

**Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Nitratradikals ( $\text{NO}_3$ )  
und des Carbonatradikalanions ( $\text{CO}_3^-$ )  
in wässriger Lösung**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
(Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Chemie  
der Universität Gesamthochschule Essen  
vorgelegt von

**Thomas Umschlag**

aus Orsoy, Kreis Rheinberg

Essen, Dezember 1999

Vorsitzender: Prof. Dr. E.. Hasselbrink

Referent: Prof. Dr. R. Zellner

Korreferent: Prof. Dr. H. Rehage

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 12. 1999

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis August 1999 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Gesamthochschule Essen unter der Leitung von Prof. Dr. R. Zellner durchgeführt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas und seiner Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Rehage danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Herrmann, der mir bei der Bewältigung theoretischer und technischer Probleme hilfreich zur Seite gestanden hat. Durch seine stete Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen hat er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Allen aktuellen und ehemaligen MitarbeiterInnen der Arbeitsgruppe und besonders allen ehemaligen Mitarbeitern der „flüssigen Phase“ danke ich für die stets gute und freundliche Arbeitsatmosphäre, die dazu beigetragen haben, den oftmals grauen Laboralltag aufzulockern.

Frau M. Völker sei gedankt für die tatkräftige Unterstützung bei der Online-Beschaffung von Literaturzitate und ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Bewältigung organisatorischer Probleme.

Den Herren D. Gründer, F. Stricker und W. Dettmer sowie den technischen Werkstätten unter der Leitung der Herren H.-P. Kutsch und E. Rausch danke ich für die Unterstützung bei der Lösung kleiner und großer technischer Probleme.

Den Herren Prof. Dr. H. Herrmann, H. Umschlag und H. Hein, sowie Frau A. Schültingkemper danke ich für das kritische Korrekturlesen der Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich vor und während der Studienzeit tatkräftig unterstützt haben.

Die Dankesliste für Frau A. Schültingkemper würde den Umfang dieses Vorwortes sprengen, so daß ich nur sage: Danke für alles !

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 EXPERIMENTELLER AUFBAU</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Apparativer Aufbau zur Untersuchung der Kinetik freier Radikale in wäßriger Lösung</b>	<b>7</b>
2.1.1 Meßzelle zur kinetischen Untersuchung von Reaktionen des Nitratradikals bei hohen Temperaturen und Drücken	11
<b>2.2 Experimenteller Aufbau zur Durchführung spektroskopischer Untersuchungen in wäßriger Phase</b>	<b>11</b>
<b>2.3 Laserphotolytische Erzeugung des Nitratradikals in wäßriger Lösung</b>	<b>14</b>
<b>2.4 Laserphotolytische Erzeugung des Carbonatradikalanions in wäßriger Lösung</b>	<b>16</b>
<b>2.5 Experimentdurchführung und Grundlagen zur Auswertung der Experimente</b>	<b>18</b>
<b>2.6 Berechnung von Aktivierungsparametern aus temperaturabhängigen Messungen</b>	<b>22</b>
<b>2.7 Verwendete Chemikalien</b>	<b>26</b>
<b>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Darstellungsmethoden des Nitratradikals in wäßriger Lösung</b>	<b>29</b>
<b>3.2 Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Nitratradikals mit ausgewählten aromatischen Verbindungen in wäßriger Lösung</b>	<b>38</b>
3.2.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Phenol und Phenolderivaten	40
3.2.1.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Phenol	40
3.2.1.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit nitrierten Phenolen	45
3.2.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Kresol und Kresolderivaten	47
3.2.2.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Kresol	48
3.2.2.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit nitrierten Kresolderivaten	52
3.2.3 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit substituierten Benzoesäuren	54
3.2.4 Der Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktionen des Nitratradikals mit Aromaten in wäßriger Lösung	60
3.2.5 Der Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionen des Nitratradikals mit Phenol und Benzoesäure	65

---

<b>3.3 Elektronentransferreaktionen des Nitratradikals mit Aromaten</b>	<b>71</b>
<b>3.4 Reaktionen des Nitratradikals bei hohen Drücken und Temperaturen in wäßriger Lösung</b>	<b>74</b>
<b>3.5 Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Nitratradikals mit verschiedenen aliphatischen Verbindungen in wäßriger Lösung</b>	<b>83</b>
3.5.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit verschiedenen Aldehyden	83
3.5.1.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit n-Butanal	83
3.5.1.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Chloral	85
3.5.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Isopren und Terpenen	88
3.5.2.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Isopren	88
3.5.2.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Terpenen	91
3.5.2.3 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Produkten des Isopren- und Terpenabbaus	95
3.5.2.4 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit schwefelhaltigen organischen Verbindungen	101
<b>3.6 Die Reaktion von <math>\text{NO}_3</math> mit Wasser</b>	<b>104</b>
<b>3.7 Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Carbonatradikalanions mit ausgewählten aromatischen Verbindungen in wäßriger Lösung</b>	<b>110</b>
3.7.1 Die Reaktionen von $\text{CO}_3^-$ mit verschiedenen Phenoletthern	111
3.7.1.1 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Hydrochinondimethylether	111
3.7.1.2 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit p-Methylanisol	115
3.7.1.3 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Anisol	116
3.7.2 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit verschiedenen Benzolderivaten	118
3.7.2.1 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Benzol	119
3.7.2.2 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit p-Xylol	122
3.7.2.3 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Toluol	124
3.7.2.4 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Chlorbenzol, Benzonitril und Nitrobenzol	126
<b>3.8 Die Reaktion von <math>\text{CO}_3^-</math> mit ausgewählten aliphatischen organischen Verbindungen in wäßriger Lösung</b>	<b>128</b>
3.8.1 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Aceton	128
3.8.2 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Ethanol	132
3.8.3 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit 2-Propanol	135
3.8.4 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Methanol	138
<b>3.9 Modellrechnungen zum Einfluß von Reaktionen des Carbonatradikalanions auf die Chemie der flüssigen Phase von Aerosolpartikeln</b>	<b>142</b>

---

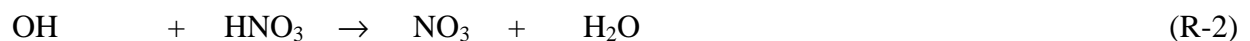
<b>4 ATMOSPÄRENCHEMISCHE RELEVANZ DER ERGEBNISSE DIESER ARBEIT</b>	<b>151</b>
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>158</b>
<b>6 LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>170</b>

# 1 Einleitung

In den letzten 25 Jahre wurde die Bedeutung des Nitratradikals für die Chemie sowohl in der Stratosphäre als auch in der Troposphäre erkannt. Daraufhin wurden große Anstrengungen unternommen, kinetische und mechanistische Experimente mit dieser Radikalspezies durchzuführen. Schwerpunkt dieser Arbeiten waren sowohl spektroskopische als auch photochemische Untersuchungen. Bereits 1961 wurde der potentielle Einfluß des Nitratradikals auf die Chemie der Troposphäre von Leighton [1] hervorgehoben. Obwohl er den Reaktionen des Nitratradikals mit anderen Stickoxiden die größte Bedeutung zusprach, besaß er bereits die Weitsicht, aufgrund der Reaktivität des  $\text{NO}_3$ -Radikals, Reaktionen mit anderen wichtigen Inhaltsstoffen verschmutzter Luft nicht auszuschließen. 1983 wurden die ersten umfangreicheren Modelle zum Verständnis der Troposphärenchemie von Stockwell und Calvert [2] entwickelt. In diese Modelle, die allein auf chemischen Prozessen in der Gasphase beruhten, wurden die aus Laborexperimenten erhaltenen kinetischen und mechanistischen Daten eingebunden.

Erst einige Zeit später wurde die Bedeutung der Chemie freier Radikale in wäßriger Lösung, wie Wolkenwasser (Nebel und Regen), und die wäßrige Schicht fester troposphärischer Aerosolpartikel entdeckt. Dabei wurde zunächst die Konversion des Schwefeldioxids ( $\text{SO}_2$ ) zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sowie der Abbau des troposphärischen Ozons untersucht [3, 4]. Aufgrund seines hohen Oxidationspotentials ist das Nitratradikal, neben anderen wichtigen atmosphärischen Spezies, wie OH und Ozon, als Oxidationsmittel in der Flüssigphase von Bedeutung [5].

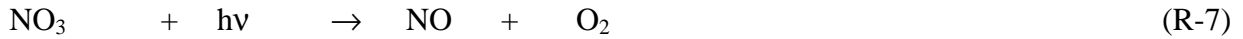
Die Erzeugung des Nitratradikals in der Gasphase kann anhand der folgenden Reaktionen verstanden werden [6]:



Der Reaktion (R-1) wird bei der Bildung des  $\text{NO}_3$ -Radikals die größte Bedeutung beigemessen. Besonders in der industriell hoch entwickelten Nordhemisphäre führen die hohen Stickoxid-

Emissionen bei einer Ozonkonzentration von 40 ppb zu einer Produktionsrate des  $\text{NO}_3$ -Radikals von  $S_{\text{NO}_3} = 6 \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  [7].

Tagsüber stellt die Photolyse des  $\text{NO}_3$ -Radikals die dominierende Senke dar:

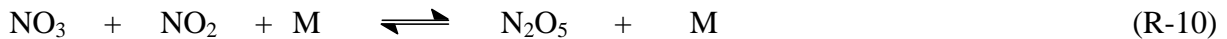


Liegen in der Atmosphäre hohe  $\text{NO}$ -Konzentrationen vor, so gewinnt auch die Reaktion (R-9) an Bedeutung.



Wenn nun in der Nacht die  $\text{NO}$ -Konzentration klein ist und keine Photolyse stattfindet, kann die  $\text{NO}_3$ -Konzentration in der Gasphase auf bis zu  $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$  ansteigen [8]. Da nachts die Konzentration an  $\text{OH}$ -Radikalen sehr klein ist, kommt dem  $\text{NO}_3$ -Radikal als Ketteninitiator oxidativer Abbauprozesse von Spurengasen eine besondere Bedeutung zu.

Eine weitere Senke für das  $\text{NO}_3$ -Radikal stellt die Reaktion mit Stickstoffdioxid dar.



Die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_5$ , das als temporäres Reservoir für  $\text{NO}_x$  gilt, ist stark konzentrations- und temperaturabhängig. Durch heterogene Reaktionen mit kondensiertem Wasser aus Nebel, Regen und Wolken entsteht Salpetersäure. Diese ist für das Absenken des pH-Wertes (saurer Regen) verantwortlich. Durch diesen Prozeß kann das  $\text{NO}_3$ -Radikal indirekt aus der Gasphase in die Flüssigphase überführt werden. Zusätzlich kann das  $\text{NO}_3$ -Radikal direkt in die flüssige Phase gelangen, durch:

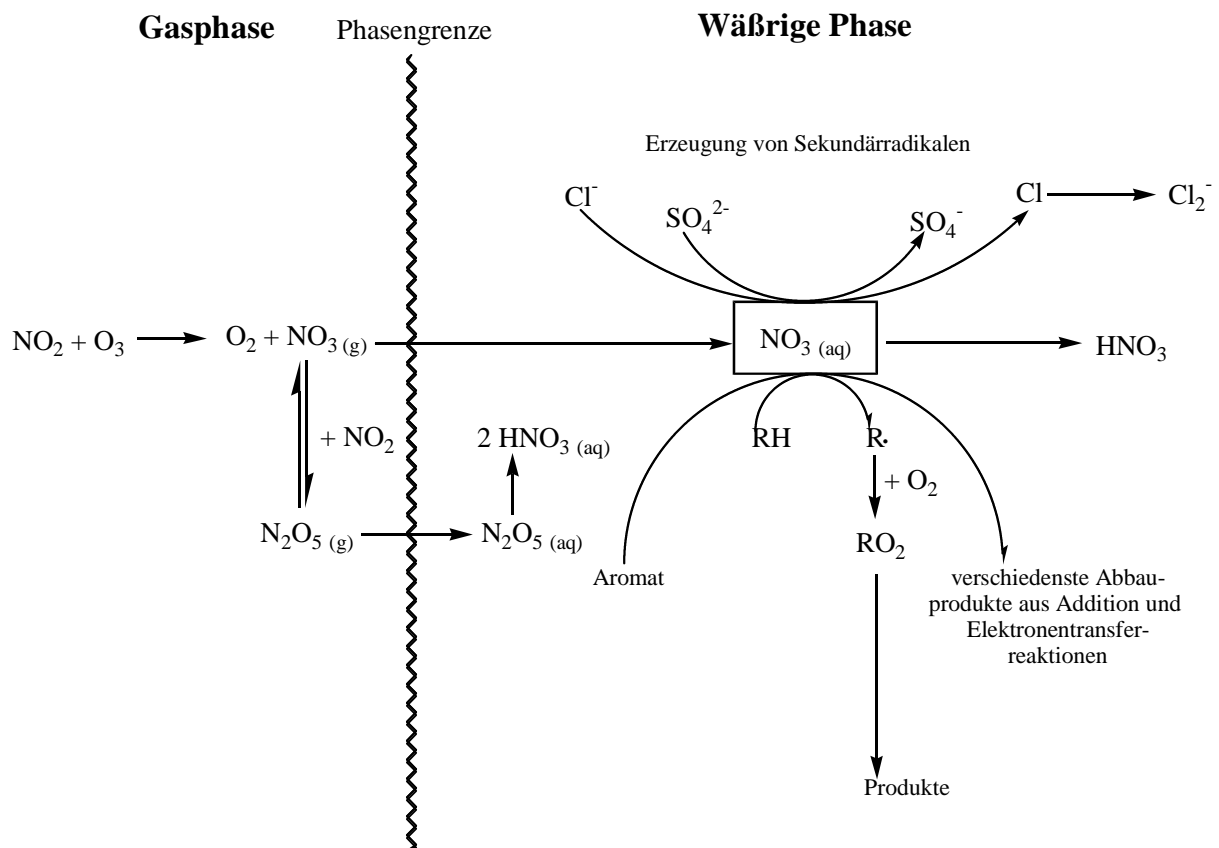


Insbesondere nachts, wenn die Lebensdauer des  $\text{NO}_3$ -Radikals recht groß ist, läuft dieser Prozeß mit einer hohen Effizienz ab. Damit wird eine Verringerung des in der Nacht spezifisch oxidierend wirkenden  $\text{NO}_3$ -Radikals aus der Gasphase bewirkt, die dann möglicherweise die Wirksamkeit des Kohlenwasserstoffabbaus beeinflusst.



Das nun durch „Scavenging“ in das atmosphärische Tröpfchen gelangte  $\text{NO}_3$  kann entsprechend seiner Oxidationskraft in der Gasphase auch eine entscheidende Rolle in der Flüssigphasenchemie spielen [4, 9]. Als Folge der  $\text{NO}_3$ -Radikal-initiierten Oxidationsprozesse können andere freie Radikale entstehen, wodurch ein Tröpfchen selbst ein aktives chemisches Medium darstellen kann [4, 10].

Um die Bedeutung des  $\text{NO}_3$ -Radikals für das atmosphärische Tröpfchen zu bestimmen, ist es notwendig, Reaktionen des Nitratradikals mit Verbindungen zu untersuchen, die als Bestandteil atmosphärischer wässriger Partikel gefunden wurden. Dazu zählen viele aliphatische und aromatische Verbindungen, wie Aldehyde, Phenole und ihre Derivate [11]. Eine schematische Darstellung der möglichen Reaktionen des Nitratradikals in wässriger Phase ist der Abbildung 1.1 zu entnehmen.



**Abb. 1.1:** Phasentransfer und mögliche Reaktionspfade des Nitratradikals ( $\text{NO}_3$ ) in der wässrigen Phase von Aerosolpartikeln und Wolkentröpfchen.

Da noch längst nicht alle für das atmosphärische Tröpfchen wichtigen Reaktionen des Nitratradikals untersucht sind, und die bisher bestehenden Modelle nur unzureichend die Bedeutung

der troposphärischen Flüssigphasenchemie berücksichtigen, ist es ein Anliegen dieser Arbeit, das Oxidationsvermögen des Nitratradikals in wäßriger Lösung weiter zu beschreiben.

Dabei konnten neue kinetische Daten sowohl für Zimmertemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ ) wie auch aus temperaturabhängigen Messungen gewonnen werden. Unter Berücksichtigung bereits bekannter theoretischer Ansätze konnten für die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Nitratradikals Verzweigungsverhältnisse der möglichen Reaktionspfade angegeben werden.

Vor dem Hintergrund stark unterschiedlicher Elektrolytkonzentrationen wäßriger troposphärischer Systeme wurden anhand einiger ausgewählter Reaktionssysteme der Einfluß der Ionenstärke auf die Geschwindigkeit der Reaktionen des Nitratradikals mit verschiedenen Verbindungen untersucht. Entsprechend stark unterschiedlicher pH-Werte des troposphärischen Tröpfchens wurde der Einfluß des pH-Wertes auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit aromatischen Verbindungen untersucht, die wegen ihrer Säurekonstante sowohl als Säure als auch als Base im Tröpfchen vorliegen können.

Bei der Durchführung der Experimente wurde das  $\text{NO}_3$ -Radikal mit Hilfe einer Laserphotolyse-Anordnung erzeugt. Durch die Wahl geeigneter Radikalvorläufer kann so auf einfachem Weg das Nitratradikal photolytisch gebildet werden. Mittels einer optischen Anordnung wurde das direkte Konzentrations-Zeit Profil der Radikalabsorption verfolgt. Die bisher dazu verwendeten Radikalquellen und Radikalvorläufersubstanzen erwiesen sich bei der Ermittlung kinetischer Daten in der Reaktion des Nitratradikals mit verschiedenen Verbindungen zum Teil als nicht geeignet. Bereits vor Durchführung der Experimente wurden leicht oxidierbare Edukte durch Radikalvorläufer oxidiert und standen somit nicht mehr als Reaktionspartner zur Verfügung. Somit lieferten die kinetischen Experimente nicht die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten der zu untersuchenden Reaktion. Eine Aufgabenstellung dieser Arbeit bestand darin, eine geeignete Methode zur Erzeugung des Nitratradikals in wäßriger Lösung zu entwickeln, mit der auch die oben erwähnten Reaktionen untersucht werden konnten.

Neben den Untersuchungen der Reaktionen des Nitratradikals mit ausgewählten Verbindungsklassen wurden kinetische Experimente zur Untersuchung der Reaktionen des Carbonatradikalanions ( $\text{CO}_3^-$ ) mit aromatischen und aliphatischen Verbindungen durchgeführt. Dieses Radikalanion wurde bisher bei der Diskussion atmosphärenchemischer Prozesse wenig berücksichtigt. Wenn aber Aerosolpartikel basische Bestandteile besitzen, wie z.B. in Flugasche [12], kann die Chemie des Carbonatradikalanions und seiner korrespondierenden Säure, dem

Hydrogencarbonatradikal, von Bedeutung sein. Deswegen findet man gerade in neueren Publikationen Hinweise, daß Abbaureaktionen des  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanions mit Inhaltsstoffen der flüssigen Phase berücksichtigt werden. Zudem konnte das Carbonatradikalanion zusammen mit seiner korrespondierenden Säure in Oberflächengewässern und Tröpfchen identifiziert werden [13]. Als wichtigste Quelle zur Bildung des Carbonatradikalanions ( $\text{CO}_3^-$ ) wird von Chameides und Davis [10], wie auch von Graedel et al. [14] die Reaktion von Peroxidationen ( $\text{O}_2^-$ ) mit Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) angesehen:

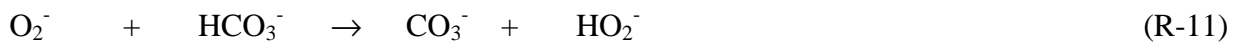
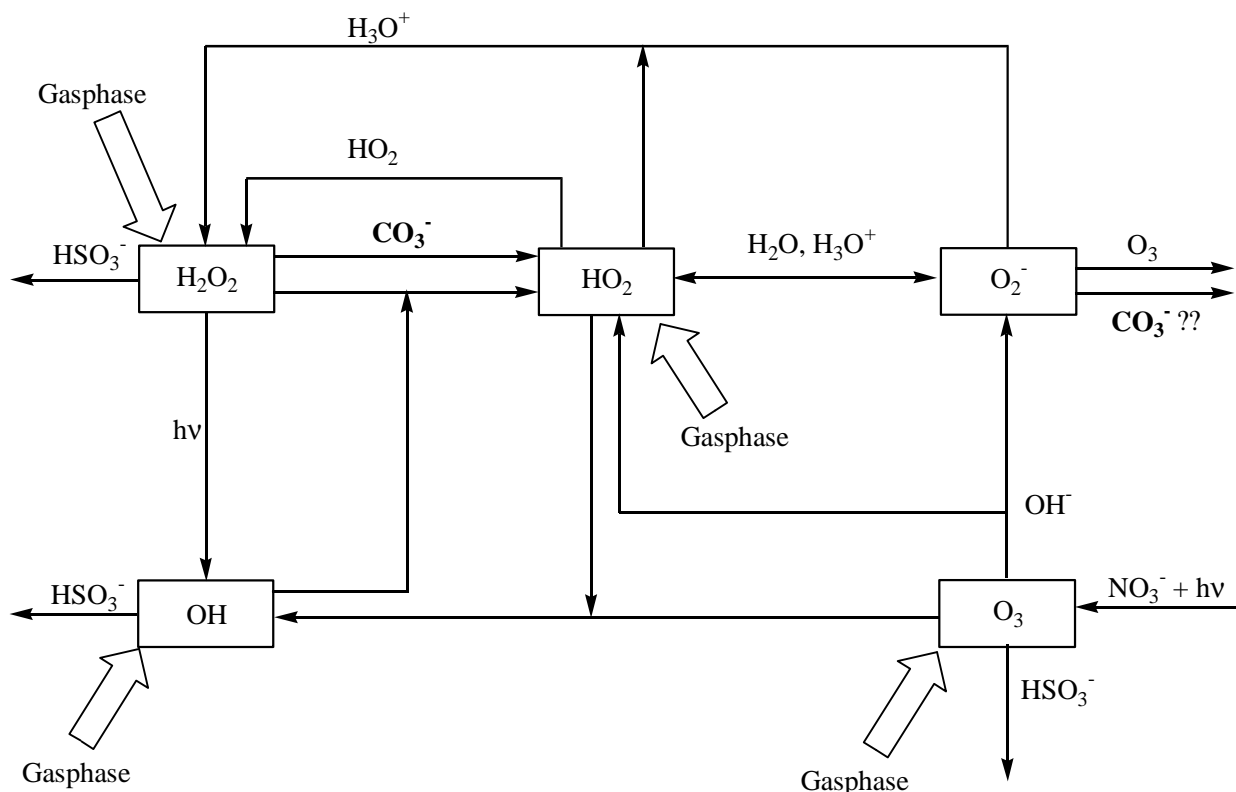


Abbildung 1.2 zeigt eine schematische Darstellung der Beziehungen zwischen den bedeutendsten sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Verbindungen für die Chemie eines wässrigen Tröpfchens in der Atmosphäre, die von Graedel und Goldberg [14] vorgeschlagen wird.



**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung der Beziehung zwischen den wichtigsten sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Verbindungen, die in der Chemie des Tröpfchens in der Atmosphäre eine wichtige Bedeutung spielen [14].

Durch die dicken Pfeile werden Phasentransferprozesse dargestellt. Besonders hervorgehoben sind mögliche Reaktionspfade des Carbonatradikalanions mit den verschiedensten Spezies.

Aufgrund der sehr unvollständigen Liste der publizierten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Carbonatradikalanions mit organischen Verbindungsklassen wurden im Rahmen dieser Arbeit kinetische Experimente zu Reaktionen von  $\text{CO}_3^-$  mit ausgewählten Substanzen durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Untersuchung von Reaktionen von  $\text{CO}_3^-$  mit aromatischen Verbindungen gerichtet. Neben Messungen bei Zimmertemperatur wurden Experimente zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf ausgewählte Reaktionen des Carbonatradikalanions mit Aromaten untersucht. Mit Hilfe eines einfachen Modells soll die Bedeutung der Chemie des Carbonatradikalanions auf Abbaureaktionen aromatischer Verbindungen im troposphärischen Tröpfchen abgeschätzt und bewertet werden. Dazu wird ein einfacher Reaktionsmechanismus aufgestellt, in den kinetische Daten dieser Arbeit eingebunden werden. Aus den erhaltenen Profilen kann der Einfluß des Carbonatradikalanions auf Abbaureaktionen deutlich gemacht werden.

Neben diesen kinetischen Experimenten zur Reaktion des Carbonatradikalanions mit Aromaten wurden in einer weiteren Meßreihe Untersuchungen zur Chemie von  $\text{CO}_3^-$  mit aliphatischen Verbindungen untersucht. Diese Daten sollen, mit bereits publizierten Ergebnissen, eine mathematische Beschreibung von H-Abstraktionsreaktionen des Carbonatradikalanions liefern. Zusätzlich zu den Experimenten bei Zimmertemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ ) wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Für ein ausgewähltes Reaktionssystem wurde neben der Temperatur zusätzlich die Ionenstärke der Meßlösungen variiert. Damit wurde zum ersten Mal eine systematische Untersuchung eines einfachen Reaktionssystems durchgeführt, in der für verschiedene Ionenstärken der Meßlösung die Temperaturabhängigkeit der Reaktion untersucht wurde.

Für die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Carbonatradikalanions wurden die Verzweigungsverhältnisse der verschiedenen, möglichen Reaktionspfade berechnet.

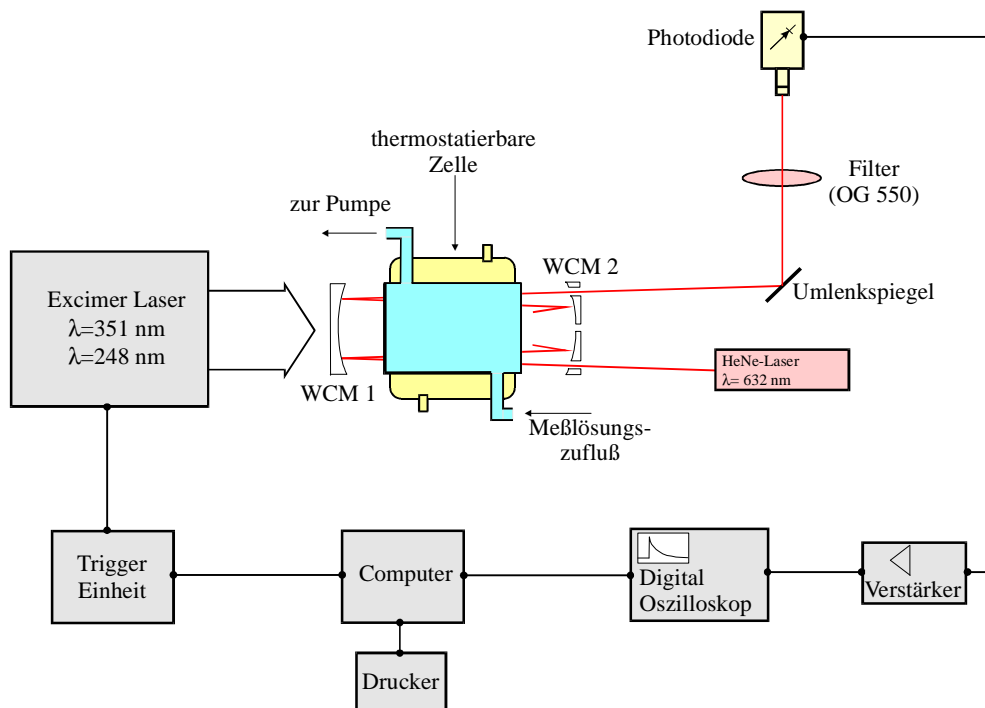
Abschließend wird auf die Relevanz der untersuchten Reaktionen für die Chemie der Troposphäre eingegangen. Im Zuge dieser Diskussion werden Senkenstärken für die Reaktionen des Nitratradikals und des Carbonatradikalanions mit ausgewählten Verbindungen angegeben.

## 2 Experimenteller Aufbau

Zur Durchführung kinetischer Untersuchungen freier Radikale in wässriger Lösung wurde in dieser Arbeit eine Laserphotolyse-Laser-Langweg-Absorptionsapparatur (LP-LLPA) verwendet.

### 2.1 Apparativer Aufbau zur Untersuchung der Kinetik freier Radikale in wässriger Lösung

Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Laser-Photolyse-Laser-Langweg-Absorption-Apparatur (LP-LLPA). Mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus ist es möglich, zeitaufgelöste Messungen durchzuführen. Dabei kann der experimentelle Aufbau in drei Hauptbestandteile unterteilt werden. Die Erzeugung der Radikale erfolgt auf photochemischem Weg. Als Photolyselichtquelle dient ein Excimer-Laser (Fa. Lambda-Physik, Mod. LPX 100). Die Messungen erfolgen in einer thermostatisierbaren Meßzelle. Als letztes Bauteil dieser Meßanordnung kann eine monochromatische Analysenlichtquelle (He-Ne-Laser) und eine Photodiode als Detektor betrachtet werden. Die Erfassung und Auswertung der Meßdaten erfolgte über ein Speicheroszilloskop und mit einem Computer, mit dem auch die Steuerung des Excimer-Lasers übernommen wird.



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der Meßapparatur zur Untersuchung der Kinetik des  $\text{NO}_3$ -Radikals in wässriger Lösung [15, 16].

Die Gasmischung zur Füllung des Excimer-Lasers (Fa. Lambda-Physik, Mod. LPX 100) kann für die verschiedenen Photolysewellenlängen variiert werden. Die kinetischen Messungen wurden wahlweise bei den Photolysewellenlängen  $\lambda = 351$  nm (aktives Medium: XeF) oder  $\lambda = 248$  nm (aktives Medium: KrF) durchgeführt.

Für den ersten Fall wurde dazu der Laser mit einem Gemisch aus 20 mbar Xenon, 220 mbar einer 5%igen Gasmischung von Fluor in Helium und 2260 mbar Helium gefüllt. Die bei der Photolyse erreichte Laserpulsenergie lag bei frischer Füllung des Lasers bei etwa 90 mJ. Sie fiel in einem Zeitraum von 4 Meßtagen auf etwa 40 mJ ab; dann wurde der Laser mit einem neuen Gasgemisch gefüllt.

Wurde der Excimer-Laser bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm betrieben, so wurde eine Gasmischung, bestehend aus 150 mbar Krypton, 120 mbar einer 5%igen Gasmischung von Fluor in Helium und 2230 mbar Helium in die Laserröhre gefüllt. Die bei frischer Gasfüllung des Laser erreichte Laserpulsenergie betrug etwa 250 mJ. Zur Durchführung der Experimente wurde der Excimer-Laser mit einer Wiederholrate von 2,2 Hz betrieben.

Der Photolyselichtstrahl wurde über einen im rechten Winkel angeordneten dichroitisch beschichteten Spiegel in die thermostatisierbare Zelle eingekoppelt. Eine Thermostatierung der Meßlösung war im Temperaturbereich von 0°C bis 70°C möglich. Die Zelle weist eine Länge von 60 mm und einen Innendurchmesser von 50 mm auf, woraus ein Zellenvolumen von 117,8 ml resultiert.

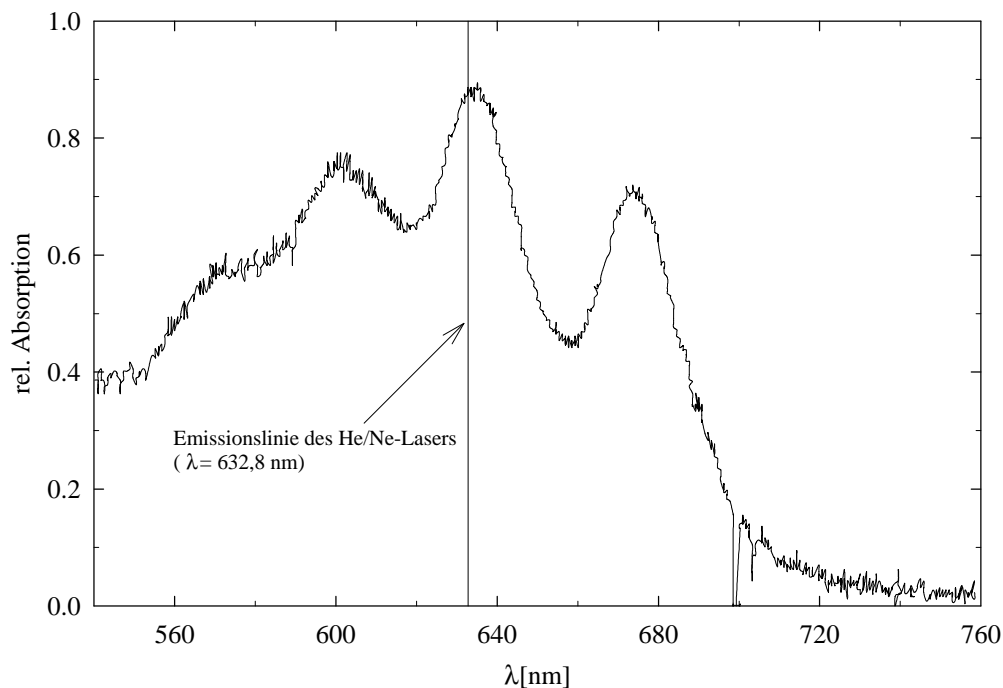
Die Zellenfenster bestehen aus Spektrosil-Platten (Fa. Spindler & Hoyer, Durchmesser 63 mm, Dicke 8 mm, Oberflächenqualität  $3 \lambda$ ). Die Zelle befindet sich auf einer optischen Schiene, auf der sich eine Spiegelanordnung nach White [17] befindet.

Der Abstand dieser Spiegel zueinander beträgt 10 cm. Als Spiegelsubstrat werden zwei Plankonkavlinen der Firma Spindler und Hoyer mit einer Brennweite von  $f = -50$  mm und einem Durchmesser von 50 mm verwendet. Die gekrümmte Seite der Spiegelsubstrate ist mit einer Reflektionsschicht (Fa. LO Laseroptik) versehen, die das Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 600$  nm bis 680 nm zu über 99 % reflektiert.

Diese ermöglicht es, das Photolyselicht der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm oder  $\lambda = 351$  nm zu über 90% durchzulassen, während das Licht des Analysenlasers,  $\lambda = 632,8$  nm, zu 99 % reflektiert wird.

Mit Hilfe der Spiegelanordnung nach White [17] ist es möglich, den Analysenlichtstrahl 32 mal durch die Meßzelle zu leiten. Damit kann die Absorptionsweglänge von 12 cm für eine einfache Reflexion, zwischen zwei planparallelen Spiegeln auf 1,92 m erhöht werden, woraus eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um ein Vielfaches resultiert. Der Analysenlichtstrahl des He/Ne-Lasers wird über einen hochreflektierenden Spiegel derart in das White-Spiegelsystem eingekoppelt, daß Photolyse- und Detektionslichtstrahl koaxial durch die Meßzelle laufen. Nach 32 Durchgängen des Lichtstrahls durch die Meßzelle wird dieser aus dem White-Spiegelsystem ausgekoppelt und auf eine schnelle Photodiode fokussiert. Um eine Streustrahlung zu vermeiden, ist der Photodiode eine Lochblende und ein Kantenfilter (OG 500, Fa. Schott) vorgeschaltet. Zudem ist die Photodiode in einen Tubus mit hintereinander angeordneten Blenden eingebaut. Mit der vorliegenden Absorptionsweglänge und einem Absorptionskoeffizienten des  $\text{NO}_3$ -Radikals von  $\epsilon = 524 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei einer Wellenlänge von 632,8 nm [16] kann eine Nachweisgrenze von  $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  erreicht werden.

In Abbildung 2.2 ist das Absorptionsspektrum des  $\text{NO}_3$ -Radikals in wäßriger Lösung, für den Bereich von 540 bis 760 nm dargestellt [16].



**Abb. 2.2:** Absorptionsspektrum des  $\text{NO}_3$ -Radikals in wäßriger Lösung im Wellenlängenbereich von 540 nm bis 760 nm ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 0$ ) [16, 18].

Die zur Aufnahme des Analysenlichtes verwendete schnelle Silicium-Photodiode (Fa. Hamamatsu, Mod.S1722-02) wird mit einer Betriebsspannung von 20 V DC betrieben. Das von der Photodiode gelieferte elektrische Signal wird einem Operationsverstärker (OPA, Fa. Burr-Brown) zugeführt, dessen Verstärkung über ein Potentiometer regelbar ist. Bei den durchgeführten Experimenten betrug die Verstärkereinstellung zwischen 0,5 und 1 Skaleneinheiten auf dem Potentiometer. Dieses entspricht einer 5- bis 10-fachen Verstärkung des Meßsignals. Um Verstärker und Diode vor mechanischen und elektrischen Impulsen besser zu schützen, sind beide in ein einziges Gehäuse eingebaut. Mit Hilfe eines BNC-Kabels wird das verstärkte Signal auf den Eingang eines digitalen Speicheroszilloskop (Fa. Gould, Modell 4035) gegeben. Mit diesem Speicheroszilloskop können wahlweise 4, 8 oder 16 Einzelexperimente gemittelt werden. Damit ist es möglich, vorhandenes Rauschen zu minimieren. Bei den vorliegenden Versuchsreihen wird jeweils mit einer Wiederholrate von 16 Experimenten gearbeitet, so daß das Ergebnis der einzelnen Meßreihe aus dem Mittelwert der Einzelexperimente resultiert. Die erhaltenen Absorptionsprofile werden anschließend auf einen IBM-kompatiblen Computer übertragen und auf einer Diskette gespeichert. Mit Hilfe eines digitalen Multimeters (Mod. GS 6510) wird die Lichtintensität ohne Absorber ( $I_0$ ) erfaßt. Der Photolyselaser wird bei der Durchführung der Experimente extern und manuell getriggert. Hierzu steht ein Triggeregenerator zur Verfügung, der einen Triggerimpuls und eine wählbaren Frequenz von 0,1-30 Hz ausgeben kann. Dem Triggeregenerator ist ein Delaygenerator nachgeschaltet, der den Triggerimpuls mit einer Verzögerung von 1  $\mu$ s bis zu 10 s ausgeben kann. Damit kann für jede beliebige Zeitbasis ein „Pre-Trigger“-Bereich vorgegeben werden, der eine kinetische Auswertung der Messungen ermöglicht.

Neben der kinetischen Untersuchung des  $\text{NO}_3$ -Radikals in wäßriger Lösung, wurden in dieser Arbeit kinetische Experimente zur Chemie des Carbonatradikalanions ( $\text{CO}_3^-$ ) in wäßriger Lösung durchgeführt. Der hierbei verwendete Meßaufbau entspricht dem zur Untersuchung der Kinetik des  $\text{NO}_3$ -Radikals. Da allerdings das Absorptionsspektrum des Carbonatradikalanions sein Maximum bei 600 nm zeigt [19-21], wird die Analysenlichtquelle diesen Umständen angepaßt. Deswegen wird ein He/Ne-Laser (Laser 2000 LHYR 0200, Leistung: 2 mW) verwendet, der monochromatisches Licht der Wellenlänge  $\lambda = 594,1$  nm emittiert.



### **2.1.1 Meßzelle zur kinetischen Untersuchung von Reaktionen des Nitratradikals bei hohen Temperaturen und Drücken**

Neben den kinetischen Untersuchungen des  $\text{NO}_3$ -Radikals bei Temperaturen im Bereich von 273 bis 358 K wurden zusätzlich Messungen bei Temperaturen über 373 K durchgeführt. Diese Meßreihen stellen andere Anforderungen an die Meßzelle. Diese neu entwickelte Meßzelle wurde aus V2A-Edelstahl gefertigt und weist eine Länge von 30 mm und einen Innendurchmesser von 55 mm auf, woraus ein Zellenvolumen von 71,3 ml resultiert. Wie schon im zuvor beschriebenen Experiment wurde der Photolyselichtstrahl über einen im rechten Winkel angeordneten dichroitisch beschichteten Spiegel in die thermostatierbare Zelle eingekoppelt. Die Thermostatierung der Meßlösung wurde bei diesen Messungen durch einen mit Silikonöl gefüllten Thermostaten (MGW Lauda S15/22) gewährleistet. So konnten Messungen im Temperaturbereich von 0°C bis 120°C durchgeführt werden.

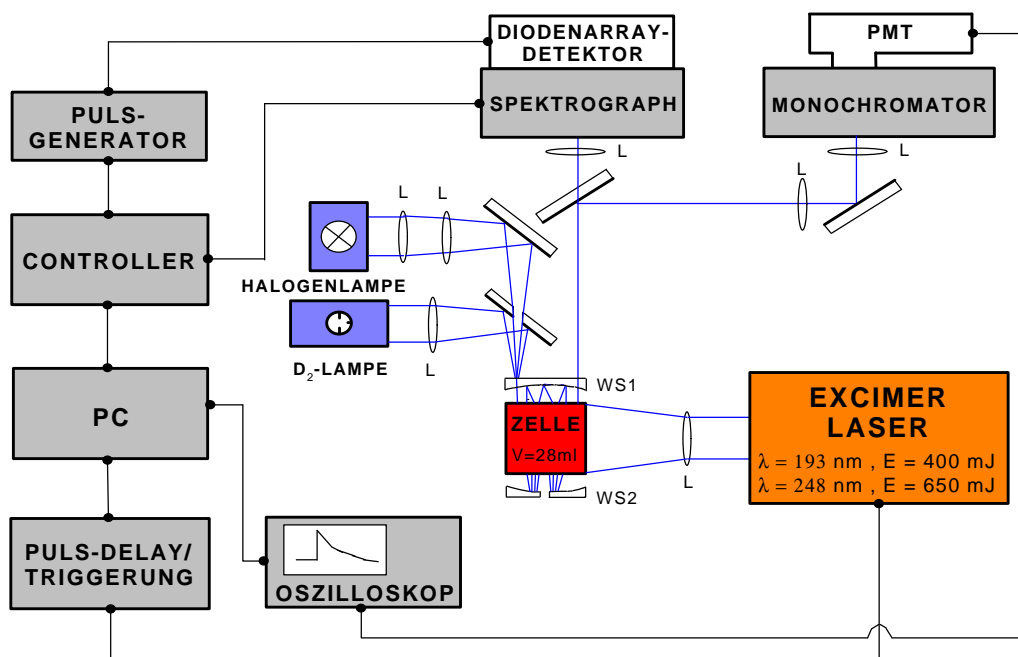
Die Zellenfenster bestehen aus Herasil-Platten (Fa. Spindler & Hoyer). Zusätzlich zu der in Abbildung 2.1 dargestellten Versuchsanordnung, kann das Meßsystem durch zwei Ventile verschlossen werden. Mit Hilfe einer Spindelpresse ist es außerdem möglich, manuell den Druck in der Meßzelle zu variieren. Bedingt durch die Bauweise der Meßzelle konnte der Druck zwischen 1 und 50 bar variiert werden. Die Bestimmung des Drucks in der Zelle erfolgte durch einen Miniaturdrucksensor (Fa. Burster, Typ 81530-50), der durch ein Verbindungsstück mit der Meßzelle verbunden war. Die Temperatur der Meßlösung wurde durch ein Mantel-Thermoelement (Fa. Philips-Thermocoax, TKA 15/50/NN) gemessen. Dieses Thermoelement wurde durch die Meßlösungszuleitung zur Meßzelle direkt in die Zelle eingeführt.

### **2.2 Experimenteller Aufbau zur Durchführung spektroskopischer Untersuchungen in wäßriger Phase**

Neben der Durchführung kinetischer Untersuchungen freier Radikale in wäßriger Lösung wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet man in verschiedenen Publikationen [22, 23, 24]. Daher werden in diesem Abschnitt nur die wesentlichen Bestandteile dieses Aufbaus besprochen.

Die vorliegenden spektroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe einer Laserphotolyse-Breitband-Diodenarray-Apparatur durchgeführt. Eine schematische Darstellung dieses Experimentes ist der folgenden Abbildung 2.3 zu entnehmen.

Zur Photolyse der Reaktionsmischungen wurde ein Excimer-Laser der Firma Lambda-Physik (Modell COMPex 200) verwendet, der sowohl bei einer Photolysewellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  (aktives Medium: KrF) als auch bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$  (aktives Medium: ArF) betrieben werden kann. Mit einer bikonvexen Quarzglaslinse ( $f = 100 \text{ mm}$ ) wurde der Strahl des PhotolyseLasers auf eine weitere, plankonvexe Zylinderlinse ( $f = 83 \text{ mm}$ ) fokussiert. Dadurch konnte die Form des Lichtstrahls der Geometrie der Meßzelle angepaßt werden. Von der zweiten Linse aus wurde das Laserlicht in die thermostatierbare Meßzelle eingekoppelt, die aus vier miteinander verklebten Spektrosil-Planplatten (Dicke = 5 mm) besteht. Gehalten wurde die Meßzelle durch zwei oberhalb und unterhalb angebrachte trichterförmige Teflonplatten, durch die der Zu- und Abfluß der Meßlösung erfolgte. Die Abmessungen der Meßzelle betragen  $20 \cdot 35 \cdot 40 \text{ mm}^3$  (H·B·T). Daraus resultiert ein Zellenvolumen von 28 ml.



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung der Meßapparatur zur spektroskopischen Untersuchung freier Radikale in wäßriger Lösung [22 - 24].

Bei der Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen wurde die Meßanordnung als Strömungssystem ausgelegt. Damit wurde verhindert, daß Akkumulationen bereits gebildeter Produkte zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führten. Die Meßlösung wurde durch eine hinter der Meßzelle befindliche Pumpe aus einem 5 L Vorratsbehälter durch die Meßzelle gepumpt. Die Strömungsgeschwindigkeit war während der Messungen zwischen  $300 - 400 \text{ ml min}^{-1}$  eingestellt. Daraus ergibt sich bei einem Zellenvolumen von  $28 \text{ cm}^3$  und einer Photolysefrequenz von  $2 \text{ Hz}$  ein Austausch des gesamten Zellvolumens nach etwa 8 bis 11 Photolyseblitzen.

