolyse bei verschiedenen Gesamtdrücken $p_{\text{ges}} = (10 / 20 / 465)$ mbar.	252
6.60. Veränderungen in den Ausbeuten bei Verwendung von Stickstoff statt Synthetischer Luft, alle Experimente wurden bei $p_{\text{ges}} = 465 \pm 10$ mbar durchgeführt.	253
6.61. Vorschlag für die Bildung von hochmolekularen Produkten in der Partikelphase, die Protonenabspaltung im letzten Schritt ist der experimentellen Methode geschuldet, da Anionen nachgewiesen werden.	255
7.1. Postulierter ketenbildender Mechanismus für Butensäure und 3-Buten-1-ol.	266
7.2. Vorhersage über die globale Klimaentwicklung, entnommen aus dem Bericht des Weltklimarates von 2001 (<i>IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change</i>) [152].	270
7.3. Vereinfachte Darstellung der atmosphärischen Oxidationsprozesse von volatilen organischen Substanzen (VOC) nach KROLL und SEINFELD [21] (ohne Nitratbeteiligung).	274
7.4. Vergleich auftretender struktureller Ähnlichkeiten in der C_6H_{12} + OH-Reaktion und der Oligomerisierungsreaktion nach SADEZKY <i>et al.</i> [36].	278
7.5. Darstellung der Abfangreaktion mit ungesättigtem und gesättigtem Alkohol.	283
7.6. Sich in der Ozonolyse bildende CRIEGEE-Intermediate für Methylcyclopenten und Cyclohexen.	288
7.7. Sich in der Ozonolyse bildende CRIEGEE-Intermediate für 1-Hexen und 2-Methyl-1-penten.	289

7.8. Zerfall der CRIEGEE-Intermediate für endo- und exozyklische Alkene.	293
7.9. Schematische Darstellung der untersuchten Gesichtspunkte bei der Aerosolbildung, Beeinflussung der Intermediatchemie.	294
8.1. Zusammenfassung der Hauptergebnisse: Einflussfaktoren und Auswirkungen auf die Aerosolbildung am Beispiel der durch Aerosolphasenanalyse charakterisierten Substanzen.	304
C.1. Kalibrierspektren aus [48] und [17] unter Angabe der verwendeten Partialdrücke, Gesamtdrücke und Badgase.	XIII
C.2. Kalibrierspektren aus [48] und [17] unter Angabe der verwendeten Partialdrücke, Gesamtdrücke und Badgase.	XIV
D.1. Detailbereiche der 1-Hexen-Reaktionsspektren.	XVI
D.2. Gesamtansicht und Detailbereiche der Reaktionsspektren des 2-Methyl-1-pentens und Vergleich der Formaldehydausbeuten mit 1-Hexen.	XVII
D.3. Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für 3-Buten-1-ol.	XVIII
D.4. Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für 3-Buten-1-ol, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, durch die Achsenunterbrechung wird lediglich das CO ₂ -Signal ausgeblendet.	XVIII
D.5. Detailbereiche der Reaktionsspektren des 3-Buten-1-ols.	XIX
D.6. Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für 1-Penten-3-ol.	XX
D.7. Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für 1-Penten-3-ol, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, durch die Achsenunterbrechung wird lediglich das CO ₂ -Signal ausgeblendet.	XX
D.8. Detailbereiche der Reaktionsspektren des 1-Penten-3-ols.	XXI

D.9. Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für 4-Penten-1-ol.	XXII
D.10. Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff des 4-Pentenols, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, durch die Achsenunterbrechung wird lediglich das CO ₂ -Signal ausgeblendet.	XXII
D.11. Detailbereiche der Reaktionsspektren des 4-Penten-1-ols.	XXIII
D.12. Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für 1-Penten-3-on.	XXIV
D.13. Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für 1-Penten-3-on, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen.	XXIV
D.14. Detailbereiche der Reaktionsspektren des 1-Penten-3-ons.	XXV
D.15. Gesamtansicht und Detailbereiche der Reaktionsspektren des 4-Penten-1-als.	XXVI
D.16. Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für 4-Pentenal, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen.	XXVII
D.17. Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für Methacrylsäure.	XXVIII
D.18. Detailbereiche der Reaktionsspektren der Methacrylsäure.	XXIX
D.19. Gesamtansicht der Reaktionsspektren bei Hochdruckbedingungen sowie der Differenzspektren unter verschiedenen Druckregimes für Butensäure.	XXX
D.20. Differenzspektren zwischen Reaktionen in Synthetischer Luft und Stickstoff für Butensäure, jeweils unter Hoch- und Niederdruckbedingungen, durch die Achsenunterbrechung wird lediglich das CO ₂ -Signal ausgeblendet.	XXX
D.21. Detailbereiche der Reaktionsspektren der Butensäure.	XXXI