Als Analysenlichtquelle wurden sowohl eine 150 W Deuteriumlampe (Fa. Hamamatsu) als auch eine 400 W Halogenlampe (Fa. Osram) eingesetzt. Die Deuteriumlampe lieferte Licht im Wellenlängenbereich von 215 bis ca. 380 nm, die Halogenlampe ab 300 nm. Bedingt durch die UV-Optimierung des verwendeten Detektors lag die spektrale Begrenzung im längerwelligen Bereich des elektromagnetischen Spektrums bei 725 nm. Das Licht der Halogenlampe wurde über zwei plankonvexe Linsen (Spektrosil,  $f = 80 \text{ mm}$  und  $f = 50 \text{ mm}$ ) auf einen Spiegel fokussiert, der den Strahlengang durch einen Lochspiegel in die Meßzelle umlenkte. Die Deuteriumlampe wurde mit Hilfe einer bikonvexen Quarzglaslinse ( $f = 50 \text{ mm}$ ) auf den Lochspiegel fokussiert und über diesen in die Meßzelle eingekoppelt. Zur Erhöhung der optischen Weglänge und damit der Nachweisempfindlichkeit wurde der vereinte Lichtstrahl des Analysenlichts über eine Spiegelanordnung nach White [17] vielfach in der Meßzelle reflektiert, bevor er durch die Austrittsöffnung des Whitespiegels auf den Detektor gelenkt wurde. Bei den durchgeführten Experimenten wurden üblicherweise 8 Durchgänge eingestellt, das einer Absorptionsweglänge von 32 cm entspricht. Als Spiegelsubstrate für die beiden Whitespiegel WS1 und WS2 wurden zwei Plankonkavlinen (Fa. Spindler & Hoyer,  $f = 200 \text{ mm}$ ) verwendet, deren gekrümmten Seiten mit Aluminium bedampft waren und zusätzlich eine Schutzschicht aus Magnesiumfluorid (Fa. LO Laseroptik GmbH) enthielten.

Bei der Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen erfolgte die Datenerfassung mit Hilfe eines Spektrometers (Fa. Princeton Instruments Inc., Mod. TRY-690S/B/PAR). Dieses war mit drei verschiedenen Gittern ausgestattet (150, 300 und 600 Linien/mm). Durch die Wahl der Gitter konnte sowohl das Auflösungsvermögen als auch die Breite des Wellenlängenbereichs, der pro Ereignis betrachtet werden konnte, bestimmt werden. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde das Gitter mit 300 Linien/mm verwendet. Dadurch ergab sich für jedes Meßereignis ein Wellenlängenbereich von etwa 170 nm. Das durch das Gitter in verschiedene Frequenzen aufgelöste Licht wurde vom Spektrometer zu einem „gate-baren“ Detektor (Fa.

Spectroscopy Instruments, Mod. IRY-700s) weitergeleitet. Innerhalb dieses Detektors wurde das optische Signal durch eine Photokathode zunächst in ein elektrisches Signal umgewandelt. Hinter der Photokathode war ein MCP (Multichannel Plate = Vielkanal Elektrode) geschaltet. Dadurch, daß die Spannung der Photokathode höher als die am Eingang des MCP war, wirkte dieses als Barriere gegenüber dem elektrischen Meßsignal. Erst nach Auslösen eines elektrischen Impulses durch den Pulsgenerator (Fa. Princeton Instruments, Mod. FG 100) sank die Spannung an der Photokathode soweit ab, daß sie niedriger war als die am Eingang des MCP. Somit konnte dieses nicht mehr als Sperre wirken. Die vom Pulsgenerator vorgegebene Pulsdauer bestimmte die Zeit, während der ein Meßsignal den Eingang des MCP passieren konnte. Für die durchgeführten Experimente wurde eine Pulsdauer von 3,5  $\mu$ s gewählt. Innerhalb des MCP wurde das elektrische Signal verstärkt und über einen Phosphoreszenzschirm wieder in ein optisches Signal umgewandelt. Von dort wird es über Fiberglasfasern zu einem Dioden-Array (Fa. Acton Research Corp., Mod. 275) weitergeleitet. Dieses ist 30 mm breit und besteht aus 700 Dioden. Durch einen Controller (Fa. Spectroscopic Instruments, Mod. ST-100) wurde das vom Dioden-Array ausgelesene Meßsignal digitalisiert und zu einem IBM-kompatiblen Rechner weitergeleitet. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit Hilfe einer kommerziellen Software (OSMA/ P Spectroscopy Software), mit der auch die Steuerung der Messungen erfolgte.

Die Steuerung der zeitlichen Abfolge der einzelnen Vorgänge wurde von einem Digital-Verzögerungs- /Pulsgenerator (Fa. Stanford Research, Mod. DG 535) übernommen. Dieser wurde von einem Funktionsgenerator (Fa. Hewlett & Packard, Synthesizer/Function Generator Mod. 3525A) extern getriggert. Das so erhaltene Signal wurde vom Verzögerungs- /Pulsgenerator an den Photolyselaser (Verzögerung = 0 s), Pulsgenerator (Verzögerung variabel) und an den Controller weitergeleitet.

### **2.3 Laserphotolytische Erzeugung des Nitratradikals in wäßriger Lösung**

In dieser Arbeit wurde das  $\text{NO}_3$ -Radikal standardmäßig durch Photolyse einer wäßrigen Lösung, bestehend aus einem Nitratsalz ( $\text{KNO}_3$  oder  $\text{NaNO}_3$ ) und einem Peroxodisulfatsalz ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) erzeugt. Dabei läßt sich die  $\text{NO}_3$ -Bildung in zwei Einzelschritte aufteilen:

Durch Photolyse von Peroxodisulfat  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  entsteht als Vorläuferradikal zur Erzeugung des Nitratradikals das Sulfatradikalanion  $\text{SO}_4^-$ .



Die Photolyse ist möglich, da sowohl  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  als auch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  Absorber im ultravioletten Bereich darstellen. Bei der Photolyse kommt es zu einer Sauerstoff - Sauerstoff - Bindungsspaltung, die auf eine innere Elektronenanregung zurückzuführen ist [25].

Diese Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit bei einer Photolysewellenlänge von  $\lambda = 351 \text{ nm}$  durchgeführt. Damit sollte eine Kophotolyse von organischen und anorganischen Spezies verhindert werden, deren Reaktionen mit dem  $\text{NO}_3^-$ -Radikal untersucht werden sollen.

Wie von Wine et al. 1988 festgestellt wurde, stellen  $\text{SO}_4^-$ -Radikalanionen in wässriger Lösung sehr starke Oxidationsmittel dar [26]. Somit findet in Gegenwart von Nitrat anionen eine Elektronentransferreaktion unter Bildung von Nitratradikalen und Sulfatanionen statt.



Die Geschwindigkeit für Reaktion (R-13) wird von Exner et al. zu  $k_{(\text{R-13}), 298 \text{ K}} = 5,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben [18]. Um die Konversion von  $\text{SO}_4^-$  zu  $\text{NO}_3$  möglichst quantitativ durchzuführen, wurde bei der Durchführung aller Experimente immer das gleiche Verhältnis von Peroxodisulfat und Nitrat in wässriger Lösung angesetzt. Die Einwaage von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  betrug stets  $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , die von  $\text{NO}_3^-$  immer  $0,1 \text{ M}$ . Bei einem dekadischen Extinktionskoeffizienten des Nitratradikals von  $\epsilon \leq 524 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [16] beträgt die Nachweisempfindlichkeit des  $\text{NO}_3^-$ -Radikals etwa  $4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ . Bei der Durchführung der Experimente konnte eine typische  $\text{NO}_3^-$ -Radikalkonzentration von  $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  erreicht werden.

Neben der hier ausführlich beschriebenen Methode zur Darstellung von Nitratradikalen in wässriger Lösung findet man in der Literatur noch zwei weitere Darstellungsmethoden, die man als die klassischen Methoden bezeichnen kann, da sie bisher eine breite Anwendung gefunden haben.

- 1.) Erzeugung des  $\text{NO}_3^-$ -Radikals durch Blitzlichtphotolyse des Ammonium-Cer-Nitratsalzes in 6 molarer  $\text{HNO}_3$  [26 - 29].
- 2.) Pulsradiolyse einer 6 molaren  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{NaNO}_3$ -Lösung [30 - 32].

Die Nachteile dieser Methoden zur Darstellung des  $\text{NO}_3$ -Radikals gegenüber der oben beschriebenen Methode liegen auf der Hand:

Durch den Einsatz von 6 molarer Salpetersäure ist der pH-Wert, bei dem kinetische Untersuchungen durchgeführt werden können, auf  $\text{pH} < 1$  festgelegt. Dabei stellt sich dann die Frage, ob die zu untersuchenden Reaktanden bei diesen Bedingungen existent sind. Außerdem sollten auch im Rahmen der Laborexperimente Reaktionsbedingungen geschaffen werden, die mit den Bedingungen im atmosphärischen Tröpfchen vergleichbar sind. In diesen findet man pH-Werte zwischen  $0 < \text{pH} < 6$ . Außerdem tritt bei hohen Ionenstärken, wie sie bei den klassischen Darstellungsmethoden vorkommen, eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge von Ion-Ion-Reaktionen und auch von Ion-Molekül-Reaktionen auf.

## **2.4 Laserphotolytische Erzeugung des Carbonatradikalanions in wässriger Lösung**

Wie schon bei der Erzeugung des Nitratradikals wurde zur Darstellung des  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanions eine wässrige Lösung von Peroxodisulfatanionen als Radikalvorläufer bei  $\lambda = 351 \text{ nm}$  photolysiert ( $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ):



Das Carbonatradikalanion wird dann über eine H-Atomabstraktionsreaktion der Sulfatradikalanionen ( $\text{SO}_4^-$ ) mit Hydrogencarbonatanionen gebildet. Diese Reaktionen wurden bei einem pH-Wert von 9 durchgeführt.



In stärker alkalischen Meßlösungen kann außerdem eine Elektronentransferreaktion von  $\text{SO}_4^-$ -Radikalanionen mit Carbonatanionen zur Bildung des Carbonatradikalanions führen.



Unter den gewählten Reaktionsbedingungen liegt das Carbonatanion im Gleichgewicht mit dem Hydrogencarbonatanion.

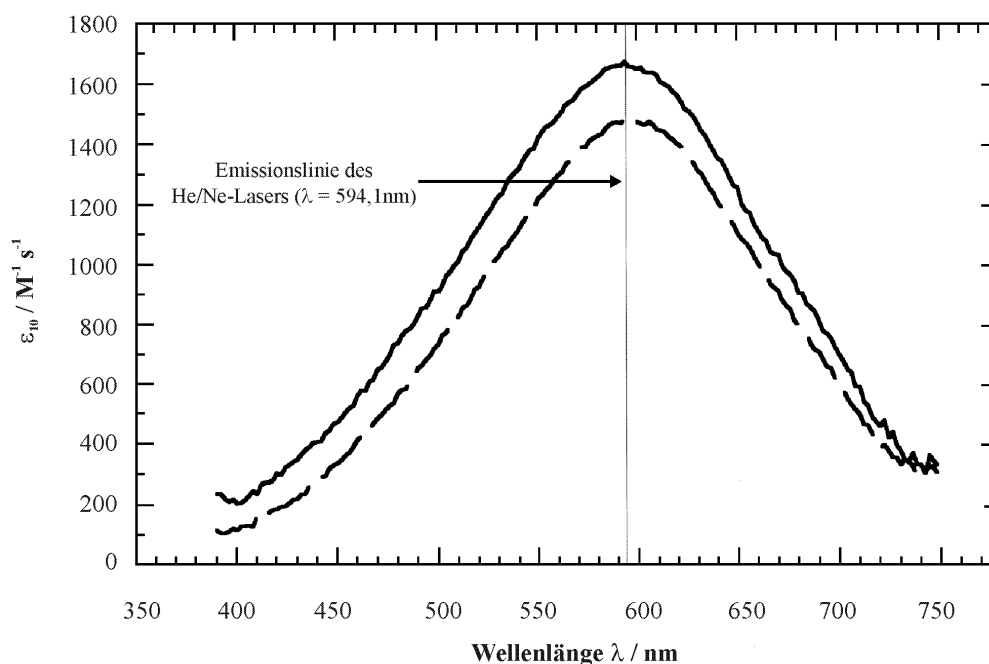


Der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert für dieses Dissoziationsgleichgewicht beträgt  $\text{pK}_\text{S} = 10,25$  [33]. Da bei der Durchführung der Experimente ein pH-Wert von 9,0 eingestellt wurde, enthält die Meßlösung 94,4 %  $\text{HCO}_3^-$ -Anionen und 5,6 %  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen. Das bedeutet, daß das Carbonatradikalanion in allen Meßreihen vorwiegend durch Reaktion (R-14) gebildet wird. Da die Reaktion (R-14) relativ langsam abläuft, ( $k_{(\text{R-14})} (298 \text{ K}) = 2,8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [34]), wird Hydrogencarbonat der Meßlösung in großem Überschuß zugesetzt ( $[\text{HCO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$ ).

Bei den gewählten Reaktionsbedingungen liegt das erzeugte Carbonatradikalanion im Gleichgewicht mit dem Hydrogencarbonatradikal ( $\text{HCO}_3$ ) vor.



Für dieses Dissoziationsgleichgewicht wird der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert in der Literatur zu  $(7,6 \pm 0,2)$  [35] oder  $\text{pK}_\text{S} = 7,9$  [36] angegeben. Unter den gegebenen Bedingungen liegt das Dissoziationsgleichgewicht zu 96 % auf Seiten des Carbonatradikalanions. Demnach kann das beobachtete Absorptionssignal eindeutig der Absorption des  $\text{CO}_3^-$  Radikalanions zugeschrieben werden. Aus dem beobachteten Absorptionssignal des Carbonatradikalanions konnte eine typischerweise auftretende  $\text{CO}_3^-$  Konzentration von etwa  $[\text{CO}_3^-] = 3 \cdot 10^{-8} \text{ M}$  berechnet werden. Grundlage dazu war die Annahme eines dekadischen Absorptionskoeffizienten von  $\text{CO}_3^-$  von  $1448 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 600 \text{ nm}$  [37]. Abbildung 2.4 zeigt das Absorptionsspektrum von  $\text{HCO}_3 / \text{CO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^-$  bei verschiedenen pH-Werten der Meßlösung [37] in wäßriger Lösung.



**Abb. 2.4:** Absorptionsspektrum von  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^-$  bei pH = 9 (-----) und von  $\text{CO}_3^-$  bei pH = 11 (—) [37].

## 2.5 Experimentdurchführung und Grundlagen zur Auswertung der Experimente

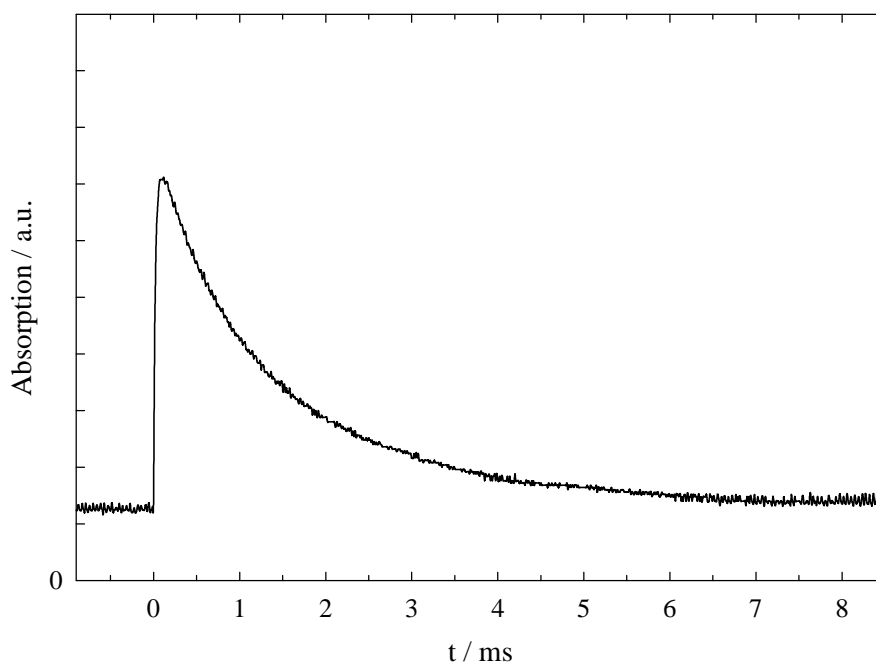
Vor Beginn einer jeden Meßreihe wurde die Wasserlöslichkeit des zu untersuchenden Reaktanden durch Aufnahme von UV-Absorptionsspektren überprüft. Außerdem wurden immer frisch angesetzte Lösungen verwendet, um zu verhindern, daß eventuell zersetzter Reaktand oder gebildete Folgeprodukte die Messungen verfälschten. Der Übersichtlichkeit halber werden im folgenden die Experimentdurchführung der kinetischen Untersuchungen des Nitradikals beschrieben. Bei den kinetischen Messungen zu Reaktionen des Carbonatradikalanions kann allerdings die gleiche Methodik angewandt werden.

Bei den durchgeführten Experimenten zur Untersuchung der Kinetik des  $\text{NO}_3^-$ -Radikals in wäßriger Lösung wurden stets die gleichen Konzentrationseinwaagen zur Erzeugung der  $\text{NO}_3^-$ -Radikale verwendet. Außerdem war der Lösung der zu untersuchende Reaktand beigefügt. Dabei wurde die Konzentration des Reaktanden so gewählt, daß die Reaktion einer Kinetik pseudo-erster



Ordnung gehorchte. Daher lag der Reaktand mindestens in einem zehnfachen Überschuß gegenüber der Nitradikalkonzentration vor. Nach Thermostatierung der Meßlösung in der Zelle wurde sie wahlweise bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm oder  $\lambda = 351$  nm photolytisiert. Mit Hilfe des Speicheroszillogoskop wurden dann üblicherweise 8 oder 16 zeitaufgelöste Absorptionsprofile des  $\text{NO}_3$ -Radikals aufgenommen und gemittelt. Die erhaltenen Signale wurden anschließend auf einen IBM-kompatiblen Computer übertragen und auf einer Diskette gespeichert. In einer Meßreihe wurden 8 Einzelexperimente durchgeführt.

Die transmittierte Lichtintensität  $I_0$  lag in den Experimenten gewöhnlich zwischen 500 und 800 mV. Abbildung 2.5 zeigt ein typisches Meßsignal, wie es bei der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit 2,6-Dinitro-p-Kresol bei einer Temperatur von  $T = 298$  K und  $\text{pH} = 0$  erhalten wurde. Die Empfindlichkeit betrug 10 mV / div, während die zeitliche Auflösung des Meßsignals auf 1 ms / div eingestellt war.

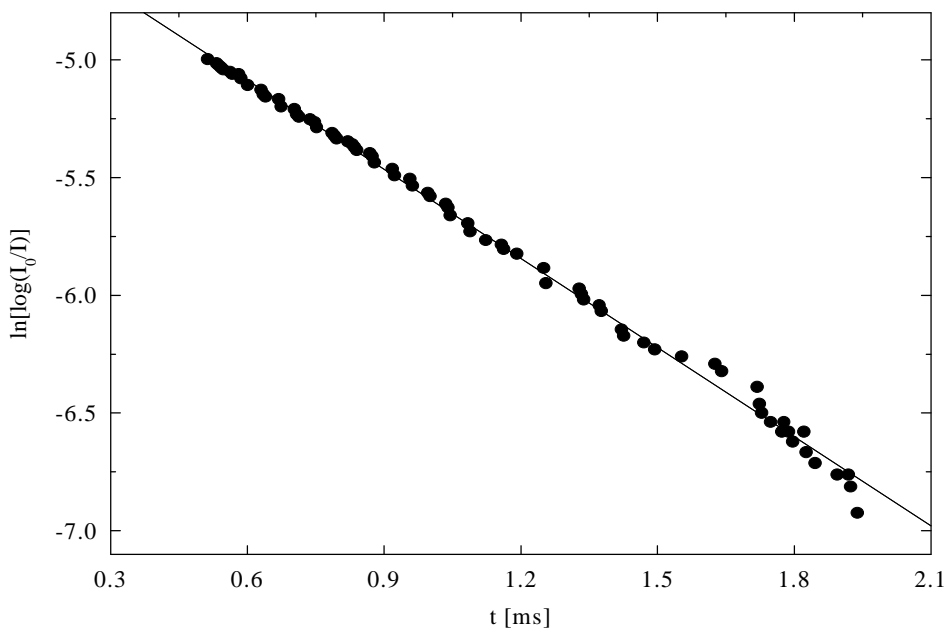


**Abb. 2.5:** Exemplarisches Absorptionsprofil des  $\text{NO}_3$ -Radikals in wäßriger Lösung bei der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit 2,6-Dinitro-p-Kresol ( $\text{pH}=0$ ,  $T = 298$  K,  $[\text{Aromat}] = 1 \cdot 10^{-6}$  M).

Nach dem Laserphotolysepuls war das  $\text{NO}_3$ -Radikal innerhalb von 1  $\mu\text{s}$  nach Reaktionsgleichung (R-13) vollständig aufgebaut. Im weiteren zeitlichen Verlauf der Reaktion kann nun die Abnahme des Absorptionssignals des  $\text{NO}_3$ -Radikals der Reaktion des Radikals mit dem

vorliegenden Reaktanden 2,6-Dinitro-p-Kresol zugeschrieben werden. Unter den gewählten Bedingungen gehorcht diese Reaktion einem Geschwindigkeit-Zeit-Gesetz pseudo-erster Ordnung.

Zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten von Reaktionen erster Ordnung aus Absorptionsmessungen wird die folgende Methode verwendet. Man trägt  $\ln(\lg(I_0 / I))$  gegen die Zeit  $t$  auf. Dabei sollte man eine Gerade erhalten. Ihre Steigung  $m$  liefert die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung,  $-k_{1st}$  [33]. Eine entsprechende Auftragung für das in Abbildung 2.5 dargestellte Absorptionsprofil ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Für die routinemäßige Auswertung der Messungen wurde ein Programm verwendet, das nach Einlesen des Datenfiles die entsprechenden Wertepaare der entstandenen Auftragung linear regressierte. Damit konnte dann die Geschwindigkeitskonstante  $k_{1st}$  ermittelt werden. Der auszuwertende Bereich der Messung konnte in diesem Programm frei gewählt werden.



**Abb. 2.6:** Logarithmische Auftragung der Extinktion gegen die Zeit  $t$  für das in Abbildung 2.5 dargestellte Absorptionssignal.

Wie bereits erwähnt, wurden die Reaktionen unter Bedingungen pseudo-erster-Ordnung durchgeführt. Daher lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung in ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung überführen.

Es gilt stets:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = -k_{2\text{nd}}[\text{Reaktand}][\text{NO}_3] \quad (\text{Glg.-1})$$

Da aber die Reaktandenkonzentration sehr viel größer als die  $\text{NO}_3$ -Konzentration ist, bleibt sie während der Reaktion quasi konstant. Sie kann deshalb mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{2\text{nd}}$  zu einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung zusammengefaßt werden. Aus Gleichung (Glg.-1) ergibt sich demnach:

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = -k_{1\text{st}}[\text{NO}_3] \quad (\text{Glg.-2})$$

und

$$k_{1\text{st}} = k_{2\text{nd}} \cdot [\text{Reaktand}] \quad (\text{Glg.-3})$$

Integriert man (Glg.-2), so erhält man:

$$\ln \left( \frac{[\text{NO}_3]_t}{[\text{NO}_3]_{t=0}} \right) = -k_{1\text{st}} \cdot t \quad (\text{Glg.-4})$$

Eine Korrelation der  $\text{NO}_3$ -Konzentration und der im Experiment gemessenen Absorption ist durch das Lambert-Beer-Gesetz gegeben:

$$\lg \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot d \cdot [\text{NO}_3] \quad (\text{Glg.-5})$$

Hierbei sind:  $\epsilon$  = dekadischer Absorptionskoeffizient [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]

$d$  = Absorptionswegstrecke [cm]

$[\text{NO}_3]$  = Konzentration des  $\text{NO}_3$ -Radikals [M]

$I_0$  und  $I$  sind die Intensitäten des Analysenlaserlichtes, die aus den Experimenten erhalten werden.  $I$  stellt dabei die Differenz von  $I_0$  und der Intensität des Meßsignals zum Zeitpunkt  $t$  dar. Setzt man nun Gleichung (Glg.-5) in Gleichung (Glg.-4) ein, so erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\ln\left(\lg\frac{I_0}{I_t}\right) = -k_{1st} \cdot t + \ln\left(\lg\frac{I_0}{I_{t=0}}\right) \quad (\text{Glg.-6})$$

Dieses ist der mathematische Ausdruck, mit dessen Hilfe Abbildung 2.6 erstellt wurde. Zu Beginn einer Meßreihe wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ohne Reaktandenzugabe gemessen. Diese stellte den Achsenabschnitt der Meßreihe dar. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung wurden nun fünf  $k_{1st}$  bei verschiedenen Reaktandenkonzentrationen gemessen.

Mit den so erhaltenen Werten konnte dann eine Auftragung von  $k_{1st}$  gegen die Reaktandenkonzentration erstellt werden. Die Steigung der erhaltenen Geraden liefert dann die entsprechende Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die untersuchte Reaktion bei einer definierten Temperatur. Der Fehler dieser Geschwindigkeitskonstante wurde nun aus dem Fehler der Steigung dieser Geraden, die durch lineare Regression erhalten wurde, ermittelt. Alle statistischen Fehler wurden für ein Konfidenzintervall von 0,95 unter Verwendung der entsprechenden Student'schen t Faktoren berechnet.

## **2.6 Berechnung von Aktivierungsparametern aus temperaturabhängigen Messungen**

In vielen Fällen ist es sinnvoll, kinetische Größen durch thermodynamische Variablen auszudrücken. Die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion kann im allgemeinen durch einen Arrhenius-Ausdruck der Form

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{Glg.-7})$$

beschrieben werden [38]. Dabei werden  $A$  als präexponentieller Faktor und  $E_A$  als Aktivierungsenergie bezeichnet.

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  ist zudem definiert als

$$\frac{d \ln k}{dT} \equiv \frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{Glg.-8})$$

In der üblichen Beschreibung der Theorie des Übergangszustandes einer bimolekularen Reaktion wird die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion beschrieben durch

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger, \quad (\text{Glg.-9})$$

wobei  $K_c^\ddagger$  die Gleichgewichtskonstante der Bildung des aktivierten Komplexes  $X^\ddagger$ ,  $k_B$  die Boltzmann Konstante ( $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) und  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ ) ist. Die Gleichgewichtskonstante  $K_c^\ddagger$  kann aus den Zustandssummen der Edukte und des aktivierten Komplexes berechnet werden kann. Eine detaillierten Beschreibung dieses Zusammenhangs findet man bei Wynne-Jones und Eyring [39].

Wird der aktivierte Komplex nun durch die Reaktanden gebildet, kann man  $K_c^\ddagger$  durch die freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  ausdrücken und erhält

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left( -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right). \quad (\text{Glg.-10})$$

Mit Hilfe der Gibbs Helmholtz Gleichung kann man die Gibbs'sche freie Aktivierungsenthalpie ersetzen zu

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \cdot \exp \left( -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right). \quad (\text{Glg.-11})$$

Die hier neu eingeführten Größen bezeichnen Standardzustände und beziehen sich somit auf  $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$  und  $T = 298 \text{ K}$ .  $\Delta S^\ddagger$  wird als Aktivierungsentropie [ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ] und  $\Delta H^\ddagger$  als Aktivierungsenergie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] bezeichnet.

Ist nun  $K_c^\ddagger$  die Gleichgewichtskonstante, so kann ihre Temperaturabhängigkeit durch die Van't Hoff'sche Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad (\text{Glg.-12})$$

Dabei ist  $\Delta U^\ddagger$  die Änderung der Inneren Energie des Systems beim Übergang vom Grundzustand in den aktivierten Komplex.

Logarithmieren von Gleichung (Glg.-9) und anschließendes Differenzieren nach T liefert:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d}{dT}(\ln T + \ln K_c^\ddagger) = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} \quad (\text{Glg.-13})$$

Setzt man Gleichung (Glg.-12) in Gleichung (Glg.-13) ein, so erhält man:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} = \frac{RT + \Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad (\text{Glg.-14})$$

Vergleicht man Gleichung (Glg.-8) mit Gleichung (Glg.-14), so kann man schließlich den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Änderung der Inneren Energie des Systems angeben.

$$E_A = RT + \Delta U^\ddagger \quad (\text{Glg.-15})$$

Die thermodynamische Definition der Enthalpie H ist gegeben durch ( $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ ). Geht man von einer Reaktion bei konstantem Druck aus, ergibt sich daraus für die Änderung der Enthalpie:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger + p\Delta V^\ddagger \quad (\text{Glg.-16})$$

Die Variable  $\Delta V^\ddagger$  wird als Aktivierungsvolumen bezeichnet. Zusammen mit Gleichung (Glg.-15) erhält man

$$E_A = \Delta H^\ddagger - p\Delta V^\ddagger + RT \quad (\text{Glg.-17})$$

Der Ausdruck  $p\Delta V^\ddagger$  ist für unterschiedliche Reaktionen verschieden. Da sich bei unimolekularen Reaktionen die Anzahl der Moleküle nicht verändert, ist der Term  $p\Delta V^\ddagger$  gleich Null. Daher kann Gleichung (Glg.-17) vereinfacht werden zu:

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{Glg.-18})$$

In diesem Fall kann man die Geschwindigkeitsgleichung (Glg.-11) formulieren als

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_A - RT}{RT}\right) \\
 &= e^1 \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)
 \end{aligned}
 \tag{Glg.-19}$$

Diese Gleichung kann in guter Näherung auf Reaktionen in Lösung angewandt werden. Bedingung dafür ist, daß das Aktivierungsvolumen klein ist. Mit Hilfe dieser Gleichung (Glg.-19) kann nun die Standardaktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  berechnet werden zu:

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \left[ \ln\left(\frac{A \cdot h}{k_B \cdot T}\right) - 1 \right]
 \tag{Glg.-20}$$

In der Literatur werden die Gleichungen (Glg.-19) und (Glg.-20) zuweilen als nicht korrekt bezeichnet, da eine Dimensionsanalyse nicht zum gewünschten Ergebnis führt. Um diese unangenehme Eigenschaft zu umgehen, sind zahlreiche komplizierte Formulierungen postuliert worden. Bezieht man seine Berechnungen auf strikt definierte Standardzustände, und das sollte getan werden, wenn man versucht, kinetische Daten mit thermodynamischen Größen zu korrelieren, so treten keine Probleme auf. Die IUPAC empfiehlt den Gebrauch der oben aufgeführten Gleichungen zur Berechnung thermodynamischer Größen aus kinetischen Experimenten [38].

Bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit verschiedener Reaktionen in wäßriger Phase wurden daher neben den erhaltenen Arrhenius-Ausdrücken die Aktivierungsparameter der untersuchten Reaktion ermittelt.

## 2.7 Verwendete Chemikalien

Die folgende Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Chemikalien. Alle hier aufgeführten Substanzen wurden ohne eine weitere Reinigung oder Aufarbeitung zur Durchführung der Experimente eingesetzt. Zum Einstellen des pH-Wertes der Meßlösungen wurde 70%ige Perchlorsäure oder 1M Natronlauge verwendet. Bei der Durchführung von Ionenstärken-abhängigen Messungen wurde der Meßlösung Natriumperchlorat · H<sub>2</sub>O zugesetzt. Diese Verbindung wurde gewählt, da sie gegen das Photolyselicht, sowie gegen chemische Reaktion mit den zugesetzten Reaktanden inert ist. Außerdem kann man Natriumperchlorat kommerziell in hohen Reinheit beziehen. Diese Bedingung ist zwingend zur Durchführung von kinetischen Experimenten bei hohen Ionenstärken in wäßriger Lösung. Hierbei war zu beachten, daß mit zunehmender Einwaage von Natriumperchlorat eine Eintrübung der Meßlösung zu beobachten war. Deswegen wurde diese vor der Durchführung der Messungen mit einem Blaubandfilter im Wasserstrahlvakuum filtriert.

Zum Ansetzen der wäßrigen Lösungen wurde bidestilliertes Wasser, das zusätzlich durch eine Wasseraufbereitungsanlage der Firma Millipore (Mod. ZFMQ 24004) geleitet wurde, verwendet. Mit der vorhandenen Filterbestückung wird der Anteil an organischen Komponenten im Wasser auf weniger als 20 ppb vermindert. Alle weiteren Chemikalien wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet. Die zum Betrieb des Excimer-Laser verwendeten Gase sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

**Tab. 2.1:** Verwendete Chemikalien.

Substanz	Reinheit	Substanz	Reinheit
Kaliumnitrat <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Kaliumnitrat <sup>(2)</sup>	suprapur. > 99,5 %
Lithiumnitrat <sup>(1)</sup>	p.a. > 99,5 %	Natriumnitrat <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Kaliumperoxodisulfat <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Kaliumperoxodisulfat <sup>(3)</sup>	suprapur > 99,99 %
Natriumperoxodisulfat <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Cer-Ammoniumnitrat <sup>(2)</sup>	p.a. > 99 %
Natriumhydrogencarbonat <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Salpetersäure (65%) <sup>(2)</sup>	suprapur
NaOH (1 M) <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Natriumchlorid <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %



**Tab. 2.1:** Verwendete Chemikalien, (Fortsetzung).

Substanz	Reinheit	Substanz	Reinheit
Phenol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	4-Nitrophenol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
2,4-Dinitrophenol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	2,6-Dinitro-p-Kresol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
3-Nitrobenzoesäure <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	p-Kresol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
o-Kresol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	4-Methyl-3-Nitrobenzoe- säure <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
4-Methylbenzoesäure <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	2-Nitro-p-Kresol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Anisol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	4-Hydroxybenzoesäure <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Hydrochinonmonomethyl- ether <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Hydrochinondimethylether <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Benzol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	4-Methylanisol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
p-Xylol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Toluol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Chlorbenzol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Nitrobenzol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Benzonitril <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Methacrolein <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
n-Butanal <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Chloral <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Dimethylsulfoxid <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Dimethylsulfon <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Isopren <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	$\alpha$ -Pinen <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
R-(+)-Limonen <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Pinonaldehyd <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
(-)-Myrtenal <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	2-Propanol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Aceton <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Ethanol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %
Methanol <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %	Natriumperchlorat · H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	purum p.a. > 99 %

(1): Hersteller: Fluka

(2): Hersteller: Merck

(3): Hersteller: Aldrich

**Tab. 2.2:** Verwendete Lasergase (Lieferant: Messer-Griesheim).

<b>Gas</b>	<b>Reinheit [%]</b>	<b>Gas</b>	<b>Reinheit [%]</b>
Argon	99,998	Xenon	99,99
Krypton	99,99	5 % Fluor in Helium	99,996
Helium	99,996		

### 3 Ergebnisse und Diskussion

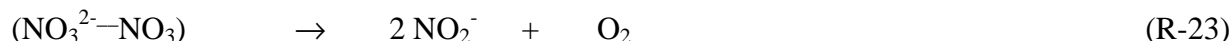
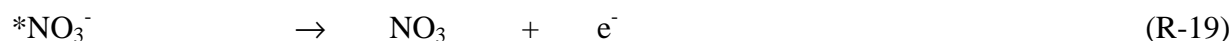
#### 3.1 Darstellungsmethoden des Nitratradikals in wässriger Lösung

Neben der in Kapitel 2 dargestellten Methode zur Erzeugung des Nitratradikals in wässriger Lösung wurde nach einer weiteren Möglichkeit der Darstellung gesucht. Die Verwendung der konventionellen Methode der  $\text{NO}_3$ -Radikalerzeugung über die Photolyse des Radikalvorläufers Peroxodisulfat (R-12) und der anschließenden Reaktion des  $\text{SO}_4^-$  Radikalanions mit Nitrat (R-13) ist für einen Großteil der zu untersuchenden Substanzen nicht möglich. Bedingt durch das hohe Oxidationspotential von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  [ $E_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / 2 \text{SO}_4^{2-}) = 2.01 \text{ V}$  [40]] wird bereits vor der Erzeugung des  $\text{NO}_3$ -Radikals ein Teil des Reaktanden oxidiert und geht somit verloren. Die Geschwindigkeitskonstante, die dann bestimmt würde, entspräche nicht dem tatsächlichen Wert.

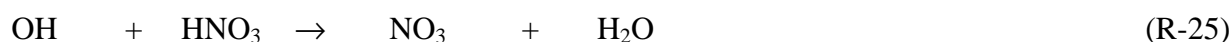
Zudem ist diese Radikalquelle für kinetische Untersuchungen bei hohen Temperaturen nicht geeignet. Bereits ab  $70^\circ\text{C}$  wird der zur Darstellung des Nitratradikals eingesetzte Radikalvorläufer Peroxodisulfat thermisch zersetzt [41]. Eine Erzeugung von  $\text{NO}_3$  über diesen Weg scheidet daher für die Experimente in der Hochtemperaturzelle aus.

So war es u.a. ein Ziel, eine  $\text{NO}_3$ -Radikalquelle zu finden, die auch die kinetische Untersuchung von  $\text{NO}_3$  mit leichter oxidierbaren Substanzen erlaubt und zudem für kinetische Experimente über einen großen Temperaturbereich geeignet ist.

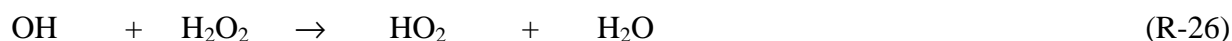
Bereits Meera et al. [42] postulieren die Bildung von  $\text{NO}_3$ -Radikalen in der Folge der Blitzlichtphotolyse einer nitrathaltigen, luftgesättigten Acetonitrillösung. Dabei erklären sie ihre Beobachtungen mit Hilfe des folgenden Mechanismus:



In Anlehnung an diese Experimente wurden verschiedene Messungen in wäßriger Lösung durchgeführt. Erster Ansatz war zunächst, das  $\text{NO}_3$ -Radikal analog der aus der Gasphasenchemie bekannten H-Abstraktionsreaktion von OH-Radikalen mit  $\text{HNO}_3$  zu erzeugen. Als Radikalquelle zur Erzeugung der Hydroxylradikale wurde eine wäßrige Lösung von Wasserstoffperoxid verwendet ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2, 351 \text{ nm}} = 0,11 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [43]):



Dazu wurde einer Meßlösung (pH = 0) soviel Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zugesetzt, daß gerade die Hälfte des Laserlichts der Wellenlänge  $\lambda = 351 \text{ nm}$  absorbiert wurde. Um zu verhindern, daß durch die Parallelreaktion von OH-Radikalen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach

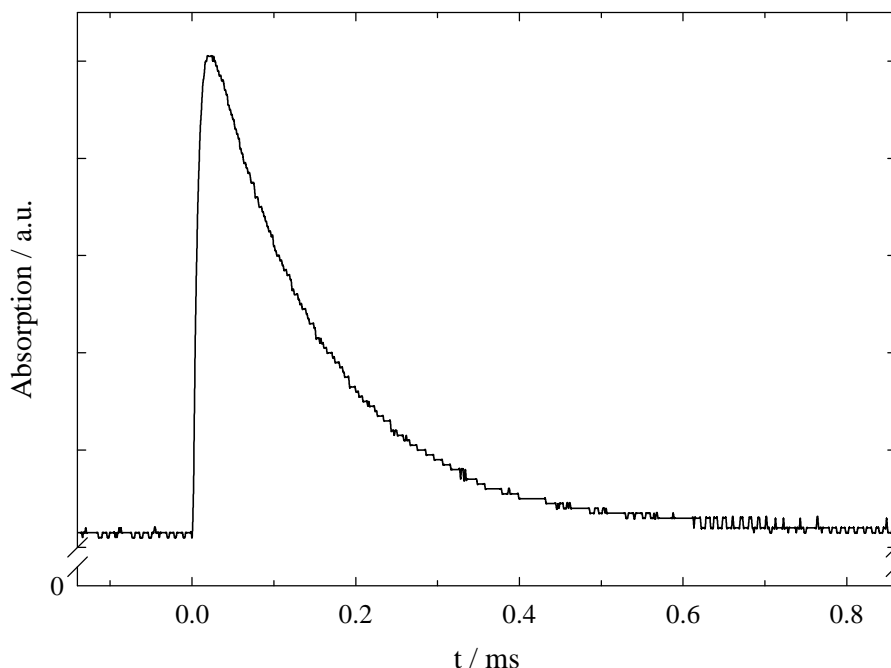


die durch Photolyse gebildeten Hydroxylradikale abfängt, mußte  $\text{HNO}_3$  in großem Überschuß zugesetzt werden ( $k_{(\text{R-25})} = 5,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [44],  $k_{(\text{R-26})} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [45]). Im Verlauf dieser Messungen wurde zudem die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration variiert, ohne daß bei der Photolyse der Meßlösung mit Hilfe der Laserphotolyse-Laser-Langweg-Absorptionsapparatur eine Absorption zu beobachten war. Eine Erklärung dieser Beobachtung kann dadurch gegeben werden, daß  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pK}_s = -1,32$ ) unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu 96,1 % als Nitrat anion ( $\text{NO}_3^-$ ) und nur zu 3,9 % als undissoziierte Säure vorliegt. Wegen des niedrigen Redoxpotentials des Redoxpaares Hydroxid-Ion / Hydroxylradikal ( $E_0(\text{OH}/\text{OH}^-) = (1,90 \pm 0,01) \text{ V}$  [40]) kann die Elektronentransferreaktion von Hydroxylradikalen mit Nitrat anionen, nach



nicht ablaufen ( $E_0(\text{NO}_3/\text{NO}_3^-) = 2,44 \text{ V}$  [46]).

Zur Erhöhung der Konzentration der Hydroxylradikale wurden die folgenden Experimente bei einer Photolysewellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2, 248 \text{ nm}} = 64 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) durchgeführt. Zusätzlich wurde das Dissoziationsgleichgewicht von  $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$  durch Erniedrigung des pH-Wertes auf die Seite der undissoziierten Säure verschoben. Das bei der Photolyse erhaltene Meßsignal ist der folgenden Abbildung 3.1 zu entnehmen:



**Abb. 3.1:** Absorptionssignal bei  $\lambda = 632,8$  nm, erhalten aus der Photolyse ( $\lambda = 248$  nm) von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HNO}_3$  in wässriger Lösung ( $T = 298$  K,  $\text{pH} = -0,4$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8,0 \cdot 10^{-4}$  M,  $[\text{HNO}_3] = 1,4 \cdot 10^{-2}$  M).

Wertet man das in Abbildung 3.1 dargestellte Signal nach der in Kapitel 2.4 erläuterten Methode zur Auswertung von kinetischen Experimenten nach pseudo-erster Ordnung aus, so erhält man hier eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung von  $k_{1\text{st}} = (7545 \pm 36) \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert kann nicht alleine durch die Abreaktion des gebildeten  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Wasser oder Verunreinigungen der Meßlösung erklärt werden. Vielmehr läßt sich die erhaltene Geschwindigkeitskonstante durch die Reaktion des Nitratradikals mit Wasserstoffperoxid erklären:



Errechnet man die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die in Abbildung 3.1 dargestellte Reaktion, indem man die beobachtete Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung durch die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  dividiert, so erhält man einen Zahlenwert von  $k_{2\text{nd},(\text{R-28})} = 9,4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

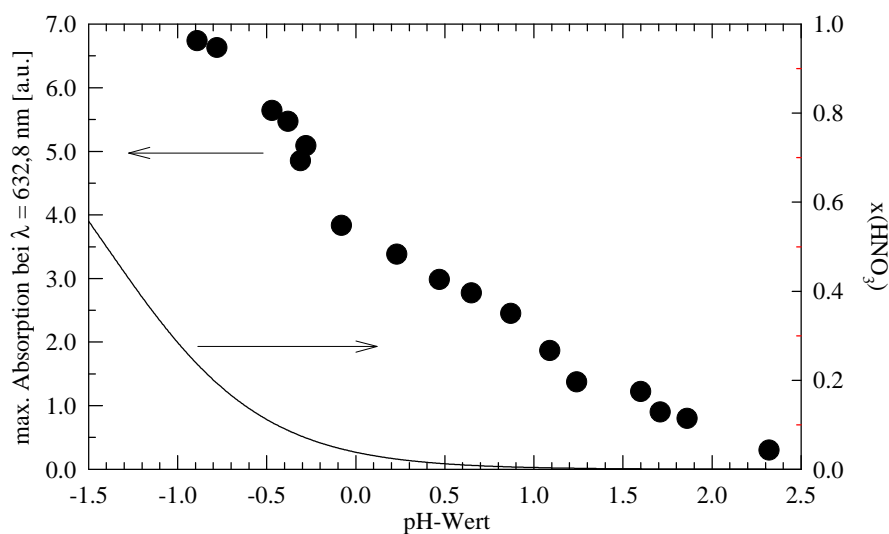
Eine Gegenüberstellung der so berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R-28) mit bereits publizierten Daten ist in Tabelle 3.1 gegeben.

**Tab. 3.1:** Vergleich der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (R-28) mit Literaturdaten.

$k_{2nd, (R-28)} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (T = 298 \text{ K})$	Referenz
$9,4 \cdot 10^6$	diese Arbeit
$1,9 \cdot 10^6$	[47]
$(7,1 \pm 1,2) \cdot 10^6$	[48]

Aus dieser Tabelle wird deutlich, daß die aus Abbildung 3.1 bestimmte Geschwindigkeitskonstante mit den für Reaktion (R-28) in der Literatur publizierten in etwa übereinstimmt. Fazit dieser Untersuchungen aber bleibt, daß diese Art der Erzeugung von Nitradikalen für kinetische Untersuchungen in wäßriger Lösung ausscheidet.

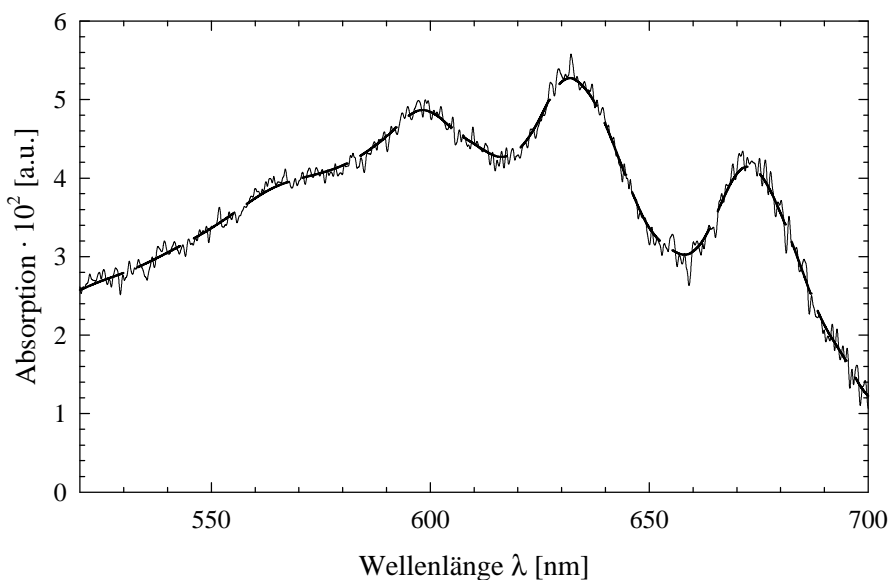
In weiteren Experimenten wurde die Darstellungsmöglichkeit des  $\text{NO}_3$ -Radikals durch Photolyse einer salpetersauren wäßrigen Lösung untersucht. Dazu wurden Messungen durchgeführt, in denen eine Meßlösung mit einer definierten Menge  $\text{HNO}_3$  [ $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ] unter Variation des pH-Wertes bei einer Photolysewellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  photolysiert wurde. Der pH-Wert der Meßlösung wurde durch Zugabe von 70 %iger Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) eingestellt. Es konnte mit der in Kapitel 2.1 beschriebenen Laserphotolyse-Laser-Langweg-Absorptionsapparatur ein  $\text{NO}_3$ -Absorptionssignal detektiert werden, das mit abnehmendem pH-Wert eine zunehmende Absorptionsintensitäten zeigte. Diese Beobachtung ist in der folgenden Abbildung 3.2 illustriert.

**Abb. 3.2:** Maximale Anfangsabsorption von  $\text{NO}_3$  (Symbole) und Stoffmengenanteil  $\text{HNO}_3$  (Linie) als Funktion des pH-Wertes ( $T = 298 \text{ K}$ ).

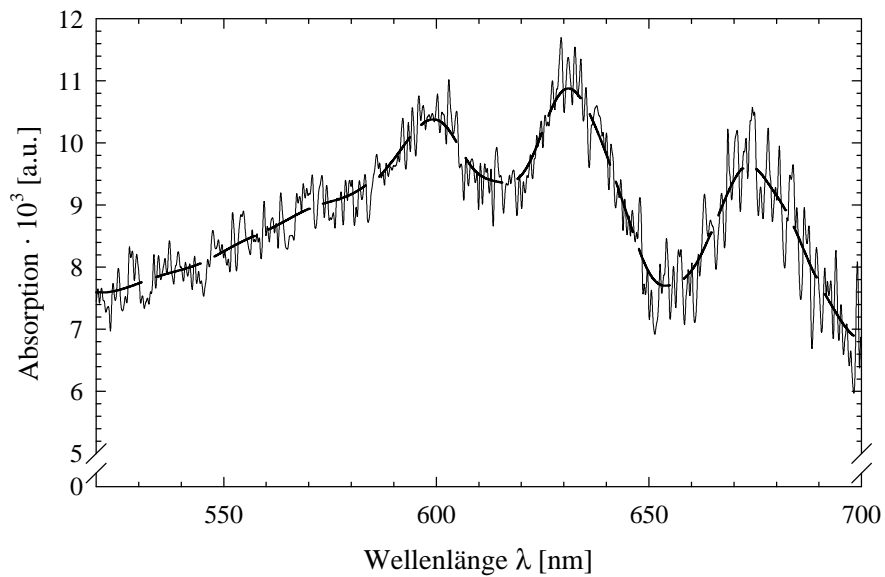
Zur genaueren Untersuchung des mit der LP-LLPA-Apparatur erhaltenen Absorptionssignals wurden Absorptionsspektren mit dem Laserphotolyse - Breitband - Dioden-Array - Langwegabsorptionsexperiment, das in Kapitel 2.2 beschrieben ist, aufgenommen. Dabei wurden alle Experimente bei einer Photolysewellenlänge von  $\lambda = 248$  nm durchgeführt. In unterschiedlichen Meßreihen wurde der pH-Wert der Meßlösung variiert. Jede Messung wurde über 500 Photolyseblitze ( $E = 450$  mJ / Laserblitz) gemittelt. Die folgenden Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen zwei Absorptionsspektren im Bereich von  $500 \leq \lambda \leq 700$  nm, die aus der Photolyse von  $3 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{HNO}_3$  erhalten werden konnten. Der pH-Wert der Meßlösung wurde durch Zugabe von 70 %iger Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) auf  $\text{pH} = -0,5$  (Abbildung 3.3) bzw.  $\text{pH} = 1,5$  (Abbildung 3.4) eingestellt.

Das in Abbildung 3.4 dargestellte Absorptionsspektrum zeigt eine deutlich schwächere Absorption als das in Abbildung 3.3.

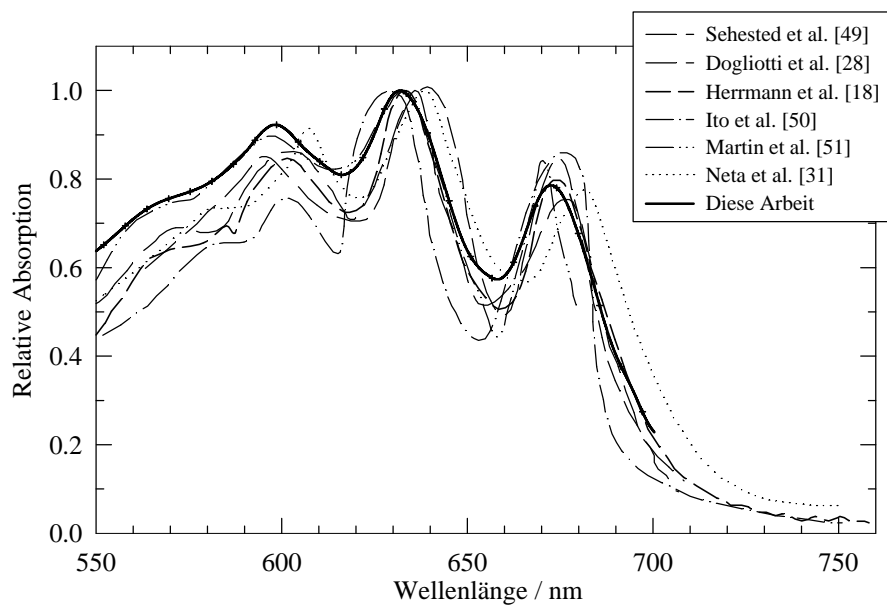
Eine Gegenüberstellung des aus Abbildung 3.3 erhaltenen Absorptionsspektrum zu bereits in der Literatur publizierten Spektren des Nitratradikals in wäßriger Lösung ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Dabei wurde die Absorption auf das Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von etwa 630 nm, das von Herrmann et al. 1990 [18] publiziert wurde, normiert.



**Abb. 3.3:**  $\text{NO}_3^-$ -Absorptionsspektrum in der Folge der Nitratphotolyse in saurer, wäßriger Lösung ( $\Delta t = 5 \mu\text{s}$ ,  $\text{pH} = -0,5$ ,  $T = 298$  K), (—) aus 1500 Laserblitzen erhaltenes Absorptionsspektrum, (---) über zehn Meßpunkte gemitteltetes Absorptionsspektrum.



**Abb. 3.4:** NO<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum in der Folge der Nitratphotolyse in saurer, wäßriger Lösung ( $\Delta t = 5 \mu\text{s}$ ,  $\text{pH} = 1,5$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ), (—) aus 9000 Laserblitzen erhaltenes Absorptionsspektrum, (----) über zehn Meßpunkte gemitteltes Absorptionsspektrum.



**Abb. 3.5:** NO<sub>3</sub>-Absorptionsspektrum in der Folge der Nitratphotolyse in saurer, wäßriger Lösung ( $\Delta t = 5 \mu\text{s}$ ,  $\text{pH} = 0$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) und Vergleich mit Literaturspektren.



Ein Vergleich des so erhaltenen Absorptionsspektrums mit bereits publizierten Spektren des  $\text{NO}_3$ -Radikals in wässriger Lösung zeigt eine gute Übereinstimmung. Offenbar gelingt es also durch die Photolyse einer sauren, Nitrationen enthaltenden Meßlösung, das Nitratradikal zu erzeugen. Im folgenden soll nun versucht werden, für diesen Prozeß einen Bildungsmechanismus zu erstellen.

Die Möglichkeit der Bildung von  $\text{NO}_3$  aus dem direkten Zerfall von  $\text{NO}_3^{\cdot*}$  zu  $\text{NO}_3$  und einem solvatisierten Elektron ( $e^-_{\text{aq}}$ ), wie Meera et al. [42] für die Photolyse von Nitrationen in Acetonitril (R-19) vorschlagen, ist auszuschließen. Falls im Zuge der Photolyse ein solvatisiertes Elektron gebildet werden sollte, so müßte man die verursachte Absorption im Spektrum erkennen können.

Da in wässriger Lösung das Elektron in einer schnellen Reaktion mit gelöstem Sauerstoff nach der folgenden Reaktion



abreagieren wird ( $k_{298 \text{ K, (R-29)}} = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [52], sollte die Intensität der Absorptionsbande bei der Photolyse einer mit Argon gespülten Meßlösung deutlich größer sein als die, bei der Photolyse einer Sauerstoff-gesättigten Meßlösung. In Experimenten konnte ein solcher Effekt aber nicht beobachtet werden. Der von Meera vorgeschlagene Mechanismus zur Erzeugung des  $\text{NO}_3$ -Radikals kann also nicht verallgemeinert und auf die Chemie in wässrige Phase übertragen werden.

In weiteren Messungen sollte die Bedeutung von Hydroxylradikalen (OH) für die Bildung von Nitratradikalen untersucht werden. Durch die Zugabe von tert.-Butanol als Radikalfänger zur Meßlösung konnte die Bildung von  $\text{NO}_3$ -Radikalen unterdrückt werden. Dieses wird als Indiz dafür gedeutet, daß zur Bildung des Nitratradikals OH-Radikale in der Meßlösung vorhanden sein müssen.

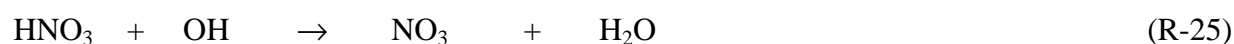
Im folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, die aus den spektroskopischen Experimenten erhaltenen Informationen zu deuten. Herrmann gibt die Quantenausbeute der Photolyse des Nitratations und der damit verbundenen Bildung von OH-Radikalen bei  $\lambda = 248 \text{ nm}$  nach der folgenden Reaktion



zu  $\phi(\text{OH}) = (0,094 \pm 0,012)$  an [37].

Da der pH-Wert in den durchgeführten Experimenten immer kleiner als 2,5 war, lag in der Meßlösung neben Nitratanionen die undissoziierte Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  vor. Deswegen kann man sich die Bildung des Nitratradikals in diesem Reaktionssystem über folgenden Mechanismus erklären:

Das infolge der Nitratanionen gebildete OH-Radikal kann mit der undissoziierten Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  in einer H-Abstraktionsreaktion unter Bildung von Nitratradikalen reagieren (R-25). Die für diese Reaktion zur Verfügung stehende OH-Radikalkonzentration läßt sich bei Kenntnis der Energie des Laserpulses, der Photolyseweglänge, der Quantenausbeute der Bildung, sowie der Absorptionskoeffizienten von  $\text{NO}_3^-$  und des Nitratradikals berechnen. Für die bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 0$  durchgeführten Experimente kann so eine durchschnittliche OH-Konzentration von etwa  $[\text{OH}] = 4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  errechnet werden. Demzufolge wird das Nitratradikal in der Folge der Nitratphotolyse in einem dreistufigen Reaktionsschritt gebildet:



Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (R-25) wird bei Katsumura et al. zu  $k_{(\text{R-25})} = 1,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben [47].

Damit lassen sich die experimentellen Befunde gut erklären: Die Abnahme der maximalen Absorption von  $\text{NO}_3$  bei zunehmendem pH-Wert ist die Konsequenz der kleiner werdenden Konzentration an undissoziierter  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pK}_s = -1,32$ ) in der Meßlösung.

Unter Verwendung dieser Radikalquelle können nun auch solche Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals untersucht werden, bei denen der Reaktand sehr leicht oxidierbar ist.

Limitiert wird die Anwendung dieser Technik durch den kleinen pH-Bereich, in dem eine Bildung des Nitratradikals möglich ist. Oberhalb eines pH-Wertes von 2,5 kann kein  $\text{NO}_3$ -Absorptionssignal mehr detektiert werden, da die Nachweisgrenze des Experimentes erreicht ist. Bei pH-Werten größer 2,5 ist die Menge an undissoziierter  $\text{HNO}_3$  zu gering.

Der große Vorteil dieser Quelle liegt darin, daß sie eine weitgehend temperaturunabhängige Möglichkeit zur Radikalerzeugung darstellt.

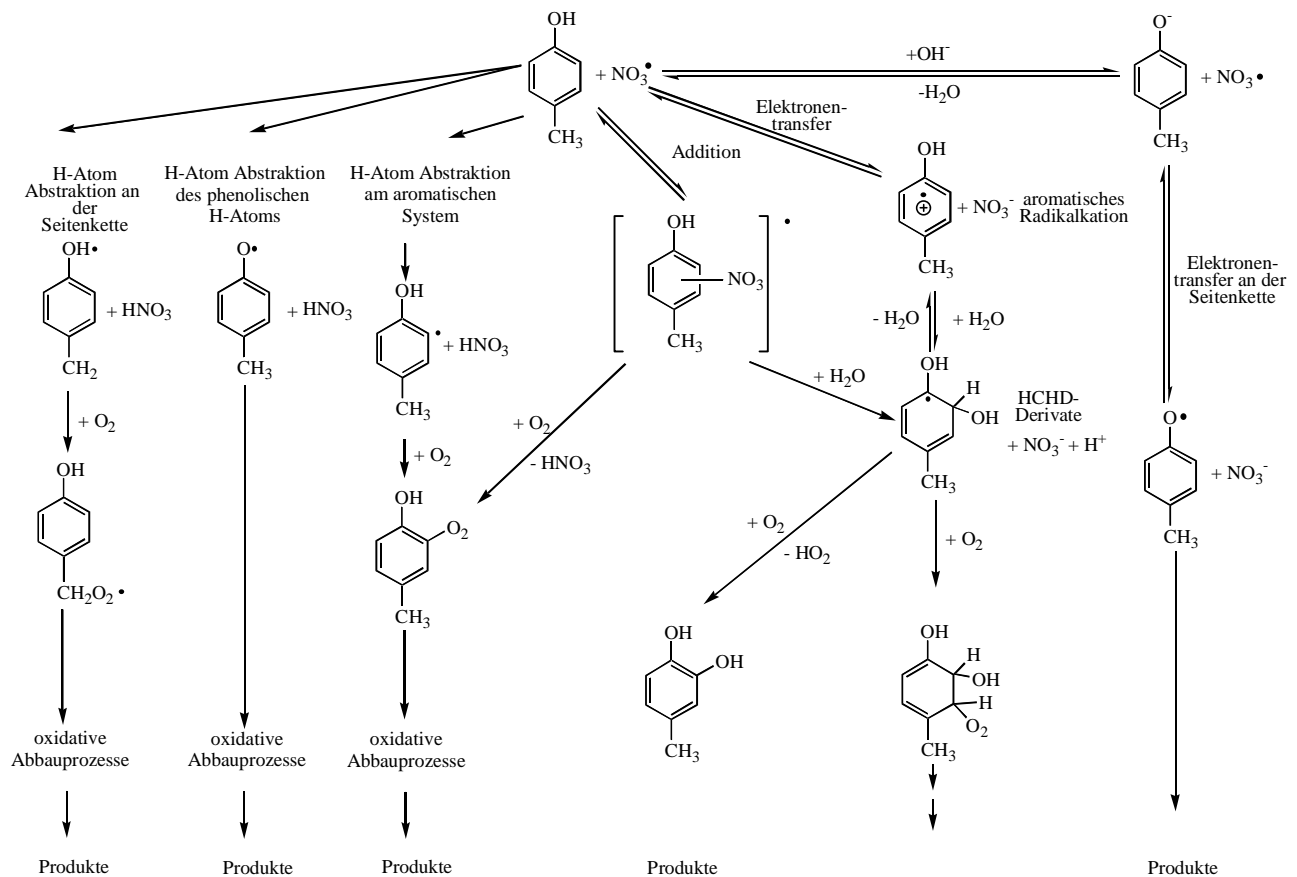
Zu diesem Zweck wurde eine Meßzelle aufgebaut, die im T-Bereich von 0°C bis 120°C temperierbar ist und hohe Drücke (bis 50 bar) zuläßt. Damit kann man auch Messungen durchführen, in denen das Lösungsmittel (Wasser) heißer als 100 °C ist.

Diese Meßzelle wurde dann zur temperaturabhängigen Untersuchung verschiedener Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Aromaten eingesetzt. In diesen Messungen sollen die Aktivierungsparameter in einem größeren Temperaturbereich bestimmt werden.

### 3.2 Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Nitradikals mit ausgewählten aromatischen Verbindungen in wässriger Lösung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kinetische Experimente der Reaktionen des  $\text{NO}_3\cdot$ -Radikals mit verschiedenen aromatischen Verbindungen durchgeführt. Dabei wurden eine Vielzahl von Reaktionsparametern, wie pH-Wert, Temperatur und Ionenstärke variiert. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln zusammengefaßt.

Abbildung 3.6 zeigt verschiedene Reaktionsmöglichkeiten eines Radikals X (hier  $\text{NO}_3\cdot$ ) mit aromatischen Verbindungen in wässriger Lösung.



**Abb. 3.6:** Mögliche Reaktionsmöglichkeiten des  $\text{NO}_3\cdot$ -Radikals mit aromatischen Verbindungen (Beispiel p-Kresol) in wässriger Lösung [53].

Anhand Abbildung 3.6 wird deutlich, daß die Reaktion eines Nitradikals in wässriger Lösung mit einer aromatischen Verbindung nach drei generell verschiedenen Mechanismen ablaufen kann. Zum einen besteht die Möglichkeit der Reaktion unter H-Abstraktion am Aromaten. Hierbei kann

unterschieden werden zwischen der Abstraktionsreaktion an den Seitenketten des Aromaten und der H-Atomabstraktion am aromatischen System. Welche dieser Reaktionen letztendlich abläuft, hängt von der Stärke der zu brechenden Wasserstoffbindung ab. Dabei kann die Bindungsdissoziationsenergie in manchen Fällen der Literatur entnommen oder nach der Inkrementmethode nach Benson [54] abgeschätzt werden.

Diese Reaktionen führen zur Bildung von Peroxyradikalen, die durch weitere oxidative Abbauprozesse in der Folge Reaktionsprodukte bilden, die nicht näher spezifiziert sind.

Zusätzlich zu den H-Atomabstraktionen kann ein freies Radikal unter Elektronentransfer mit einer aromatischen Verbindung reagieren. Hierbei unterscheidet man zwischen einer Reaktion unter Bildung eines Adduktes, in dem Radikal und aromatisches System in einem  $\sigma$ -Komplex wechselwirken, und einer direkten Elektronentransferreaktion zwischen Radikal und Aromat. Hierbei kommt es zur direkten Bildung eines Radikalkations. Sowohl das Addukt aus Radikal und Aromat als auch das gebildete Radikalkation können mit Wasser unter Bildung eines Hydroxyl-Cyclohexadienylradikal-Derivates weiter reagieren und dabei in den Folgereaktionen  $\text{HO}_2$ -Radikale bilden, die dann ihrerseits weitere Radikalreaktionen initiieren können. Besitzt die aromatische Verbindung an seiner Seitenkette eine Säurefunktion, so besteht die zusätzliche Reaktionsmöglichkeit eines freien Radikals über eine Elektronentransferreaktion an der deprotonierten Seitenkette der aromatischen Verbindung.

In dieser Arbeit wurde die Auswahl der zu untersuchenden aromatischen Verbindungen so gewählt, daß sowohl Aromaten mit schwach gebundenen H-Atomen untersucht wurden, als auch Verbindungen, die aufgrund ihrer freien Gibbs-Energie ( $\Delta G_R^\ddagger$ ) für das Reaktionspaar ( $\text{NO}_3/\text{Aromat}$ ) auf eine Elektronentransferreaktion schließen lassen.

Neben den beschriebenen Reaktionstypen kommt einer weiteren Reaktion Bedeutung zu, wenn der pH-Wert der Reaktion variiert wird. Hierbei kann es zunächst zur Deprotonierung der Säurefunktion kommen. Daran schließt sich eine weitere Elektronentransferreaktion an. Somit steht dem Nitradikal eine weitere Reaktionsmöglichkeit offen. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktionen sind von besonderem Interesse, da man in der Troposphäre Wolkentropfen und Aerosole mit unterschiedlichen pH-Werten findet.

### 3.2.1 Die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Phenol und Phenolderivaten

Phenol und Nitrophenole sind in der Vergangenheit in verschiedenen Meßkampagnen als Bestandteile von Aerosolen, Wolkentropfen und Abgasen identifiziert worden [55]. Damit stellen sie mögliche Reaktionspartner für im troposphärischen Tröpfchen befindliche reaktive Spezies dar. Im folgende sind daher die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals mit ausgewählten Aromaten dargestellt.

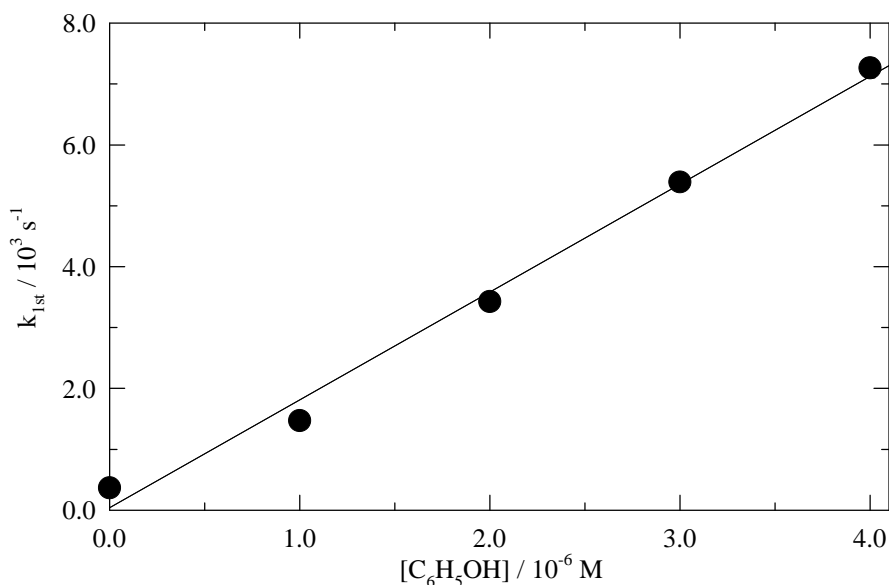
Die NO<sub>3</sub>-Radikalerzeugung über die Photolyse einer Nitratanionen - haltigen Lösung (pH = 0) mit anschließender Reaktion der aus der Photolyse gebildeten OH-Radikalen mit undissoziierter HNO<sub>3</sub> wird bei der Beschreibung der Experimente in der Folge als „Methode 1“ bezeichnet; sollte das in Kapitel 2.3 beschriebene, „herkömmliche“ Verfahren zur Radikalerzeugung über die Photolyse des Radikalvorläufers Peroxodisulfat (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) angewandt worden sein, so wird darauf explizit hingewiesen. Diese Methode wird in Zukunft als „Methode 2“ bezeichnet werden.

#### 3.2.1.1 Die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Phenol

Die kinetischen Untersuchungen der Reaktion des Nitratradikals mit Phenol, nach



wurden bei einer Temperatur von 298 K und einem pH-Wert von 0 durchgeführt. Zur Radikalerzeugung wurde Methode 1 eingesetzt. Alle Experimente wurden bei einer Photolysewellenlänge von  $\lambda = 248$  nm durchgeführt. Im Zuge der Experimente wurde die Aromatenkonzentration im Bereich von 0 bis  $4 \cdot 10^{-6}$  M variiert. Das Ergebnis dieser Messungen ist der folgenden Abbildung 3.7 zu entnehmen. Daraus läßt sich für die Reaktion (R-31) die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von  $k_{2\text{nd},(\text{R-31})} = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  bestimmen. Für diese Reaktion findet man keine vergleichbare Literaturdaten.



**Abb. 3.7:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für Reaktion (R-31) unter Variation der Phenolkonzentration (pH = 0, T = 298 K).

Aus Abbildung 3.6 wird ersichtlich, daß das Nitradikal mit Phenol unter verschiedenen Reaktionskanälen reagieren kann. Im folgenden soll diskutiert werden, wie die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R-31) interpretiert werden kann. Neben der in Abbildung 3.6 dokumentierten Reaktionsmöglichkeit des  $\text{NO}_3$ -Radikals unter Elektronentransfer oder einer Additions-Eliminierungsreaktion, kann eine H-Abstraktionsreaktion an verschiedenen Positionen des Aromaten stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Reaktion wird von der zu brechenden Bindungsstärke der C-H-Bindung vorgegeben. Die Stärke der zu brechenden Bindung wird der Literatur entnommen oder durch die Methode nach Benson [54] berechnet. Für das phenolische H-Atom wird von Lind et al. ein Wert von  $(356 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$  [56] angegeben. In der Literatur findet man Korrelationen zwischen dem Betrag der Geschwindigkeitskonstante für eine H-Atomabstraktionsreaktion und der Stärke der aufzubrechenden X-H-Bindung [37], die auf dem Prinzip von Evans und Polanyi beruhen. Diese haben empirisch für eine Vielzahl exothermer H-Abstraktionsreaktionen nachweisen können, daß die Aktivierungsenergien linear mit der Bindungsstärke im Reaktand X-H zunehmen sollten [57].

Herrmann stellt in seiner Habilitationsschrift [37] eine Korrelation auf (Glg.-21), mit deren Hilfe man die Geschwindigkeitskonstante für H-Abstraktionsreaktionen bei bekannter Bindungsstärke berechnen kann.

$$\lg k_{\text{H-Abs}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} = (42,4 \pm 7,9) - (0,094 \pm 0,020) \cdot \text{BDE} / \text{kJ mol}^{-1} \quad (\text{Glg.-21})$$

Setzt man in diese Gleichung (Glg.-21) die aus der Literatur bekannte Bindungsstärke der O-H-Bindung ein, so kann für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  unter H-Abstraktion des phenolischen H-Atoms eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{\text{H-Abs, (R-31)}} = 8,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ermittelt werden.

Gemeinsam mit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten kann man das Verzweigungsverhältnis der Reaktion des Nitratradikals mit Phenol (R-31) zu:

$$k_{\text{H-Abstraktion}} / k_{\text{obs}} = 0,45$$

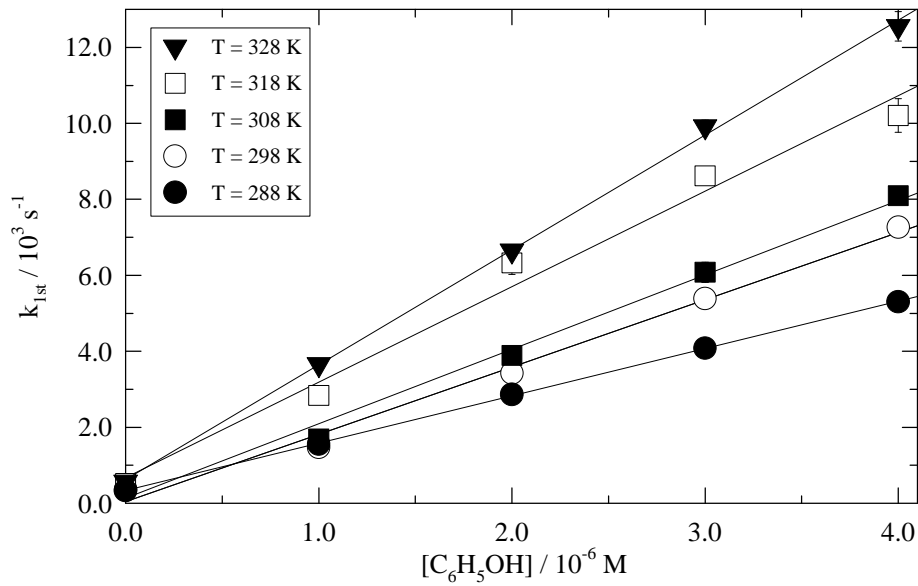
$$k_{\text{ETR, Addition/Eliminierung}} / k_{\text{obs}} = 0,55$$

berechnen.

Damit kann man bei der Deutung der für die Reaktion des Nitratradikals mit Phenol (R-31) beobachteten Geschwindigkeitskonstante folgern, daß sie nahezu zur Hälfte unter H-Abstraktion des phenolischen H-Atoms abläuft. Der Beitrag der Reaktionen über eine Additions- Eliminierungsreaktion oder eines direkten Elektronentransfers zur gemessenen Geschwindigkeitskonstante beträgt bei dem vorliegenden Reaktionssystem etwas mehr als 50 Prozent. Um letzte Klarheit über diese Behauptung zu erhalten, müßten in zusätzlichen Experimenten Produktstudien betrieben werden.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluß der Temperatur auf Reaktion (R-31) untersucht. Dazu wurde die Temperatur im Bereich von  $288 \text{ K} \leq T \leq 328 \text{ K}$  in 10 K Schritten variiert. Eine graphische Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Messungen ist in Abbildung 3.7 dargestellt.





**Abb. 3.7:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Phenolkonzentration und der Temperatur für Reaktion (R-31) (pH = 0).

Aus diesen Auftragungen konnten die folgenden, in Tabelle 3.2 zusammengefaßten, Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für Reaktion (R-31) bestimmt werden.

**Tab. 3.2:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Phenol in Abhängigkeit von der Temperatur (pH = 0, (R-31)).

T / [K]	k <sub>(R-31)</sub> / 10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
288	(1,2 ± 0,1)
298	(1,8 ± 0,3)
308	(2,0 ± 0,3)
318	(2,5 ± 0,6)
328	(3,0 ± 0,2)

Mit diesen Daten kann die in Abbildung 3.8 dargestellte Arrhenius-Auftragung erstellt werden, die für die Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Phenol eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Form

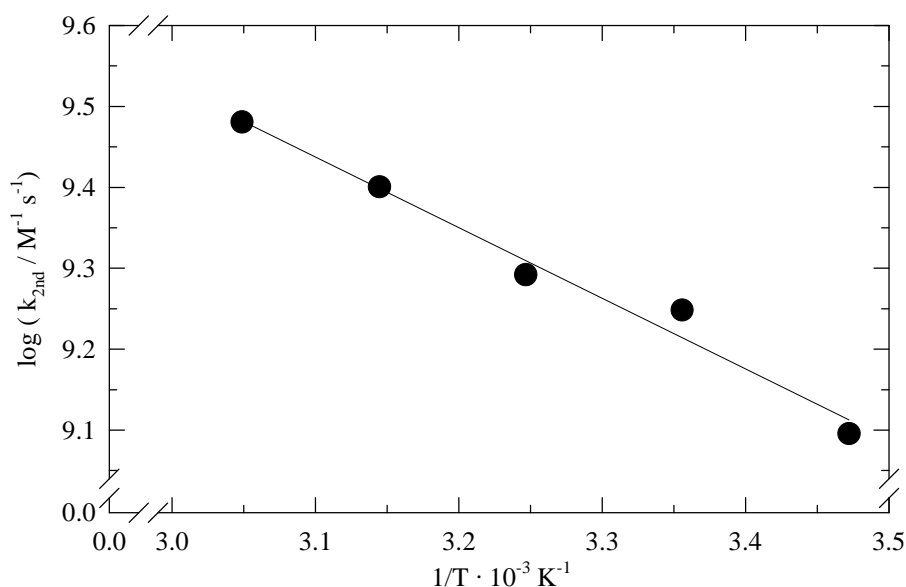
$$k(T)_{(R-31)} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{12} \cdot \exp [-(2100 \pm 500) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

liefert.

Mit Hilfe dieses Arrhenius-Ausdrucks können die in Tabelle 3.3 zusammengefaßten Aktivierungsparameter für Reaktion (R-31) bestimmt werden.

**Tab. 3.3:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Phenol, (R-31).

Reaktion		$E_A$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
		[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\text{NO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	(R-31)	(17 ± 4)	(15 ± 3)	(21 ± 8)	-(21 ± 3)



**Abb. 3.8:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Phenol (R-31), (pH = 0).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig temperaturabhängige Untersuchungen der Reaktion des Nitradikals mit Phenol durchgeführt; aus diesem Grund stehen keine Literaturdaten zum Vergleich zur Verfügung.

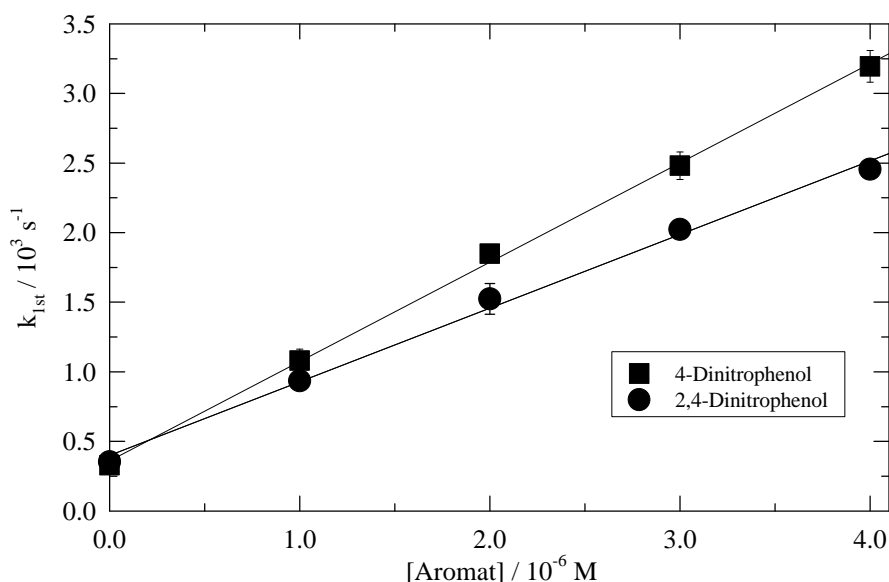
### 3.2.1.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit nitrierten Phenolen

Eine Untersuchung der Reaktionen nitrierter Phenole soll dazu dienen, Reaktivitätstrends abschätzen zu können. Wie bekannt ist, üben Nitrogruppen ( $-\text{NO}_2$ ) eine deaktivierende Wirkung auf das aromatische System aus [58]. Diese Beobachtung ist begründet in dem elektronenziehenden und somit destabilisierenden induktiven Effekt der Nitrogruppe. Folglich sollte eine mögliche Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit der untersuchten Verbindung in jeder Position des Substrates gegenüber Phenol verlangsamt sein. Dieses gilt sowohl für eine mögliche H-Abstraktionsreaktion des phenolischen H-Atoms durch das Nitratradikals als auch für eine Elektronentransferreaktion.

In kinetischen Experimenten wurde diese Vermutung anhand der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit 4-Nitrophenol (R-32) und 2,4-Dinitrophenol (R-33) nach



bei einem pH-Wert von 0 und  $T = 298 \text{ K}$  untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 3.9 zusammengefasst. Zur Radikalerzeugung wurde Methode 1 eingesetzt.



**Abb. 3.9:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktionen (R-32) und (R-33) unter Variation der Aromatenkonzentration ( $\text{pH} = 0$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).

Die Auswertung der in Abbildung 3.9 dargestellten Regressionsgeraden liefert für die Reaktionen (R-32) und (R-33) Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, die in Tabelle 3.4 zusammengefaßt sind.

**Tab. 3.4:** Zusammenfassung der aus Abbildung 3.9 erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen (R-32) und (R-33) (pH = 0).

Reaktion	$k_{2nd, 298 K} / 10^7 M^{-1} s^{-1}$
$NO_3 + 4-NO_2-C_6H_4OH$ (R-32)	$(7,1 \pm 0,4)$
$NO_3 + 2,4-(NO_2)_2-C_6H_3OH$ (R-33)	$(5,3 \pm 0,6)$

Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, daß mit zunehmendem Substitutionsgrad des Aromaten die Reaktion mit dem  $NO_3$ -Radikals erschwert und somit die Geschwindigkeitskonstante erniedrigt wird.

Wie schon bei der Diskussion der kinetischen Ergebnisse der Reaktion von  $NO_3$  mit Phenol (R-31) soll auch für die Reaktionen des Nitratradikals mit 4-Nitrophenol (R-32) und 2,4-Dinitrophenol (R-33) der Versuch unternommen werden, ein Verzweungsverhältnis zwischen Abstraktions- und Elektronentransferreaktion (Additions-Eliminierungsreaktion) anzugeben. Die Bindungsstärke der phenolischen O-H-Bindung läßt sich mit Hilfe der Inkrementmethode nach Benson für bei untersuchten Aromaten ungefähr abschätzen [54]. Aufgrund der deaktivierenden und elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppen ist die Bindungsstärke der O-H-Bindung größer als die des unsubstituierten Phenols. Eine Übersicht über die errechneten Bindungsstärken und die aus Gleichung (Glg.-21) berechneten Geschwindigkeitskonstanten des H-Abstraktionskanals liefert Tabelle 3.5.

**Tab. 3.5:** Vergleich der nach (Glg.-21) berechneten Geschwindigkeitskonstanten der H-Abstraktionsreaktion mit den experimentell bestimmten Daten für die Reaktion von  $NO_3$  mit 4-Nitrophenol (R-32) und 2,4-Dinitrophenol (R-33).

Reaktion	BDE $kJ mol^{-1}$	$k_{H-Abs. calc.}$ $M^{-1} s^{-1}$	$k_{exp.}$ $M^{-1} s^{-1}$
$NO_3 + 4-Nitrophenol$ (R-32)	380 (O-H)	$4,8 \cdot 10^6$	$(7,1 \pm 0,4) \cdot 10^7$
$NO_3 + 2,4-Dinitrophenol$ (R-33)	390 (O-H)	$5,5 \cdot 10^5$	$(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^7$

Damit können die Verzweungsverhältnisse der Reaktion des Nitratradikals mit den beiden Aromaten angegeben werden. Zusammen mit einer Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der Diskussion der Reaktion des Nitratradikals mit Phenol nach Reaktion (R-31) sind diese in Tabelle 3.6 dargestellt.

**Tab. 3.6:** Verzweungsverhältnisse für die Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit 4-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol und Vergleich mit dem Verzweungsverhältnis in der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Phenol (R-31).

Reaktion	$\underline{k_{\text{H-Abstraktion}}}$	$\underline{k_{\text{ETR, Addition-Eliminierung}}}$
	$k_{\text{obs.}}$	$k_{\text{obs.}}$
$\text{NO}_3 + 4\text{-Nitrophenol (R-32)}$	0,07	0,93
$\text{NO}_3 + 2,4\text{-Dinitrophenol (R-33)}$	0,01	0,99
$\text{NO}_3 + \text{Phenol (R-31)}$	0,45	0,55

Bei der Betrachtung dieser Tabelle fällt auf, daß die Reaktionen von  $\text{NO}_3$  mit 4-Nitrophenol und auch 2,4-Dinitrophenol von einer Elektronentransferreaktion oder Additions- / Eliminierungsreaktion dominiert werden. Die in Abbildung 3.6 aufgezeigte Möglichkeit der Abstraktion des phenolischen H-Atoms scheint, im Gegensatz zur Reaktion des Nitratradikals mit Phenol, nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur gemessenen Geschwindigkeitskonstante zu liefern. Anhand der Tabellen 3.5 und 3.6 kann so gezeigt werden, daß mit zunehmendem Substitutionsgrad des Aromaten die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion des Nitratradikals mit diesen verringert wird. Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppen wird die O-H-Bindung der phenolischen Seitenkette derart gestärkt, daß eine H-Abstraktionsreaktion immer unwahrscheinlicher wird.

### 3.2.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Kresol und Kresolderivaten

Kinetische Experimente zur Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Kresol und Kresolderivaten stellten einen weiteren Schwerpunkt der Untersuchungen dar. Diese Verbindungen lassen sich der Gruppe der Phenole zuordnen, könnten aber durch die zusätzliche Methylgruppe am aromatischen System in der Reaktion freier Radikale weitere Reaktionspfade eingehen und so die Geschwindigkeit einer

Reaktion beeinflussen. Hierbei handelt es sich vor allem um mögliche H-Abstraktionsreaktionen durch das Nitratradikal an der Methylgruppe. Wie sich im Verlauf der anschließenden Diskussion zeigen wird, ist die zu brechende C-H-Bindung noch schwächer als die O-H-Bindung des phenolischen H-Atoms und kann somit leicht aufgebrochen werden.

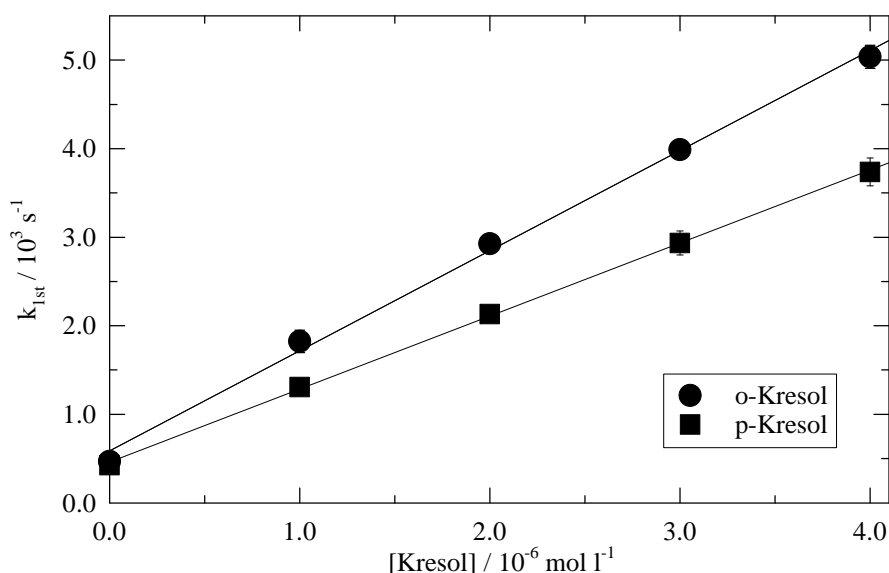
### 3.2.2.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Kresol

Hierbei wurden zunächst die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit ortho- und para - Kresol bestimmt. Diese beiden Verbindungen sind ebenfalls in Feldmessungen als bedeutende aromatische Verbindungen der Troposphäre identifiziert worden [55].

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen nach



sind in der folgenden Abbildung 3.10 dargestellt.



**Abb. 3.10:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktionen von  $\text{NO}_3$  mit o-Kresol (R-34) und p-Kresol (R-35) unter Variation der Aromatenkonzentration ( $\text{pH} = 0$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).

Aus dieser Abbildung lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit ortho- und para-Kresol zu

$$\begin{aligned}k_{(\text{R-34}), 298 \text{ K}} &= (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ und} \\k_{(\text{R-35}), 298 \text{ K}} &= (8,2 \pm 0,3) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bestimmen.}\end{aligned}$$

Die Betrachtung dieser Daten zeigt, daß die Substitutionsposition der Methylgruppe keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit diesen beiden Aromaten hat.

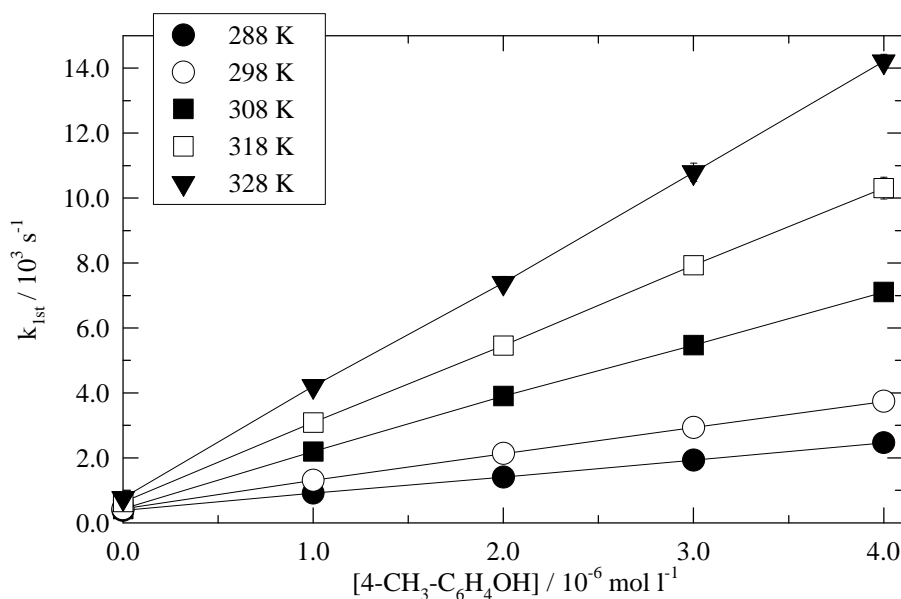
Wie schon bei der Interpretation der Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Phenol (R-31), sollen auch die möglichen Reaktionspfade in der Reaktion des Nitradikals mit ortho- und para-Kresol näher diskutiert werden. Neben den möglichen Elektronentransferreaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit diesen aromatischen Verbindungen (vgl. Abbildung 3.6) kann eine H-Abstraktionsreaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals an drei verschiedenen Positionen stattfinden. Dabei kann zwischen Abstraktionsreaktionen des phenolischen H-Atoms, der H-Atome an der Methylgruppe und am aromatischen System unterschieden werden. Unter Verwendung der Inkrementmethode nach Benson [54] kann die Bindungsstärke der O-H-Bindung zu  $360 \text{ kJ mol}^{-1}$  und die der C-H-Bindung der Methylgruppe zu  $357 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet werden. Hierbei bedeuten die verschiedenen Substitutionspositionen der Methylgruppe keine Veränderung der Bindungsstärke. Wendet man nun die Korrelation aus Gleichung (Glg.-21) an, so kann man die Geschwindigkeitskonstanten, resultierend aus einer möglichen H-Abstraktionsreaktion an den Seitenketten, berechnen. In der folgenden Tabelle (Tab. 3.7) sind diese Ergebnisse zusammengefaßt und der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (R-34) und (R-35) gegenübergestellt.