E.1. Untersuchung des Einflusses der Badgase und verschiedener Badgase und Additiva auf die Partikelausbeuten bei der Butensäureozonolyse ($T = 295 \pm 2$ K).	XXXIII
H.1. Reaktionsmechanismus für die Ozonolyse von Methylencyclohexan nach HATAKEYAMA <i>et al.</i> [135] mit Ergänzungen nach WOLF [48], KOCH <i>et al.</i> [9] sowie WALSER <i>et al.</i> [162].	XL
H.2. Reaktionsmechanismus für die Ozonolyse von Cyclohexen nach ASCHMANN <i>et al.</i> [122] mit Ergänzungen nach JOHNSON <i>et al.</i> [33] sowie KEYWOOD <i>et al.</i> [55].	XLI
H.3. Methylcyclohexenozonolyse, zu erwartende Zerfallsschritte. . . .	XLII
I.1. Initialer Schritt der Ozonolysereaktion der Butensäure.	XLIII
I.2. Folgechemie der Butensäure in Analogie zum Vorschlag von NEEB <i>et al.</i> [59] für Methacrylsäure.	XLIV
I.3. Folgechemie des 1-Penten-3-ols in Analogie zum Vorschlag von NEEB <i>et al.</i> [59] für Methacrylsäure.	XLV
I.4. Folgechemie des 1-Penten-3-ons in Analogie zum Vorschlag von NEEB <i>et al.</i> [59] für Methacrylsäure.	XLVI
I.5. Erste Schritte der Ozonolysereaktion des 4-Penten-1-ol.	XLVII
I.6. Erste Schritte der Ozonolysereaktion des 4-Penten-1-al.	XLVII
I.7. Folgechemie des 4-Penten-1-ols in Analogie zum Vorschlag von NEEB <i>et al.</i> [59] für Methacrylsäure.	XLVIII
I.8. Folgechemie des 4-Penten-1-als in Analogie zum Vorschlag von NEEB <i>et al.</i> [59] für Methacrylsäure.	XLIX
I.9. Folgechemie des Butenols in Analogie zum Vorschlag von NEEB <i>et al.</i> [59] für Methacrylsäure.	L

Literaturverzeichnis

- [1] Lamb, B.; Grosjean, D.; Pun, B.; Seigneur, C. *Review of the emissions, atmospheric chemistry, and gas/particle partition of biogenic volatile compounds and reaction products*. Coordinating Research Council, Inc., 1999.
- [2] *Clean Air Act: National Ambient Air Quality Standards (NAAQS), 1990-2011*. United States Environmental Protection Agency.
- [3] Sydlik, U. *Analyse der molekularen Mechanismen pathogener Effekte von ultrafeinen Partikeln: Induktion von Apoptose und Proliferation*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2006.
- [4] Haagen-Smit, A. *Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog*. *J. Ind. Eng. Chem.*, 44: 1342 – 1346, 1952.
- [5] Guenther, A.; Karl, T.; Harley, P.; Wiedinmyer, C.; Palmer, P.I.; Geron, C. *Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)*. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 6: 107 – 173, 2006.
- [6] Sellegri, K.; Hanke, M.; Umann, B.; Arnold, F.; Kulmala, M.; Geron, C. *Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST*. *Atmos. Chem. Phys.*, 5: 373 – 384, 2005.
- [7] Forster, P.; Ramaswamy, V.; Artaxo, P.; Berntsen, T.; Betts, R.; Fahey, D. W.; Haywood, J.; Lean, J.; Lowe, D. C.; Myhre, G.; Nganga, J.; Prinn, R.; Raga, G.; Schulz, M.; Van Dorland, R. *Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing*. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning,

- Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H.L. Miller, editors, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007. Cambridge University Press.
- [8] Ramanathan, V.; Carmichael, G. *Global and regional climate changes due to black carbon. Nature. Geo.*, 1: 221 – 227, 2008.
- [9] Koch, S.; Winterhalter, R.; Uherek, E.; Kolloff, A.; Neeb, P.; Moortgat, G. K. *Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. Atmos. Environ.*, 34(23): 4031 – 4042, 2000.
- [10] Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. WILEY-VCH, New York [u.a.], 1998.
- [11] Kundel, M.; Thorenz, U.R.; Petersen, J.H.; Huang, R.-J.; Bings, N.H.; Hoffmann, T. *Application of mass spectrometric techniques for the trace analysis of short-lived iodine-containing volatiles emitted by seaweed. Anal. Bioanal. Chem.*, 402: DOI 10.1007/s00216-011-5658-z, 2012.
- [12] Bonn, B.; Kulmala, M.; Riipinen, I.; Sihto, S.-L.; Ruuskanen, T.M. *How biogenic terpenes govern the correlation between sulfuric acid concentrations and new particle formation. J. Geophys. Res.*, 113: D12209, 2004.
- [13] Donahue, N.M.; Trump, E.R.; Pierce, J.R.; Riipinen, I.; Kroll, J.H. *Theoretical constraints on pure vapor-pressure driven condensation of organics to ultrafine particles. 38: doi:10.1029/2011GL048115*, 2011.
- [14] Sheldrick, G. *Skript zur Vorlesung Umweltchemie*. Georg-August-Universität Göttingen, 2006.
- [15] Keunecke, C. *Experimentelle Untersuchungen zur Produkt- und Partikelbildung bei der Ozonolyse von (Meth-)Acrylsäure in An- und Abwesenheit von molekularem Sauerstoff*, 2008.
- [16] Wolf, J.L.; Suhm, M.A.; Zeuch, T. *Unterdrückte Partikelbildung durch kinetisch kontrollierten Ozonentzug: zur Bedeutung kurzlebiger Spezies bei der Alkenozonolyse. Angew. Chem.*, 121: 2265 – 2269, 2009.

- [17] Wolf, J.L.; Richter, S.; Pecher, J.; Zeuch, T. *Pressure dependent mechanistic branching in the formation pathways of secondary organic aerosol from cyclic-alkene gas-phase ozonolysis*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 10952 – 10964, 2011.
- [18] Bonn, B.; Schuster, G.; Moortgat, C. K. *Influence of Water Vapor on the Process of New Particle Formation during Monoterpene Ozonolysis*. *J. Phys. Chem.*, 106(12): 2869 – 2881, 2002.
- [19] Henry, K.M.; Donahue, N.M. *Effect of the OH Radical Scavenger Hydrogen Peroxide on Secondary Organic Aerosol Formation from α -Pinene Ozonolysis*. 45: 696 – 700, 2011.
- [20] Hoyermann, K.; Maarfeld, S.; Nacke, F.; Nothdurft, J.; Olzmann, M.; Wehmeyer, J.; Welz, O.; Zeuch, T. *Rate coefficients for cycloalkyl + O reactions and product branching in the decomposition of chemically activated cycloalkoxy radicals: an experimental and theoretical study*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12: 8953 – 8967, 2010.
- [21] Kroll, J.H.; Seinfeld, J.H. *Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere*. *Atmos. Environ.*, 42: 3593 – 3624, 2008.
- [22] Zhang, R.; Suh, I.; Zhao, J.; Zhang, D.; Fortner, E.C.; Tie, X.; Molina, L.T.; Molina, M.J. *Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids*. *Science*, 304: 1487 – 1489, 2004.
- [23] Falbe, J.; Regitz, M. [Hg.]. *Römpp - Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart [u.a.], 1992.
- [24] Hollas, M. J. *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg, Braunschweig [u.a.], 1995.
- [25] Banwell, C. N.; McCash, E. M. *Molekülspektroskopie - Ein Grundkurs*. Oldenbourg Verlag, München, 1999.
- [26] Falbe, J.; Regitz, M. [Hg.]. *Römpp Kompakt - Basislexikon Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart [u.a.], 1999.