Betrachtet man Tabelle 3.7, so wird deutlich, daß man bei beiden Reaktionen des Nitradikals mit ortho- und para-Kresol die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten durch H-Abstraktionsreaktionen an den Seitenketten beschreiben kann. Eine ebenfalls denkbare Abstraktion eines am aromatischen System gebundenen H-Atoms scheidet aufgrund der hohen Bindungsstärke von über  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  [54] aus. Um allerdings eine endgültige Entscheidung über den dominierenden Reaktionspfad der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit diesen beiden Verbindungen treffen zu können, müssen Produktstudien durchgeführt werden.

**Tab. 3.7:** Vergleich der nach (Glg.-21) berechneten Geschwindigkeitskonstanten der H-Abstraktionsreaktion mit den experimentell bestimmten Daten für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit ortho- und para-Kresol (R-34) und (R-35).

Reaktion	BDE kJ mol <sup>-1</sup>	$k_{\text{H-Abs. calc.}}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{\text{exp.}}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> + o-Kresol (R-34)	360 (O-H)	$3,6 \cdot 10^8$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^9$
	357 (C-H)	$7,0 \cdot 10^8$	
NO <sub>3</sub> + p-Kresol (R-35)	360 (O-H)	$3,6 \cdot 10^8$	$(8,2 \pm 0,3) \cdot 10^8$
	357 (C-H)	$7,0 \cdot 10^8$	

Zusätzlich zu den kinetischen Untersuchungen der Reaktion von NO<sub>3</sub> mit ortho- und para-Kresol bei Zimmertemperatur (298 K) wurden für das System (NO<sub>3</sub> / para-Kresol) temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Im Zuge dieser Experimente wurde die Temperatur im Bereich von 288 K bis 328 K in 10 K Schritten variiert. Eine Zusammenfassung der Meßergebnisse ist in Abbildung 3.11 gegeben.

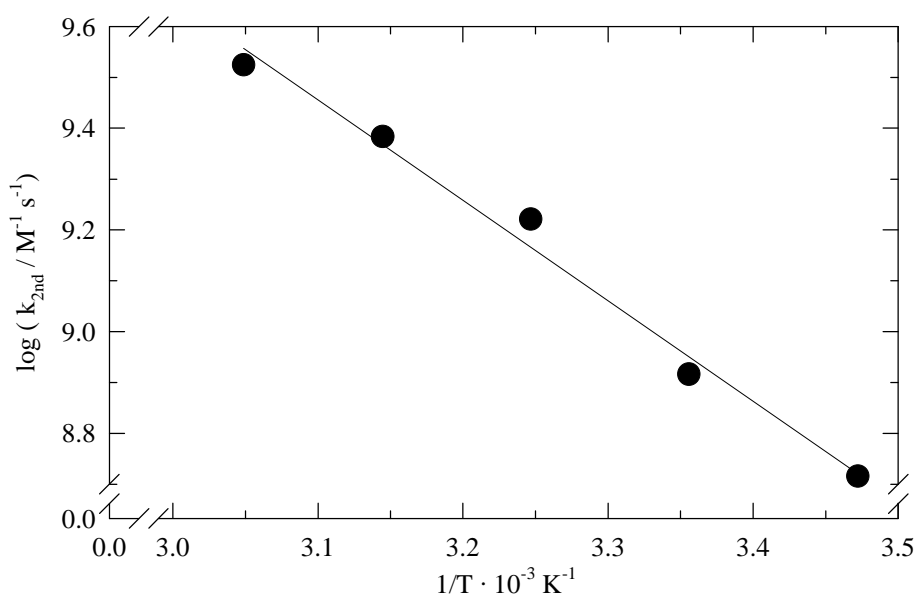
**Abb. 3.11:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der p-Kresolkonzentration und der Temperatur für Reaktion (R-35) (pH = 0).

Die aus diesen Auftragsungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, für die es keine vergleichbaren Literaturdaten gibt, sind in Tabelle 3.8 zusammengefaßt.



**Tab. 3.8:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit p-Kresol (R-35) in Abhängigkeit von der Temperatur (pH = 0).

T / [K]	k <sub>(R-35)</sub> / 10 <sup>8</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
288	(5,2 ± 0,1)
298	(8,2 ± 0,3)
308	(17 ± 1)
318	(24 ± 1)
328	(33 ± 1)

**Abb. 3.12:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion (R-35), NO<sub>3</sub> und p-Kresol (pH = 0).

Die Auswertung der in Abbildung 3.12 dargestellten Arrhenius-Auftragung liefert den folgenden Arrhenius-Ausdruck und die in Tabelle 3.9 zusammengefaßten Aktivierungsparameter

$$k(T)_{(R-35)} = (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{15} \cdot \exp [-(4600 \pm 1000) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Tab. 3.9:** Darstellung der Aktivierungsparameter für Reaktion von NO<sub>3</sub> mit p-Kresol, (R-35).

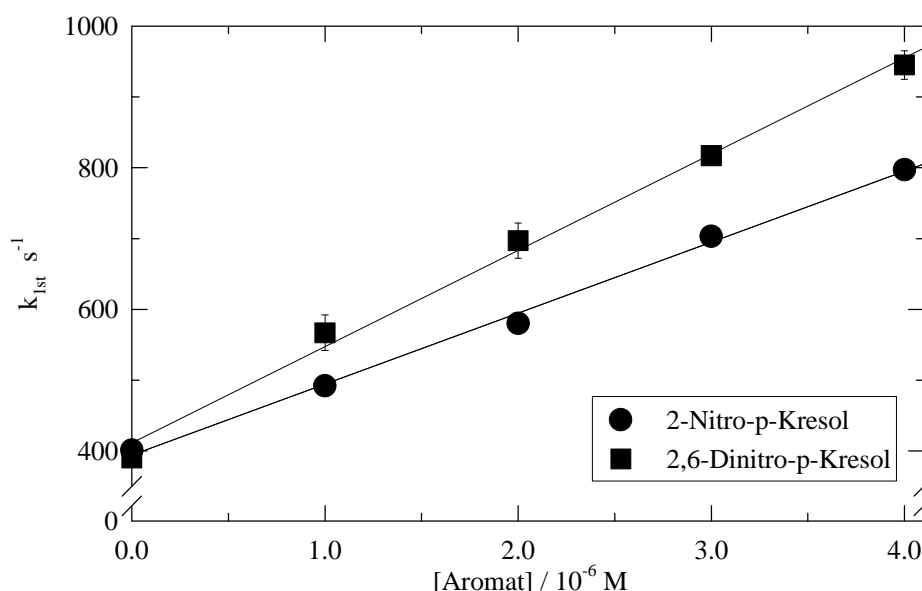
Reaktion	E <sub>A</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sup>‡</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔG <sup>‡</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔS <sup>‡</sup> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
NO <sub>3</sub> + 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH (R-35)	(38 ± 4)	(35 ± 5)	(22 ± 8)	-(45 ± 21)

### 3.2.2.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit nitrierten Kresolderivaten

Neben den unsubstituierten Kresolderivaten sind in troposphärischen Feldmessungen verschiedene nitrierte Kresole identifiziert worden [55]. Daher ist es von besonderem Interesse, kinetische Experimente dieser Aromaten mit dem  $\text{NO}_3$ -Radikal durchzuführen. Damit kann geklärt werden, ob diese Reaktionen möglicherweise als Senkenreaktionen für das  $\text{NO}_3$ -Radikal oder den Aromaten anzusehen sind. Außerdem ist es möglich, durch einen Reaktivitätsvergleich den Einfluß der Nitrogruppe auf eine mögliche Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit den Aromaten zu untersuchen. In der Beschreibung der folgenden Experimente wurde zur Erzeugung des Nitratradikals Methode 1 eingesetzt. Alle Messungen sind bei einem pH-Wert von 0 durchgeführt worden. Gegenstand der Experimente waren die Untersuchungen der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit 2-Nitro-p-Kresol (R-36) und 2,6-Dinitro-p-Kresol (R-37) nach:



In Abbildung 3.13 sind die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Aromatenkonzentration für die Reaktionen (R-36) und (R-37) zusammengefaßt.



**Abb. 3.13:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktionen (R-36) und (R-37) unter Variation der Aromatenkonzentration (pH = 0, T = 298 K).

Aus dieser Abbildung lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals mit ortho- und para-Kresol zu

$$k_{(R-36), 298 \text{ K}} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ und}$$

$$k_{(R-37), 298 \text{ K}} = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

bestimmen.

Nach der Methode von Benson lassen sich auch für diese beiden Verbindungen die Bindungsstärken der C-H, bzw. O-H-Bindung der Substituenten abschätzen. Setzt man die so berechneten Werte in die von Herrmann beschriebene Korrelation (Glg.-21) ein, so können die Geschwindigkeitskonstanten für die H-Abstraktionsreaktionen berechnet werden. Eine Zusammenstellung dieser Ergebnisse zeigt Tabelle 3.10.

**Tab. 3.10:** Vergleich der nach (Glg.-21) berechneten Geschwindigkeitskonstanten der H-Abstraktionsreaktion mit den experimentell bestimmten Daten für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit 2-Nitro-p-Kresol und 2,6-Dinitro-p-Kresol (R-36) und (R-37).

Reaktion	BDE kJ mol <sup>-1</sup>	$k_{\text{H-Abs. calc.}}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{\text{exp.}}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> + 2-Nitro-p-Kresol (R-36)	390 (O-H)	5,5 · 10 <sup>5</sup>	(1,0 ± 0,1) · 10 <sup>8</sup>
	360 (C-H)	3,6 · 10 <sup>8</sup>	
NO <sub>3</sub> + 2,6-Dinitro-p-Kresol (R-37)	390 (O-H)	5,5 · 10 <sup>5</sup>	(1,4 ± 0,2) · 10 <sup>8</sup>
	360 (C-H)	3,6 · 10 <sup>8</sup>	

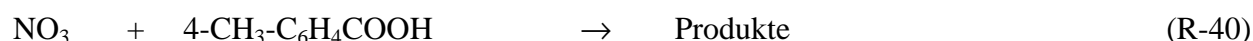
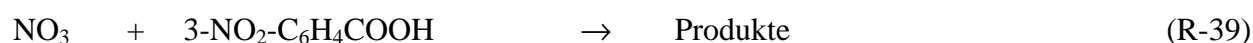
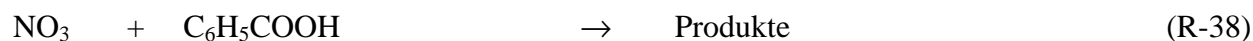
Aus dieser Tabelle wird deutlich, daß die Nitrogruppen in beiden Verbindungen die O-H-Bindung derart stärken, daß nach der Korrelation von Herrmann eine H-Abstraktion in dieser Position zu vernachlässigen ist. Demgegenüber wird die Bindungsstärke der C-H-Bindung der Methylgruppe nur unwesentlich durch die Nitrogruppen beeinflusst (vgl. auch Tab. 3.7). Es fällt außerdem auf, daß die berechnete Geschwindigkeitskonstante für eine H-Abstraktionsreaktion an der Methylgruppe des Aromaten größer ist als die tatsächlich gemessene. Da bei der Bestimmung der Bindungsstärken nach der Methode von Benson [54] große Fehlerbreiten aufgrund ungenauer Inkrementabschätzungen auftreten können, soll für solche Fälle gelten, daß  $k_{\text{H-Abs., calc.}} / k_{\text{exp.}} = 1,0$  ist. Aufgrund dieser Überlegung kann man die experimentellen Ergebnisse dadurch erklären, daß

die Reaktion des Nitratradikals mit 2-Nitro-p-Kresol (R-36) und 2,6-Dinitro-p-Kresol (R-37) über eine H-Abstraktionsreaktion an der Methylgruppe abläuft. Letzte Klarheit über diesen Befund sollten allerdings Produktstudien schaffen.

### 3.2.3 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit substituierten Benzoesäuren

Als dritte aromatische Verbindungsklasse wurden kinetische Untersuchungen der Reaktionen des Nitratradikals mit Benzoesäure und substituierten Benzoesäuren durchgeführt. Dabei wurden im speziellen die Reaktionen von  $\text{NO}_3$  mit Benzoesäure ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , (R-38)), 3-Nitrobenzoesäure ( $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , (R-39)), 4-Methylbenzoesäure ( $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , (R-40)) sowie 3-Nitro-4-Methylbenzoesäure ( $3\text{-NO}_2\text{-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ , (R-41)) untersucht. Alle Experimente wurden bei einem pH-Wert von 0 und einer Temperatur von  $T = 298\text{ K}$  durchgeführt. Zur Erzeugung des  $\text{NO}_3$ -Radikals wurde Methode 1 eingesetzt.

Wie aus Abbildung 3.6 ersichtlich wird, kann das  $\text{NO}_3$ -Radikal mit substituierten Aromaten zu verschiedenen Produkten reagieren. Daher lassen sich die Reaktionsgleichungen für die oben beschriebenen Reaktionen nur allgemein wie folgt formulieren:



In Tabelle 3.11 sind die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zusammengefaßt.

**Tab. 3.11:** Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen (R-38) bis (R-41).

Reaktion	$k_{2\text{nd}, 298\text{ K}} / 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{pH} = 0)$
$\text{NO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (R-38)	$(0,65 \pm 0,13)$
$\text{NO}_3 + 3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (R-39)	$(0,20 \pm 0,06)$
$\text{NO}_3 + 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (R-40)	$(6,0 \pm 0,8)$
$\text{NO}_3 + 3\text{-NO}_2\text{-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ (R-41)	$(0,33 \pm 0,04)$

Wie schon in den vorher untersuchten Reaktionen des Nitratradikals mit Phenol und Kresol, soll im folgenden die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen des  $\text{NO}_3$  hinsichtlich eines möglichen Reaktionsmechanismus diskutiert werden. Dabei sollen exemplarisch die Reaktionen (R-38) und (R-40) betrachtet werden. Wie aus einer Betrachtung der Strukturen der beiden aromatischen Verbindungen hervorgeht, kann das Nitratradikal sowohl unter Elektronentransfer als auch in einer H-Abstraktionsreaktion reagieren. Um den Beitrag einer möglichen H-Abstraktionsreaktion zur gemessenen Geschwindigkeitskonstante bestimmen zu können, wurden die Bindungsstärken der zu brechenden X-H Bindungen nach der Methode von Benson [54] errechnet. Daraus ergibt sich für die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Benzoesäure (R-38) folgende Situation. Für die O-H-Bindung der Carboxylgruppe kann eine Bindungsstärke von  $\text{BDE}_{(\text{O-H})} = 440 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt werden. Setzt man diesen Wert in Gleichung (Glg.-21) ein, so erhält man eine Geschwindigkeitskonstante der H-Abstraktionsreaktion von  $11 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Ein Vergleich mit dem experimentell erhaltenen Wert von  $k_{\text{exp., (R-38)}} = (6,5 \pm 0,1) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  zeigt, daß man die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante aus Reaktion (R-38) somit nicht durch einen H-Abstraktionsmechanismus erklären kann.

Bei der Diskussion der Ergebnisse aus den kinetischen Untersuchungen der Reaktion des Nitratradikals mit 4-Methylbenzoesäure (R-40) steht dem  $\text{NO}_3$ -Radikal, neben der möglichen H-Abstraktion des Carbonsäure-H-Atoms, die Möglichkeit offen, eines der H-Atome der Methylgruppe zu abstrahieren. Die nach der Methode nach Benson berechnete Stärke dieser C-H-Bindung kann zu  $357 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben werden. Setzt man diesen Wert in Gleichung (Glg.-21) ein, so erhält man eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{H-abs., calc., (R-40)}} = 7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung zu dem experimentell bestimmten von  $(6,0 \pm 0,8) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Eine mögliche H-Abstraktionsreaktion des aromatische H-Atoms ist aufgrund der hohen Bindungsstärke von etwa  $464 \text{ kJ mol}^{-1}$  [59] als Reaktionspfad des Nitratradikals sehr unwahrscheinlich und zu vernachlässigen. Diese Möglichkeit wird daher auch in der weiteren Diskussion nicht weiter erwähnt. Damit könnte die im Experiment bestimmte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Nitratradikals mit 4-Methylbenzoesäure, (R-40), ausschließlich durch eine H-Abstraktionsreaktion an der Methylgruppe erklärt werden. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in Tabelle 3.12 zusammengefaßt.

**Tab. 3.12:** Vergleich der nach (Glg.-21) berechneten Geschwindigkeitskonstanten der H-Abstraktionsreaktion mit den experimentell bestimmten Daten für die Reaktion des Nitratradikals mit Benzoesäure, (R-38) und 4-Methylbenzoesäure, (R-40).

Reaktion	BDE kJ mol <sup>-1</sup>	$k_{\text{H-Abs. calc.}}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{\text{exp.}}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> + Benzoesäure	440 (O-H)	11	$(6,5 \pm 1,3) \cdot 10^7$
	464 (Ar-H)	$6 \cdot 10^{-2}$	
NO <sub>3</sub> + 4-Methylbenzoesäure	440 (O-H)	11	$(6,0 \pm 0,8) \cdot 10^8$
	357 (C-H)	$7,0 \cdot 10^8$	
	464 (Ar-H)	$6 \cdot 10^{-2}$	

Zu den einfachen Untersuchungen bei  $T = 298 \text{ K}$  wurden für die Reaktionen (R-38) und (R-40) temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur in 10 K Schritten von 288 K bis 328 K variiert. Die Ergebnisse dieser Meßreihen sind in den Abbildungen 3.14 für die Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Benzoesäure, (R-38), und 3.15 für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit 4-Methylbenzoesäure, (R-40) dargestellt. Anhand dieser Abbildungen können die Arrhenius-Gleichungen dargestellt werden:

$$k(T)_{\text{(R-38)}} = (4,9 \pm 0,2) \cdot 10^9 \cdot \exp [-(1300 \pm 400) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(T)_{\text{(R-40)}} = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{12} \cdot \exp [-(2400 \pm 500) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

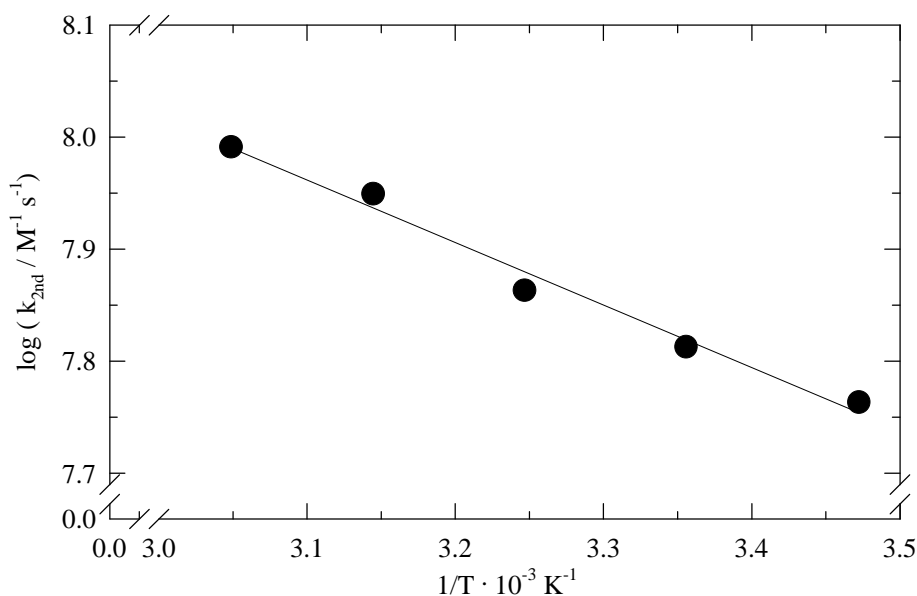
Tabelle 3.13 faßt die berechneten Aktivierungsparameter für die Reaktionen (R-38) und (R-40) zusammen. Die Gegenüberstellung der Aktivierungsparameter beider Reaktionen zeigt besonders bei den berechneten Aktivierungsentropien größere Unterschiede. Eine mögliche Interpretation dieser Beobachtung kann sein, daß beide Reaktionen nach verschiedenen Reaktionsmechanismen ablaufen. Wie bereits diskutiert wurde, kann die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Nitratradikals mit Benzoesäure (R-38) nicht durch eine H-Abstraktionsreaktion erklärt werden. Aus Abbildung 3.6 geht hervor, daß das Nitratradikal neben dieser Reaktionsmöglichkeit unter direktem Elektronentransfer oder unter einer Additions-Eliminierungsreaktion mit dem aromatischen System reagieren kann. Da eine Interpretation der gemessenen Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Benzoesäure, aufgrund der hohen C-H-Bindungsstärken, nicht durch eine H-Abstraktionsreaktion erklärt werden kann, sollte dieses System eine Elektronentransferreaktion eingehen.

Im Verlauf dieses Kapitels konnte gezeigt werden, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Nitratradikals mit 4-Methylbenzoesäure (R-40) alleine durch eine H-Abstraktion gedeutet werden kann. Aus der bestimmten Aktivierungsentropie geht hervor, daß der dabei entstehende Übergangszustand weniger geordnet ist als der einer direkten Elektronentransferreaktion.

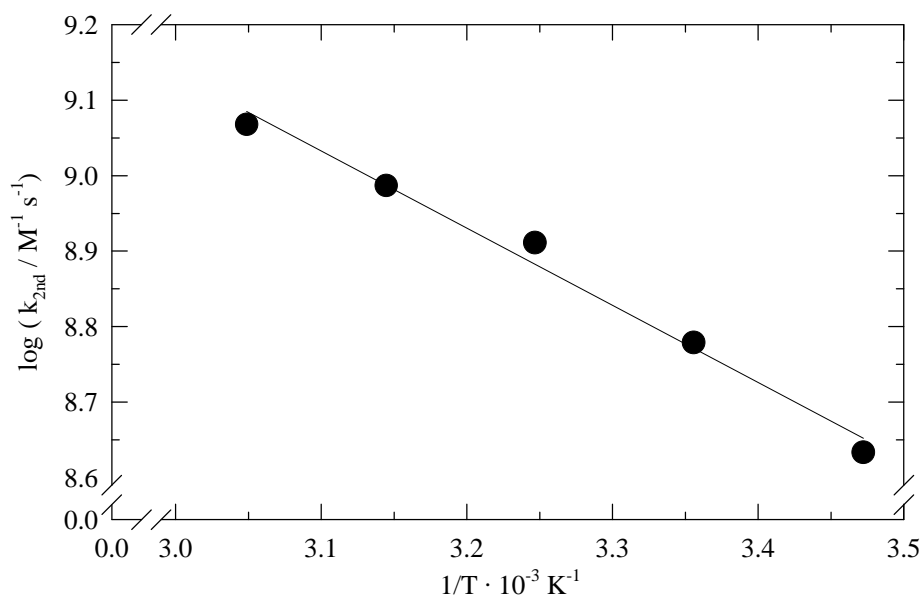
**Tab. 3.13:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktionen (R-38) und (R-40).

Reaktion		$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
NO <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	(R-38)	(13 ± 2)	(10 ± 2)	(30 ± 27)	-(68 ± 25)
NO <sub>3</sub> + 4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	(R-40)	(20 ± 4)	(17 ± 4)	(23 ± 9)	-(20 ± 4)

Für alle präsentierten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter findet man in der Literatur keine vergleichbaren Daten.



**Abb. 3.14:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von NO<sub>3</sub> und Benzoesäure (pH = 0, (R-38)).



**Abb. 3.15:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  und 4-Methylbenzoesäure ( $\text{pH} = 0$ , (R-40)).

In der folgenden Tabelle sind alle aus den temperaturabhängigen Untersuchungen zu Reaktionen des Nitradikals mit Aromaten erhaltenen Aktivierungsparameter zusammengefaßt.

**Tab. 3.14:** Zusammenfassung der aus den temperaturabhängigen Messungen erhaltenen Aktivierungsparametern für die Reaktionen des Nitradikals mit ausgewählten Aromaten, (R-31, R-35, R-38 und R-40).

Reaktand	$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
Phenol	(17 ± 4)	(15 ± 3)	(21 ± 8)	-(21 ± 3)
p-Kresol	(38 ± 4)	(35 ± 5)	(22 ± 8)	-(45 ± 21)
Benzoessäure	(13 ± 2)	(10 ± 2)	(30 ± 27)	-(68 ± 25)
4-Methylbenzoesäure	(20 ± 4)	(17 ± 4)	(23 ± 9)	-(20 ± 4)

Wie aus der vorangegangenen Diskussion deutlich wurde, können die kinetischen Daten in den Reaktionen des Nitradikals mit Phenol, p-Kresol und 4-Methylbenzoesäure durch H-Abstraktionsreaktionen an den Substituenten des Aromaten erklärt werden. Diese Aussage gilt nur



beschränkt für die Reaktion des Nitratradikals mit Phenol. Aus den in Kapitel 3.2.1.1 bestimmten Verzweigungsverhältnis geht hervor, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion (R-31) zu 45 % durch eine H-Abstraktion des phenolischen H-Atoms und zu 55 % über eine Elektronentransferreaktion erklärt werden kann.

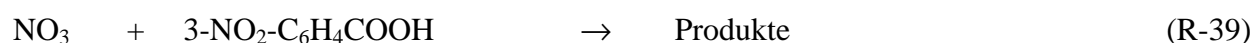
Die Reaktion des Nitratradikals mit Benzoesäure sollte dagegen über eine direkte Elektronentransferreaktion oder einen Additions- Eliminierungsmechanismus ablaufen. Ein Blick auf die oben aufgeführte Tabelle zeigt, daß eben diese Reaktion die negativste Aktivierungsentropie besitzt. Eine Erklärung für diese Beobachtung liefern Shriver et al. [60]. Sie weisen darauf hin, daß die Aktivierungsentropie bei der Bildung eines aktivierten Komplexes stark negativ sein muß, wenn hierbei ein assoziativer Mechanismus durchlaufen wird. Dieser Mechanismus beinhaltet einen Reaktionsschritt, bei dem eine Zwischenverbindung gebildet wird, die eine höhere Koordinationszahl als die Ausgangsverbindungen besitzt. Im Zuge einer solchen Reaktion kommt es zur Bildung einer „echten“ Zwischenverbindung, die dann in ihre Produkte zerfallen oder weiterreagieren kann. Im Vergleich zur Reaktion des Nitratradikals mit Benzoesäure scheint die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Phenol einem anderen Mechanismus zu gehorchen. Wie oben beschrieben wurde, kann die gemessene Geschwindigkeitskonstante nur zur Hälfte durch eine H-Abstraktionsreaktion erklärt werden. Da in diesem Reaktionssystem die Aktivierungsentropie größer ist als die in der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Benzoesäure, kann man hier einen anderen Mechanismus in der Bildung des aktivierten Komplexes postulieren. Hierbei sollte es sich demnach um die Bildung eines dissoziativen Mechanismus handeln, in dem eine Zwischenverbindung mit einer niedrigeren Koordinationszahl gebildet wird. Betrachtet man Abbildung 3.6 so wird deutlich, daß eine solche Zwischenstufe in der Reaktion eines freien Radikals mit einer aromatischen Verbindung dann erreicht werden kann, wenn sie unter Additions- und anschließender Eliminierungsreaktion abläuft. Die oben beschriebenen dissoziativen und assoziativen Aktivierungsmechanismen entsprechen ungefähr den  $\text{S}_{\text{N}}1$ - und  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismen bei der nucleophilen Substitution in der organischen Chemie.

Bei der Betrachtung der oben abgebildeten Tabelle fällt die hohe Aktivierungsenergie in der Reaktion des Nitratradikals mit p-Kresol auf. Eine Erklärung dieser Beobachtung kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden.

### 3.2.4 Der Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktionen des Nitradikals mit Aromaten in wäßriger Lösung

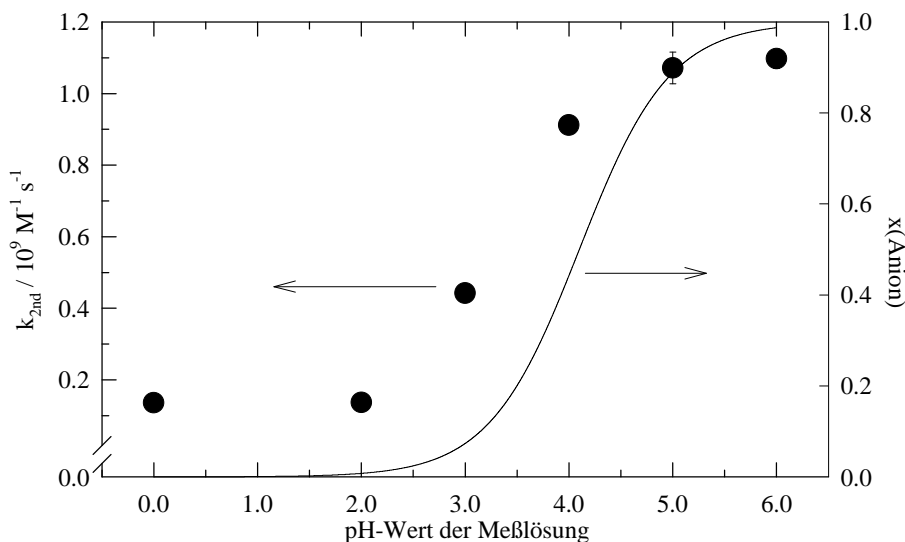
Wie aus Abbildung 3.6 deutlich wird, kann das  $\text{NO}_3$ -Radikal neben den H-Atomabstraktionsreaktionen an den Seitenketten sowie Elektronentransferreaktionen mit dem aromatischen System auch in einer, vom pH-Wert der Meßlösung beeinflussten Reaktion mit der aromatischen Verbindungen reagieren. Dabei sollte es sich um eine Elektronentransferreaktion an der deprotonierten Seitenkette handeln. Da man für Aerosole und Wolkentröpfchen die verschiedensten pH-Werte mißt, wurde in einer gesonderten Meßreihe der Einfluß des pH-Wertes auf die Geschwindigkeit der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit einigen ausgewählten Aromaten untersucht. Hierbei wurden solche Verbindungen gewählt, die aufgrund ihrer niedrigen Säurekonstante ( $\text{pK}_\text{S}$ ) im atmosphärischen Tröpfchen und Aerosolen sowohl dissoziiert als auch undissoziiert vorliegen.

Zur Bestimmung des Einflusses des pH-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit aromatischen Verbindungen wurden die Reaktionen von  $\text{NO}_3$  mit 2,4-Dinitrophenol ( $\text{pK}_\text{S} = 3,94$  [61]), 2,6-Dinitro-p-Kresol ( $\text{pK}_\text{S} = 4,1$  [62]), 3-Nitrobenzoesäure ( $\text{pK}_\text{S} = 3,45$  [63]) und 4-Methyl-3-Nitrobenzoesäure ( $\text{pK}_\text{S} = 3,62$  [63]) untersucht:



Bei der Durchführung der Experimente wurde zur Radikalerzeugung sowohl Methode 1 als auch Methode 2 verwendet. Bei allen Messungen, in denen der pH-Wert der Meßlösung kleiner als 2,5 war, wurde Methode 1, die Photolyse von Nitrationen und anschließender Reaktion der gebildeten OH-Radikale mit undissoziierter  $\text{HNO}_3$  in saurer, wäßriger Lösung eingesetzt. Bei pH-Werten größer als 2,5 fand Methode 2, die Photolyse von Peroxodisulfationen ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) und anschließende Reaktion von Sulfatradikalanionen ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) mit Nitrationen ( $\text{NO}_3^-$ ) ihre Verwendung. Der pH-Wert der Meßlösung wurde durch Zugabe einer definierten Menge verdünnter Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) eingestellt.

In Abbildung 3.16 ist das Ergebnis der kinetischen Untersuchungen der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit 2,6-Dinitro-p-Kresol in Abhängigkeit vom pH-Wert der Meßlösung dargestellt.

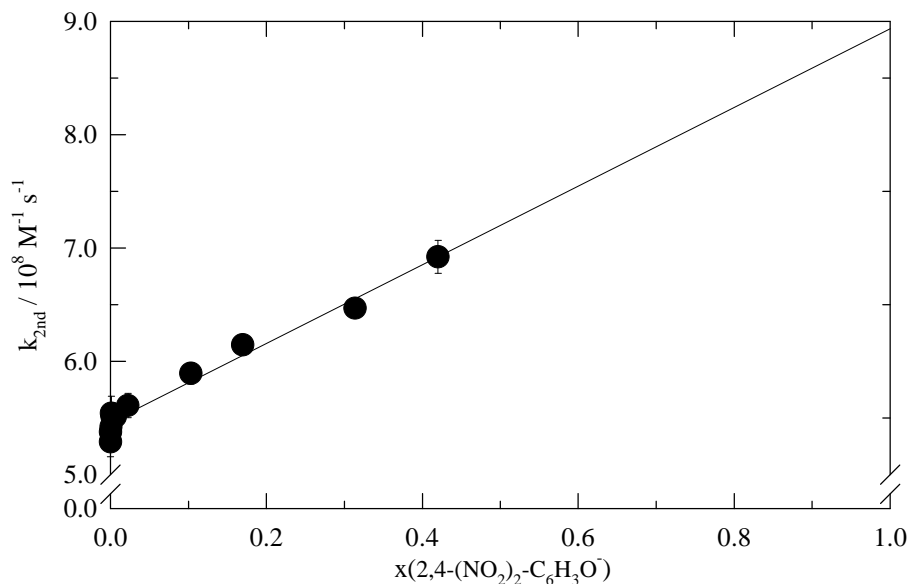


**Abb. 3.16:** Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des Nitradikals,  $\text{NO}_3$  mit 2,6-Dinitro-p-Kresol (R-37) als Funktion des pH-Wertes der Meßlösung (Symbole) und Stoffmengenanteil des deprotonierten Anions als Funktion des pH-Wertes der Meßlösung (Linie) ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pK}_S = 4,1$  [62]).

Hier wird deutlich, daß mit steigendem pH-Wert der Meßlösung die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Auf der rechten Achse ist zudem der Stoffmengenanteil des Anions der untersuchten Verbindung als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Man erkennt, daß zwischen ermittelter Geschwindigkeitskonstante und Stoffmengenanteil in Abhängigkeit vom pH-Wert ein Zusammenhang besteht. Mit Hilfe einer solchen pH-Wert abhängigen Meßreihe kann man nun die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Spezies, Säure und Base, mit dem Nitradikal ermitteln. Dazu wird allerdings eine andere Auftragungsform gewählt. Am Beispiel der Reaktionen (R-33), (R-39) und (R-41) soll dieses illustriert werden.

Trägt man nun die aus den kinetischen Experimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung gegen den Molenbruch des Anions auf, so sollte man mit Hilfe einer linearen Regression eine Geradengleichung erhalten. Aus dieser kann man für  $x_{\text{Anion}}$  gleich 0 bzw. 1 die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Nitradikals mit der undissoziierten Säure ( $x_{\text{Anion}} = 0$ ) und ihrer vollständig dissoziierten Base ( $x_{\text{Anion}} = 1$ ) erhalten.

Abbildung 3.17 zeigt diesen Sachverhalt für die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit 2,4-Dinitrophenol.

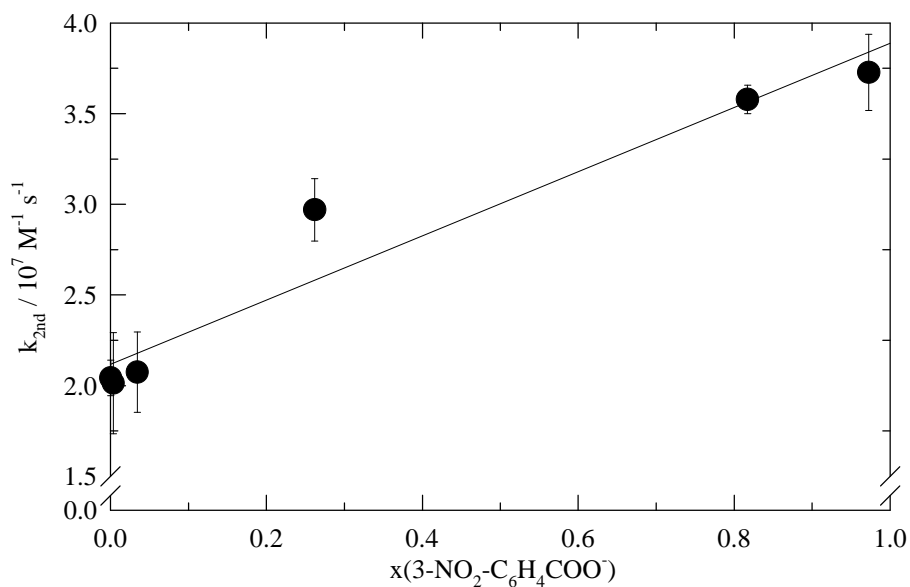


**Abb. 3.17:** Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals,  $\text{NO}_3$  mit 2,4-Dinitrophenol (R-33) als Funktion des Stoffmengenanteils  $x$  des Anions ( $2,4-(\text{NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}^-$ ) ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pK}_S = 3,94$  [61]).

Die in Abbildung 3.17 eingezeichnete Gerade wurde mittels linearer Regression gewonnen und gehorcht der Form  $y = mx + b$ , mit  $m = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $b = (5,5 \pm 0,1) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , bei einem Korrelationskoeffizient von 0,986 und  $N = 11$ . Der Wert  $b$  gibt in diesem Zusammenhang die Reaktionsgeschwindigkeit des Nitratradikals mit der undissoziierten Säure an ( $x_{\text{Anion}} = 0$ ).

$$k_{(\text{R-33})} / \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1} = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^8 x_{\text{Anion}} + (5,5 \pm 0,1) \cdot 10^8 \quad (\text{Glg.-22})$$

Mit der so beschriebenen Methode wurden auch die pH-Wert abhängigen Messungen für die Reaktion des Nitratradikals mit 3-Nitrobenzoesäure (R-39) ausgewertet. Abbildung 3.18 zeigt das Resultat dieser Experimente.



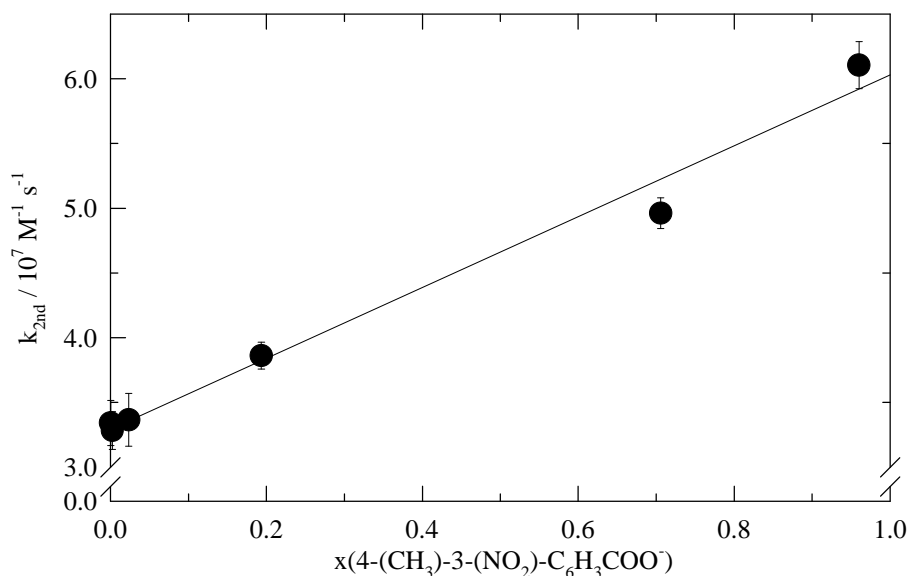
**Abb. 3.18:** Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals, NO<sub>3</sub> mit 3-Nitrobenzoesäure (R-39) als Funktion des Stoffmengenanteils  $x$  des Anions (3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>) (T = 298 K, pK<sub>S</sub> = 3,45 [63]).

Führt man mit den Meßpunkten aus Abbildung 3.18 eine lineare Regression durch, so wird folgende Geradengleichung erhalten:

$$k_{(R-39)} / M^{-1} s^{-1} = (1,9 \pm 1,0) \cdot 10^7 x_{\text{Anion}} + (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^7 \quad (\text{Glg.-23})$$

mit einem Korrelationskoeffizient von 0,958 und N = 6.

Abbildung 3.19 enthält eine Zusammenstellung der Meßergebnisse der kinetischen Experimente zur Reaktion des Nitratradikals mit 4-Methyl-3-Nitrobenzoesäure unter Variation des pH-Wertes der Meßlösung. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von T = 298 K durchgeführt.



**Abb. 3.19:** Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals, NO<sub>3</sub> mit 4-Methyl-3-Nitrobenzoesäure (R-41) als Funktion des Stoffmengenanteils x des Anions (4-CH<sub>3</sub>-3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) (T = 298 K, pK<sub>s</sub> = 3,62 [63]).

Auch aus dieser Abbildung wird mittels linearer Regression eine Geradengleichung aufgestellt, mit deren Hilfe die Geschwindigkeitskonstanten für die dissoziierte und undissoziierte Säure berechnet werden kann:

$$k_{(R-41)} / M^{-1} s^{-1} = (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^7 x_{\text{Anion}} + (3,3 \pm 0,1) \cdot 10^7 \quad (\text{Glg.-24})$$

mit einem Korrelationskoeffizient von 0,998 und N = 6.

In Tabelle 3.15 sind die Ergebnisse der pH-Wert abhängigen Messungen zusammengefaßt. Dabei konnten die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals mit den undissoziierten aromatischen Verbindungen und ihren Anionen aus den dargestellten Korrelationen errechnet werden.

**Tab. 3.15:** Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse aus den pH-Wert-abhängigen Untersuchungen der Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals mit 2,4-Dinitrophenol, (R-33), 2,6-Dinitro-p-Kresol, (R-37), 3-Nitrobenzoesäure, (R-39) und 4-Methyl-3-Nitrobenzoesäure, (R-41).

Reaktion	$k_{\text{Säure, 298 K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{Anion, 298 K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{Anion}} / k_{\text{Säure}}$
(R-33)	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(9,0 \pm 0,4) \cdot 10^8$	1,6
(R-37)	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^8$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^9$	4,8
(R-39)	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(4,0 \pm 1,4) \cdot 10^7$	1,9
(R-41)	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(5,6 \pm 0,4) \cdot 10^7$	1,7

Aus dieser Tabelle wird deutlich, daß der Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Aromaten nicht zu vernachlässigen ist. Während die Geschwindigkeiten der Reaktionen des Nitratradikals mit den Anionen der aromatischen Verbindungen 2,4-Dinitrophenol (R-33), 3-Nitrobenzoesäure (R-39) und 4-Methyl-3-Nitrobenzoesäure (R-41) um etwa einen Faktor 2 beschleunigt ist, findet man für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit 2,6-Dinitro-p-Kresol, (R-37) eine um einen Faktor 5 erhöhte Geschwindigkeitskonstante. Diese kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß das Anion der Säure ein starkes Nucleophil darstellt, das in einer schnellen Elektronentransferreaktion mit dem Nitratradikal reagieren kann.

### 3.2.5 Der Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktionen des Nitratradikals mit Phenol und Benzoesäure

Bereits seit langem ist bekannt, daß Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung zwischen geladenen Reaktionspartnern stark durch die Ionenstärke des Lösungsmittels beeinflusst werden. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung (Glg.-25) beschrieben:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{Glg.-25})$$

Hierbei ist  $c_i$  die Konzentration eines jeden Ions ( $i$ ) in der Lösung und  $z_i$  seine Ladungszahl. Besitzen die reagierenden Komponenten die gleichen Vorzeichen, so resultiert aus einer Erhöhung der Ionenstärke eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Zur Berechnung der Ionenstärke müssen alle geladenen Spezies in der Lösung mit den Ladungszahlen  $z_i$  und den Konzentrationen  $c_i$  berücksichtigt werden. Bei der Untersuchung von Reaktionen zweier geladener

Moleküle in Lösung muß der primäre kinetische Salzeffekt berücksichtigt werden. Eine Zunahme der Ionenstärke  $I$  der Lösung führt bei Reaktionen zwischen gleichnamig geladenen Teilchen zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten; bei entgegengesetzt geladenen Molekülen ist eine Abnahme der meßbaren Konstanten festzustellen. Dieser Effekt resultiert daraus, daß der hochgeladene Übergangszustand bei gleichnamig geladenen Edukten in Lösungen hoher Ionenstärke besser stabilisiert werden kann. Dadurch wird die Aktivierungsenergie dieses Übergangszustandes erniedrigt und somit die Reaktion beschleunigt.

Durch die Davies-Gleichung (Glg.-26) [64]

$$\log k(I) = \log k(I \rightarrow 0) + 1,018 \cdot z_A \cdot z_B \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad (\text{Glg.-26})$$

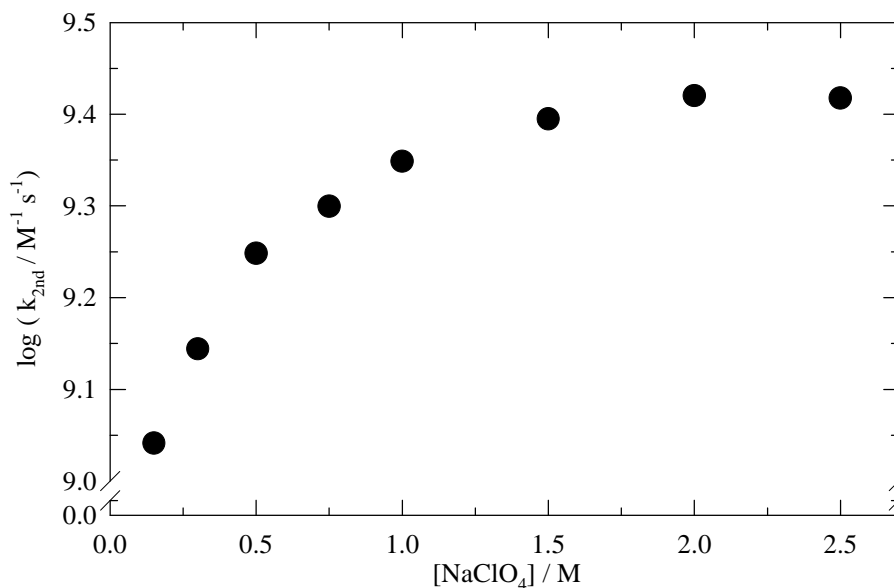
kann der Einfluß der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstante berechnet werden. Hierbei sind  $z_A$  und  $z_B$  die Ladungszahlen der Edukte A und B und  $I$  die Ionenstärke der Meßlösung, die sich nach Gleichung (Glg.-25) errechnet. Die Gültigkeit dieser Gleichung ist allerdings auf einen Bereich von  $I \leq 0,5$  M beschränkt.

Inzwischen gibt es in der Literatur auch Belege, daß die Reaktion zwischen Neutralteilchen durch die Ionenstärke der Meßlösung beeinflusst wird [46]. Hierzu zählen ebenfalls die Reaktionen des Nitratradikals mit verschiedenen Verbindungen unter Variation der Ionenstärke.

Abbildung 3.20 beschreibt den Einfluß der Ionenstärke  $I$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Phenol (R-31) in wäßriger Lösung. Zur Einstellung der Ionenstärke wurden der Meßlösung definierte Mengen eines zusätzlichen Elektrolyten zugesetzt. In den vorliegenden Experimenten wurde dazu Natriumperchlorat ( $\text{NaClO}_4$ ) verwendet. Dieser Elektrolyt reagiert nicht mit dem Nitratradikal und zeigt keine Absorption bei der Photolyse- und der Analysenwellenlänge und ist daher besonders als Elektrolyt geeignet. Wie schon bei den vorher beschriebenen Experimenten wurde das  $\text{NO}_3$ -Radikal durch Verwendung von Methode 1 erzeugt. Aus Abbildung 3.20 wird ersichtlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Gehalt an Perchlorat ( $\text{ClO}_4^-$ ) in der Meßlösung ansteigt und ab einer Konzentration von etwa 1,5 M  $\text{ClO}_4^-$  einem Grenzwert entgegen strebt. In dieser Abbildung wurde der Übersichtlichkeit halber auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.



Tabelle 3.16 zeigt eine Zusammenfassung dieser kinetischen Untersuchungen der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Phenol unter Variation der Ionenstärke der Meßlösung ( $\text{pH} = 0$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).



**Abb. 3.20:** Einfluß der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Phenol (R-31) in wäßriger Lösung ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 0$ ).

Aus Abbildung 3.20 können die Grenzreaktionsgeschwindigkeiten für Ionenstärken ( $I \rightarrow 0 \text{ M}$ ) und ( $I \rightarrow \infty$ ) zu  $k_{(\text{R-31}, I \rightarrow 0 \text{ M})} = 8,9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{(\text{R-31}, I \rightarrow \infty)} = 2,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  durch Extrapolation bestimmt werden. Eine Zunahme der Ionenstärke der Meßlösung von  $I \rightarrow 0 \text{ M}$  bis zu  $I = 2,5 \text{ M}$  bedeutet also eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (R-31) um einen Faktor von 3,1. Ähnliche Effekte konnten schon bei anderen Reaktionen des Nitratradikals mit Anionen und auch mit neutralen Verbindungen beobachtet werden [46]. Man kann dieses durch den „primären kinetischen Salzeffekt (Typ II)“ beschreiben, wie es bereits 1925 von Debye und McAuley in einer theoretischen Betrachtung dargestellt wurde [65]. Ihre Untersuchungen beschränkten sich allerdings auf Reaktionen zwischen geladenen Teilchen. Um eine Unterscheidung zwischen der Reaktion zweier geladener Teilchen und der Reaktion eines Neutralteilchens mit einem geladenen zu treffen, wurde der primäre Salzeffekt für letztere Reaktion als „Typ II“ bezeichnet [37]. Herrmann diskutiert die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion von der Ionenstärke der Meßlösung [37]. Dabei beschreibt er in einer Modellbetrachtung die Reaktion zwischen geladenen Teilchen. In solchen Systemen kann es zu zunehmenden

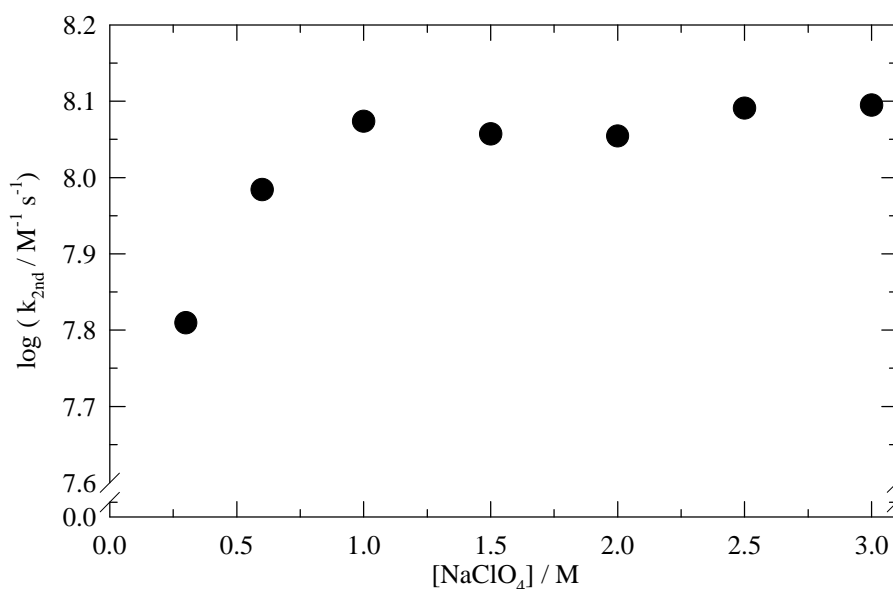
Wechselwirkungen zwischen den geladenen Reaktanden und den Ionen des zugesetzten Elektrolyten kommen. Diese Coulomb-Wechselwirkungen können eine Herabsetzung der energetischen Barriere ermöglichen, die zur Bildung des aktivierten Komplexes führt. Damit wird die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion mit zunehmender Elektrolytkonzentration erhöht. Die im vorliegenden System untersuchte Reaktion kann damit nicht ohne weiteres erklärt werden, da es sich um eine Reaktion zweier Neutralteilchen handelt. Die hier möglicherweise auftretenden Wechselwirkungen können allenfalls auf Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Reaktanden und den zugesetzten Anionen und Kationen des Elektrolyten zurückzuführen sein. Daher ist zu erwarten, daß der Effekt erhöhter Elektrolytkonzentrationen sich aufgrund des primären kinetischen Salzeffektes nicht stark auswirkt. Dieses ist für das vorliegende Reaktionssystem tatsächlich der Fall. Während hier bei einer Zunahme der Elektrolytkonzentration bis zu 2,5 M eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von 3,1 zu beobachten ist, wird in der Literatur für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Chlorid eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante um einen Faktor 10 angegeben [37].

**Tab. 3.16:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Phenol (R-31) unter Variation der Elektrolytkonzentration der Meßlösung (pH = 0, T = 298 K).

[NaClO <sub>4</sub> ] / M	$k_{\text{(R-31)}} / 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,15	(1,1 ± 0,2)
0,30	(1,4 ± 0,1)
0,50	(1,8 ± 0,3)
0,75	(2,0 ± 0,1)
1,0	(2,2 ± 0,2)
1,5	(2,5 ± 0,1)
2,0	(2,6 ± 0,2)
2,5	(2,6 ± 0,2)

Die vorliegenden Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf die Reaktion des Nitratradikals mit Phenol stellen die ersten Untersuchungen dieser Art dar; vergleichbare Literaturdaten sind nicht verfügbar.

In einer weiteren Meßreihe wurde der Einfluß der Ionenstärke der Meßlösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Benzoesäure nach Reaktion (R-38) untersucht. Das  $\text{NO}_3$ -Radikal wurde auch hier unter Verwendung der Methode 1 erzeugt. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse dieser Meßreihe ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Eine tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse dieser kinetischen Experimente ist in Tabelle 3.17 gegeben ( $\text{pH} = 0$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).



**Abb. 3.21:** Einfluß der Ionenstärke auf die Geschwindigkeit der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Benzoesäure (R-38) in wäßriger Lösung ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 0$ ).

Die Auswertung der Abbildung 3.21 erlaubt eine Bestimmung der Grenzreaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion (R-38) für Ionenstärken ( $I \rightarrow 0 \text{ M}$ ) und ( $I \rightarrow \infty$ ) zu  $k_{(\text{R-38}, I \rightarrow 0 \text{ M})} = 5,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{(\text{R-38}, I \rightarrow \infty)} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Für die Reaktion des Nitratradikals mit Benzoesäure (R-38) kann man demnach bei einer Erhöhung der Ionenstärke von  $I \rightarrow 0 \text{ M}$  bis zu  $I = 3,0 \text{ M}$  eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von 2,3 beobachten. Wie schon bei der Diskussion der Reaktion des Nitratradikals mit Phenol (R-31) unter Variation der Elektrolytkonzentration der Meßlösung kann die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Benzoesäure durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen der Reaktanden und der dissoziierten Ionen des Elektrolyten erklärt werden.

Dabei fällt auch hier der beobachtete Effekt deutlich kleiner aus, als in der Reaktion von Chloridionen mit dem Nitradikal.

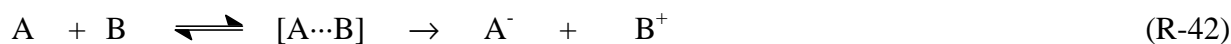
**Tab. 3.17:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Benzoesäure (R-38) unter Variation der Elektrolytkonzentration der Meßlösung (pH = 0, T = 298 K).

$[\text{NaClO}_4] / \text{M}$	$k_{(\text{R-38})} / 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,30	$(0,64 \pm 0,13)$
0,60	$(0,96 \pm 0,14)$
1,0	$(1,2 \pm 0,5)$
1,5	$(1,1 \pm 0,2)$
2,0	$(1,1 \pm 0,5)$
2,5	$(1,2 \pm 0,4)$
3,0	$(1,2 \pm 0,4)$

### 3.3 Elektronentransferreaktionen des Nitratradikals mit Aromaten

Bei der bisherigen Diskussion der Ergebnisse der Reaktion des Nitratradikals mit aromatischen Verbindungen wurde nur auf die möglichen H-Abstraktionskanäle eingegangen. Wie aber bereits in den vergangenen Abschnitten deutlich geworden ist, kann nicht jede gemessene Geschwindigkeitskonstante durch die H-Abstraktionsreaktion des Nitratradikals erklärt werden. Im folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen kinetischen Daten in bereits bestehende Anpassungen und Korrelationen zu Elektronentransferreaktionen eingepaßt werden.

Einelektronentransferreaktionen können unter Verwendung zweier verschiedener Mechanismen beschrieben werden:



Während der Elektronentransferschritt in Reaktion (R-42) ein irreversibler Prozeß ist, kann die Elektronenübertragung in Reaktion (R-43) reversibel ablaufen. Gewöhnlich beschreibt Reaktion (R-42) eine Außensphären-Elektronenübertragung. Die Formulierung einer Elektronenübertragung gemäß Reaktion (R-43) ist für Prozesse geeignet, in denen der Vorgang der Ladungsübertragung auf photochemischem Weg induziert wird. Dieser Schritt kann als reversibler Prozeß betrachtet werden.

Die Geschwindigkeitskonstante einer Elektronentransferreaktion kann mit Hilfe der folgenden Gleichung (Glg.-27) beschrieben werden:

$$k_{et} = k_0 \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger / RT), \quad (\text{Glg.-27})$$

Hierbei ist:

$k_0$ : Geschwindigkeitskonstante bei  $\Delta G^\ddagger = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta G^\ddagger$ : freie Aktivierungsenthalpie des Elektronentransferprozesses

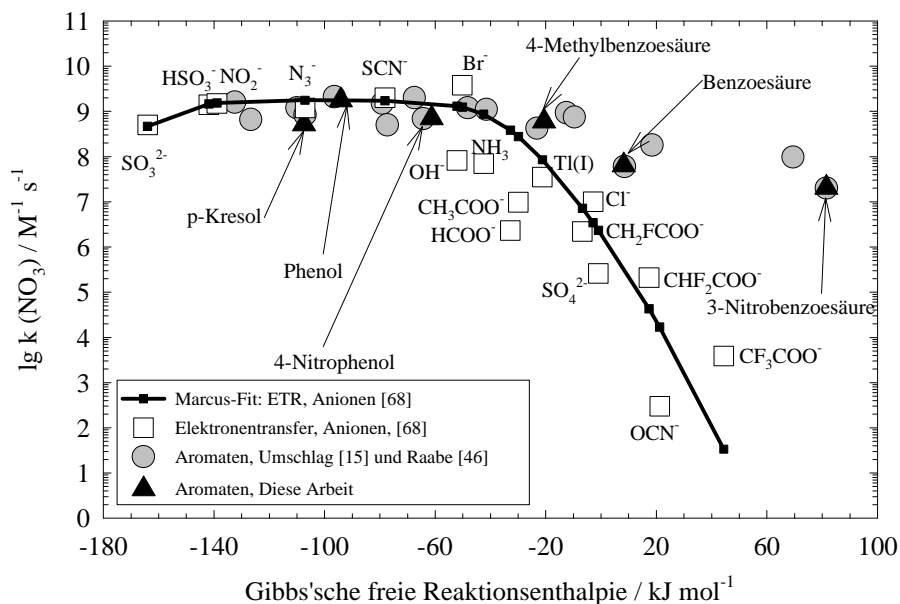
Aus Gleichung (Glg.-27) geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion direkt von der Freien Gibbs'schen Aktivierungsenthalpie abhängt, welche mit dem Einelektronenreduktionspotential eines Redoxpaares in Beziehung gebracht werden kann, nach:

$$\Delta G_R = -z \cdot F \cdot \Delta E^0 = -z \cdot F \cdot (E_{NO_3}^0 - E_{Reaktand}^0) \quad (\text{Glg.-28})$$

Diese Einelektronenreduktionspotentiale  $E^0$  können größtenteils der Literatur entnommen werden [40]. Das Reduktionspotential des  $NO_3$ -Radikals wurde von Raabe zu  $E^0(NO_3/NO_3^-) = 2,44 \text{ V}$  [46] bestimmt. Die Einelektronenoxidationspotentiale von para-substituierten Aromaten wurde mit Hilfe einer empirischen Formel von Jonsson et al. [66] bestimmt:

$$E_{Reaktand}^0 = 2,2 + 0,8 \cdot (\sigma_{p1}^+ + \sigma_{p4}^+) + 0,4 \cdot \sigma_{p1}^+ \cdot \sigma_{p4}^+ \quad (\text{Glg.-29})$$

Dabei beschreiben  $\sigma_{p1}^+$  und  $\sigma_{p4}^+$  die Hammett-Parameter der Substituenten von para-substituierten aromatischen Verbindungen. Diese können der Literatur entnommen werden [40, 66 und 67]. Mit Hilfe der Gleichungen (Glg.-28 und Glg.-29) konnte die folgende Abbildung 3.22 erstellt werden. Sie zeigt eine logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Elektronentransferreaktionen des  $NO_3$ -Radikals mit Anionen und aromatischen Verbindungen gegen die Triebkraft einer Reaktion, der freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$  in wässriger Phase [68].



**Abb. 3.22:** Geschwindigkeitskonstanten der Einelektronentransferreaktionen des Nitratradikals mit Anionen und Aromaten ( $T = 298 \text{ K}$ ) in wässriger Lösung als Funktion der freien Gibbs'schen Reaktionsenergie [67].

Neben der Darstellung der in verschiedenen Experimenten erhaltenen Meßpunkte ist eine Korrelation eingezeichnet, die eine mathematische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Geschwindigkeitskonstante und freier Gibbs'scher Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$  beinhaltet. Eine detaillierte Beschreibung der hier erwähnten Zusammenhänge findet man bei Ebersson [69] und anderen Monographien von Marcus [70-72]. Die Anwendung der Marcus-Gleichung auf das vorliegende Reaktionssystem der Reaktionen des Nitradikals mit Anionen und Aromaten ist als durchgezogene Linie in Abbildung 3.23 dargestellt. Man erkennt, daß im Bereich von  $-140 \text{ kJ mol}^{-1} \leq \Delta G_R \leq -40 \text{ kJ mol}^{-1}$  die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten, sowohl der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Anionen als auch mit Aromaten, unabhängig von der freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie werden. Diesen Grenzwert kann man zu  $k = (1-2) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angeben. Zusätzlich zu den von Herrmann et al. in [68] bereits präsentierten Meßdaten sind in Abbildung 3.22 die aus dieser Arbeit erhaltenen kinetischen Daten eingezeichnet. Bei der Diskussion der Meßergebnisse aus den kinetischen Experimenten zur Reaktion des Nitradikals mit Phenol (R-31) konnte als Ergebnis erhalten werden, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zur Hälfte durch den Beitrag einer H-Abstraktionsreaktion erklärt werden könnte. Ein Blick auf Abbildung 3.22 zeigt allerdings ebenso gut, daß der gemessene Wert für die Geschwindigkeitskonstante in guter Übereinstimmung zu anderen, vergleichbaren Reaktionssystemen steht, die ebenfalls mit dem Nitradikal in einer Elektronentransferreaktion reagieren. Hierbei wird deutlich, daß eine endgültige Aussage über den Verlauf der Reaktion des Nitradikals mit Phenol (R-31) erst nach eingehenden Produktanalysen gemacht werden kann. Die gleiche Folgerung muß ebenso bei der Diskussion der Reaktionskanäle in den Reaktionen des Nitradikals mit 4-Nitrophenol (R-32), p-Kresol (R-35) und 4-Methylbenzoesäure (R-40) berücksichtigt werden.

Für die stärker endergonischen Systeme in der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Benzoesäure und 3-Nitrobenzoesäure werden die Reaktionen weniger langsam als für eine Elektronentransferreaktion erwartet würde und folgen dabei nicht mehr dem parabelförmigen Verlauf der Marcus-Kurve. Sogar bei den endergonischsten System ( $\text{NO}_3 + 3\text{-Nitrobenzoesäure}$ , (R-41)), mit einer freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie von etwa  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wird noch eine Geschwindigkeitskonstante von  $2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  gemessen. Diese Beobachtung kann dahingehend interpretiert werden, daß neben dem Reaktionsweg des direkten Elektronentransfers der Additions-Eliminierungsmechanismus immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Ein Blick auf Abbildung 3.22 zeigt, daß die aus der Marcus-Beziehung berechnete Parabel gegen einen Grenzwert von etwa  $k = (1-2) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  läuft. Nach Kochi beginnt in wäßriger Phase der Bereich der Diffusionskontrolle häufig ab etwa  $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [73]. Im Zuge einer neuen Meßreihe sollte überprüft werden, ob durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter die Diffusionsgrenze zu höheren Geschwindigkeitskonstanten hin verschoben werden kann. Dazu wurden Experimente in der im Rahmen dieser Arbeit erstmals eingesetzten Hochdruckmeßzelle durchgeführt.

### **3.4 Reaktionen des Nitratradikals bei hohen Drücken und Temperaturen in wäßriger Lösung**

Der Einfluß der Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer diffusionskontrollierten Reaktion in wäßriger Lösung wird in verschiedenen Publikationen diskutiert. Hierbei finden unterschiedliche Modelle, die sich in ihrer Komplexität unterscheiden, ihre Anwendung.

Die einfachste Methode zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit einer diffusionskontrollierten chemischen Reaktion stellt die Anwendung der Stokes-Einstein-Beziehung dar [33], die eine Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Radius  $r$  der Verbindung herstellt:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r} \quad (\text{Glg.-30})$$

Hierbei ist  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels Wasser ( $\eta = 1.0019 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot (\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$  [33]) und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ( $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ). Um mit Hilfe dieser Gleichung die Geschwindigkeitskonstante einer diffusionskontrollierten Reaktion abschätzen zu können, müssen die folgenden Annahmen gemacht werden: Die Molekülradien  $r_A$  und  $r_B$  sind gleich groß ( $r_A = r_B = r$ ). Außerdem gilt, daß der Diffusionskoeffizient  $D_{AB}$  die Summe der Diffusionskoeffizienten der beiden Reaktionspartner A und B ist ( $D_{AB} = D_A + D_B$ ). Unter diesen Annahmen läßt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_D$  einer diffusionskontrollierten Reaktion nach der folgenden Gleichung beschreiben [38]:



$$k_D = \frac{8 k_B T}{3 \eta} \cdot N_L \quad (\text{Glg.-31})$$

Bei der später folgenden Diskussion der unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten einer diffusionskontrollierten Reaktion soll das eben beschriebene Verfahren als „Methode I“ bezeichnet werden.

Für hohe Temperaturen kann die Viskosität  $\eta$  einer Lösung nach der folgenden empirischen Formel berechnet werden:

$$\log\left(\frac{\eta_{20^\circ\text{C}}}{\eta}\right) = \frac{A}{B} \quad (\text{Glg.-32})$$

A und B stellen empirische Faktoren dar, die nach den angeführten Korrelationen abgeschätzt werden können [33]:

$$A = 1,37023 \cdot (t-20) + 8,36 \cdot 10^{-4} \cdot (t-20)^2 \quad (\text{Glg.-33})$$

und

$$B = 109 + t, \quad [t = \tau / ^\circ\text{C}] \quad (\text{Glg.-34})$$

Elliot et al. verwenden zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten einer diffusionskontrollierten Reaktion die Smoluchowski-Gleichung [74], die in der hier später folgenden Diskussion als „Methode II“ bezeichnet wird.

$$k_D = 4 \cdot \pi \cdot 10^3 \cdot D_{AB} \cdot (r_A + r_B) \cdot N_L, \quad (\text{Glg.-35})$$

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D_{AB}$  wird ebenfalls die Stokes-Einstein-Beziehung (Glg.-29) verwendet. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird nach Gleichung (Glg.-32) berechnet. Außerdem soll gelten, daß die Radien der beiden Reaktionspartner gleich groß sind ( $r_A = r_B = r$ ).

Eine verfeinerte Methode der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante einer diffusionskontrollierten Reaktion wird von Reid et al. [75] beschrieben (Methode III). Zur Berechnung von  $k$  wird dann ebenfalls die Smoluchowski-Gleichung (Glg.-35) verwendet. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet, wobei die

Viskosität in der früher gebräuchlichen Einheit cP (Centipoise) angegeben ist. Die Umrechnung in die heute verwendete Einheit  $[\text{kg (m s)}^{-1}]$  erfolgt durch Multiplikation des Wertes mit  $1 \cdot 10^{-3}$ :

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 \quad (\text{Glg.-36})$$

Hierbei stellen A, B, C und D empirische Faktoren dar, die bei Reid et al. [75] publiziert sind.

Mit Hilfe von Gleichung (Glg.-36) können die Viskositäten für unterschiedliche Temperaturen berechnet werden und man erhält:

$$\eta_{(293 \text{ K})} = 3,023 \cdot 10^{-3} \text{ kg (m s)}^{-1} \text{ und } \eta_{(393 \text{ K})} = 5,412 \cdot 10^{-4} \text{ kg (m s)}^{-1}$$

Die Geschwindigkeitskonstante wird dann wieder nach Gleichung (Glg.-35) berechnet.

Verwendet man die von Kerstin et al. in [76] publizierten Werte für die Viskosität zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante einer diffusionskontrollierten Reaktion bei verschiedenen Temperaturen, so erhält man die Zahlenwerte, die der vierten Zeile von Tabelle 3.18 dargestellt sind (Methode IV).

Die zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten in der letzten Zeile in Tabelle 3.18 zugrunde gelegte Methode berücksichtigt neben dem Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit einer Reaktion auch den Einfluß des Druckes. Diese mathematische Beschreibung des Einflusses des Druckes auf eine diffusionskontrollierte Reaktion stellt die neueste Methode dar (Methode V). Erhöht man den Druck über einer Flüssigkeit so steigt auch die Viskosität der Lösung an (Lucas et al. [77]). Aus dieser These entwickelte er die folgende empirische Gleichung:

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{SL}}} = \frac{1 + D (\Delta P_{\text{R}} / 2.118)^A}{1 + C \omega \Delta P_{\text{R}}} \quad (\text{Glg.-37})$$

Hierbei ist:

$\eta$  = gesuchter Wert (Viskosität des Lösungsmittels beim gegebenen Druck p) [cP]

$\eta_{\text{SL}}$  = Viskosität der gesättigten Lösung bei  $P_{\text{vp}}$

$\Delta P_{\text{R}} = (P - P_{\text{vp}}) / P_{\text{c}}$  und  $T_{\text{R}} = T / T_{\text{c}}$

$A = 0,9991 - [4,674 \cdot 10^{-4} / (1,0523 \cdot T_{\text{R}}^{-0,03877} - 1,0513)]$

$D = [0,3257 / (1,0039 - T_{\text{R}}^{2,573})^{0,2906}] - 0,2086$

$C = -0,07921 + 2,1616 T_{\text{R}} - 13,4040 T_{\text{R}}^2 + 44,1706 T_{\text{R}}^3 - 84,8291 T_{\text{R}}^4 + 96,1209 T_{\text{R}}^5 - 59,8127 T_{\text{R}}^6 + 15,6719 T_{\text{R}}^7$

$\omega$  = acentrischer Faktor = 0,344 (für Wasser), Anhang A, [75]

$T_{\text{c}}, P_{\text{c}}$  = kritische Temperatur und kritischer Druck für Wasser (647,3 K, 221,3 bar).

Anhand eines einfachen Reaktionsbeispiels, der Reaktion des Nitratradikals ( $\text{NO}_3$ ) mit Nitritionen ( $\text{NO}_2^-$ ) nach:



wurden mit Hilfe der verschiedenen Korrelationen der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion abgeschätzt. Die Molekülradien  $r_A$  und  $r_B$  sind in Tabellenwerken verzeichnet. Dabei soll die Vereinfachung getroffen werden, daß die Radien der beiden Reaktanden gleich groß sind ( $r_A(\text{NO}_3) = r_B(\text{NO}_2^-) = 2,4 \cdot 10^{-10}$  m, [74]). Unter Anwendung der verschiedenen Methoden (I-V) konnte Tabelle 3.18 erstellt werden.

**Tab. 3.18:** Berechnung der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur am Beispiel der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit  $\text{NO}_2^-$  - Ionen.

Methode	$k_{2\text{nd}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_{2\text{nd}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_{2\text{nd}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k_{2\text{nd}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$
	(293 K, 1 bar)	(393 K, 1 bar)	(393 K, 50 bar)	andere Reaktionsbedingungen
-I-	$6,5 \cdot 10^9$	$4,0 \cdot 10^{10}$		
-II-	$1,6 \cdot 10^9$	$7,7 \cdot 10^9$		
-III-	$5,4 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^9$		
-IV-	$1,6 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^9$		
-V-			$2,2 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$ (50 bar, 293 K) $1,1 \cdot 10^9$ (5000 bar, 293 K) $2,0 \cdot 10^9$ (5000 bar, 400 K) $2,8 \cdot 10^9$ (5000 bar, 600 K)

Betrachtet man die Ergebnisse der Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten einer diffusionskontrollierten Reaktion, so kann man zusammenfassend sagen, daß mit zunehmender Temperatur und gleichbleibendem Druck die Geschwindigkeit einer Reaktion zunimmt. Erhöht man dagegen den Druck und hält die Temperatur des Systems konstant, so wird die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion kleiner. Man erkennt also, daß die beiden Parameter Druck und Temperatur gegenläufige Effekte auf die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ausüben. Zudem liefert die Anwendung der beschriebenen Methoden sehr verschiedene Ergebnisse.

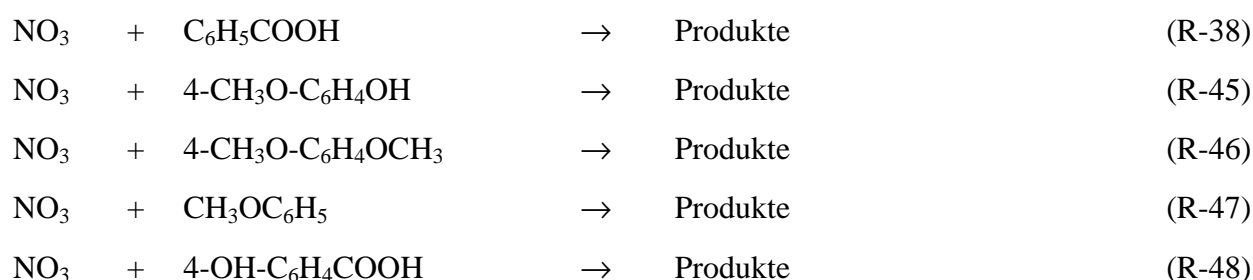
Neben der theoretischen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (R-44) nach den oben beschriebenen Methoden ist diese Reaktion bereits in der Vergangenheit von verschiedenen Arbeitsgruppen in Laborexperimenten untersucht worden. Eine Übersicht der so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ist in Tabelle 3.19 aufgeführt. Bereits bei den publizierten Literaturwerten zeigen sich große Unterschiede um fast einen Faktor 4. Zudem wird deutlich, daß die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion stark von den gegebenen Reaktionsbedingungen beeinflußt wird. Eine Erhöhung des pH-Wertes von 0 nach 7 bedeutet eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit etwa um einen Faktor 3,5.

**Tab. 3.19:** In der Literatur publizierten Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (R-44).

$k_{(R-44)} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Anmerkungen	Referenz
$4,4 \cdot 10^9$	291 K, pH < 0	[47]
$1,2 \cdot 10^9$	298 K, pH = 7	[78]

Ein Vergleich der in Tabelle 3.18 berechneten Werte und der in der Literatur publizierten Geschwindigkeitskonstanten zeigt in einigen Fällen doch erhebliche Unterschiede.

Um die in Tabelle 3.18 berechneten Tendenzen überprüfen zu können, wurden zunächst in kinetischen Experimenten der Einfluß des Drucks auf die Reaktion des Nitratradikals mit den aromatischen Substanzen Benzoesäure (R-38), Hydrochinonmonomethylether (R-45), Hydrochinondimethylether (R-46), Anisol (R-47) und p-Hydroxybenzoesäure (R-48) untersucht.



Diese Aromaten wurden so gewählt, daß die Geschwindigkeitskonstante ihrer Reaktion mit  $\text{NO}_3$  unter Normalbedingungen möglichst nahe an dem von Kochi postulierten Wert [73] für eine diffusionskontrollierte Reaktion in wäßriger Lösung lag. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von  $T = 298 \text{ K}$  und einem pH-Wert von 0 durchgeführt. Zur Radikalerzeugung wurde

Methode 1 angewandt. Im Zuge der Meßreihen wurde der Druck in 10 bar Schritten von 1 bis 50 bar variiert.

Die aus diesen Experimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der folgenden Tabelle 3.20 zusammengefaßt.

**Tab. 3.20:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals mit ausgewählten aromatischen Verbindungen unter Variation des Drucks der Meßlösung (T = 298 K, pH = 0).

Reaktand	Druck p / bar	k <sub>298 K</sub> / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Benzoessäure	1	(6,5 ± 1,3) · 10 <sup>7</sup>
	10	(5,4 ± 0,1) · 10 <sup>7</sup>
	20	(4,4 ± 0,3) · 10 <sup>7</sup>
	30	(3,5 ± 0,2) · 10 <sup>7</sup>
	40	(2,5 ± 0,1) · 10 <sup>7</sup>
	50	(1,6 ± 0,2) · 10 <sup>7</sup>
Hydrochinonmonomethylether	1	(6,6 ± 0,2) · 10 <sup>8</sup>
	10	(5,8 ± 0,1) · 10 <sup>8</sup>
	20	(4,8 ± 0,1) · 10 <sup>8</sup>
	30	(3,8 ± 0,3) · 10 <sup>8</sup>
	40	(2,9 ± 0,1) · 10 <sup>8</sup>
	50	(1,9 ± 0,1) · 10 <sup>8</sup>
Hydrochinondimethylether	1	(1,2 ± 0,5) · 10 <sup>9</sup>
	10	(1,0 ± 0,1) · 10 <sup>9</sup>
	20	(8,6 ± 0,3) · 10 <sup>8</sup>
	30	(6,9 ± 0,2) · 10 <sup>8</sup>
	40	(5,2 ± 0,2) · 10 <sup>8</sup>
	50	(3,5 ± 0,2) · 10 <sup>8</sup>

**Tab. 3.20:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals mit ausgewählten aromatischen Verbindungen unter Variation des Drucks der Meßlösung (T = 298 K, pH = 0) (Fortsetzung).

Reaktand	Druck p / bar	$k_{298\text{ K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Anisol	1	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^9$
	10	$(9,1 \pm 0,1) \cdot 10^8$
	20	$(7,5 \pm 0,2) \cdot 10^9$
	30	$(5,9 \pm 0,2) \cdot 10^9$
	40	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^9$
	50	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^9$
4-Hydroxybenzoesäure	1	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^8$
	10	$(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^8$
	20	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^8$
	30	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^8$
	40	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$
	50	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^8$

Ein Blick auf Tabelle 3.20 zeigt, daß in allen untersuchten Reaktionen bei Zunahme des Druckes von 1 bis 50 bar die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion abnimmt. Damit decken sich diese Beobachtungen mit den zuvor in der theoretischen Betrachtung durchgeführten Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Um nun die Diffusionsgrenze einer Reaktion in wäßriger Lösung erhöhen zu können, wurden mit Hilfe der Hochdruckmeßzelle Reaktionsbedingungen eingestellt, die theoretisch eine Beschleunigung der Geschwindigkeitskonstanten beinhalten würden. Da bei dem vorliegenden Experiment in einem geschlossenen System gearbeitet wurde, konnte die Temperatur der Meßlösung auf über 373 K eingestellt werden. Um den gegenläufigen Effekt des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst gering zu halten, wurde dieser in allen Experimenten auf 11 bar eingestellt.

Die folgenden Experimente wurden bei T = 378 K, p = 11 bar und einem pH-Wert von 0 durchgeführt. Zur Radikalerzeugung wurde die in Kapitel 3.1 vorgestellte Methode zur Erzeugung des Nitratradikals in wäßriger Lösung eingesetzt. Die Ergebnisse dieser kinetischen Experimente sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Einige dieser Meßdaten können in bereits vorhandene Arrhenius-Auftragungen übernommen werden.

**Tab. 3.21:** Zusammenfassung der Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen für ausgewählte Reaktionen von  $\text{NO}_3$  mit aromatischen Verbindungen ( $T = 378 \text{ K}$ ,  $p = 11 \text{ bar}$ ,  $\text{pH} = 0$ ).

Reaktand	$\frac{k_{298\text{K}}}{\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{k_{378\text{K}}}{\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	$\frac{k_{378\text{K}}}{k_{298\text{K}}}$
Benzoessäure	$(6,5 \pm 1,3) \cdot 10^7$ [15]	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	3,1
Hydrochinonmono- methylether	$(6,6 \pm 0,2) \cdot 10^8$ [15]	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^9$	1,7
Hydrochinon- dimethylether	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^9$ [15]	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^9$	2,3
Anisol	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^9$ [46]	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^9$	2,3
4-Hydroxybenzoessäure	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^8$ [15]	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^9$	2,6

Die folgende Abbildung 3.23 zeigt eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion des Nitratradikals mit Benzoessäure. Diese bereits in Abbildung 3.14 vorgestellte Auftragung ist um den bei  $T = 378 \text{ K}$  erhaltenen Meßpunkt erweitert.

Um den bei  $T = 378 \text{ K}$  bestimmten Meßpunkt in dieses Diagramm übernehmen zu können, muß er um den Einfluß des Druckes von 11 bar auf die Reaktionsgeschwindigkeit korrigiert werden. Wie aus Tabelle 3.20 hervorgeht, bedeutet eine Erhöhung des Druckes von 1 nach 10 bar eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Benzoessäure um einen Faktor 1,2. Aus diesem Grund wurde die gemessene Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{378 \text{ K}, 11 \text{ bar}} = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

mit 1,2 multipliziert. Die so berechnete Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{378 \text{ K}, 1 \text{ bar, kor.}} = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ist in Abbildung 3.23 übernommen worden.

Aus dieser Abbildung kann mittels linearer Regression der Arrhenius-Ausdruck für dieses Temperaturintervall bestimmt werden zu:

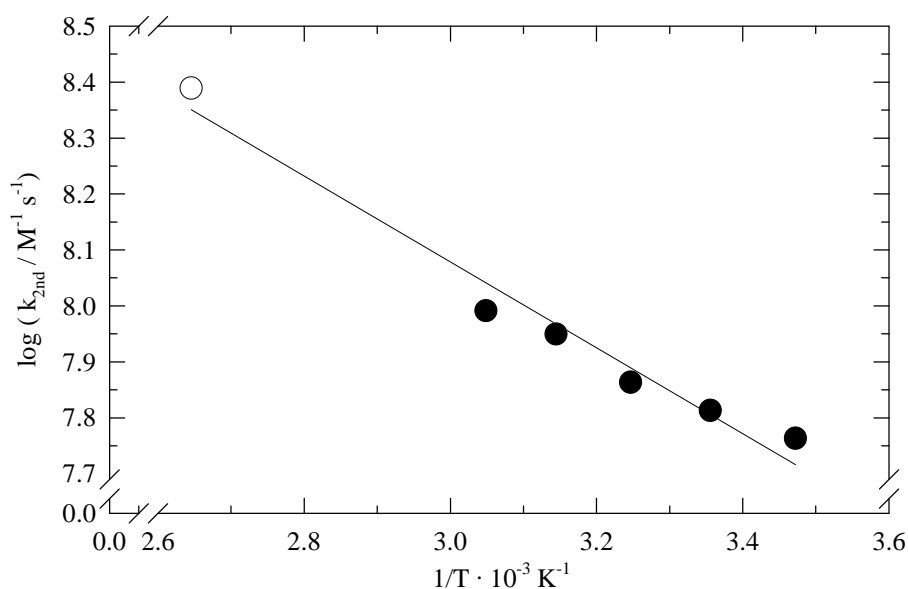
$$k(T)_{(R-38)} = (2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{10} \cdot \exp [-(1800 \pm 400) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Aktivierungsparameter der Reaktion des Nitradikals mit Benzoesäure für das oben beschriebene Temperaturintervall sind in Tabelle 3.22 zusammengefaßt.

**Tab. 3.22:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktion (R-38).

Reaktion		$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
NO <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	(R-38)	(15 ± 3)	(12 ± 3)	(29 ± 16)	-(55 ± 26)

Die Ergebnisse in dieser Tabelle decken sich im Rahmen der Fehlerbreiten mit denen aus den temperaturabhängigen Experimenten, die in Kapitel 3.2.3 beschrieben sind.



**Abb. 3.23:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Benzoesäure (R-38) im Temperaturbereich von 288 K ≤ T ≤ 378 K,  $k_{(R-38, 378 \text{ K})}$  korrigiert um den Einfluß des Drucks auf die Geschwindigkeitskonstante (offenes Symbol), (pH = 0, p = 1 bar).



### **3.5 Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Nitratradikals mit verschiedenen aliphatischen Verbindungen in wässriger Lösung**

Das  $\text{NO}_3$ -Radikal kann mit aliphatischen Verbindungen nach verschiedenen Reaktionsmechanismen reagieren. So besteht die Möglichkeit, Reaktionen unter Elektronentransfer mit anorganischen Anionen, reduzierten Metallionen oder organischen Verbindungen einzugehen. Ebenfalls findet man Reaktionen des Nitratradikals mit Substanzen, die unter H-Atomabstraktion oder Addition des  $\text{NO}_3$ -Radikals an Doppelbindungen ablaufen [79].

Der Einfluß der Reaktionen organischer Verbindungen mit freien Radikalen in der troposphärischen wässrigen Phase auf Oxidationsprozesse ist bisher nahezu unbekannt. Aufgrund hoher Aldehydkonzentrationen, die in verschiedenen Feldmeßkampagnen identifiziert worden sind [11, 55], können die Konzentrationen der Oxidantien, wie dem  $\text{NO}_3$ -Radikal signifikant verändert werden. Da diese Verbindung generell alle gut wasserlöslich sind, stellen sie einen möglichen Reaktionspartner für freie Radikale in der wässrigen Phase dar. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit kinetische Experimente zur Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit ausgewählten Aldehyden, schwefelhaltigen Verbindungen und einigen VOC's durchgeführt.

#### **3.5.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit verschiedenen Aldehyden**

##### **3.5.1.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit *n*-Butanal**

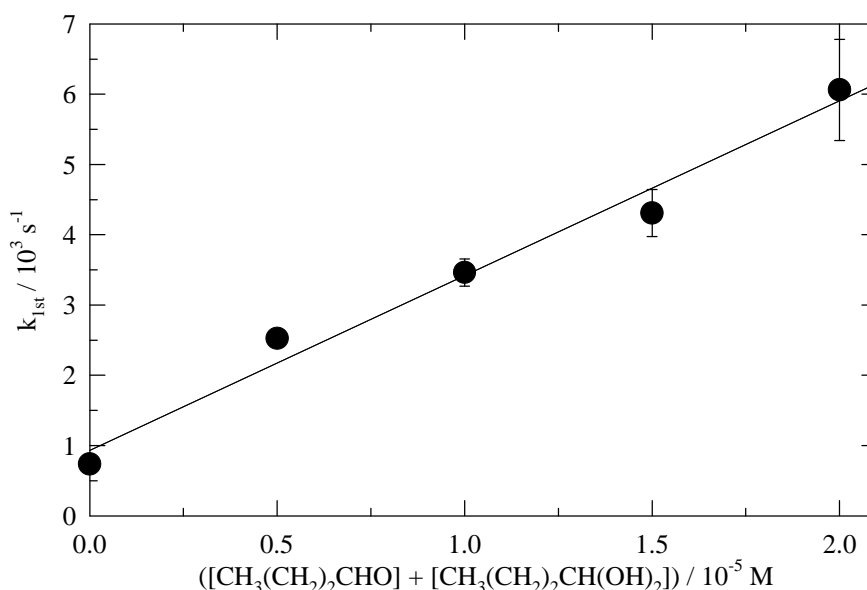
*n*-Butanal ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ ) konnte als Hauptbestandteil in Automobilemissionen und Abfallprodukten der Tierhaltung nachgewiesen werden [80] und wurde als bedeutende flüchtige organische Verbindung in Feldmessungen in verschmutzter urbaner Atmosphäre identifiziert [80a].

Im Rahmen dieser Meßreihen wurde das Nitratradikal durch Methode 2, der Photolyse von Peroxodisulfatanionen und der anschließenden Reaktion der gebildeten Sulfatradikalanionen ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) mit Nitrationen nach Reaktion (R-13), bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 351 \text{ nm}$  gebildet.

Die Reaktion von Butanal mit  $\text{NO}_3$  nach

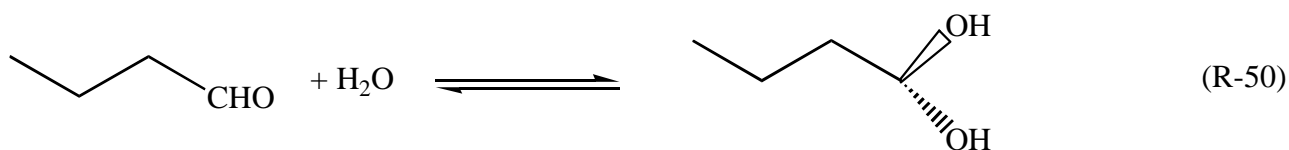


wurde bei einem pH-Wert von 3,0 und einer Temperatur von  $T = 298 \text{ K}$  durchgeführt. Die Reaktandenkonzentration wurde im Bereich von 0 bis  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  variiert. Das Ergebnis dieser kinetischen Untersuchungen ist in Abbildung 3.24 dargestellt und liefert eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von  $k_{(\text{R-49}, 298\text{K})} = (2,5 \pm 0,7) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Abb. 3.24:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals mit Butanal, (R-49) unter Variation der Aldehydkonzentration ( $\text{pH} = 3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).

Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses muß darauf hingewiesen werden, daß Butanal in wäßriger Lösung im Gleichgewicht mit seiner hydratisierten Verbindung vorliegt:



Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion beträgt nach Guthrie  $K = \frac{k_{\text{Aldehyd}}}{k_{\text{Hydrat}}} = 1,54$  [81],

so daß in wäßriger Lösung etwa 60 % der Verbindung als Aldehyd und 40 % als hydratisierte Substanz vorliegen. Demnach ist die für Reaktion (R-49) experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante als Summe aus zwei verschiedenen Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals zu betrachten. Die Konsequenz aus dieser Tatsache ist, daß die hier verwendete Technik zur Bestimmung kinetischer Daten der Reaktion des Nitratradikals mit n-Butanal nicht geeignet ist. Um nun den Beitrag von Aldehyd und Diol zu der gemessenen Geschwindigkeitskonstante bestimmen zu können, müssen Reaktionsbedingungen geschaffen werden, unter denen nur eine Spezies vorliegt. Hierbei könnte man ein anderes Lösungsmittel, wie z.B. Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), wählen. Eine Hydratisierung des Aldehyds wäre hier ausgeschlossen.

### 3.5.1.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Chloral

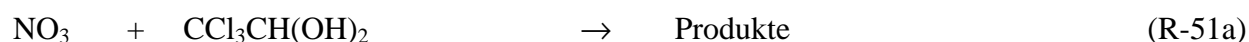
In weiteren Experimenten wurde die Reaktion des Nitratradikals mit Trichloracetaldehyd (Chloral) in wäßriger Phase untersucht.



Diese Substanz ist anthropogenen Ursprungs und konnte ebenfalls in Feldmessungen identifiziert werden [11, 80]. Anders als das Butanal liegt diese Verbindung in wäßriger Lösung vollständig in seiner hydratisierten Form vor. Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion wird

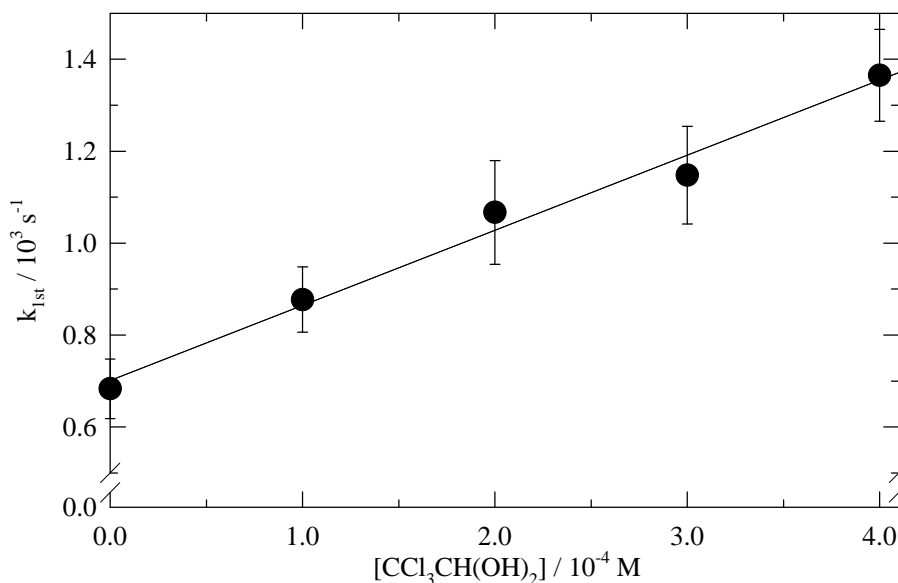
von Carey et al. zu  $K = \frac{k_{\text{Aldehyd}}}{k_{\text{Hydrat}}} = 1 \cdot 10^{-5}$  angegeben [82]. Somit ist die in den Experimenten

bestimmte Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung alleine der Reaktion des hydratisierten Aldehyds mit dem Nitratradikal zuzuschreiben. Reaktionsgleichung (R-51) kann daher besser als



formuliert werden.

In Abbildung 3.25 sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung als Funktion der Chloralkonzentration aufgetragen.



**Abb. 3.25:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals mit Chloral, (R-51a), unter Variation der Reaktandenkonzentration (pH = 3, T = 298 K).

Die Auswertung dieser Auftragung liefert für Reaktion (R-51a) eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von

$$k_{(\text{R-51a}, 298\text{K})} = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

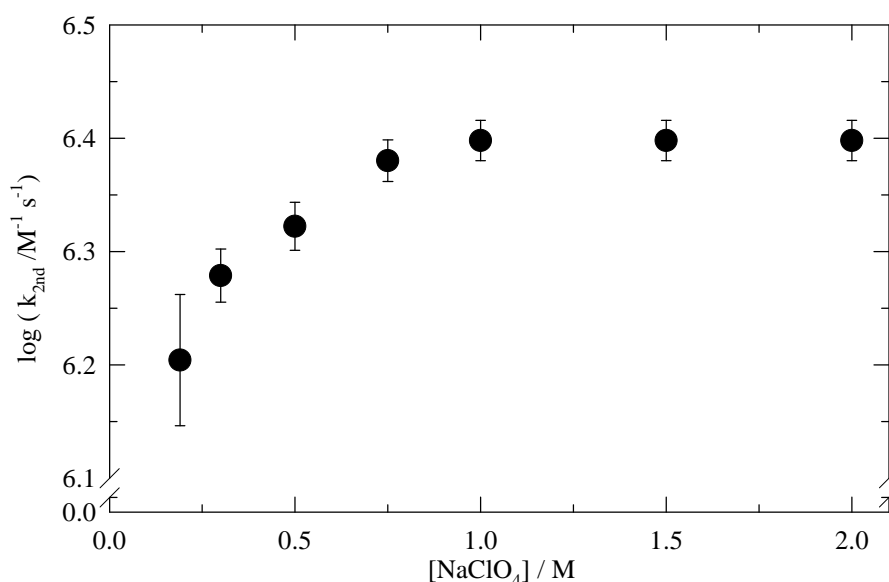
bei einer Ionenstärke von  $I = 0,19 \text{ M}$  und einem pH-Wert von 3,0.

Damit läuft die Reaktion des Nitratradikals mit Chloral um etwa zwei Größenordnungen langsamer ab als die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit n-Butanal. Zur Deutung dieses Ergebnisses können zwei Ansätze dienen: Wie bereits erwähnt, liegt n-Butanal in wässriger Lösung sowohl als Aldehyd als auch in seiner hydratisierten Form vor. Daher kann die Geschwindigkeitskonstante aus Reaktion (R-49) als Summe zweier verschiedener Reaktionskanäle angesehen werden. Außerdem sollte die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Aldehyden unter einer H-Atomabstraktionsreaktion ablaufen. Als Endprodukt dieser Reaktionskette entsteht die korrespondierende Carbonsäure [11]. Die Geschwindigkeit einer solchen H-Atomabstraktion wird von der Bindungsstärke der zu brechenden Bindung beeinflusst. Im Falle der Reaktion des Nitratradikals mit Chloral befinden sich in Nachbarschaft zum „reaktiven“ Zentrum drei Chlorsubstituenten, die einen elektronenziehenden

Effekt auf die zu brechende C-H-Bindung ausüben. Damit wird die Bindungsstärke erhöht und als Konsequenz läuft die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Chloral (R-51a) langsamer ab als die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit n-Butanal (R-49). Eine Abschätzung einer theoretischen Geschwindigkeitskonstante für den Beitrag der H-Abstraktionsreaktion des Nitradikals mit Chloral nach Gleichung (Glg.-21) kann nicht gegeben werden. Die zur Berechnung der Bindungsstärke nach der Methode von Benson [54] benötigten Inkremente sind in der Literatur nicht verfügbar. Daher kann eine Bewertung der Messung, wie oben durchgeführt, nur qualitativ erfolgen.

Zusätzlich zu diesen Messungen wurden in kinetischen Experimenten der Einfluß der Ionenstärke I auf Reaktion (R-51a), der Reaktion des Nitradikals mit Chloral, bei  $T = 298 \text{ K}$  und einem pH-Wert von 3,0 untersucht. Das Ergebnis dieser Experimente ist in Abbildung 3.26 illustriert. Dabei wurde der dekadische Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung als Funktion der Elektrolytkonzentration aufgetragen.

Eine tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse dieser kinetischen Experimente ist in Tabelle 3.23 gegeben ( $\text{pH} = 3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).



**Abb. 3.26:** Einfluß der Ionenstärke auf die Geschwindigkeit der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Chloral (R-51a) in wäßriger Lösung ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3$ ).

Die Auswertung der Abbildung 3.26 erlaubt eine Bestimmung der Grenzreaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion (R-51a) für Ionenstärken ( $I \rightarrow 0 \text{ M}$ ) und ( $I \rightarrow \infty$ ) zu  $k_{(R-51a, I \rightarrow 0 \text{ M})} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{(R-51a, I \rightarrow \infty)} = 2,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Bei Reaktion (R-51a) kann man bei einer Erhöhung der Ionenstärke von  $I \rightarrow 0 \text{ M}$  bis zu  $I = 2,0 \text{ M}$  eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit um einen Faktor von 2,3 beobachten. Diese Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Ionenstärke liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den Reaktionen des Nitratradikals mit Phenol (R-31) und Benzoesäure (R-38). Wie schon in den zuvor beschriebenen Fällen findet hier eine Reaktion zwischen zwei Neutralteilchen statt. Die bei der Zugabe eines Elektrolyten auftretenden Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Reaktanden und den Anionen, bzw. Kationen des dissoziierten Elektrolyten und die daraus resultierende Herabsetzung der energetischen Barriere zur Bildung des aktivierten Komplexes könnten die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei größeren Elektrolytkonzentrationen erklären.

**Tab. 3.23:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Chloral (R-51a) unter Variation der Elektrolytkonzentration der Meßlösung ( $\text{pH} = 3$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).

$[\text{NaClO}_4] / \text{M}$	$k_{(R-51a)} / 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,19	$(1,6 \pm 0,2)$
0,30	$(1,9 \pm 0,1)$
0,50	$(2,1 \pm 0,1)$
0,75	$(2,4 \pm 0,1)$
1,0	$(2,5 \pm 0,1)$
1,5	$(2,5 \pm 0,1)$
2,0	$(2,5 \pm 0,1)$

### 3.5.2 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Isopren und Terpenen

#### 3.5.2.1 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Isopren

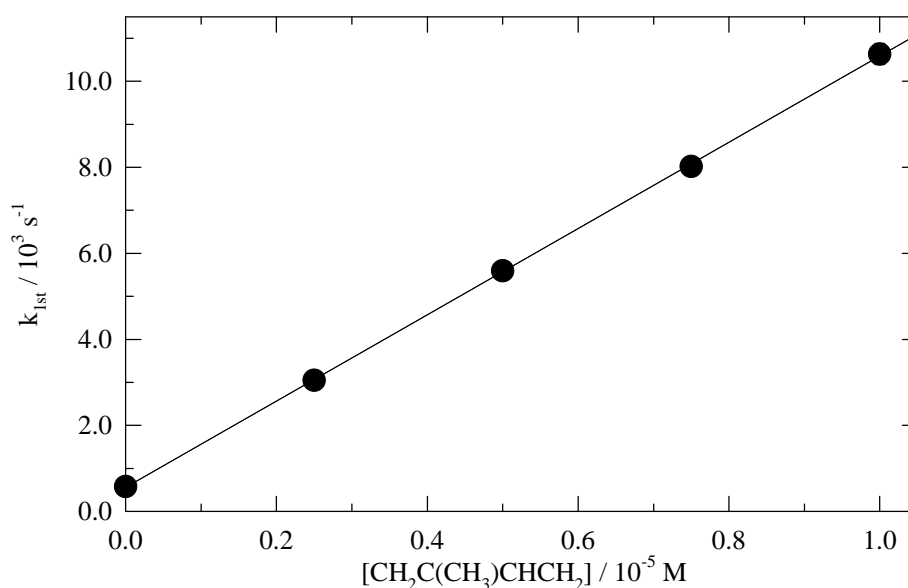
Isopren stellt eine Verbindung dar, die sowohl aus biogenen Emissionen wie bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe als auch als Bestandteil von Tabakrauch in der Troposphäre identifiziert worden ist [83]. Außerdem findet es seine Anwendung in der Herstellung von

Naturkautschuk [83]. In Laborexperimenten konnte seine Reaktivität gegenüber dem Nitratradikal in der Gasphase bereits nachgewiesen werden [84]. Bedingt durch seine Wasserlöslichkeit von  $7,9 \cdot 10^{-3}$  M bei 293 K [85] stellt Isopren einen möglichen Reaktionspartner für freie Radikale in der wäßrigen Phase der Troposphäre dar.

Zur Untersuchung der Reaktion des Nitratradikals mit Isopren nach:

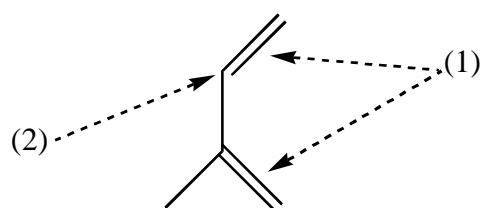


wurden Experimente bei einer Temperatur von  $T = 298$  K und einem pH-Wert von 3,0 durchgeführt. Abbildung 3.27 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung in von der Reaktandenkonzentration. Aus dieser Abbildung erhält man für Reaktion (R-52) eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{(\text{R-52})} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Abb. 3.27:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals mit Isopren, (R-52), unter Variation der Reaktandenkonzentration (pH = 3, T = 298 K).

Nach welchem Reaktionsmechanismus Reaktion (R-52) in wäßriger Phase abläuft, ist bisher unbekannt. Bei der Betrachtung der Struktur von Isopren (Abbildung 3.28) wird deutlich, daß ein Angriff des  $\text{NO}_3$ -Radikals generell auf zwei verschiedenen Wegen geschehen kann.



Isopren  
(2-Methyl-1,3-butadien)

**Abb. 3.28:** Mögliche Reaktionszentren in der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Isopren in Wasser

Zum einen ist ein Additionsschritt an der Doppelbindung möglich (1). Hierbei wird der elektrophile Charakter des  $\text{NO}_3$ -Radikals deutlich. Diese Möglichkeit wird von Barnes et al. für die Reaktion des Nitratradikals mit Isopren in der Gasphase diskutiert [86]. Eine zweite Reaktionsmöglichkeit des Nitratradikals ist die H-Atomabstraktion am dritten Kohlenstoffatom des Isoprengerüsts (2). Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist von der Bindungsstärke der zu brechenden C-H-Bindung abhängig. Diese kann man nach der Inkrementmethode nach Benson [54] zu  $357 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnen. In der Literatur findet man Korrelationen zwischen dem Betrag der Geschwindigkeitskonstante für eine H-Atomabstraktionsreaktion und der Stärke der aufzubrechenden C-H-Bindung [37], die auf dem Prinzip von Evans und Polanyi beruhen. Diese haben empirisch für eine Vielzahl exothermer H-Abstraktionsreaktionen gefunden, daß die Aktivierungsenergien linear mit der Bindungsstärke im Reaktand X-H zunehmen sollten [57].

Wie bereits in der Diskussion der möglichen Reaktionspfade der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit aromatischen Verbindungen, kann auch hier die von Herrmann aufgestellte Korrelation [37] zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante aus gegebener Bindungsstärke einer C-H-Bindung, nach Gleichung (Glg.-21) berechnet werden.

$$\lg k_{\text{H-abs}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} = (42.4 \pm 7.9) - (0.094 \pm 0.020) \cdot \text{BDE} / \text{kJ mol}^{-1} \quad (\text{Glg.-21})$$

Unter der Annahme, daß Reaktion (R-52) vollständig unter H-Abstraktion ablaufen soll, erhält man durch Einsetzen für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$k_{\text{H-abs, calc. (R-53)}} = 7,0 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Vergleicht man diesen Zahlenwert mit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante von  $k_{(\text{R-52}, 298\text{K})} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ , so zeigt sich eine recht gute



Übereinstimmung beider Werte. Die Differenz beider Zahlen kann man nun der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals unter Addition an die Doppelbindung zuschreiben. Damit läßt sich folgendes Verzweigungsverhältnis von Additions- und Abstraktionsreaktion für Reaktion (R-52) angeben:

$$\frac{k_{\text{Abstraktion}}}{k_{\text{Addition}}} = 2,33$$

Demnach sollte die Reaktion des Nitratradikals mit Isopren in wäßriger Lösung vorwiegend unter H-Atomabstraktion ablaufen. Der zweite mögliche Reaktionskanal über eine Addition des NO<sub>3</sub> an die Doppelbindungen spielt eine untergeordnete, aber nicht zu vernachlässigende Rolle.

Für die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Isopren findet man in der Literatur eine publizierte Geschwindigkeitskonstante [46]. Eine Gegenüberstellung dieses Wertes mit dem in dieser Arbeit erhaltenen findet man in Tabelle 3.24. Ein Vergleich dieser beiden Daten zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung.

**Tab. 3.24:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Isopren (R-52) mit Literaturdaten, (T = 298 K, pH = 3,0).

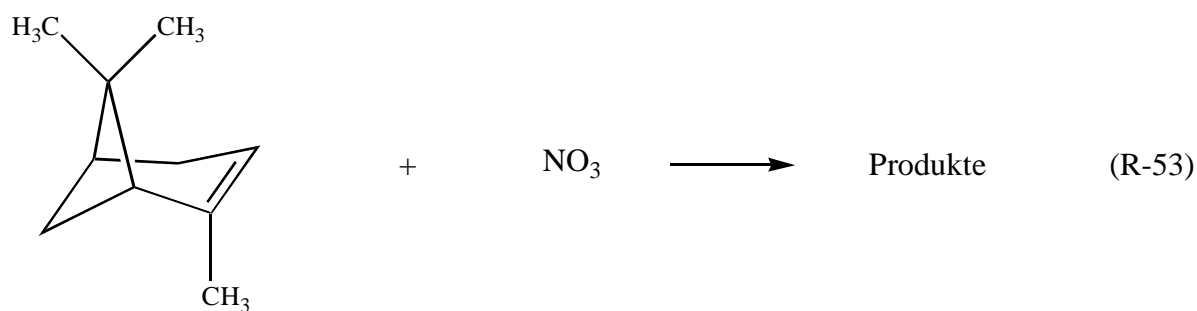
$k_{2\text{nd},(\text{R-52})} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Referenz
$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Diese Arbeit
$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (pH = 4,0)	[46]

### 3.5.2.2 Die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Terpenen

α-Pinen gehört zu der Gruppe der Monoterpene, die sich aus zwei Isopreneinheiten zusammensetzen. Es wurde in Meßkampagnen als Verbindung biogenen Ursprungs identifiziert und entstammt vorwiegend der Emission von Nadelhölzern [87]. Bei der Analyse von Oberflächengewässern konnte α-Pinen in Konzentrationen von bis zu 10 μg L<sup>-1</sup> [88] nachgewiesen werden. Die Größenordnungen dieser Konzentrationen entsprechen in etwa denen, die für polar substituierte aromatische Verbindungen in Regenwasser identifiziert worden sind. Es ist daher nicht auszuschließen, daß der Phasentransfer von natürlich emittierten VOC's in die Wolkentröpfchen

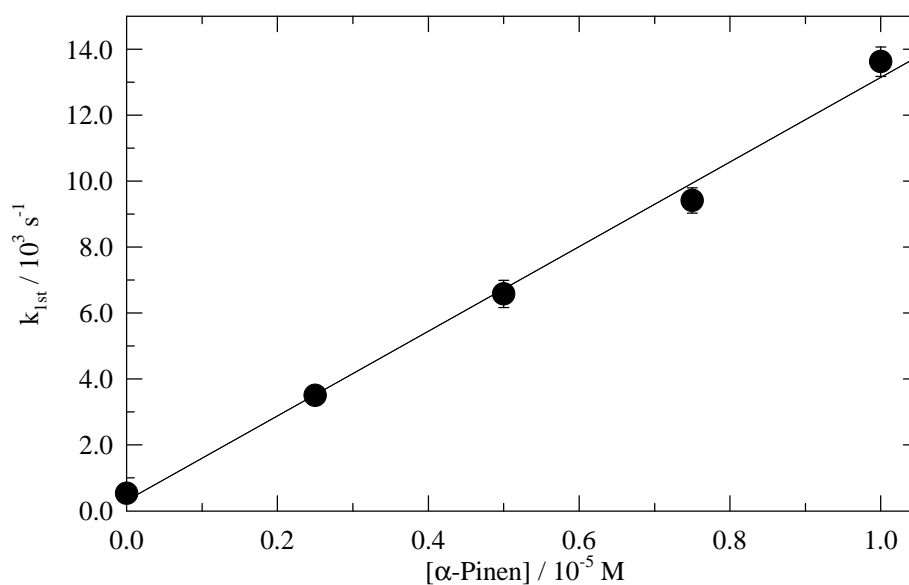
und wässrige Phase von Aerosolpartikeln zu bedeutenden Konzentrationen führen und diese somit freien Radikalen als möglicher Reaktionspartner zur Verfügung stehen.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion des Nitratradikals  $\text{NO}_3$  mit  $\alpha$ -Pinen nach



(2,6,6)-Trimethyl-bicyclo-[3.1.1]-hex-2-en

wurden kinetische Experimente bei einer Temperatur von  $T = 298 \text{ K}$  und einem pH-Wert von 3,0 durchgeführt. Dabei wurde die Konzentration des  $\alpha$ -Pinen im Bereich von 0 bis  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  in äquidistanten Schritten variiert. Eine graphische Darstellung der Meßergebnisse ist in Abbildung 3.29 gegeben.



**Abb. 3.29:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der  $\alpha$ -Pinenkonzentration in der Reaktion mit  $\text{NO}_3$  ((R-53),  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,0$ ).

Wertet man die Auftragung aus Abbildung 3.29 nach dem bekannten Schema zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen nach pseudo-erster Ordnung aus, so erhält man für die Reaktion (R-53) eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{(R-53)} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 298 \text{ K}$  und  $\text{pH} = 3,0$ .

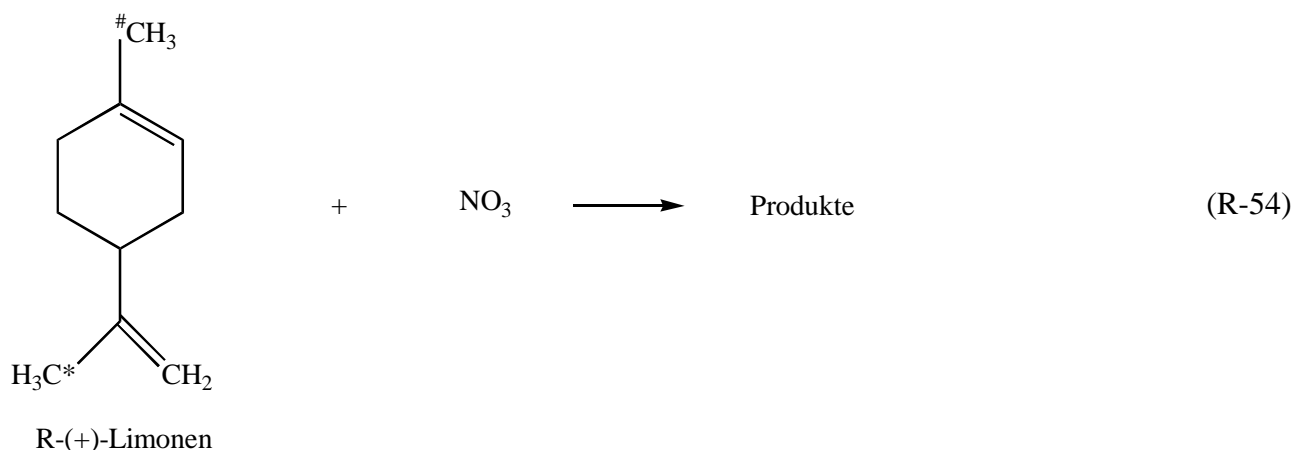
In Tabelle 3.25 ist dieses Ergebnis mit Literaturdaten verglichen. Hierbei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten.

**Tab. 3.25:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit  $\alpha$ -Pinen (R-53) mit Literaturdaten, ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,0$ ).

$k_{2\text{nd},(R-54)} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Referenz
$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Diese Arbeit
$(1,4 \pm 0,7) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ( $\text{pH} = 4,0$ )	[68]

Über den möglichen Reaktionsmechanismus dieser Reaktion kann nur spekuliert werden. Ähnlich, wie schon bei der Reaktion des Nitratradikals mit Isopren kann auch Reaktion (R-53) sowohl unter Addition des  $\text{NO}_3$ -Radikals an die Doppelbindungen als auch über eine H-Abstraktionsreaktion ablaufen. Die Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der zu brechenden C-H-Bindungen mit Hilfe der Methode nach Benson versagt in diesem Fall, da die zur Berechnung benötigten Inkremente in [54] nicht publiziert sind. Da aber die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (R-53) im Bereich der Diffusionskontrolle der Reaktion des Nitratradikals in wäßriger Phase von etwa  $k_{\text{diff}} = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$  liegt [73], kann man vermuten, daß sowohl die Reaktion unter H-Abstraktion als auch die Reaktion unter Addition des Nitratradikals an die Doppelbindung in diesem System von Bedeutung ist.

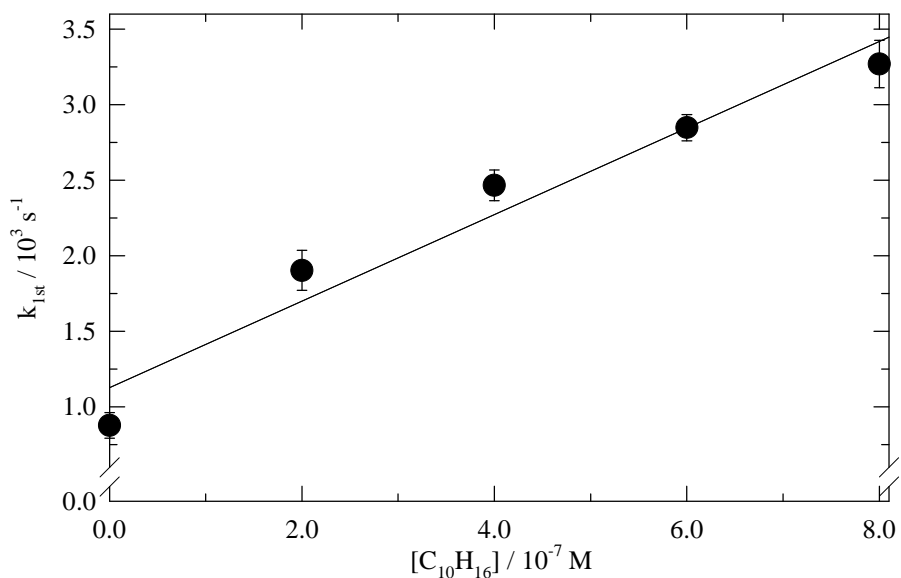
In weiteren kinetischen Untersuchungen wurde die Reaktion des Nitratradikals mit R-(+)-Limonen bei einer Temperatur von  $T = 298 \text{ K}$  und einem pH-Wert von 3,0 untersucht. Diese Substanz kann ebenfalls der Stoffgruppe der Monoterpene zugeordnet werden. Die Löslichkeit dieser Verbindung wird mit  $13,8 \text{ mg L}^{-1}$  [89] angegeben. In natürlichen Gewässern konnte R-(+)-Limonen in Konzentrationen von bis zu  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  [90] nachgewiesen werden.



Die Auswertung der in Abbildung 3.30 dargestellten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung erlaubt die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für Reaktion (R-54) zu  $k_{(R-54)} = (2,9 \pm 1,1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Damit läuft diese Reaktion noch schneller ab als die des Nitradikals mit  $\alpha$ -Pinen in wäßriger Lösung (R-53). Auch in diesem System kommen generell zwei Reaktionspfade für das Nitradikal in Frage. Zum einen kann es an die beiden Doppelbindungen addieren. Zum anderen ist eine H-Abstraktionsreaktion an dem mit einem Stern (\*) versehenen Methylkohlenstoffatom denkbar. Die Bindungsstärke dieser C-H-Bindungen kann mit Hilfe der Methode nach Benson zu  $355 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden [54]. Eine H-Abstraktion an dem mit einem „#“ markierten C-Atom ist aufgrund der hohen Bindungsstärke von  $\text{BDE}(\text{\#C-H}) = 410 \text{ kJ mol}^{-1}$  dagegen unwahrscheinlich. Wendet man Gleichung (Glg.-21), zur Abschätzung des Beitrages der H-Abstraktionsreaktion auf die beobachtete Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (R-54) an, so errechnet man einen Wert von  $k_{\text{H-abs, calc. (R-54)}} = 1,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Unter der Annahme, daß die Differenz der so errechneten Geschwindigkeitskonstante zum gemessenen Wert der Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals unter Addition an die Doppelbindung zuzuschreiben ist, kann man für Reaktion (R-54) folgendes Verzweungsverhältnis angeben:

$$\frac{k_{\text{Abstraktion}}}{k_{\text{Addition}}} = 0,61$$

Im Gegensatz zu der Reaktion des Nitradikals mit Isopren (R-53), die vorwiegend unter H-Abstraktion in wäßriger Phase abläuft, scheint die Reaktion des NO<sub>3</sub>-Radikals mit R-(+)-Limonen von einem Additionsmechanismus dominiert zu werden. In der Literatur sind zu dieser Reaktion bisher keine kinetischen Daten veröffentlicht.

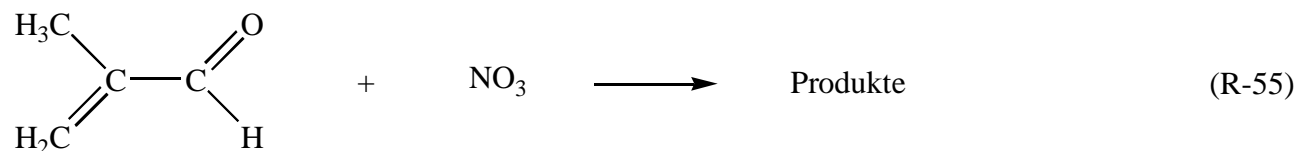


**Abb. 3.30:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der R-(+)-Limonenkonzentration in der Reaktion mit NO<sub>3</sub> (T = 298 K, pH = 3,0).

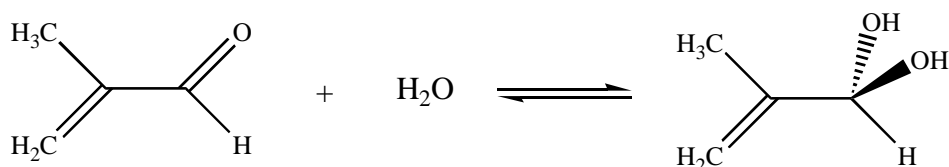
### 3.5.2.3 Die Reaktionen von NO<sub>3</sub> mit Produkten des Isopren- und Terpenabbaus

In Feldexperimenten konnte Methacrolein (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O, vgl. Abbildung 3.31) als Bestandteil von Automobilemissionen und Verbrennungsrückständen von Biomasse nachgewiesen werden [87, 91].

Die Reaktion des Nitratradikals mit Methacrolein nach wurde bei einer Temperatur von 298 K und einem pH-Wert von 3,0 durchgeführt:

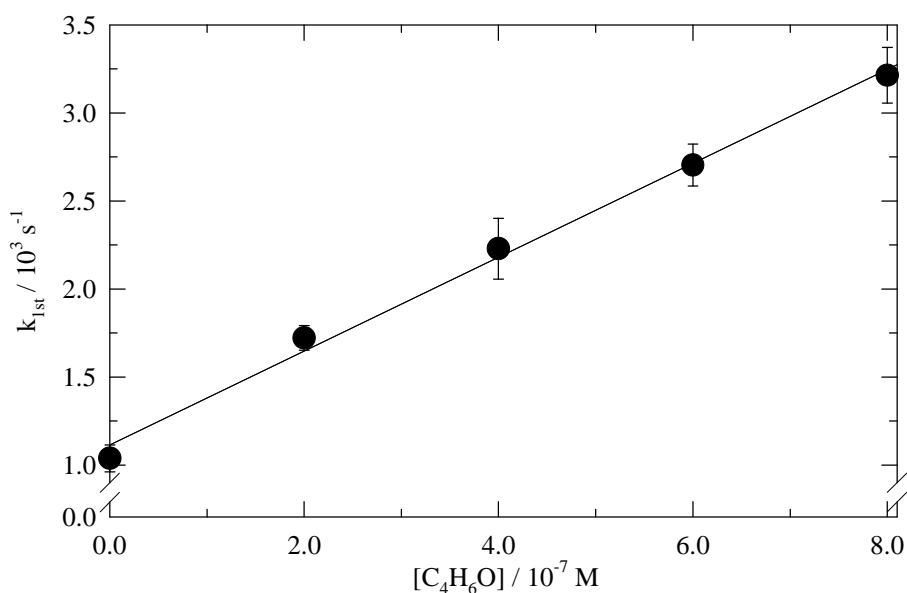


Aus Abbildung 3.31 wird deutlich, daß der Aldehyd Methacrolein in wäßriger Lösung mit seinem Diol im Gleichgewicht stehen kann. Die Dissoziationskonstante dieser Reaktion ist nicht bekannt.



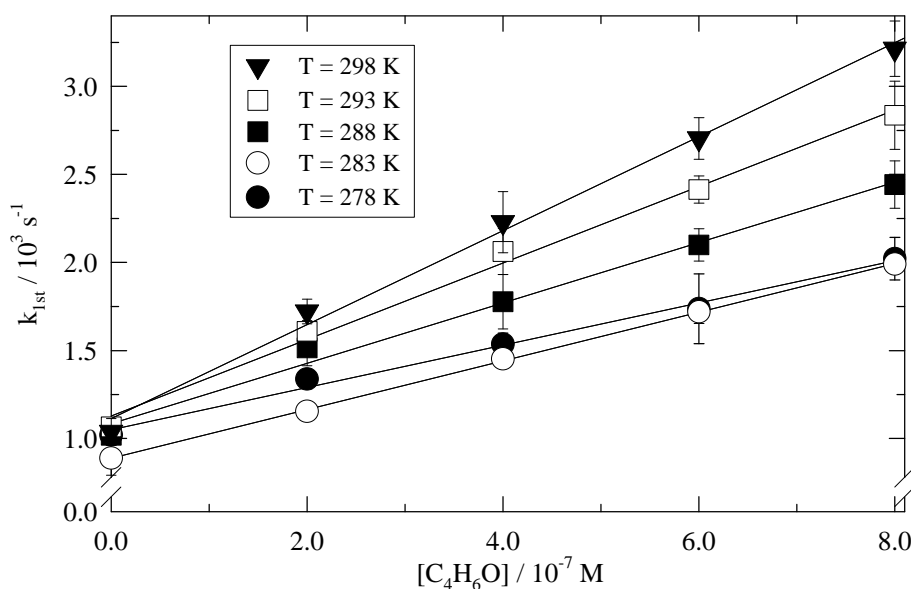
**Abb. 3.31:** Strukturformel von Methacrolein (links) und dem hydratisierten Aldehyd (rechts).

Daher kann die aus Abbildung 3.32 ermittelte Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von  $k_{(R-55)} = (2,7 \pm 0,4) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  der Summe verschiedener Reaktionskanäle zugeschrieben werden. Neben einer Addition des Nitratradikals an die Doppelbindung kann es unter H-Abstraktion der an der Methylgruppe befindlichen Wasserstoffatome reagieren. Die Abschätzung der Bindungsstärke dieser C-H-Bindung ist im vorliegenden Fall nach der Methode von Benson nicht möglich, da die zur Berechnung benötigten Inkremente nicht publiziert sind. Aufgrund der hohen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Methacrolein in wäßriger Lösung (R-55) kann aber vermutet werden, daß die Reaktion, ähnlich wie die vorher beschriebenen Reaktionen (R-53 und R-54), sowohl unter H-Abstraktion als auch unter Addition des Nitratradikals an die Doppelbindung ablaufen wird.



**Abb. 3.32:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Methacroleinkonzentration in der Reaktion mit  $\text{NO}_3$  ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,0$ ).

In weiteren Messungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion des Nitratradikals mit Methacrolein im Bereich von  $278 \text{ K} \leq T [\text{K}] \leq 298 \text{ K}$  in 5 K Schritten untersucht. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Meßergebnisse ist Abbildung 3.33 zu entnehmen. Die für die gemessenen Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.26 dargestellt.



**Abb. 3.33:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Methacroleinkonzentration und der Temperatur für Reaktion (R-55) (pH = 3).

**Tab. 3.26:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Methacrolein unter Variation der Temperatur (pH = 3, (R-55)).

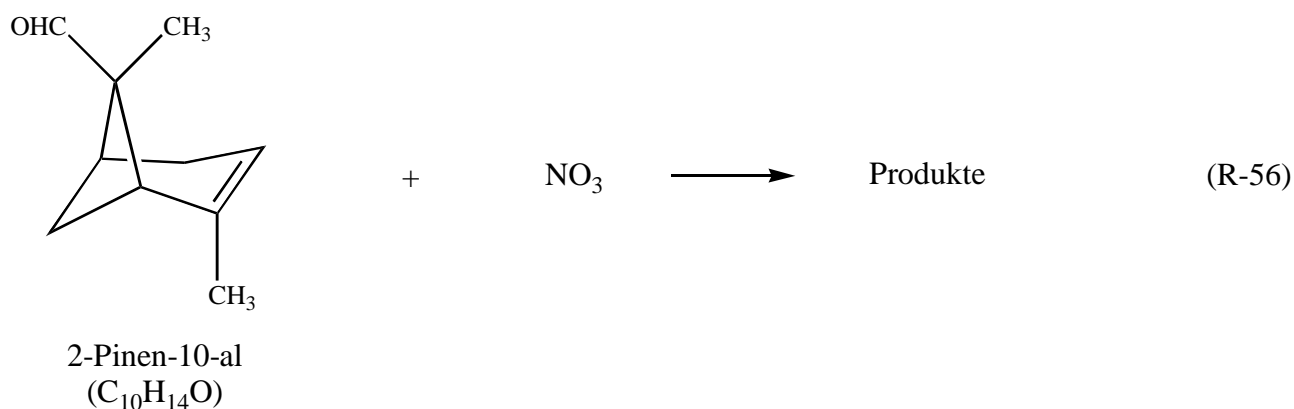
T / [K]	$k_{(R-55)} / 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
278	$(1,2 \pm 0,2)$
283	$(1,4 \pm 0,1)$
288	$(1,7 \pm 0,3)$
293	$(2,2 \pm 0,3)$
298	$(2,7 \pm 0,4)$

Mit diesen Daten konnte die in Abbildung 3.35 dargestellte Arrhenius-Auftragung erstellt werden. Diese liefert zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit für die Reaktion des Nitratradikals mit Methacrolein einen Arrhenius-Ausdruck von:

$$k(T)_{(R-55)} = (2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{14} \cdot \exp [-(3400 \pm 600) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Aus dieser Beziehung können nun die Aktivierungsparameter der Reaktion (R-55) abgeleitet werden. Zusammen mit den Ergebnissen zu den kinetischen Experimenten der Reaktion des Nitratradikals mit einem weiteren möglichen Abbauprodukt in der Oxidation von Terpenen, die im folgenden besprochen werden soll, sind diese in Tabelle 3.28 zusammengefaßt.

Die Reaktion der  $\text{NO}_3$ -Radikals mit 2-Pinen-10-al wurde unter Variation der Temperatur der Meßlösung untersucht:

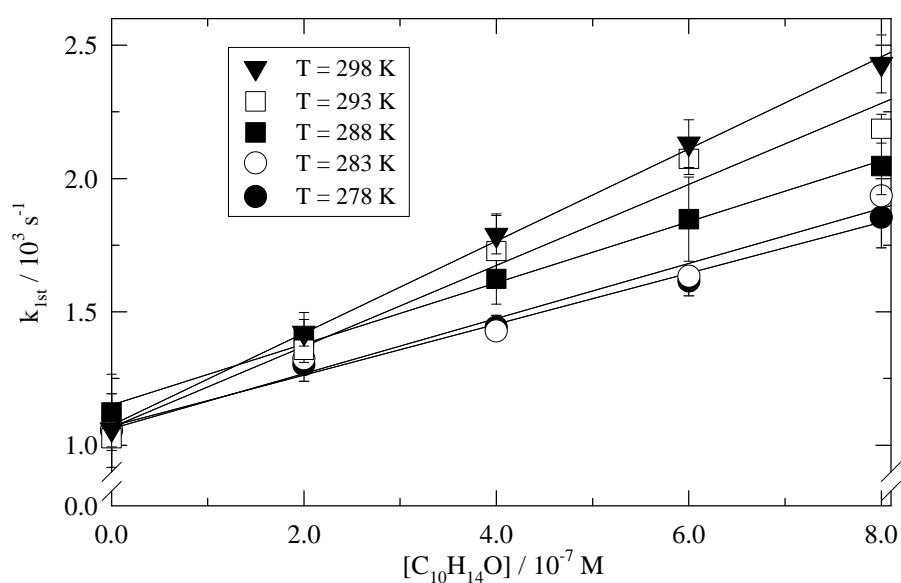


Der pH-Wert der Meßlösung wurde mit verdünnter Perchlorsäure auf einen Wert von 3,0 eingestellt. Die Temperatur wurde während der Messungen im Intervall von  $278 \text{ K} \leq T / \text{K} \leq 298 \text{ K}$  variiert. Eine graphische Darstellung der Meßergebnisse ist in Abbildung 3.34 zu erkennen. Für die Reaktion des Nitratradikals mit 2-Pinen-10-al nach Reaktion (R-56) konnte eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für  $T = 298 \text{ K}$  von  $k_{(R-56)} = (1,7 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden. Tabelle 3.27 faßt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für Reaktion (R-57) unter Variation der Temperatur der Meßlösung zusammen.



**Tab. 3.27:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit 2-Pinen-10-al unter Variation der Temperatur ( $\text{pH} = 3$ , (R-56)).

T / [K]	$k_{\text{(R-56)}} / 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
278	$(0,96 \pm 0,11)$
283	$(1,0 \pm 0,3)$
288	$(1,1 \pm 0,1)$
293	$(1,5 \pm 0,4)$
298	$(1,7 \pm 0,1)$

**Abb. 3.34:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der 2-Pinen-10-al-konzentration und der Temperatur für Reaktion (R-56) ( $\text{pH} = 3$ ).

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion (R-56) ist graphisch in Abbildung 3.35 dargestellt und kann durch folgenden Arrhenius-Ausdruck geschehen:

$$k(T)_{\text{R(-56)}} = (1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{13} \cdot \exp [-(2600 \pm 1100) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

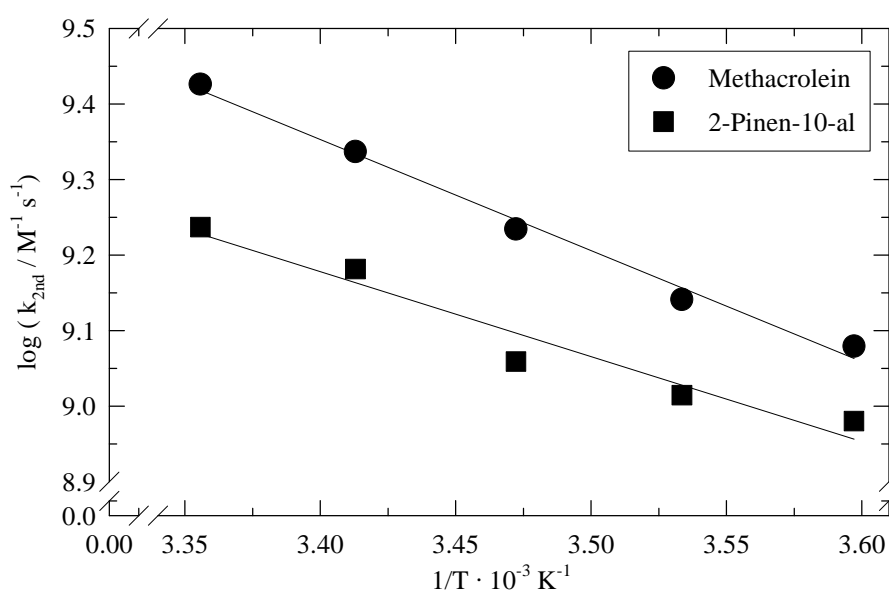
Die aus dieser Gleichung resultierenden Aktivierungsparameter für Reaktion (R-56) sind in Tabelle 3.28 dargestellt.

**Tab. 3.28:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktionen des Nitratradikals mit Methacrolein (R-55) und 2-Pinen-10-al (R-56).

Reaktion		$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
NO <sub>3</sub> + Methacrolein	(R-55)	(28 ± 5)	(26 ± 3)	(19 ± 1)	(22 ± 5)
NO <sub>3</sub> + 2-Pinen-10-al	(R-56)	(22 ± 9)	(20 ± 7)	(21 ± 8)	-(4 ± 37)

Vergleicht man die so erhaltenen Aktivierungsparameter, so zeigt sich, daß die Standardaktivierungsentropien der beiden Reaktionen signifikant verschieden sind. Berücksichtigt man allerdings die hier angegebene Fehlerbreite, so wird die Unsicherheit dieses Zahlenwertes deutlich. Im Rahmen dieser Ungenauigkeit stimmen beide Aktivierungsentropien in etwa überein.

Eine mögliche Interpretation dieser Beobachtung könnte allerdings sein, daß eine Reaktion von NO<sub>3</sub> unter H-Abstraktion oder Addition mit Methacrolein aufgrund der geringen Größe des Aldehyd sterisch gehindert abläuft und der im Verlaufe der Reaktion zu erreichende Übergangszustand räumlich ungünstig ist. Daraus würde eine positive Aktivierungsentropie resultieren. 2-Pinen-10-al, dagegen stellt das größere Molekül dar, so daß bei einer Reaktion mit NO<sub>3</sub> diese Hinderungen keinen großen Einfluß auf die Bildung des Übergangszustandes haben.