- [27] Atkins, P.W. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 2001.
- [28] Signorell, R.; Hoyer mann, K.; Hold, M.; Wehmeyer, J.; Zeuch, T. *Skript zur Vorlesung Physikalische Chemie für Lehramtslandidaten I*. Georg-August-Universität Göttingen, 2004/2005.
- [29] Nothdurft, J. *Die Oxidation des Cyclopentylradikals in der Gasphase*. Examensarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2002.
- [30] Falbe, J.; Regitz, M. [Hg.]. *Römpp - Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart [u.a.], 1991.
- [31] Reinhardt, C. . *Christian Friedrich Schönbein und die Frühgeschichte der Katalyseforschung. Mitteilungen der Fachgruppe Geschichte der Chemie der GDCh*, 6: 18 – 28, 1991.
- [32] Criegee, R. *Mechanismus der Ozonolyse*. *Angew. Chem.*, 21: 765 – 771, 1975.
- [33] Johnson, D.; Marston, G. *The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere*. *Chem. Soc. Rev.*, 37: 699 – 716, 2008.
- [34] Uherek, E. *Laboruntersuchungen der mechanistischen Bildung von Carbonsäuren in der Ozonolyse von Alkenen und ihrer Rolle bei der Aerosolbildung*. Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2003.
- [35] Neeb, P.; Moortgat, G. K. *Formation of OH Radicals in the Gas-Phase Reaction of Propene, Isobutene and Isoprene with O₃: Yields and Mechanistic Implications*. *J. Phys. Chem.*, 103: 9003 – 9012, 1999.
- [36] Sadezky, A.; Winterhalter, R.; Kanawati, B.; Römpf, A.; Spengler, B.; Melouki, A.; Le Bras, G.; Chaimbault, P.; Moortgat, G.K. *Oligomer formation during gas-phase ozonolysis of small alkenes and enol ethers: new evidence for the central role of the Criegee Intermediate as oligomer chain unit*. *Atmos. Chem. Phys.*, 8: 2667 – 2699, 2008.

- [37] Rickard, A.R.; Johnson, D.; McGill, C.D.; Marston, G. *OH Yields in the Gas-Phase Reactions of Ozone with Alkenes*. *J. Phys. Chem. A*, 103: 7656 – 7664, 1999.
- [38] Neeb, P.; Horie, O.; Moortgat, G. K. *The Ethene-Ozone Reaction in the Gas-Phase*. *J. Phys. Chem. A*, 102: 6778 – 6785, 1998.
- [39] Atkinson, R. *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review*. *Atmos. Environ.*, 24A: 1 – 41, 1990.
- [40] Alam, M.S.; Camredon, M.; Rickard, A.R.; Carr, T.; Wyche, K.P.; Hornsby, K.E.; Monks, P.S.; Bloss, W.J. *Total radical yields from tropospheric ethene ozonolysis*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 11002 – 11015, 2011.
- [41] Taatjes, C.A.; Meloni, G.; Selby, T.M.; Trevitt, A.J.; Osborn, D.L.; Percival, C.J.; Shallcross, D. *Direct observation of the gas-phase Criegee intermediate (CH_2OO)*. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 11883 – 11885, 2008.
- [42] Hasson, A.S.; Ho, A.W.; Kuwata, K.T.; Paulson, S.E. *Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes, 2. Asymmetric and biogenic alkenes*. *J. Geophys. Res.*, 106: 34143 – 34153, 2001.
- [43] Paulson, S.E.; Chung, M.Y.; Hasson, A.S. *OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism*. *J. Phys. Chem. A*, 103: 8125 – 8138, 1999.
- [44] Drozd, G.T.; Donahue, N.M. *Pressure dependence of stabilized Criegee intermediate formation from a sequence of alkenes*. *J. Phys. Chem. A*, 115: 4381 – 4387, 2011.
- [45] Chuong, B.; Zhang, J.; Donahue, N.M. *Cycloalkene Ozonolysis: Collisionally Mediated Mechanistic Branching*. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 12363 – 12373, 2004.
- [46] Hatakeyama, S.; Kobayashi, H.; Lin, Z.-Y.; Tagaki, H.; Akimoto, H. *Mechanism for the reaction of CH_2O_2 with SO_2* . *J. Phys. Chem.*, 101: 4131 – 4135, 1986.