**Abb. 3.35:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Methacrolein (R-55) und 2-Pinen-10-al (R-56) (pH = 3).

### 3.5.2.4 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit schwefelhaltigen organischen Verbindungen

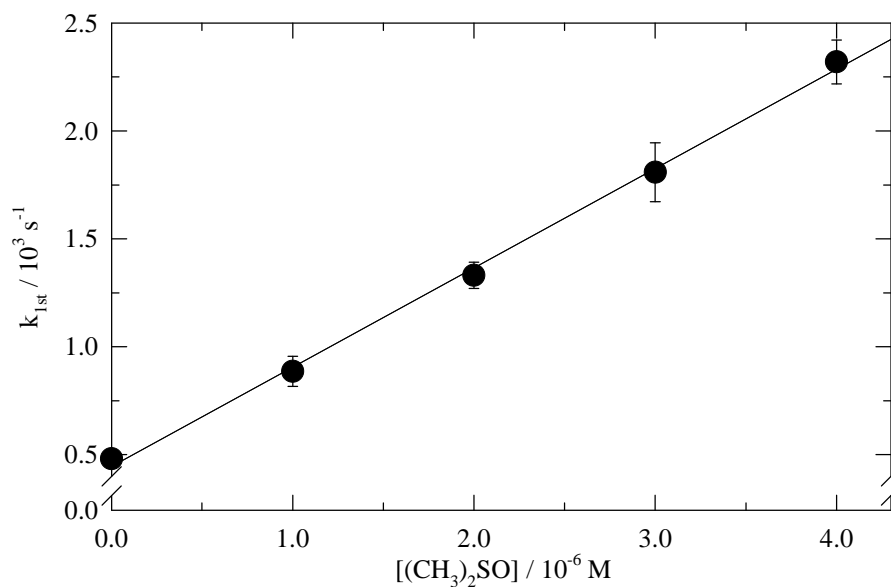
Die Untersuchung des Schwefelkreislaufs in der Atmosphäre ist von großer Bedeutung zum Verständnis von Klimaveränderungen [91-93]. Während in der nördlichen Hemisphäre anthropogen geschaffene Emissionen die aus natürlichen Quellen bei weitem übertreffen, konnte nachgewiesen werden, daß in der Südhemisphäre Emissionen von Schwefelverbindungen aus biogenen Quellen die anthropogenen Quellen um einen Faktor von mehr als zwei dominieren [93]. Dabei stellen die Ozeane die bei weitem größte Quelle im atmosphärischem Schwefelkreislauf in der Form von Dimethylsulfid (DMS,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ) dar, das aufgrund seiner geringen Löslichkeit in die Troposphäre emittiert wird. Im Zuge von Oxidationsprozessen in der Gasphase kann DMS am Tag durch OH-Radikale und während der Nacht in der Reaktion mit  $\text{NO}_3$ -Radikalen zu besser löslichen Verbindungen, wie Dimethylsulfoxid (DMSO,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) und Dimethylsulfon ( $\text{DMSO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ ) abgebaut werden. Damit können DMSO und  $\text{DMSO}_2$  ins Tröpfchen aufgenommen werden und stellen somit einen möglichen Reaktionspartner für in wäßriger Lösung befindliche freie Radikale dar.

In kinetischen Untersuchungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit DMSO (R-57) und  $\text{DMSO}_2$  (R-58) untersucht. Um zu verhindern, daß die Verbindungen in der Meßlösung bereits vor der Photolyse durch Radikalvorläufer ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) oxidiert wurden, fand Methode 1 zur Radikalerzeugung seine Anwendung.

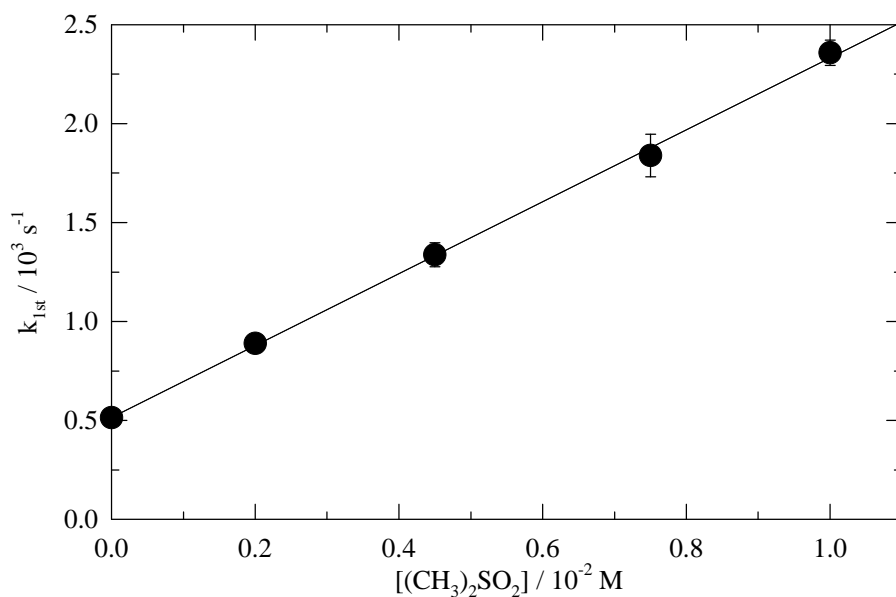
Die Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit DMSO und  $\text{DMSO}_2$  nach



wurden bei einer Temperatur von  $T = 298 \text{ K}$  und einem pH-Wert von 1 durchgeführt. Zur Photolyse der Meßlösung wurde der Excimerlaser bei  $\lambda = 248 \text{ nm}$  betrieben. Eine graphische Zusammenstellung der Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen ist den folgenden zwei Abbildungen 3.36 und 3.37 zu entnehmen. Somit können für die Reaktionen (R-57) und (R-58) die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung mit Literaturdaten verglichen werden. Eine Gegenüberstellung dieser Werte findet man in Tabelle 3.29.



**Abb. 3.36:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Dimethylsulfoxidkonzentration (DMSO) in der Reaktion mit  $\text{NO}_3$  ((R-57),  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 1,0$ ).



**Abb. 3.37:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Dimethylsulfonkonzentration (DMSO<sub>2</sub>) in der Reaktion mit  $\text{NO}_3$  ((R-58),  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 1,0$ ).

**Tab. 3.29:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen des Nitratradikals mit DMSO (R-57) und DMSO<sub>2</sub> (R-58) ( T= 298 K, pH = 1,0).

Reaktion	Diese Arbeit	Referenz
NO <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO (R-57)	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(9,5 \pm 1,0) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [94]
NO <sub>3</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> (R-58)	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [94]

Der Vergleich der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten mit den Literaturdaten zeigt im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmungen. Anzumerken ist, daß die von Holcman erhaltenen Meßwerte [94] unter Verwendung einer anderen Labortechnik bestimmt wurden. Die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe wurden mit Hilfe einer Pulsradiolyse Apparatur durchgeführt. Die präsentierten Geschwindigkeitskonstanten wurden bei 298 K und einem pH-Wert von 0 ermittelt.

Die Betrachtung der aus den vorangegangenen Experimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (R-57) und (R-58) zeigt, daß die Reaktion des Nitratradikals mit DMSO um mehrere Größenordnungen schneller abläuft als die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit DMSO<sub>2</sub>. Eine Erklärung dieser Differenz könnte dadurch gegeben werden, daß das NO<sub>3</sub>-Radikal mit DMSO eine Elektronentransferreaktion eingeht. Dieser Reaktionsweg ist möglich, da der Schwefel in dieser Verbindung die Oxidationsstufe +IV besitzt, also noch oxidiert werden kann. Diese Reaktionsmöglichkeit wird auch von Akiho et al. [95] diskutiert. Diese Arbeitsgruppe hat als Reaktionsmedium allerdings Acetonitril (CH<sub>3</sub>CN) verwendet und erhält unter diesen Bedingungen für Reaktion (R-57) eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{263 \text{ K}, (R-57), \text{Acetonitril}} = 1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [95]. Dieser Reaktionsweg scheidet für Reaktion (R-58) aus. Hier hat Schwefel seine höchste Oxidationsstufe (+VI) bereits erreicht und kann daher keine Elektronentransferreaktionen mehr eingehen. Somit könnte die langsame Geschwindigkeitskonstante möglicherweise durch eine H-Abstraktionsreaktion erklärt werden. Die Methode zur Berechnung der zu brechenden C-H-Bindung nach Benson versagt hier allerdings, da die zur Ermittlung benötigten Inkremente nicht verfügbar sind.

Eine H-Abstraktionsreaktion in Reaktion (R-57) ist ebenfalls denkbar. Betrachtet man die nach der Methode von Benson [54] abgeschätzte Bindungsstärke der C-H-Bindungen im Dimethylsulfoxid von etwa 360 kJ mol<sup>-1</sup> und wendet die Korrelation aus Gleichung (Glg.-21) an, so kann man den Beitrag der H-Abstraktion an der gemessenen Geschwindigkeitskonstante aus

Reaktion (R-57) bestimmen. Im folgenden sind der gemessene und der berechnete Wert gegenübergestellt.

**Tab. 3.30:** Vergleich von experimentell bestimmter Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des Nitradikals mit Dimethylsulfoxid (R-57) mit der nach Gleichung (Glg.-21) berechneten Geschwindigkeitskonstante der H-Abstraktion.

Reaktion	$k_{\text{obs}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{H-Abs.,calc.}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (R-57)	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,4 \cdot 10^8$

Die Differenz zwischen berechneter und gemessener Geschwindigkeitskonstante kann man nun der Geschwindigkeit der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals und DMSO unter Elektronentransfer zuschreiben. Damit ergibt sich für dieses Reaktionssystem das folgenden Verzweungsverhältnis:

$$\frac{k_{\text{Abstraktion}}}{k_{\text{Elektronentransfer}}} = 1,1$$

Hier zeigt sich, daß an der Reaktion des Nitradikals mit DMSO sowohl eine H-Abstraktionsreaktion als auch eine Reaktion unter Elektronentransfer zu fast gleichen Anteilen beteiligt sein sollten.

### 3.6 Die Reaktion von $\text{NO}_3$ mit Wasser

Die Antwort auf die Frage nach der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion des Nitradikals mit Wasser ist von besonderem troposphären-chemischen Interesse. In der Literatur findet man für die Reaktion



verschiedene Geschwindigkeitskonstanten. Einen Überblick über die bereits publizierten Daten gibt Tabelle 3.31.

**Tab. 3.31:** Zusammenfassung publizierter Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Wasser (R-59).

$k_{2\text{nd}, (\text{R-59})} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$		$k_{1\text{st}, (\text{R-59})} / \text{s}^{-1}$	Referenz	
$5,3 \cdot 10^5$		$2,9 \cdot 10^7$	Jiang et al.	[44]
6	(298 K)	333	Rudich et al.	[96]
23	(273 K)	1280	Rudich et al.	[96]

In der mittleren Spalte sind die aus den publizierten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung berechneten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung dargestellt, die im Verlauf der Argumentation noch eine Rolle spielen werden.

Beide Arbeitsgruppen haben die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion durch Anpassen eines komplexen Mechanismus [44] oder über Korrelation kinetischer und thermodynamischer Daten [96] erhalten. Der in der Tabelle 3.31 präsentierte Zahlenwert für die Geschwindigkeitskonstante von  $23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  resultiert aus einer Abschätzung über Aufnahmemessungen von  $\text{NO}_3$  in Wasser [96]. Eine Betrachtung dieser Tabelle zeigt anschaulich die Problematik. Die Differenz in den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von fünf Größenordnungen erlaubt eine ganz unterschiedliche Interpretation der troposphärischen Flüssigphasenchemie. Falls eine Reaktion des Nitratradikals mit Wasser relativ schnell ablaufen sollte, wie von Jiang dargestellt [44], wird die Bedeutung der Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit anderen Inhaltsstoffen in der wässrigen Phase aufgrund der hohen Wasserkonzentration sehr gering sein. Ein Großteil des in der flüssigen Phase befindlichen  $\text{NO}_3$  wird also mit dem Lösungsmittel Wasser reagieren und nicht mit den Substanzen, deren Konzentrationen deutlich geringer sind. Je kleiner also eine Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (R-59) angegeben wird, desto größer kann die Bedeutung anderer Reaktionen des Nitratradikals in wässriger Phase sein. Sollten nun die in Tabelle 3.31 zusammengefaßten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Wasser entsprechen, so dürfte man bei der Durchführung von kinetischen Experimenten zu keiner Zeit eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung messen, die kleiner als  $333 \text{ s}^{-1}$  ist. Bei der Betrachtung der im folgenden präsentierten Meßreihe soll gezeigt werden, daß diese aus [96] entnommene Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (R-59) allenfalls als Obergrenze für diese Reaktion anzusehen ist. Dabei wurden Messungen durchgeführt, in denen, außer den Radikalvorläufersubstanzen, kein Reaktand in der Meßlösung vorhanden war. Die zur Erzeugung des Nitratradikals verwendeten Methoden sind bereits in den Abschnitten 2.3 und 3.1 vorgestellt

worden. Bei der Auswertung der kinetischen Experimente liegt es nahe, die in den Meßreihen beobachteten Ordinatenachsenabschnitte der Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Wasser oder mit den in den verwendeten Chemikalien befindlichen Verunreinigungen zuzuschreiben, da keine weiteren Reaktanden in Lösung vorhanden waren. Um den Gehalt an Verunreinigungen zu minimieren, wurden verschiedene Photolysevorläufersubstanzen unterschiedlicher Reinheit zur Radikalerzeugung eingesetzt. Da die Radikalvorläufersubstanz Peroxodisulfat bei  $\lambda = 248$  nm einen größeren Absorptionskoeffizienten aufweist, konnten geringere Ausgangskonzentrationen an  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  zur Erzeugung des Nitratradikals gewählt werden. Deswegen wurden sowohl Experimente bei einer Photolysewellenlänge von  $\lambda = 248$  nm als auch bei  $\lambda = 351$  nm durchgeführt. Das Ergebnis dieser Meßreihe kann der Tabelle 3.32 entnommen werden. Neben dem Zahlenwert der gemessenen Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung ist die daraus berechnete Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung in einer weiteren Spalte angegeben. Alle angegebenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung resultieren aus der Mittelwertbildung von 8 Einzelexperimenten mit je 16 Photolyseblitzen. Da die Konzentration an Wasser für die untersuchten Systeme bekannt ist, kann aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung berechnet werden.

Bei der Betrachtung von Tabelle 3.32 wird deutlich, daß die aus Tabelle 3.31 gezogene Schlußfolgerung über die minimale Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals mit Wasser nur in einigen Fällen zutrifft. Besonders im Zuge der Radikalerzeugung bei einer Photolysewellenlänge von  $\lambda = 351$  nm sind die gemessenen Achsenabschnitte größer als die von Rudich [96] angegebene Untergrenze. Somit könnte der von ihm postulierte Zahlenwert bestätigt werden. Bei der Durchführung der Experimente bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm konnten aufgrund des größeren Absorptionskoeffizienten des Radikalvorläufers Peroxodisulfat die Ausgangskonzentrationen der Edukte verringert werden. Daraus resultiert ein kleinerer Anteil an Verunreinigungen im Reaktionssystem. Dieses kann an den, im Vergleich zu den Ergebnissen der bei 351 nm erfolgten Photolyse, kleineren ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung erkannt werden. Hierbei liegen alle gemessenen Geschwindigkeitskonstanten unter der von Rudich postulierten Untergrenze der Reaktion des Nitratradikals mit Wasser [96]. Besonders deutlich wird dieser Unterschied, wenn man zur Radikalerzeugung Substanzen verwendet, die einen äußerst hohen Reinheitsgrad besitzen. Diese Methode der Radikalerzeugung fand ihre Verwendung bei der Durchführung der Experimente unter Photolyse einer salpetersauren Meßlösung und bei der Photolyse eines Cer-



Ammoniumnitratkomplexes in saurer Meßlösung. Die aus diesen Experimenten erhaltenen Ergebnisse zeigen sehr große Abweichungen zu dem von Rudich et al. vorgeschlagenen Zahlenwert von  $6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Betrachtet man die Ergebnisse für die hoch reinen Reaktionssysteme der in Tabelle 3.32, so kann man für die Reaktion des Nitratradikals mit Wasser eine Obergrenze von  $k_{(\text{R-59})} = (4,5 \pm 0,3) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angeben.

Fazit dieser Betrachtungen ist, daß die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung auf die Reaktion des Nitratradikals mit in den Edukten befindlichen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die Reaktion des Nitratradikals mit dem Lösungsmittel Wasser wird eher langsamer ablaufen als die in der Literatur publizierten Geschwindigkeitskonstanten vermuten lassen.

Nimmt man an, daß eine Möglichkeit des Nitratradikals mit Wasser zu reagieren eine H-Abstraktionsreaktion, nach:



sein kann, so läßt sich aus der Bindungsstärke der aufzubrechenden H-O Bindung nach der bereits erwähnten Korrelation von Herrmann [37] die theoretische Geschwindigkeitskonstante einer solchen Reaktion berechnen. Mit Hilfe der Inkrementmethode von Benson [54] kann die Bindungsstärke der H-O Bindung im Wassermolekül zu etwa  $499 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden.

Dieser Wert eingesetzt in Gleichung (Glg.-21) liefert eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{\text{H-Abs.}, 298 \text{ K}} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt noch deutlich unter dem von Rudich et al. [96] postulierten Wert. Da es sich bei dieser Reaktion um eine endothermen Prozeß handelt, ist diese Reaktionsmöglichkeit allerdings sehr unwahrscheinlich.

Eine andere Reaktionsmöglichkeit des Nitratradikals in reinem Wasser wird von Wine et al. [26], sowie von Glass et al. [27] formuliert. Sie diskutieren eine Rekombinationsreaktion des Nitratradikals in wäßriger, stark saurer Lösung, nach:



Für diese Reaktion geben sie eine Reaktionsgeschwindigkeit von  $k_{(R-59b)} = 3,0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [26] bzw.  $7,9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [27] an ( $T = 298 \text{ K}$ ). Das aus Reaktion gebildete Dimer des Nitratradikals könnte in molekularen Sauerstoff und  $\text{N}_2\text{O}_4$  zerfallen, nach:



Für das so gebildete  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist bekannt, daß es in einer langsamen Reaktion mit Wasser zu Salpeter- und salpetriger Säure hydrolysiert wird:



Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wird bei Graetzel et al. zu  $k_{(R-59d)} = 18 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben [96a]. Dieser Zahlenwert steht in guter Übereinstimmung zu dem von Rudich et al. für Reaktion (R-59) postulierten Wert von  $23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [96]. Man kann daher vermuten, daß sie bei der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des Nitratradikals mit Wasser die Kinetik der zuletzt erwähnten Reaktion bestimmt haben. Aus diesem Grund können die von Rudich et al. postulierten Daten nur als grober Schätzwert angesehen werden.

Als Konsequenz dieser Argumentation bleibt, daß die Reaktionen des Nitratradikals mit Wasserinhaltsstoffen für das Verständnis von Abbaureaktionen in der Troposphäre von großer Bedeutung ist.

**Tab. 3.32:** Darstellung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit Wasser (R-59) aus dem Ordinatenachsenabschnitt unter Variation der Radikalvorläufersubstanzen und der Photolysewellenlänge ( $T = 298 \text{ K}$ ).

Nitratquelle	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ - Quelle	$(k_{1st} \pm \Delta k_{1st}) / \text{s}^{-1}$	$k_{2nd, (R-59)} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
<b>Photolysewellenlänge : <math>\lambda = 351 \text{ nm}</math></b>			
$\text{KNO}_3$ (p.a. > 99%)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (p.a. > 99%)	$(460 \pm 15)$	$(8,3 \pm 0,3)$
$\text{NaNO}_3$ (p.a. > 99%)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (p.a. > 99%)	$(672 \pm 14)$	$(12,1 \pm 0,3)$
$\text{LiNO}_3$ (p.a. > 99.5%)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (p.a. > 99%)	$(622 \pm 14)$	$(11,2 \pm 0,3)$
$\text{NaNO}_3$ (p.a. > 99%)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (suprapur > 99.99%)	$(455 \pm 12)$	$(8,2 \pm 0,2)$
$\text{NaNO}_3$ (p.a. > 99%)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (p.a. > 99%)	$(648 \pm 10)$	$(11,7 \pm 0,2)$
$\text{KNO}_3$ (suprapur > 99.5%)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (p.a. > 99%)	$(287 \pm 27)$	$(5,2 \pm 0,5)$
$\text{KNO}_3$ (p.a. > 99%)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (p.a. > 99%)	$(414 \pm 14)$	$(7,5 \pm 0,3)$
$\text{KNO}_3$ (suprapur > 99.5%)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (suprapur > 99.99%)	$(328 \pm 10)$	$(5,9 \pm 0,2)$
<b>Photolysewellenlänge : <math>\lambda = 248 \text{ nm}</math></b>			
$\text{KNO}_3$ (suprapur > 99.5%)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (suprapur > 99.99%)	$(323 \pm 17)$	$(5,8 \pm 0,3)$
$\text{KNO}_3$ (p.a. > 99%)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (suprapur > 99.99%)	$(293 \pm 17)$	$(5,3 \pm 0,3)$
Photolyse von $2 \cdot 10^{-2} \text{ M HNO}_3$ suprapur in moderat saurer Meßlösung ( $\text{pH} = 0$ )		$(250 \pm 17)$	$(4,5 \pm 0,3)$
<b>Photolysewellenlänge : <math>\lambda = 351 \text{ nm}</math></b>			
$3 \cdot 10^{-4} \text{ M } [(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ in $1 \text{ M HNO}_3$		$(52 \pm 2)$	$(0,90 \pm 0,04)$

### **3.7 Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Carbonatradikalanions mit ausgewählten aromatischen Verbindungen in wässriger Lösung**

Neben den kinetischen Experimenten zu Reaktionen des Nitratradikals mit ausgewählten Verbindungsklassen wurden in weiteren Meßreihen Untersuchungen zur Kinetik des Carbonatradikalanion ( $\text{CO}_3^-$ ) in wässriger Lösung durchgeführt. Der Kinetik dieses Radikalanions wird seit neuem in der Diskussion der troposphärischen Flüssigphasenchemie ebenfalls berücksichtigt. So werden in Modellen von Herrmann et al. [97] etwa 20 Flüssigphasenreaktionen des Carbonatradikalanions mit verschiedenen Substanzen berücksichtigt. Seine Reaktivität liegt deutlich unter der des  $\text{NO}_3$ -Radikals in chemischen Reaktionen in der Nacht und der des OH Radikals für Abbaureaktionen am Tag. Der Ursprung des atmosphärischen Carbonatradikalanions kann über das in der Luft vorhandene Kohlendioxid,  $\text{CO}_2$  erklärt wird. Es steht, als Anhydrid der Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), im Gleichgewicht mit Hydrogencarbonatanionen ( $\text{HCO}_3^-$ ) und Carbonatanionen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) in wässriger Lösung. Durch photolytisch induzierte Radikalreaktionen könnte aus diesen Anionen das Carbonatradikalanion erzeugt werden. Die aus diesem Gleichgewicht möglicherweise entstehende Menge an  $\text{CO}_3^-$  ist allerdings sehr klein. Dennoch ist es denkbar, daß das Carbonatradikalanion über photochemische Prozesse gebildet werden kann. Carbonatanionen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) konnten in der wässrigen Phase atmosphärischer Aerosole nachgewiesen werden und stehen somit der Bildung von Carbonatradikalanionen zur Verfügung [98]. Insbesondere in der wässrigen Phase stark alkalischer Aerosole, wie zum Beispiel in Flugasche-Aerosolen, in denen pH-Werte von über 8,0 bestimmt worden sind [12], kann die Bildung des Carbonatradikalanions erfolgen.

Große Landmassen wie zum Beispiel die Dolomiten in Italien bestehen vorwiegend aus dem Magnesiumkalkstein Dolomit [ $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ ] und es finden sich auch recht ergiebige Lagerstätten von Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ). Durch Erosion dieser Gesteine können kleine Partikel und somit Carbonatanionen in die Troposphäre gelangen und stehen somit als Kondensationskeim zur Bildung von Aerosolpartikeln zur Verfügung [99, 100]. Neben diesen Quellen für Carbonatradikalanionen in der troposphärischen wässrigen Phasen konnten erhebliche Mengen an Hydrogencarbonatanionen ( $\text{HCO}_3^-$ ) in Regenwasserproben nachgewiesen werden. Die Konzentration an  $\text{HCO}_3^-$  betrug zwischen  $21 \mu\text{mol L}^{-1}$  [101] und  $72 \mu\text{mol L}^{-1}$  [102]. Damit liegen sowohl Carbonatanionen als auch Hydrogencarbonatanionen im Wolkenwasser vor und können durch photochemische Prozesse in das

Carbonatradikalanion konvertiert werden. So stellen  $\text{CO}_3^-$  und  $\text{HCO}_3$  Radikale mögliche Reaktionspartner für im Tröpfchen befindliche Verunreinigungen dar.

Die folgende Präsentation der Meßergebnisse unterteilt sich in kinetische Untersuchungen der Reaktion des  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanions mit aromatischen und mit aliphatischen Verbindungen.

Die zur Darstellung des Carbonatradikalanions ( $\text{CO}_3^-$ ) eingesetzte Methode ist ausführlich in Kapitel 2.4 beschrieben. Alle Experimente wurden bei einer Photolysewellenlänge des Excimerlasers von  $\lambda = 351$  nm durchgeführt. Bei der Durchführung der Experimente wurde die Meßlösung auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt.

Wie schon in Abbildung 3.6 dargestellt, besitzt ein freies Radikal in wäßriger Lösung verschiedene Reaktionsmöglichkeiten in der Reaktion mit einer aromatischen Verbindung. Neben den Reaktionen, die unter Abstraktion eines H-Atoms ablaufen - die Geschwindigkeit dieser wird durch die Bindungsenergie der zu brechenden X-H Bindung beeinflusst - kann das  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanion aufgrund seines hohen Oxidationspotentials von  $E_{0, \text{CO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}} = 1.5$  V [40] zahlreiche organische Substanzen oxidieren und Elektronentransferreaktionen eingehen.

Um die Bedeutung der untersuchten Reaktionen des Carbonatradikalanions auf die Chemie der troposphärischen Tröpfchen abschätzen zu können, wurden die erhaltenen kinetischen Daten mit einem Konversionsmechanismus kombiniert, der von Hong et al. [103] bei der Diskussion der oxidativen Behandlung von Gewässern verwendet wurde.

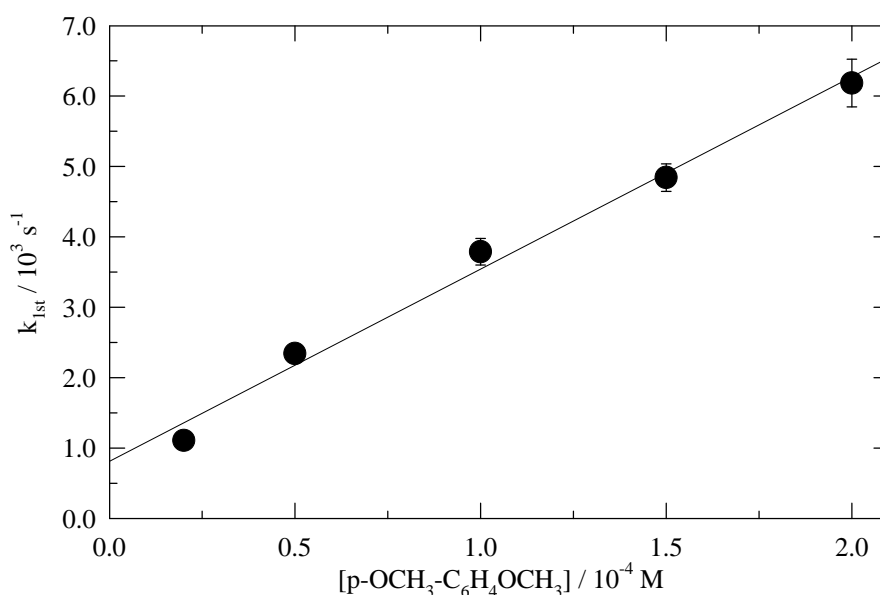
### 3.7.1 Die Reaktionen von $\text{CO}_3^-$ mit verschiedenen Phenoletthern

#### 3.7.1.1 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Hydrochinondimethylether

In verschiedenen Meßkampagnen konnten Hydrochinondimethylether, Anisol und p-Methylanisol als Bestandteile von Regen- und Wolkenwasser identifiziert werden [55, 60]. Die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Hydrochinondimethylether nach,



wurde unter Variation der Temperatur von  $278 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$  in  $10 \text{ K}$  Schritten untersucht. Abbildung 3.38 zeigt die aus den Messungen erhaltene Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Aromatenkonzentration für  $T = 298 \text{ K}$ .



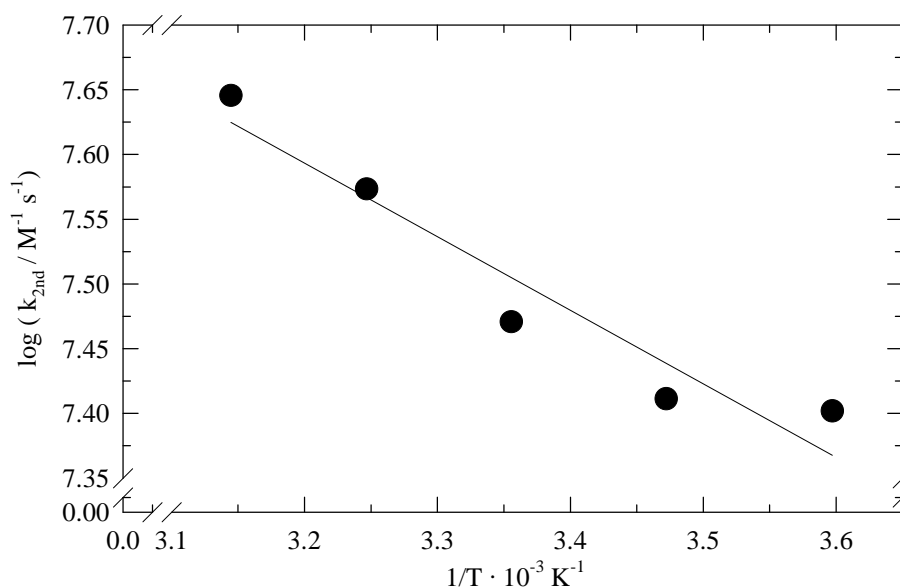
**Abb. 3.38:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Hydrochinondimethyletherkonzentration in der Reaktion mit  $\text{CO}_3^-$  ((R-60),  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 9,0$ ).

Aus dieser Auftragung kann für Reaktionen (R-60) die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung zu  $k_{(R-61)} = (3,0 \pm 0,6) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $298 \text{ K}$  bestimmt werden. Tabelle 3.33 gibt einen Überblick über die aus den weiteren kinetischen Experimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten.

**Tab. 3.33:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Hydrochinondimethylether (R-60) unter Variation der Temperatur ( $\text{pH} = 9,0$ ).

T / [K]	$k_{(R-60)} / 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
278	(2,5 ± 0,8)
288	(2,6 ± 0,8)
298	(3,0 ± 0,6)
308	(3,7 ± 0,7)
318	(4,4 ± 1,2)

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion kann durch Erstellen eines Arrhenius-Plots aus den in Tabelle 3.33 zusammengefaßten Daten gegeben werden, der in Abbildung 3.39 dargestellt ist.



**Abb. 3.39:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Hydrochinondimethylether ((R-60), pH = 9).

Aus dem Arrhenius-Ausdruck für Reaktion (R-60),

$$k(T)_{(R-60)} = (2,6 \pm 0,2) \cdot 10^9 \cdot \exp [-(1300 \pm 700) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

lassen sich die Aktivierungsparameter nach der in Kapitel 2.6 beschriebenen Methode berechnen (Tabelle 3.34):

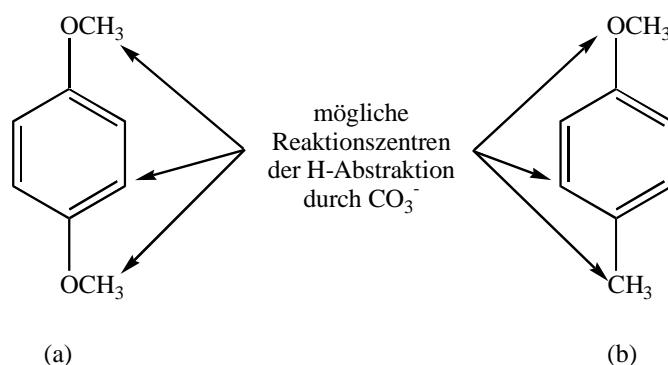
**Tab. 3.34:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Hydrochinondimethylether (R-60).

Reaktion	$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\text{CO}_3^- + \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (R-60)	$(11 \pm 6)$	$(9 \pm 4)$	$(30 \pm 19)$	$-(73 \pm 6)$

Wie auch schon bei der Diskussion möglicher Reaktionswege in der Reaktion des Nitradikals mit aromatischen Verbindungen, findet man in der Literatur auch für H-Abstraktionsreaktionen Korrelationen zur Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante bei bekannter Bindungsstärke der zu brechenden X-H Bindung [37].

$$\lg k_{\text{H-abs}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} = (37 \pm 16) - (0,086 \pm 0,041) \cdot \text{BDE} / \text{kJ mol}^{-1} \quad (\text{Glg.-38})$$

Betrachtet man die Strukturformel der untersuchten Verbindung Hydrochinondimethylether (vgl. Abbildung 3.40), so bestehen zwei verschiedenen Abstraktionsmöglichkeiten durch das Carbonatradikalanion. Neben der Abstraktion eines am aromatischen System gebundenen H-Atoms, können die Seitenkettenatome der Methoxysubstituenten abstrahiert werden. Um nun die Wahrscheinlichkeit einer solchen Reaktion abschätzen zu können, wurde unter Verwendung der Inkrementmethode nach Benson [54] (vgl. Kap. 3.2) die Bindungsstärke der aufzubrechenden X-H Bindung berechnet.



**Abb. 3.40:** Strukturformel von Hydrochinondimethylether (a) und p-Methylanisol (b) und mögliche H-Abstraktionsmöglichkeiten.

Mit Hilfe der oben erwähnten Methode kann für die Bindungsstärke der C-H-Bindung der Methoxygruppe (-OCH<sub>2</sub>-H) ein Wert von etwa 412 kJ mol<sup>-1</sup> errechnet werden. Setzt man diesen Zahlenwert in Gleichung (Glg.-38) ein, so erhält man eine Geschwindigkeitskonstante für den Beitrag der H-Abstraktion zur gemessenen Geschwindigkeitskonstante von:

$$k_{\text{H-abs, calc. (R-60)}} = 36 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Ein Vergleich dieses Zahlenwertes mit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante zeigt sehr große Abweichungen. Daher läßt sich folgern, daß die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Hydrochinondimethylether nicht unter Abstraktion eines



Seitenketten-H-Atoms abläuft. Eine H-Abstraktion der am aromatischen System gebundenen Wasserstoffatome ist noch unwahrscheinlicher, da die Bindungsenergie dieser Bindungen noch deutlich größer ist, als die der Methoxybindung. Offensichtlich scheint das  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanion in dieser Reaktion vorwiegend in einer Elektronentransferreaktion mit dem Aromaten zu reagieren. Diese Behauptung könnte dadurch gestützt werden, daß im Rahmen der temperaturabhängigen Messungen eine stark negative Aktivierungsentropie bestimmt werden konnte. Dieses kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß der Übergangszustand der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Hydrochinondimethylether stark geordnet ist, wie es bei einer direkten Elektronentransferreaktion der Fall sein sollte.

### 3.7.1.2 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit *p*-Methylanisol

Die Reaktion des Carbonatradikalanions mit *p*-Methylanisol ( $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ) wurde bei einer Temperatur von  $T = 298 \text{ K}$  und einem pH-Wert von 9,0 untersucht.

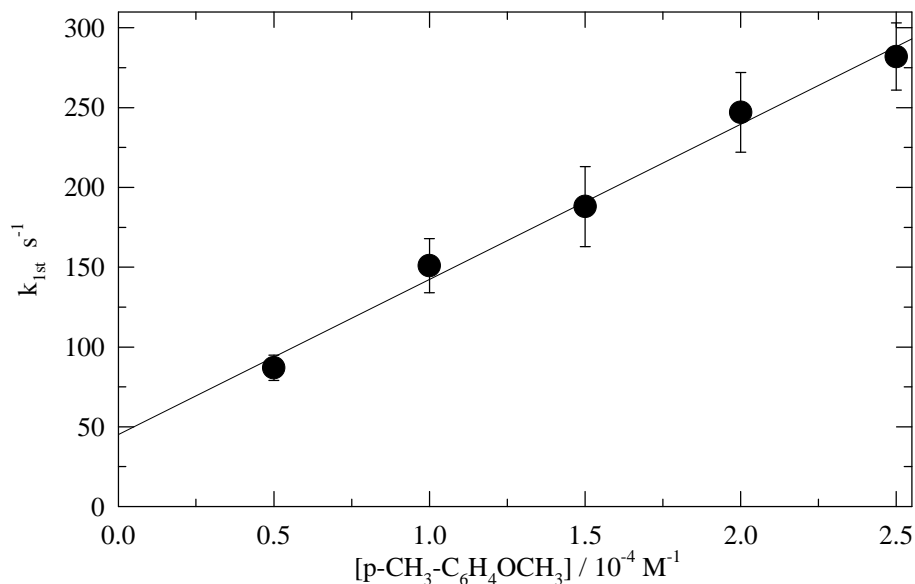


Die Auswertung der aus Abbildung 3.41 erhalten linearen Regression liefert für Reaktion (R-61) eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{(\text{R-61})} = (9,7 \pm 1,7) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 298 K. Damit läuft diese Reaktion um einen Faktor von 100 langsamer ab als die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Hydrochinondimethylether. Betrachtet man die C-H-Bindungsstärken des *p*-Methylanisols von  $357 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die H-Atome der Methylgruppen und  $412 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Bindungsenergie der C-H-Bindung der Methoxygruppe, so kann man unter Verwendung der in Gleichung (Glg.-38) beschriebenen Korrelation das Verzweigungsverhältnis der einzelnen Reaktionspfade angeben. Wie schon in Reaktion (R-61) ist der Beitrag einer H-Abstraktion der Methoxy-H-Atome zur gemessenen Geschwindigkeitskonstante zu vernachlässigen. Für die Abstraktionsreaktion der Methylwasserstoffatome kann eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{\text{H-abs, Methylgruppe, calc. (R-61)}} = 1,9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

berechnet werden. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung zu dem experimentell bestimmten Zahlenwert. Somit könnte man die gemessene Geschwindigkeitskonstante alleine durch den Beitrag

einer H-Abstraktionsreaktion des Carbonatradikalanion mit den an der Methylgruppe befindlichen Wasserstoffatome erklären.



**Abb. 3.41:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der p-Methylanisolkonzentration in der Reaktion mit CO<sub>3</sub><sup>-</sup> ((R-61), T = 298 K, pH = 9,0).

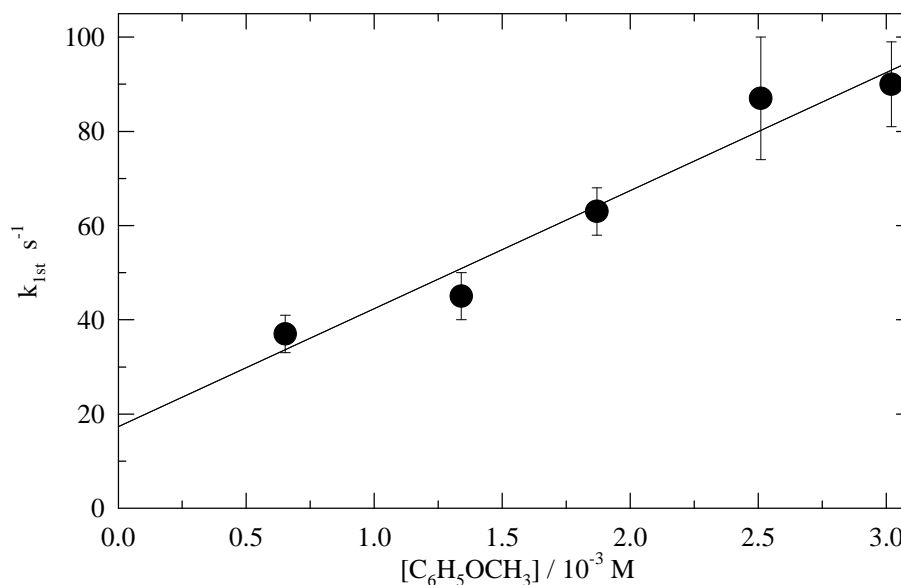
Die in dieser Arbeit durchgeführten kinetischen Experimente stellen die ersten dieser Art zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Carbonatradikalanions mit p-Methylanisol dar. Literaturdaten sind bisher nicht verfügbar.

### 3.7.1.3 Die Reaktion von CO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit Anisol

Die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Anisol wurde bei einer Temperatur von T = 298 K und einem pH-Wert von 9,0 untersucht.



Bei der Durchführung der Experimente wurde die Aromatenkonzentration im Intervall von  $6,5 \cdot 10^{-4}$  M bis  $3,0 \cdot 10^{-3}$  M variiert.



**Abb. 3.42:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Anisolkonzentration in der Reaktion mit dem Carbonatradikalanion ((R-62), T = 298 K, pH = 9,0).

Die Auswertung der in Abbildung 3.42 dargestellten Auftragung ermöglicht die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Anisol zu

$$k_{(R-62)} = (2,5 \pm 1,0) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

bei einer Temperatur von 298 K und einem pH-Wert von 9,0. In der Literatur findet man für diese Reaktion eine publizierte Geschwindigkeitskonstante. Lilie et al. [104] konnten für Reaktion (R-62) eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{(R-62), \text{Literatur}} = 2,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmen. Dieser Wert liegt um eine Größenordnung über dem in dieser Arbeit bestimmten. Ein möglicher Erklärungsansatz für diese Abweichung könnte durch die Wahl unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Versuchstechniken gegeben werden. Während in allen Experimenten in dieser Arbeit zur Radikalerzeugung eine Laserphotolyseapparatur eingesetzt wurde, sind die Experimente von Lilie et al. unter Verwendung einer Pulsradiolyseapparatur durchgeführt worden. Die in dieser Methode auftretenden hohen Ionenstärken können zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Reaktion führen.

Die Bindungsstärke der C-H-Bindung der Methoxygruppe kann mit Hilfe der Methode nach Benson zu  $412 \text{ kJ mol}^{-1}$  gerechnet werden. Wendet man die aus Gleichung (Glg.-38) bekannte Korrelation zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus bekannter Bindungsenergie auf die vorliegende Reaktion an, so erhält man für eine mögliche H-Abstraktionsreaktion der C-H-Bindung der Methoxygruppe eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{\text{H-abs, calc. (R-62)}} = 36 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Ein Vergleich der so berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit der im Experiment gemessenen zeigt einen großen Unterschied von 3 Größenordnungen. Man kann aus diesen Ergebnissen folgern, daß eine Reaktion des Carbonatradikalanions mit Anisol nicht unter einer H-Abstraktionsreaktion an der Seitenkette abläuft. Auch die Möglichkeit einer H-Abstraktion am aromatischen System scheidet aus. Die Bindungsstärke dieser C-H-Bindungen ist noch größer anzugeben als die der Seitenkette. Vielmehr sollte auch in diesem System die Reaktion des Carbonatradikalanions über eine Elektronentransferreaktion ablaufen.

### 3.7.2 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit verschiedenen Benzolderivaten

Bei der Durchführung dieser Experimente wurden die Konzentrationen der Aromaten durch die Aufnahme von UV-Absorptionsspektrums mit einem UV-Spektrometer (Fa. Hewlett-Packard, HP 8453) bestimmt. Dazu wurde eine definiert Menge des Aromaten in Wasser gelöst. Die Konzentrationen der Verbindungen wurden dann mit Hilfe der in Tabelle 3.35 zusammengestellten dekadischen Absorptionskoeffizienten berechnet.

Hierbei zeigt sich in manchen Fällen eine nicht unerhebliche Diskrepanz zwischen Literaturdaten und den in dieser Arbeit bestimmten Werten. Dennoch wurden zur Berechnung der Aromatenkonzentration in Wasser die eigenen Absorptionskoeffizienten verwendet. Hätte man in allen Fällen die Literaturdaten zur Konzentrationsbestimmung verwendet, so würde man größere Konzentrationen als die durch die Einwaagemenge möglichen bestimmen. Um diesem vorzubeugen, wurden die in den eigenen Experimenten erhaltenen dekadischen Absorptionskoeffizienten zur Konzentrationsbestimmung verwendet.

**Tab. 3.35:** Mit Hilfe UV-VIS spektroskopischer Methoden bestimmte dekadische Extinktionskoeffizienten aromatischer Verbindungen in Wasser.