- [47] Kroll, J.H.; Sahay, S.R.; Anderson, J.G.; Demerjian, K.L.; Donahue, N.M. *Mechanism of HO_x Formation in the Gas-Phase Ozone-Alkene Reaction. 2. Prompt versus Thermal Dissociation of Carbonyl Oxides to Form OH.* *J. Phys. Chem. A*, 105: 4446 – 4457, 2001.
- [48] Wolf, J.L. *Mechanismen der Partikelbildung bei der Ozonolyse von Alkenen.* Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2010.
- [49] Horie, O.; Neeb, P.; Moortgat, G. K. *The reaction of the Criegee intermediate CH₃CHOO in the gas-phase ozonolysis of 2-butene isomers.* *Int. J. Chem. Kinet.*, 29(6): 461 – 468, 1997.
- [50] Hasson, A.S.; Orzechowska, G.; Paulson, S.E. *Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes, 1. Ethene, trans-2-butene, and 2,3-dimethyl-2-butene.* *J. Geophys. Res.*, 106: 34131 – 34142, 2001.
- [51] Jonsson, A.M.; Hallquist, M.; Ljungström, E. *Impact of Humidity on the Ozone Initiated Oxidation of Limonene, Δ³-Carene, and α-Pinene.* *Environ. Sci. Technol.*, 40: 188 – 194, 2006.
- [52] Lee, S.; Kamens, R. M. *Particle nucleation from the reaction of α-pinene and O₃.* *Atmos. Environ.*, 39(36): 6822 – 6832, 2005.
- [53] Sadezky, A.; Chaimbault, P.; Mellouki, A.; Römpf, A.; Winterhalter, R.; Le Bras, G.; Moortgat, G.K. *Formation of secondary organic aerosol and oligomers from the ozonolysis of enol ethers.* *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 5009 – 5024, 2006.
- [54] Docherty, K.; Ziemann, P. *Effects of Stabilized Criegee Intermediate and OH Scavengers on Aerosol Formation from Reactions of β-Pinene with O₃.* 37: 877 – 891, 2003.
- [55] Keywood, M.D.; Kroll, J.H.; Varutbangkul, V.; Bahreini, R.; Flagan, R.C.; Seinfeld, J.H. *Effect of OH scavenger and the role of radical chemistry.* *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3343 – 3350, 2004.

- [56] Alfassi, Z.B. *The Chemistry of Free Radikals - Peroxyl Radicals*. John Wiley & Sons, 1997.
- [57] Neeb, P.; Horie, O.; Moortgat, G. K. *Gas-Phase Ozonolysis of Ethene in the Presence of Hydroxylic Compounds*. *Int. J. Chem. Kinet.*, 28: 721 – 730, 1996.
- [58] Hatakeyama, S.; Akimoto, H. *Reactions of Criegee intermediates in the gas phase*. *Res. Chem. Intermediat.*, 20: 503 – 524, 1994.
- [59] Neeb, P.; Kolloff, A.; Koch, S.; Moortgat, G. K. *Rate Constants for the Reactions of Methylvinyl Ketone, Methacrolein, Methacrylic Acid, and Acrylic Acid with Ozone*. *Int. J. Chem. Kinet.*, 30: 769 – 776, 1998.
- [60] Niki, H.; Maker, P.D.; Savage, C.M.; Breitenbach, L.P. *A FT IR Study of a Transitory Product in the Gas-Phase Ozone-Ethylene Reaction*. *J. Phys. Chem.*, 85: 1024 – 1027, 1981.
- [61] O'Dwyer, M.A.; Carey, T.J.; Healy, R.M.; Wenger, J.C.; Picquet-Varrault, B.; Doussin, J.F. *The Gas-phase Ozonolysis of 1-Penten-3-ol, (Z)-2-Penten-1-ol and 1-Penten-3-one: Kinetics, Products and Secondary Organic Aerosol Formation*. *Z. Phys. Chem.*, 224: 1059 – 1080, 2010.
- [62] Fall, R.; Karl, T.; Jordan, A.; Lindinger, W. *Biogenic C5 VOCs: release from leaves after freeze-thaw wounding and occurrence in air at a high mountain observatory*. *Atmos. Environ.*, 35: 3905 – 3916, 2001.
- [63] Kesselmeier, J.; Staudt, M. *Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology*. *J. Atmos. Chem.*, 33: 28 – 88, 1999.
- [64] Xu, Z.; Liu, Z.; Ge, M.; Wang, W. *Uptake kinetics of 3-buten-1-ol, 4-penten-1-ol and 3-methyl-3-buten-1-ol into sulfuric acid solution*. *Chin. Sci. Bull.*, 56: 1352 – 1356, 2011.
- [65] Grosjean, D.; Grosjean, E.; Williams II., E.L. *Atmospheric Chemistry of Unsaturated Alcohols*. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2478 – 2485, 1993.

- [66] Gutbrod, R.; Meyer, S.; Rahman, M.M.; Schindler, R.N. *On the use of CO as Scavenger for OH Radicals in the Ozonolysis of Simple Alkenes and Isoprene. Int. J. Chem. Kinet.*, 29: 717 – 723, 1997.
- [67] Malkin, T.L.; Goddard, A.; Heard, D.E.; Seakins, P.W. *Measurements of OH and OH₂ yields from the gas phase ozonolysis of isoprene. Atmos. Chem. Phys.*, 10: 1441 – 1459, 2010.
- [68] Grosjean, E.; Grosjean, D. *Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Ozone with Unsaturated Aliphatic Alcohols. Int. J. Chem. Kinet.*, 26: 1185 – 1191, 1994.
- [69] Grosjean, D.; Grosjean, E.; Williams II., E.L. *Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Ozone with Unsaturated Alcohols, Esters, and Carbonyls. Int. J. Chem. Kinet.*, 25: 783 – 794, 1993.
- [70] Cavalli, F.; Geiger, H.; Barnes, I.; Becker, K.H. *FTIR Kinetic, Product, and Modeling Study of the OH-Initiated Oxidation of 1-Butanol in Air. Environ. Sci. Technol.*, 36: 1263 – 1270, 2002.
- [71] Tobias, H.J.; Ziemann, P.J. *Thermal Desorption Mass Spectrometric Analysis of Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O₃ in the Presence of Alcohols and Carboxylic Acids. Environ. Sci. Technol.*, 34: 2105 – 2115, 2000.
- [72] Treacy, J.; Curley, M.; Wenger, J.; Sidebottom, H. *Determination of Arrhenius parameters for the reactions of ozone with cycloalkenes. J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93: 2877 – 2881, 1997.
- [73] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. WILEY-VCH, 2004.
- [74] Atkinson, R.; Winer, A.M.; Pitts, J.N. Jr. *Rate Constants for the Gas Phase Reactions of O₃ with the Natural Hydrocarbons Isoprene and α - and β -Pinene. Atmos. Environ.*, 16: 1017 – 1020, 1982.
- [75] Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Crowley, J.N.; Hampson, R.F.; Hynes, R.G.; Jenkin, M.E.; Rossi, M.J.; Troe, J. *Evaluated kinetic and photochemical*

- data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. Atmos. Chem. Phys.*, 6: 3625 – 4055, 2006.
- [76] Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Crowley, J.N.; Hampson, R.F.; Hynes, R.G.; Jenkin, M.E.; Rossi, M.J.; Troe, J. *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. Atmos. Chem. Phys.*, 4: 1461 – 1738, 2004.
- [77] Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Crowley, J.N.; Hampson, R.F.; Kerr, J.A.; Troe, J. *Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III. J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18: 881 – 1097, 1989.
- [78] Atkinson, R. *Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3: 4183 – 4358, 2003.
- [79] McGillen, M.R.; Carey, T.; Archibald, A.T.; Wenger, J.C.; Shallcross, D.E.; Percival, C.J. *Structure-activity relationship (SAR) for the gas-phase ozonolysis of aliphatic alkenes and dialkenes. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10: 1757 – 1768, 2008.
- [80] McGillen, M.R.; Archibald, A.T.; Carey, T.; Leather, K.E.; Shallcross, D.E.; Wenger, J.C.; Percival, C.J. *Structure-activity relationship (SAR) for the prediction of gas-phase ozonolysis rate coefficients: an extension towards heteroatomic unsaturated species. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 2842 – 2849, 2011.
- [81] Cusick, R.D.; Atkinson, R. *Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of O₃ with a Series of Cycloalkenes at 296 ± 2 K. Int. J. Chem. Kinet.*, 37: 183 – 190, 2005.
- [82] Bonn, B.; Korhonen, H.; Petäjä, T.; Boy, M.; Kulmala, M. *Understanding the formation of biogenic secondary organic aerosol from α-pinene in smog chamber studies: role of organic peroxy radicals. Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7: 3901 – 3939, 2007.

- [83] DeMore, W.B.; Sander, S.P.; Golden, D.M.; Hampson, R.F.; Kurylo, M.J.; Howard, C.J.; Ravishankara, A.R.; Kolb, C.E.; Molina, M.J.
- [84] Burrows, J.P.; Cliff, D.I.; Harris, G.W.; Thrush, B.A.; Wilkinson, J.P.T. *Atmospheric reactions of the HO₂ radical studied by laser magnetic resonance spectroscopy. Proc. R. Soc. A.*, 368: 463 – 481, 1980.
- [85] Johnson, D.; Lewin, A.G.; Marston, G. *The effect of Criegee-Intermediate scavengers on the OH yield from the reaction of ozone with 2-methylbut-2-ene. J. Phys. Chem. A*, 105: 2933 – 2935, 2001.
- [86] Reiner, T.; Arnold, F. *Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via SO₃ + H₂O + M → H₂SO₄ + M: measurement of the rate constant and product identification. J. Phys. Chem.*, 101: 7399 – 7407, 1994.
- [87] Stockwell, W.R.; Calvert, J.G. *The mechanism of the HO–SO₂ reaction. Atmos. Environ.*, 17: 2231 – 2235, 1983.
- [88] Milhelcic, D.; Heitlinger, M.; Kley, D.; Müsgen, P.; Volz-Thomas, A. *Formation of hydroxyl and hydroperoxy radicals in gas-phase ozonolysis of ethene. Chem. Phys. Lett.*, 301: 559 – 564, 1999.
- [89] Malkin, T.L.; Goddard, A.; Heard, D.E.; Seakins, P.W. *Measurements of OH and HO₂ yields from the gas phase ozonolysis of isoprene. Atmos. Chem. Phys.*, 10: 1441 – 1459, 2010.
- [90] Fenske, J.D.; Hasson, A.S.; Ho, A.W.; Paulson, S.E. *Measurement of Absolute Unimolecular and Bimolecular Rate Constants for CH₃CHOO Generated by the trans-2-Butene Reaction with Ozone in the Gas Phase. J. Phys. Chem.*, 104: 9921 – 9932, 2010.
- [91] Laaksonen, A.; Kulmala, M.; Berndt T.; Stratmann, F.; Mikkonen, S.; Ruuskanen, A.; Lehtinen, K.E.J.; Maso, M.D.; Aalto, P.; Petäjä, T.; Riipinen, I.; Sihto, S.-L.; Janson, R.; Arnold, F.; Hanke, M.; Ücker, J.; Umann, B.; Selegri, K.; O'Dowd, C.D.; Viisanen, Y. *SO₂ oxidation products other than*

- H₂SO₄ as a trigger of new particle formation. Part 2: Comparison of ambient and laboratory measurements, and atmospheric implications. Atmos. Chem. Phys.*, 8: 7255 – 7264, 2008.
- [92] Sipilä, M.; Berndt T.; Petäjä, T.; Brus, D.; Vanhanen, J.; Stratmann, F.; Patokoski, J.; Mauldin III, R.L.; Hyvärinen, A.-P.; Kulmala, M. *The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation. Science*, 327: 1243 – 1246, 2010.
- [93] Berndt, T.; Böge, O.; Stratmann, F.;. *Atmospheric particle formation from the ozonolysis of alkenes in the presence of SO₂. Atmos. Environ.*, 38: 2145 – 2153, 2004.
- [94] Jang, M.; Czoschke, N. M.; Lee, S.; Kamens, R. M. *Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions. Science*, 298(5594): 814 – 817, 2002.
- [95] Garland, R.M.; Elrod, M.J.; Kincaid, K.; Beaver, M.R.; Jimenez, J.L.; Tolbert, M.A. *Acid-catalyzed reactions of hexanal on sulfuric acid particles: Identification of reaction products. Atmos. Environ.*, 40: 6863 – 6878, 2006.
- [96] Hatakeyama, S.; Kobayashi, H.; Akimoto, H. *Oxidation of SO₂ in the ozone-olefin reactions. J. Phys. Chem.*, 88: 4736 – 4739, 1984.
- [97] Hermsdorf, D. *Schnelle Expansion von überkritischen Lösungen zur Herstellung von organischen Nanopartikeln. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen*, 2006.
- [98] TSI Incorporated (Hrsg.). *Series 3080 Electrostatic Classifiers.*, 2006. 1933792, Revision G. Shoreview, MN 55126 U.S.A.: TSI Incorporated.
- [99] Bresch, H. *Photoionisation von freien Aerosolpartikeln mit Synchrotronstrahlung. Dissertation, Freie Universität Berlin*, 2007.
- [100] Wiedensohler, A.; Fissan, H. J. *Aerosol Charging in High Purity Gases. J. Aerosol Sci.*, 19: 867 – 870, 1988.

- [101] Wiedensohler, A. *An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range*. *J. Aerosol Sci.*, 19: 387 – 389, 1988.
- [102] TSI Incorporated (Hrsg.). *Model 3022A Condensation Particle Counter.*, 2002. 1933763, Revision I. Shoreview, MN 55126 U.S.A.: TSI Incorporated.
- [103] Æ. Frisch, M. J. Frisch und G. W. Trucks. *Gaussian 03, User's Reference*, 2003. Benutzer-Handbuch.
- [104] ansyco GmbH (Hrsg.). *Bedienungsanleitung Ozon-Analysator Modell O341M.*, 2004. ansynco analytische Systeme und Componenten GmbH, Karlsruhe.
- [105] Griggs, M. *Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions*. *J. Phys. Chem.*, 49: 857 – 859, 1968.
- [106] Meschede, D. [Hg.]. *Gerthsen Physik*. Springer Verlag, 1956-2006.
- [107] Barker, E.F. *The Infra-Red Spectra of Triatomic Molecules*. *Rev. Mod. Phys.*, 149: 198 – 203, 1942.
- [108] Lide, D.R. [Hg.]. *Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition*. CRC Press, 1995-1996.
- [109] Atkinson, R.; Aschmann, S.M.; Carter, W.P. *Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. OH radical reactions with cycloalkenes*. *Int. J. Chem. Kinet.*, 15: 1161 – 1177, 1983.
- [110] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y.

- Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [111] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [112] Scott, A.P.; Radom, L. *Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors*. *J. Phys. Chem.*, 100: 16502 – 16513, 1996.
- [113] Olzmann, M.; Kraka, E.; Cremer, D.; Gutbrod, R.; Anderson, S. *Energetics, Kinetics, and Product Distributions of the Reactions of Ozone with Ethene and 2,3-Dimethyl-2-butene*. *J. Phys. Chem. A*, 101: 9421 – 9429, 1997.
- [114] Alecu, I.M.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *Computational Thermo-*

- chemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries. J. Chem. Theor. Comp.*, 6: 2872 – 2887, 2010.
- [115] Jenkin, M.E.; Shallcross, D.E.; Harvey, J.N. *Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of α - and β -pinene. Atmos. Environ.*, 34: 2837 – 2850, 2000.
- [116] Kalberer, M.; Yu, J.; Cocker, D.R.; Flagan, R.C.; Seinfeld, J.H. *Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. Environ. Sci. Technol.*, 34: 4894 – 4901, 2000.
- [117] Grosjean, E.; Grosjean, D. *Rate Constants for the Gas-Phase Reaction of C5-C9 Alkenes with Ozone. Int. J. Chem. Kinet.*, 27: 1045 – 1054, 1995.
- [118] Eckold, G. *Grundbegriffe der Fehleranalyse bei praktischen Messungen. Skript zum Fehlerrechnungsseminar. Georg-August-Universität, Göttingen*, 2008.
- [119] Al Mulla, I.; Viera, L.; Morris, R.; Sidebottom, H.; Treacy, J.; Mellouki, A. *Kinetics and Mechanisms for the Reactions of Ozone with Unsaturated Oxygenated Compounds. Chem. Phys. Chem.*, 11: 4069 – 4078, 2010.
- [120] Wegener, R.; Brauers, T.; Koppmann, R.; Bares, S.R.; Rohrer, F.; Tillmann, R.; Wahner, A.; Hansel, A.; Wisthaler, A., E. *Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes. J. Geophys. Res.*, 112: D13301, 2007.
- [121] Japar, S.M.; Wu, C.H.; Niki, H. *Rate Constants for the Reaction of Ozone with Olefins in the Gas Phase. J. Phys. Chem.*, 78: 1017 – 1020, 1974.
- [122] Aschmann, S.M.; Tuazon, E.C.; Arey, J.; Atkinson, R. *Products of the Gas-Phase Reaction of O₃ with Cyclohexene. J. Phys. Chem.*, 107: 2247 – 2255, 2003.
- [123] Duncan, J.L.; Ferguson, A.M.; Harper, J.; Tonge, K.H.; Hegelund, F. *High-Resolution Infrared Rovibrational Studies of the A₁ Species Fundamentals of Isotopic Ketenes. J. Mol. Spectrosc.*, 122: 73 – 93, 1987.

- [124] Tuazon, E.C.; Aschmann, S.M.; Arey, J.; Atkinson, R. *Products of the Gas-Phase Reaction of O₃ with a Series of Methyl-Substituted Ethenes. Environ. Sci. Technol.*, 31: 3004 – 3009, 1997.
- [125] Hou, H.; Wang, B. *Ab initio study of the reaction of propionyl (CH₃CH₂O) radical with oxygen (O₂). J. Chem. Phys.*, 127: 054306, 2007.
- [126] Winterhalter, R.; Neeb, P.; Grossmann, D.; Kolloff A.; Horie, O.; Moortgat, G. K. *Products and Mechanism of the Gas Phase Reaction of Ozone with β -Pinene. J. Atmos. Chem.*, 35: 165 – 197, 2000.
- [127] Winther, F.; Meyer, S.; Nicolaisen, F.M. *The infrared spectrum of methylketene. J. Mol. Spectrosc.*, 611: 9 – 223, 2002.
- [128] Haynes, W.S.; Gardner, P.D. *Formation of Methylketene in the Photolysis of Diethyl Ketone. J. Am. Chem. Soc.*, 73: 3065 – 3067, 1951.
- [129] Hediger, H.J. *Infrarotspektroskopie. Grundlagen, Anwendungen, Interpretation.* Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, 1971.
- [130] *NIST Chemistry Webbook.* (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
- [131] Lee, J.; Bozzelli, J.W. *Thermochemical and Kinetic Analysis of the Formyl Methyl Radical + O₂ Reaction System. J. Phys. Chem. A*, 107: 3778 – 3791, 2003.
- [132] Baasandorj, M.; Griffith, S.; Dusanter, S.; Stevens, P.S. *Experimental and Theoretical Studies of the Kinetics of the OH + Hydroxyacetone Reaction As a Function of Temperature. J. Phys. Chem. A*, 113: 10495 – 10502, 2009.
- [133] Butkovskaya, N.I.; Pouvesle, N.; Kukui, A.; Mu, Y.; Le Bras, G. *Mechanism of the OH-Initiated Oxidation of Hydroxyacetone over the Temperature Range 236-298 K. J. Phys. Chem. A*, 110: 6833 – 6843, 2006.
- [134] Alam, M.S. *Total Radical Production and Degradation Products from Alkene Ozonolysis.* Dissertation, University of Birmingham, 2011.

- [135] Hatakeyama, S.; Akimoto, H. *Reaction of ozone with 1-methylcyclohexene and methylenecyclohexane in air.* *Bull. Chem. Soc. Japan*, 63: 2701 – 2703, 1990.
- [136] McMurry, J. *Organic chemistry*. Pacific Grove, Calif. : Brooks/Cole, 2007, 2007.
- [137] *GESTIS-Stoffdatenbank* , 2012. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.
- [138] *Digital Analysis of Reactive Systems (DARS)*, 2012. <http://loge.se/Products/DARS-Basics.html>.
- [139] Carlsson, P.T.M.; Dege, J.E.; Keunecke, C.; Krüger, B.C.; Wolf, J.L.; Zeuch, T. *Pressure dependent aerosol formation from the cyclohexene gas-phase ozonolysis in the presence and absence of sulfur dioxide: a new perspective on the stabilisation of the initial clusters.* submitted, zzz: yyy, 2012.
- [140] Donahue, N.M.; Drozd, G.T.; Epstein, S.A.; Presto, A.A.; Kroll, J.H. *Adventures in ozoneland: down the rabbit-hole.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 10848 – 10857, 2011.
- [141] Atkinson, R.; Aschmann, S.M. *Radical production from the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes unter atmosperic conditions.* *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1357 – 1363, 1993.
- [142] Drozd, G.T.; Kroll, J.; Donahue, N.M. *2,3-Dimethyl-2-butene (TME)Ozonolysis: Pressure dependence of Stabilized Criegee Intermediates and Evidence of Stabilized Vinyl Hydroperoxides.* *J. Phys. Chem. A*, 115: 161 – 166, 2011.
- [143] Somnitz, H. *Quantum chemical and dynamical characterization of the reaction OH + SO₂ ⇌ HOSO₂ over an extended range of temperature and pressure.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6: 3844 – 3851, 2004.
- [144] Kulmala, M.; Hämeri, K.; Aalto, P.P.; Mäkelä, J.M.; Pirjpla, L.; Nilsson, E.D.; Buzorius, G.; Rannik, Ü.; Maso, M.D.; Seidl, W.; Hoffmann, T.; Jan-

- son, R.; Hansson, H.-C.; Viisanen, Y.; Laaksonen, A.; O'Dowd, C.D. *Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR)*. 53B: 324 – 343, 2001.
- [145] Virkkula, A.; Dingenen, Y.; Raes, F.; Hjorth, J. *Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α -pinene, and β -pinene*. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 104: 3569 – 3579, 1999.
- [146] Nguyen, T.L.; Peeters, J.; Vereecken, L. *Theoretical study of the gas-phase ozonolysis of β -pinene ($C_{10}H_{16}$)*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11: 5643 – 5656, 2009.
- [147] Re, S.; Osamura, Y.; Morokuma, K. *Coexistence of neutral and ion-pair clusters of hydrated sulfuric acid $H_2SO_4(H_2O)_n$ $n = 1 - 5$ – A molecular orbital study*. *J. Phys. Chem.*, 18: 3535 – 3547, 1999.
- [148] Reinning, M.-C. *Massenspektrometrische Untersuchungen und Nachweise von organischen Hydroperoxiden und höhermolekularen Verbindungen im biogenen sekundären organischen Aerosol*. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2009.
- [149] Müller, L.; Reinning, M.-C.; Warnke, J.; Hoffmann, Th. *Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene/ α -pinene ozonolysis*. *Atmos. Chem. Phys.*, 8: 1423 – 1433, 2008.
- [150] Greene, C.R.; Behnke, W.; Zetzsch, C. *Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of O_3 with a Series of alkenes at 296 ± 2 K*. *Int. J. Chem. Kinet.*, 24: 803 – 811, 1992.
- [151] Grosjean, E.; Grosjean, D. *A Kinetic and Product Study of the Gas-Phase Reaction of Ozone with Vinylcyclohexane and Methylene Cyclohexane*. *Int. J. Chem. Kinet.*, 29: 855 – 860, 1997.
- [152] Forster, P.; Ramaswamy, V.; Artaxo, P.; Berntsen, T.; Betts, R.; Fahey, D. W.; Haywood, J.; Lean, J.; Lowe, D. C.; Myhre, G.; Nganga, J.; Prinn, R.; Raga, G.; Schulz, M.; Van Dorland, R. *Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing*. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning,

- Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H.L. Miller, editors, *Climate Change 2001: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001. Cambridge University Press.
- [153] Budyko, M.I. *Climatic Changes*. American Geophysical Society, Washington D.C., 1977.
- [154] Kerminen, V.-M.; Virkkula, A.; Hillamo, R.; Wexler, A. S.; Kulmala, M. *Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production*. *J. Geophys. Res.*, 105: 9255 – 9264, 2000.
- [155] Docherty, K.S.; Wu, W.; Bin Lim, Y.; Ziemann, P.J. *Contributions of Organic Peroxides to Secondary Aerosol Formed from Reactions of Monoterpenes with O₃*, volume = 39, year = 2005,. *Environ. Sci. Technol.*, pages 4049 – 4059.
- [156] Kroll, J.H.; Donahue, N.M.; Cee, V.J.; Demerjian, K.L.; Anderson, J.G. *Gas-Phase Ozonolysis of Alkenes: Formation of OH from Anti Carbonyl Oxides*, volume = 124, year = 2002,. *J. Am. Chem. Soc.*, pages 8518 – 8519.
- [157] Niki, H.; Maker, P.D.; Savage, C.M.; Breitenbach, L.P.; Hurley, M.D. *FTIR Spectroscopic Study of the Mechanism for the Gas-Phase Reaction between Ozone and Tetramethylethylene*. *J. Phys. Chem.*, 91: 941 – 946, 1987.
- [158] Grosjean, D.; Williams II., E.L.; Grosjean, E. *Atmospheric Chemistry of Isoprene and of Its Carbonyl Products*. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 830 – 840, 1993.
- [159] Cox, R.A.; Penkett, S.A. *Aerosol Formation from Sulphur Dioxide in the Presence of Ozone and Olefinic Hydrocarbons*. *J. Chem. Soc.*, 68: 1735 – 1753, 1972.

- [160] Nolting, F.; Behnke, W.; Atkinson, R. *A Smog Chamber for Studies of the Reactions of Terpenes and Alkanes with Ozone and OH.* *J. Atmos. Chem.*, 6: 47 – 59, 1988.
- [161] Bennett, P.J.; Harris, S.J.; Kerr, J.A. *A Reinvestigation of the Rate Constants for the Reactions of Ozone with Cyclopentene and Cyclohexene under Atmospheric Conditions.* *Int. J. Chem. Kinet.*, 19: 609 – 614, 1987.
- [162] Walser, M.L.; Desyaterik, Y.; Laskin, J.; Laskin, A.; Nizkorodov, S.A. *High resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonization of limonene.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10: 1009 – 1022, 2008.

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Göttingen, den 10. August 2012
cke

Claudia Keune-

Lebenslauf

- Geburtsdatum und -ort: 23. August 1983 in Bad Gandersheim, Niedersachsen
- Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulische Ausbildung:

- September 1990-Dezember 1991: Besuch der Grundschule Kreien-
sen/Greene
- Januar 1992-Juli 1994: Besuch der Bürgerschule Alfeld (Grundschule)
- September 1994-Juni 1996: Besuch der Orientierungsstufe Alfeld
- August 1996-Juni 2003: Besuch des Gymnasium Alfeld
- 26. Juni 2003: Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife (Note 2.2)

Studium:

- 1. Oktober 2003: Beginn des Studiums „Lehramt am Gymnasium“ zum Win-
tersemester 2003/2004 an der Georg-August-Universität Göttingen mit der Fä-
cherkombination Chemie und Geschichte
- 21. Oktober 2004: Bestehen der Zwischenprüfung im Fach Alte Geschichte
(Teil Römische Geschichte; der Teil Griechische Geschichte wurde bestanden
am 15. April 2004)
- 14. Juli 2005: Bestehen der Zwischenprüfung im Fach Chemie
- Oktober 2005: Immatrikulation im Fach Physik als drittes Unterrichtsfach
(für 1 Semester)
- 4. Februar 2006: Bestehen der Zwischenprüfung im Fach Geschichte
- 16.12.2008: Bestehen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gym-
nasien (Note 1.6)
- Seit 1.02.2009: Promotion im Fach Chemie (Physikalische Chemie im Rah-
men des Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Promotionskollegs GAUSS)

- 1.02.2009: Kollegiatin des Graduiertenkollegs 782 (Spektroskopie und Dynamik molekularer Knäuel und Aggregate)
- 1.10.2009-29.08.2011: Weiterbildendes Fernstudium „Lasertechnik“ an der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Abschlussnote „sehr gut“), Erwerb der Sachkunde als „Laserschutzbeauftragter“
- 1.02.2010-31.01.2012: Stipendiatin des Graduiertenkollegs 782 (Spektroskopie und Dynamik molekularer Knäuel und Aggregate)
- 1.02.2012-31.07.2012: Stipendiatin der Georg-August-Universität Göttingen im Rahmen des Stipendienprogrammes der Fakultät für Chemie