Verbindung	$\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Wellenlänge $\lambda / \text{nm}$	Literaturdaten $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
p-Xylol	550	267	430 (267 nm) [53]
Toluol	333	261	229 (262 nm) [105]
Benzol			204 (254 nm) [106]
Chlorbenzol	663	224	---
Benzonitril	198	244	---
Nitrobenzol	194	354	---

### 3.7.2.1 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Benzol

Die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Benzol nach



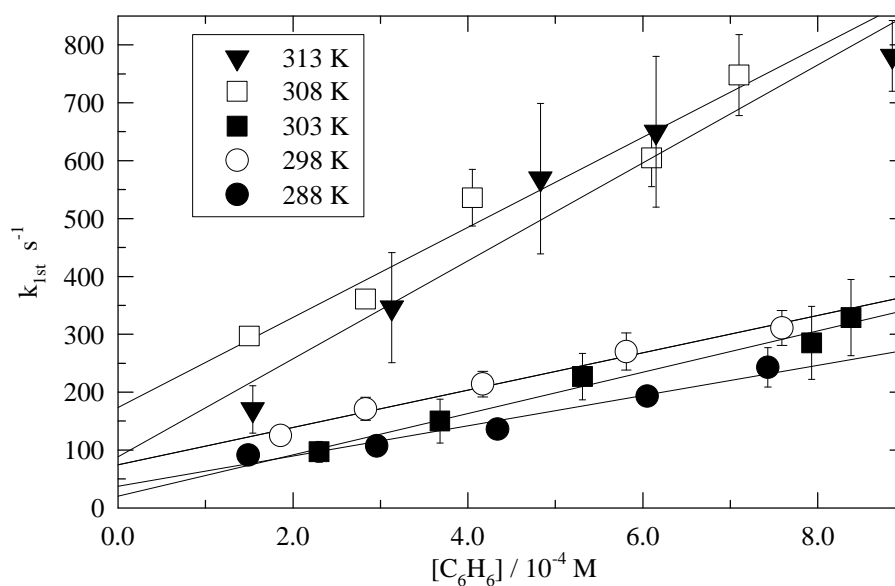
wurde unter Variation der Temperatur von 298 K bis 318 K untersucht. Die Konzentration des Aromaten wurde zwischen  $(1,2 - 8,0) \cdot 10^{-4} \text{ M}$  variiert. Zur Konzentrationsberechnung an Benzol in wäßriger Lösung wurde der in Tabelle 3.35 aufgeführte Extinktionskoeffizient verwendet. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse für die Messung bei  $T = 298 \text{ K}$  und  $\text{pH} = 9,0$  ist in Abbildung 3.43 dargestellt. Aus dieser kann für die Reaktion (R-63) eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von  $k_{(\text{R-63})} = (3,2 \pm 0,7) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Diese Geschwindigkeitskonstante kann aufgrund der hohen C-H-Bindungsstärke von etwa  $464 \text{ kJ mol}^{-1}$  [59] nicht durch eine H-Abstraktionsreaktion durch das Carbonatradikalanion erklärt werden. Vielmehr sollte die Reaktion über eine Elektronentransferreaktion ablaufen.

Tabelle 3.36 faßt die aus den temperaturabhängigen Messungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Benzol (R-63) zusammen. Die großen Schwankungen in der Bestimmung der Achsenabschnitte, die im Rahmen der linearen Regression erhalten werden konnten, können durch unterschiedlich große Mengen an Verunreinigungen der Chemikalien aus verschiedenen Chargen erklärt werden, die bei der Durchführung der kinetischen Experimente eingesetzt wurden. So wurden die Stammlösungen zur

Durchführung der Experimente bei 303 und 308 K mit Edukten aus anderen Gebinden der Firma Fluka durchgeführt als die bei den außerdem beschriebenen Temperaturen.

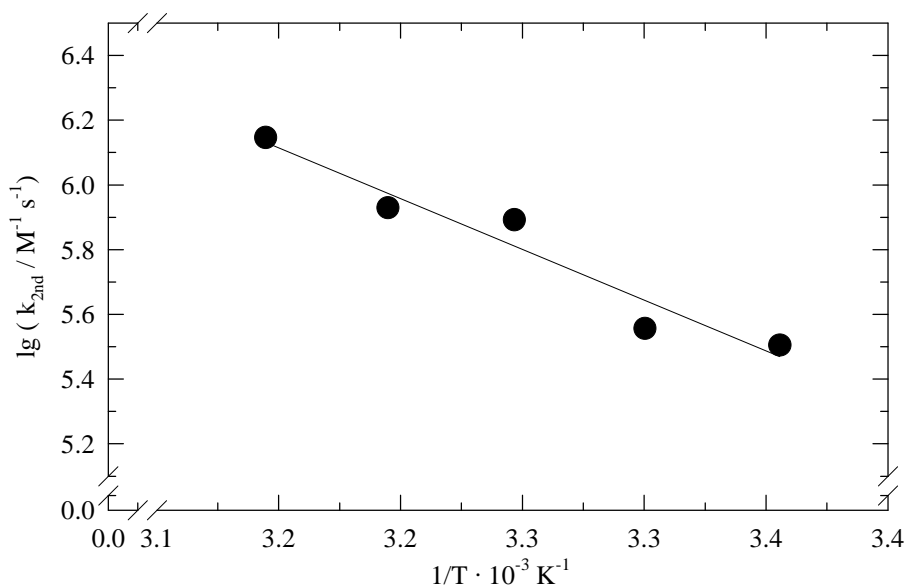
**Tab. 3.36:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Benzol (R-63) unter Variation der Temperatur (pH = 9).

T / [K]	$k_{(\text{R-63})} / 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
298	$(3,2 \pm 0,7)$
303	$(3,6 \pm 0,9)$
308	$(7,8 \pm 3,0)$
313	$(8,5 \pm 3,7)$
318	$(14 \pm 5)$



**Abb. 3.43:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Benzolkonzentration und der Temperatur in der Reaktion mit  $\text{CO}_3^-$  ((R-63), pH = 9,0).

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Benzol kann die in Abbildung 3.44 dargestellte Arrhenius-Auftragung verwendet werden.



**Abb. 3.44:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Benzol ((R-63), pH = 9).

Die lineare Regression liefert einen Arrhenius-Ausdruck der Form

$$k(T)_{\text{(R-63)}} = (9,8 \pm 2,9) \cdot 10^{15} \cdot \exp [-(7200 \pm 3400) \text{ K} / T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Aus dieser Beziehung können die in der folgenden Tabelle 3.37 zusammengefaßten Aktivierungsparameter berechnet werden.

**Tab. 3.37:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Benzol (R-63).

Reaktion		$E_A$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
		[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\text{CO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_6$	(R-63)	(60 ± 28)	(58 ± 27)	(42 ± 32)	(53 ± 16)

Für die temperaturabhängige Untersuchung der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Benzol findet man in der Literatur keine vergleichbaren Daten. Lediglich für die kinetischen Experimente bei Zimmertemperatur (298 K) wird von Chen et al. [107] eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von  $k_{\text{(R-63)}, \text{Literatur}} = 3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (pH = 7) postuliert. Zur Radikalerzeugung verwendeten

sie eine Blitzlichtphotolyseapparatur, wobei sie die Kinetik des Carbonatradikalanions mit Hilfe einer UV-VIS Absorptionsapparatur verfolgten. Die Diskrepanz zwischen dem in dieser Arbeit ermittelten Wert und dem Literaturwert beträgt zwei Größenordnungen. Dieser erhebliche Unterschied kann durch die Wahl verschiedener Reaktionsbedingungen gegeben werden. Während alle Experimente in dieser Arbeit bei einem pH-Wert von 9,0 durchgeführt wurden, stammen die Ergebnisse von Chen et al. aus Messungen, die bei einem pH-Wert von 7,0 durchgeführt wurden. Wie schon bei der Diskussion der Erzeugung des Carbonatradikalanions erwähnt, liegt aber gerade unter diesen Meßbedingungen ein Gemisch aus Carbonatradikalanion ( $\text{CO}_3^-$ ) und Hydrogencarbonatradikal ( $\text{HCO}_3$ ) vor. Demnach könnten die Autoren dieser Publikation die Kinetik beider Radikale untersucht haben.

### 3.7.2.2 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit p-Xylol

Die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit p-Xylol nach



wurde unter Variation der Temperatur zwischen 293 K und 318 K untersucht. Die aus dieser Meßreihe erhaltene Arrhenius-Darstellung ist in Abbildung 3.45 gegeben. Die bei einer Temperatur von 298 K durchgeführten Experimente erlaubten die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für Reaktion (R-64) zu  $k_{(\text{R-64})} = (3,8 \pm 0,9) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Eine Zusammenfassung der aus den temperaturabhängigen Messungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ist in Tabelle 3.38 gegeben.

Die graphische Auswertung der Arrhenius-Auftragung aus Abbildung 3.45 ermöglicht die Bestimmung des Arrhenius-Ausdrucks für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit p-Xylol zu

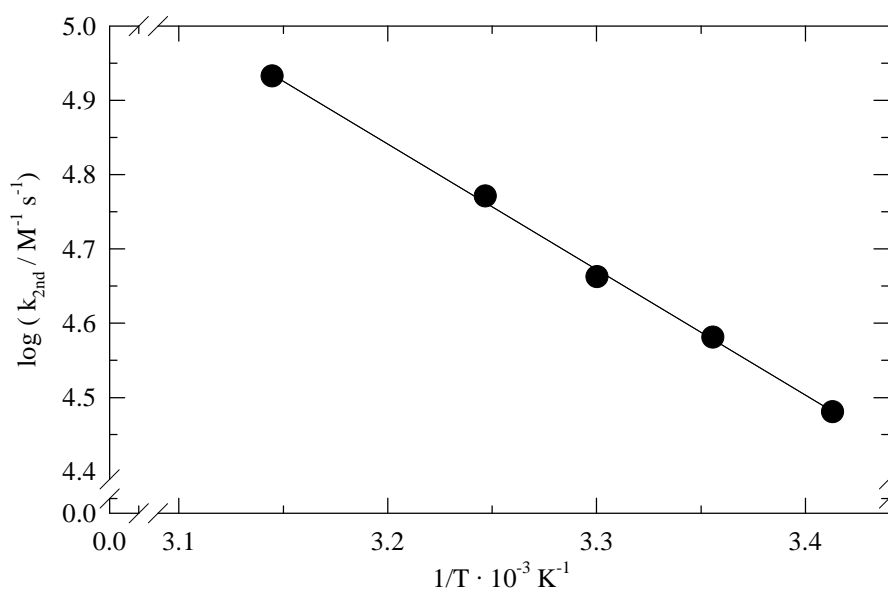
$$k(T)_{(\text{R-64})} = (1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{10} \cdot \exp [-(3800 \pm 200) \text{ K}/T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Aus dieser Arrhenius-Beziehung können die in Tabelle 3.39 zusammengefaßten Aktivierungsparameter für Reaktion (R-64) berechnet werden.



**Tab. 3.38:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit p-Xylol (R-64) unter Variation der Temperatur (pH = 9).

T / [K]	$k_{(\text{R-64})} / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
293	$(3,0 \pm 1,3) \cdot 10^4$
298	$(3,8 \pm 0,9) \cdot 10^4$
303	$(4,6 \pm 3,3) \cdot 10^4$
308	$(5,9 \pm 1,1) \cdot 10^4$
318	$(8,6 \pm 3,8) \cdot 10^4$

**Abb. 3.45:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit p-Xylol ((R-64), pH = 9).**Tab. 3.39:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit p-Xylol (R-64).

Reaktion	$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\text{CO}_3^- + 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (R-64)	$(32 \pm 2)$	$(30 \pm 6)$	$(47 \pm 19)$	$-(57 \pm 9)$

Für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit p-Xylol findet man in der Literatur keine vergleichbaren Daten.

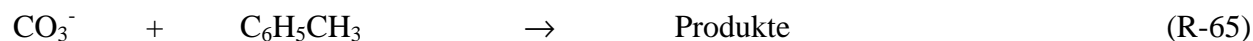
Die Bindungsstärke der C-H-Bindung der Methylgruppen kann nach der Inkrementmethode nach Benson zu etwa  $360 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet werden. Wendet man zur Abschätzung des Beitrages einer möglichen H-Abstraktionsreaktion zur gemessenen Geschwindigkeitskonstante die Korrelation aus Gleichung (Glg.-38) an, so kann für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit p-Xylol eine theoretische Geschwindigkeitskonstante von

$$k_{\text{H-abs, calc. (R-64)}} = 1,0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

berechnet werden. Dieser Zahlenwert liegt deutlich über der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten. Berücksichtigt man allerdings die Fehler und Ungenauigkeiten, die der Bestimmung der Stärke der zu brechenden C-H-Bindung aus einzelnen Inkrementen zugrunde liegt, so kann man dennoch sagen, daß die beobachtete Geschwindigkeitskonstante aus der Reaktion des Carbonatradikalanions mit p-Xylol durch den Beitrag einer H-Abstraktionsreaktion erklärt werden kann.

### 3.7.2.3 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Toluol

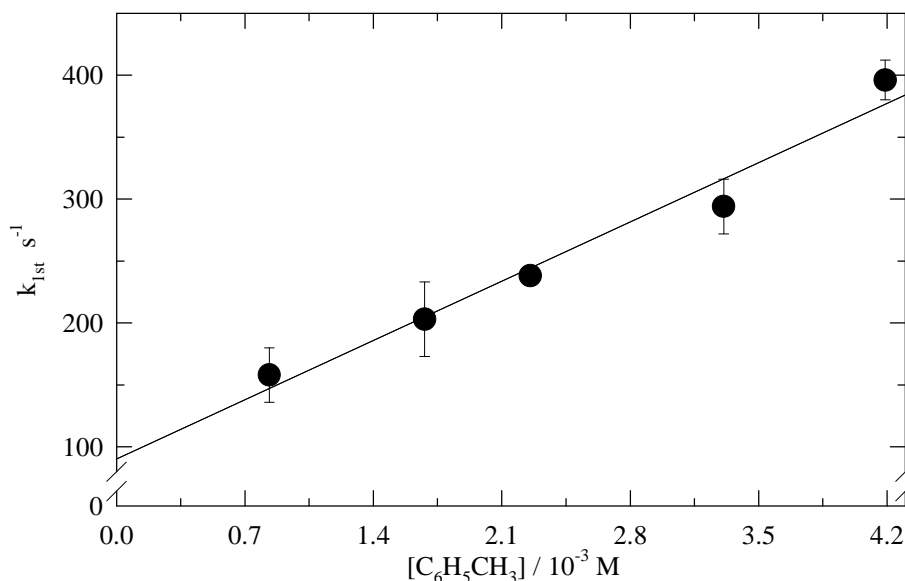
Die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Toluol wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt.



Im Rahmen dieser Experimente wurde die Aromatenkonzentration zwischen  $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  und  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  variiert. Zur Berechnung der Aromatenkonzentration in Wasser wurde der in Tabelle 3.35 präsentierte dekadische Extinktionskoeffizient von  $\epsilon = 333 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (261 nm) verwendet. Eine graphische Darstellung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Aromatenkonzentration ist in Abbildung 3.46 dargestellt.

Die Auswertung der Abbildung 3.46 erlaubt die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für Reaktion (R-65) zu

$$k_{(\text{R-65})} = (6,8 \pm 2,3) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$



**Abb. 3.46:** Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung als Funktion der Toluolkonzentration in der Reaktion mit  $\text{CO}_3^-$  ((R-65), T = 298 K, pH = 9,0).

Aufgrund der relativ schwachen C-H-Bindung der Methylgruppe des Toluols, mit einer Bindungsstärke von etwa  $368 \text{ kJ mol}^{-1}$  [59], kann das Carbonatradikalanion unter H-Abstraktion mit Toluol reagieren. Diese Vermutung wird zudem durch Einsetzen dieser Bindungsstärke in Gleichung (Glg.-38) gestützt. Aus ihr läßt sich eine theoretische Geschwindigkeitskonstante einer H-Abstraktionsreaktion des  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanions von

$$k_{\text{H-abs, calc. (R-65)}} = 2,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

berechnen. Dieser Zahlenwert liegt deutlich über der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten. Berücksichtigt man allerdings die Ungenauigkeiten, die bei der Ermittlung der Bindungsstärke einer aufzubrechenden Bindung auftreten können, so ist es, wie schon bei der Interpretation der Ergebnisse der Reaktion des Carbonatradikalanions mit p-Xylol zulässig, die beobachtete Geschwindigkeitskonstante aus der Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Toluol durch den Beitrag einer H-Abstraktionsreaktion zu erklären.

Eine Gegenüberstellung der in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten findet man in Tabelle 3.40.

**Tab. 3.40:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Toluol (R-65).

Reaktion	Diese Arbeit	Referenz
$\text{CO}_3^- + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ (R-65)	$(6,8 \pm 2,3) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [107]

Ein Vergleich der beiden Geschwindigkeitskonstanten zeigt, im Rahmen der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung. Die bei Chen et al. ermittelte niedrigere Geschwindigkeitskonstante kann auf die, im Vergleich zu dem hier durchgeführten Experiment, verschiedenen Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. Wie bereits bei vorangegangenen Diskussionen erwähnt, sind die Experimente von Chen et al. bei einem pH-Wert von 7,0 durchgeführt worden. Unter diesen Bedingungen ist das Gleichgewicht zwischen Carbonatradikalanion und Hydrogencarbonatradikal weit auf die Seite des Hydrogencarbonatradikals verschoben. In Lösung liegen nur 20 % der Radikale als  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanion vor. 80 % aller erzeugten Radikale liegen als  $\text{HCO}_3$  Radikal vor. Aufgrund unterschiedlicher Reaktivität der beiden Radikalspezies könnte der Unterschied der in diesen Experimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstante zu dem Literaturwert erklärt werden. Eine systematische Betrachtung zum Reaktivitätsvergleich dieser beiden Radikale,  $\text{CO}_3^-$  und  $\text{HCO}_3$ , für Reaktionen in wässriger Lösung fehlt bisher in der Literatur.

#### 3.7.2.4 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Chlorbenzol, Benzonitril und Nitrobenzol

Neben den kinetischen Untersuchungen zu Reaktionen des Carbonatradikalanions mit methylsubstituierten Benzolderivaten wurden Experimente mit weiteren Aromaten durchgeführt.

Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen des Carbonatradikalanions mit Chlorbenzol, Nitrobenzol und Benzonitril, nach:



wurden bei  $T = 298 \text{ K}$  und  $\text{pH} = 9,0$  untersucht.

Bei der Durchführung der Experimente wurden die Konzentration der Aromaten zwischen  $5,5 \cdot 10^{-4}$  und  $6,3 \cdot 10^{-3}$  M variiert. Die zur Konzentrationsberechnung verwendeten dekadischen Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 3.35 zusammengefaßt. Da sich die graphischen Auftragungen der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Reaktandenkonzentrationen nicht von den bereits in früheren Kapiteln beschriebenen unterscheiden, soll hier auf sie verzichtet werden. Aus der Steigung der durch lineare Regression erhaltenen Gerade konnten für die oben aufgeführten Reaktionen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erhalten werden. Eine Zusammenstellung dieser Daten liefert Tabelle 3.41.

**Tab. 3.41:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktionen von  $\text{CO}_3^-$  mit Chlorbenzol (R-66), Nitrobenzol (R-67) und Benzonitril (R-68) ( $T = 298$  K,  $\text{pH} = 9,0$ ).

Reaktion		$k_{(298\text{ K})} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{CO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	(R-66)	$(2,7 \pm 0,6) \cdot 10^5$
$\text{CO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	(R-67)	$< 1,3 \cdot 10^2$
$\text{CO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	(R-68)	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^4$

Mit der Obergrenze für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Nitrobenzol von  $130 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  stellt diese Reaktion die langsamste dar, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde. Der Grund für diese niedrige Reaktivität kann in der stark deaktivierenden Wirkung der Nitrogruppe auf eine mögliche elektrophile Reaktion des  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanions mit dem aromatischen System gefunden werden. Aufgrund der hohen Bindungsstärke der C-H-Bindung am aromatischen System scheidet eine H-Abstraktionsreaktion aus.

Wie auch für die anderen in Tabelle 3.41 präsentierten Geschwindigkeitskonstanten, findet man keine vergleichbaren Literaturdaten.

### **3.8 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit ausgewählten aliphatischen organischen Verbindungen in wässriger Lösung**

Für das Carbonatradikalanion wurden eine Reihe H-Abstraktionsreaktionen untersucht, um zu einer Korrelation zwischen der Geschwindigkeitskonstante einer solchen Reaktion und der Bindungsstärke der aufzubrechende X-H Bindung zu gelangen [37]. Sämtliche kinetischen Experimente wurden bei einem pH-Wert von 9,0 durchgeführt. Zu den einfachen Messungen bei Zimmertemperatur wurden in temperaturabhängigen Experimenten die Aktivierungsparameter verschiedener H-Abstraktionsreaktionen des Carbonatradikalanions bestimmt.

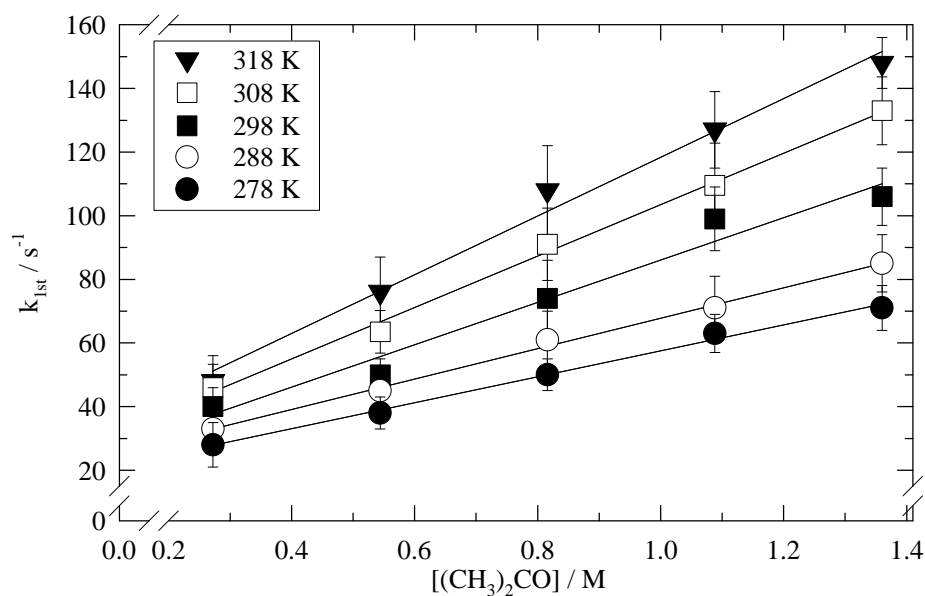
Für ausgewählte Reaktionssysteme wurde zusätzlich der Einfluß der Ionenstärke der Meßlösung auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion untersucht. Im Zuge dieser Experimente wurden zudem der zur Einstellung der Ionenstärke verwendete Elektrolyt variiert.

#### **3.8.1 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Aceton**

Die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Aceton nach:



wurde unter Variation der Temperatur im Intervall von  $278 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$  in 10 K Schritten untersucht. Wertet man die Experimente nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung aus, so kann für die oben erwähnte Reaktion des Carbonatradikalanions mit Aceton bei einer Temperatur von 298 K eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung von  $k_{(\text{R-69})} = (7,0 \pm 2,0) \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden. Eine Zusammenfassung der aus den temperaturabhängigen Messungen gewonnen Geschwindigkeitskonstanten liefert Tabelle 3.42. Die graphische Darstellung der Meßdaten kann Abbildung 3.47 entnommen werden.



**Abb. 3.47:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Acetonkonzentration und der Temperatur für Reaktion (R-69) (pH = 9).

**Tab. 3.42:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von CO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit Aceton (R-69) unter Variation der Temperatur (pH = 9).

T / [K]	k <sub>(R-69)</sub> / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
278	(40 ± 5)
288	(48 ± 5)
298	(70 ± 20)
308	(90 ± 10)
318	(90 ± 20)

Aus den so gewonnenen Daten kann die Temperaturabhängigkeit der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Aceton durch die in Abbildung 3.48 dargestellte Arrhenius-Auftragung beschrieben werden. Daraus läßt sich Arrhenius-Ausdruck der Form

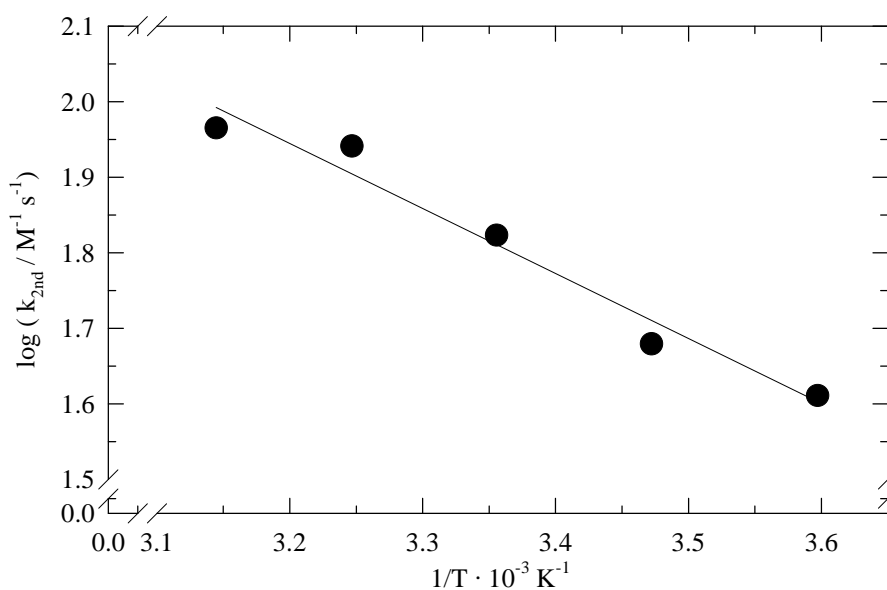
$$k(T)_{(R-69)} = (5,0 \pm 0,5) \cdot 10^4 \cdot \exp [-(2000 \pm 700) \text{ K/T}] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ableiten.

Die Auswertung des Arrhenius-Ausdrucks aus Abbildung 3.48 nach der in Kapitel 2.6 beschriebenen Methode erlaubt die Bestimmung der in Tabelle 3.43 zusammengefaßten Aktivierungsparameter.

**Tab. 3.43:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Aceton (R-69).

Reaktion	$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\text{CO}_3^- + \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (R-69)	(17 ± 6)	(15 ± 5)	(63 ± 29)	-(163 ± 16)



**Abb. 3.48:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Aceton ((R-69), pH = 9).

In der Literatur findet man für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Aceton eine vergleichbare Geschwindigkeitskonstante. Eine Gegenüberstellung dieses Zahlenwertes zu dem in dieser Arbeit erhaltenen zeigt Tabelle 3.44.



**Tab. 3.44:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Aceton (R-69).

Reaktion	Diese Arbeit	Referenz
$\text{CO}_3^- + \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (R-69)	$(6,7 \pm 2,0) \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,6 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (*) [108]

\*: Diese Experimente wurden bei pH = 12,1 - 12,7 durchgeführt.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß der von Kuz'min publizierte Wert um eine Faktor 2,4 größer ist, als der aus dieser Arbeit erhaltene. Dieser Unterschied könnte durch die in beiden Experimenten verschiedenen Reaktionsbedingungen erklärt werden. Während die Ionenstärke in den Experimenten in dieser Arbeit 0,19 M betrug, wurden die Experimente bei Kuz'min bei einer Ionenstärke von 1,4 M durchgeführt. Damit könnten bei der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Aceton ähnliche Effekte aufgetreten sein, wie sie schon bei den Ionenstärken abhängigen Messungen zur Kinetik des Nitratradikals gefunden wurden: Eine Zunahme der Ionenstärke  $I$  der Lösung führt bei Reaktionen zwischen gleichnamig geladenen Teilchen zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten; bei entgegengesetzt geladenen Molekülen ist eine Abnahme der meßbaren Konstanten festzustellen. Dieser Effekt entsteht, da der hochgeladene Übergangszustand bei gleichnamig geladenen Edukten in Lösungen hoher Ionenstärke besser stabilisiert werden kann. Dadurch wird die Aktivierungsenergie dieses Übergangszustandes erniedrigt und somit die Reaktion beschleunigt. Gleiches konnte bereits auch für Reaktionen zwischen einem geladenen und einem ungeladenen Reaktionspartner gefunden werden.

Nach der Inkrementmethode nach Benson [54] kann die Bindungsstärke der C-H-Bindung im Aceton zu  $411 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet werden. Setzt man diesen Zahlenwert in die in Gleichung (Glg.-38) dargestellte Korrelation zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für den Beitrag einer H-Abstraktionsreaktion zur beobachteten Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion bei bekannter Bindungsstärke ein, so erhält man einen Wert von

$$k_{\text{H-abs, calc. (R-69)}} = 4,5 \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ein Vergleich dieses Zahlenwertes mit der im Experiment bestimmten Geschwindigkeitskonstante von  $(6,7 \pm 2,0) \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  zeigt eine gute Übereinstimmung. Somit kann man die gemessene Geschwindigkeitskonstante alleine durch einen H-Abstraktionsmechanismus erklären.

### 3.8.2 Die Reaktion von $\text{CO}_3^-$ mit Ethanol

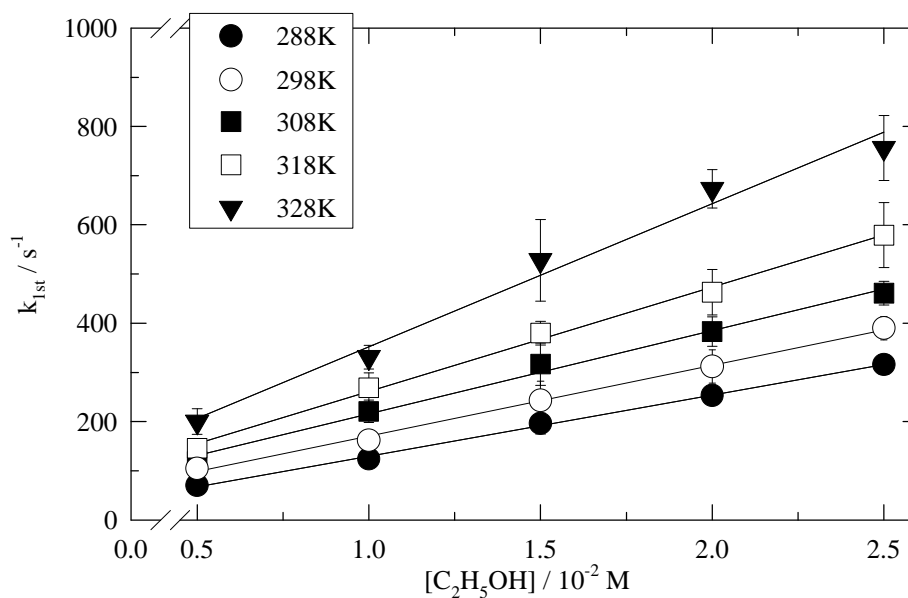
Die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Ethanol nach:



wurde unter Variation der Temperatur im Intervall von  $288 \text{ K} \leq T \leq 328 \text{ K}$  in 10 K Schritten untersucht. Eine graphische Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Meßreihen ist der Abbildung 3.49 zu entnehmen.

Für Zimmertemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ ) wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Ethanol zu  $k_{(\text{R-70})} = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

Die bei den anderen Temperaturen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.45 zusammengefaßt.

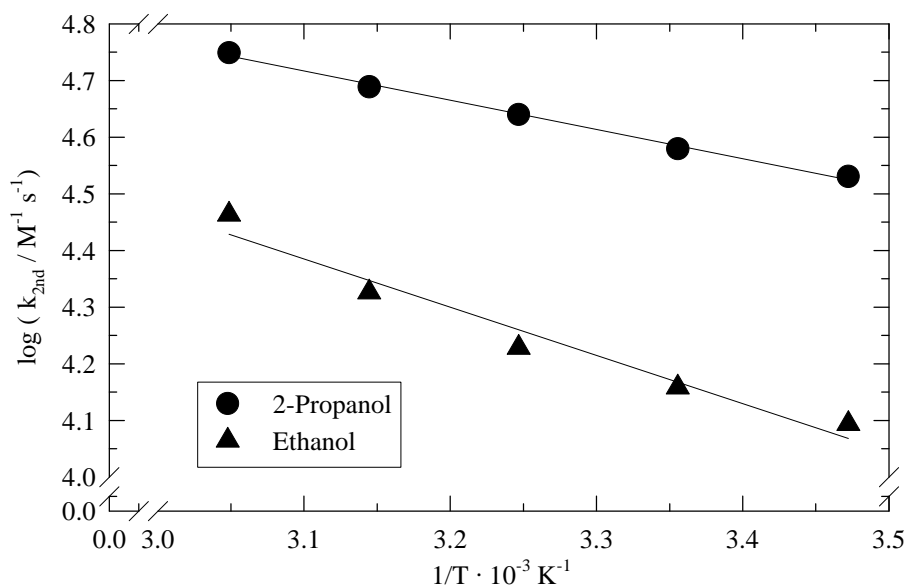


**Abb. 3.49:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Ethanolkonzentration und der Temperatur für Reaktion (R-70) ( $\text{pH} = 9$ ).

**Tab. 3.45:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Ethanol (R-70) unter Variation der Temperatur (pH = 9).

T / [K]	$k_{(R-70)} / 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
288	(1,2 ± 0,1)
298	(1,4 ± 0,1)
308	(1,7 ± 0,3)
318	(2,1 ± 0,2)
328	(2,9 ± 0,7)

Aus diesen Meßdaten wurde die in Abbildung 3.50 dargestellte Arrhenius-Auftragung erstellt.

**Abb. 3.50:** Arrhenius-Auftragung für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Ethanol (R-70) und 2-Propanol (R-71), pH = 9.

Der entsprechende Arrhenius-Ausdruck der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Ethanol nach Reaktion (R-70) lautet demnach:

$$k(T)_{(R-70)} = (9,4 \pm 1,4) \cdot 10^6 \cdot \exp [-(1900 \pm 700) \text{ K}/T] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

woraus sich die in Tabelle 3.46 zusammengefaßten Aktivierungsparameter berechnen lassen.

**Tab. 3.46:** Darstellung der Aktivierungsparameter für Reaktion des Carbonatradikalanions mit Ethanol (R-70).

Reaktion	$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (R-70)	(16 ± 6)	(14 ± 5)	(49 ± 29)	- (120 ± 18)

Bisher findet man in der Literatur für die temperaturabhängigen Messungen keine vergleichbaren Daten. Lediglich bei Zimmertemperatur (T = 298 K) wurde die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Ethanol bereits untersucht. Eine Gegenüberstellung dieses Ergebnisses zu dem in dieser Arbeit bestimmten findet sich in Tabelle 3.47.

Ein Vergleich dieser beiden Geschwindigkeitskonstanten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

**Tab. 3.47:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Ethanol (R-70).

Reaktion	Diese Arbeit	Referenz
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (R-70)	(1,4 ± 0,1) · 10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1,5 · 10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (*) [108]

\*: Diese Experimente wurden bei pH = 12,1 - 12,7 durchgeführt.

Berechnet man mit Hilfe der Methode nach Benson die Bindungsstärke der möglichen aufzubrechenden C-H-Bindungen, so können drei mögliche Reaktionspfade der H-Abstraktion angegeben werden.

Durch Alfassi und Golden [109] wurde die Bindungsstärke der α-C-H-Bindung im Ethanolmolekül zu  $BDE_{(CH_3CH(-H)OH)} = (389 \pm 4)$  kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt. Die Bindungsstärken der anderen X-H Bindungen wurden nach der Inkrementmethode nach Benson berechnet. Tabelle 3.48 faßt die berechneten Bindungsstärken zusammen. In einer zusätzlichen Spalte sind die nach der in Gleichung (Glg.-38) beschriebenen Korrelation zu Berechnung der Geschwindigkeitskonstante aus gegebener Bindungsstärke ermittelten Zahlenwerte dargestellt.

**Tab. 3.48:** Gegenüberstellung der aus Gleichung (Glg.-38) berechneten Geschwindigkeitskonstanten der H-Abstraktionsreaktion mit dem experimentell bestimmten Wert für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit Ethanol (R-70).

Abstraktionsposition	BDE / kJ mol <sup>-1</sup>	k <sub>H-Abs, calc.</sub> / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>exp.</sub> / M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub> (-H)CH <sub>2</sub> OH	411	5,0 · 10 <sup>1</sup>	
CH <sub>3</sub> CH(-H)OH	(389 ± 4) [109]	3,5 · 10 <sup>3</sup>	(1,4 ± 0,1) · 10 <sup>4</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-H	436	0,32	

Anhand dieser Tabelle wird deutlich, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante am besten mit einer H-Abstraktion durch das Carbonatradikalanion am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Ethanols zu erklären ist. Die große Abweichung des berechneten zum experimentell bestimmten Wert läßt sich durch die Ungenauigkeit der Korrelation aus Gleichung (Glg.-38) erklären.

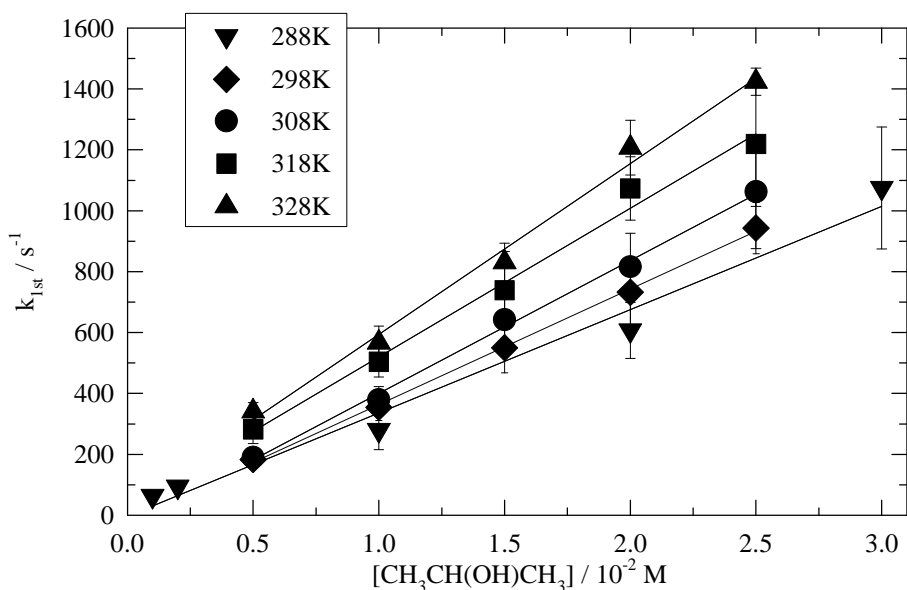
### 3.8.3 Die Reaktion von CO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit 2-Propanol

Die Reaktion des Carbonatradikalanions mit 2-Propanol nach:



wurde unter Variation der Temperatur im Intervall von 288 K ≤ T ≤ 328 K in 10 K Schritten untersucht. Für Zimmertemperatur (T = 298 K) konnte die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Carbonatradikalanions mit 2-Propanol zu k<sub>(R-71)</sub> = (3,8 ± 0,2) · 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bestimmt werden.

Eine graphische Zusammenfassung der Meßergebnisse bei den verschiedenen Temperaturen zeigt Abbildung 3.51. Die aus ihr berechneten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind in Tabelle 3.49 zusammengefaßt.



**Abb. 3.51:** Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der 2-Propanol-Konzentration und der Temperatur für Reaktion (R-71) (pH = 9).

**Tab. 3.49:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion von CO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit 2-Propanol (R-71) unter Variation der Temperatur (pH = 9).

T / [K]	k <sub>(R-71)</sub> / 10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
288	(3,4 ± 0,9)
298	(3,8 ± 0,2)
308	(4,4 ± 0,5)
318	(4,9 ± 0,9)
328	(5,6 ± 0,9)

Aus diesen Meßdaten wurde die in Abbildung 3.50 dargestellte Arrhenius-Auftragung erstellt. Der entsprechende Arrhenius-Ausdruck der Reaktion des Carbonatradikalanions mit 2-Propanol nach Reaktion (R-71) lautet demnach:

$$k(T)_{(R-71)} = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^6 \cdot \exp [-(1200 \pm 100) \text{ K/T}] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

woraus sich die in Tabelle 3.50 zusammengefaßten Aktivierungsparameter berechnen lassen.

**Tab. 3.50:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit 2-Propanol (R-71).

Reaktion	$E_A$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\ddagger$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\text{CO}_3^- + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ (R-71)	(10 ± 1)	(8 ± 1)	(47 ± 17)	-(133 ± 35)

Einen Vergleich der bisher publizierten Geschwindigkeitskonstanten zu dem in dieser Arbeit experimentell bestimmten Wert für Reaktion (R-71) zeigt Tabelle 3.51.

**Tab. 3.51:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit 2-Propanol (R-71) mit Literaturdaten.

$k_{(\text{R-71}), 298 \text{ K}} / \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Referenz
$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$	Diese Arbeit
$< 4 \cdot 10^4$	Chen et al. [110]
$3,9 \cdot 10^4$	Kuz'min [108]

Der Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zu den Literaturdaten zeigt in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung.

Eine H-Abstraktionsreaktion durch Carbonatradikalanion kann sowohl an den Methylgruppen, wie auch am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des 2-Propanols erfolgen. Eine Abstraktion des H-Atoms an der Alkoholfunktion ist ebenfalls nicht auszuschließen, ist aber aufgrund der hohen Bindungsstärke von etwa 440 kJ mol<sup>-1</sup> (vgl. Tab. 3.48) eher unwahrscheinlich.

Die Bindungsstärke der C-H-Bindung in Position (b) beträgt nach Golden und Benson (381 ± 4) kJ mol<sup>-1</sup> [111]. Da die Bindungsstärke der C-H-Bindung der Methylgruppen nicht publiziert ist, wurde sie nach der Inkrementmethode nach Benson zu 410 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt. Unter Verwendung der Korrelation aus Gleichung (Glg.-38) kann Tabelle 3.52 erstellt werden, in der eine Gegenüberstellung der Bindungsstärke zu der daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der H-Abstraktionsreaktion durchgeführt wurde.

**Tab. 3.52:** Gegenüberstellung der aus Gleichung (Glg.-38) berechneten Geschwindigkeitskonstanten möglicher H-Abstraktionsreaktionen mit dem experimentell bestimmten Wert für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit 2-Propanol (R-71).

Abstraktionsposition	BDE kJ mol <sup>-1</sup>	$k_{\text{H-Abs. calc.}}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$k_{\text{exp.}}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO-H	440	0,14	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(H)OH	(381 ± 4) [111]	1,7 · 10 <sup>4</sup>	(3,8 ± 0,2) · 10 <sup>4</sup>
CH <sub>2</sub> (H)CHOHCH <sub>3</sub>	410	5,5 · 10 <sup>1</sup>	

Wie schon bei der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Ethanol (R-70) sollte auch die Reaktion von CO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit 2-Propanol aufgrund der niedrigen Bindungsenergie durch H-Abstraktionsreaktion des H-Atoms am α-Kohlenstoffatom ablaufen. Die aus Gleichung (Glg.-38) errechnete Geschwindigkeitskonstante steht im Rahmen der Ungenauigkeiten in guter Übereinstimmung zu dem experimentell bestimmten Zahlenwert.

### 3.8.4 Die Reaktion von CO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit Methanol

Bei der Untersuchung der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Methanol, nach

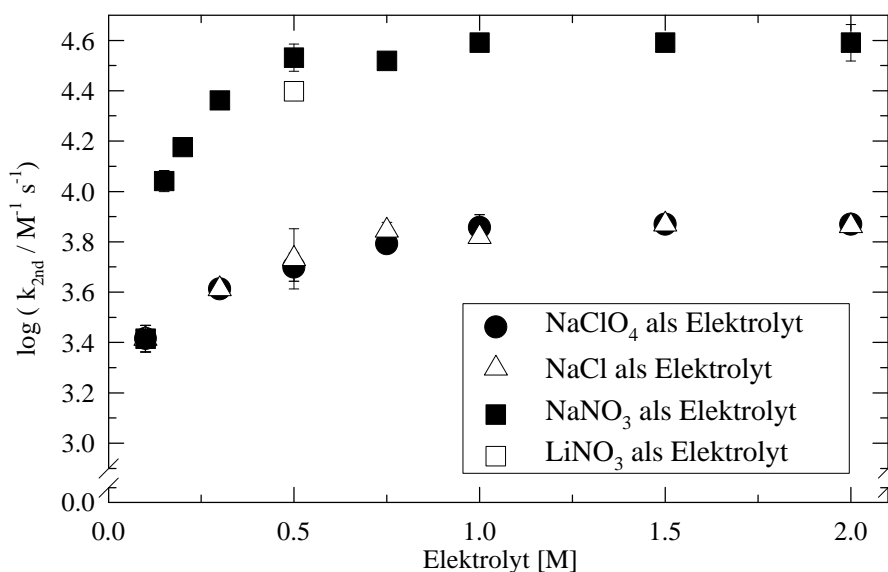


wurden die Ionenstärkeeffekte der verschiedenen Elektrolyte NaCl, NaClO<sub>4</sub> und NaNO<sub>3</sub> auf die Geschwindigkeitskonstante untersucht. Tabelle 3.53 gibt eine Übersicht über die aus den verschiedenen Experimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, die in einer logarithmischen Auftragung in Abbildung 3.52 zusammengefaßt sind.



**Tab. 3.53:** Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Methanol bei verschiedenen Elektrolyten zur Einstellung der Ionenstärke der Meßlösung ( $T=298\text{ K}$ ,  $\text{pH}=9,0$ ).

Ionenstärke / M	$k_{(\text{R-72}) 298\text{ K}} (\text{NaClO}_4)$	$k_{(\text{R-72}) 298\text{ K}} (\text{NaCl})$	$k_{(\text{R-72}) 298\text{ K}} (\text{NaNO}_3)$
0,1	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$
0,15	---		$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^4$
0,2	---		$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^4$
0,3	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$
0,5	$(5,0 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(5,4 \pm 1,3) \cdot 10^3$	$(3,4 \pm 0,4) \cdot 10^4$
0,75	$(6,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(7,0 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$
1,0	$(7,2 \pm 0,8) \cdot 10^3$	$(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(3,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$
1,5	$(7,4 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(7,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(3,9 \pm 0,2) \cdot 10^4$
2,0	$(7,4 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(7,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(3,9 \pm 0,6) \cdot 10^4$

**Abb. 3.52:** Einfluß der Ionenstärke auf die Reaktion des  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanions mit Methanol (R-72) in wäßriger Lösung bei verschiedenen Elektrolyten ( $T = 298\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 9$ ).

Neben diesen Messungen bei Zimmertemperatur wurde mit diesem Reaktionssystem erstmals die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion bei verschiedenen Ionenstärken untersucht. Dazu wurde die Ionenstärke der Meßlösung durch die Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  variiert. Die aus diesen Messungen erhaltenen Arrhenius-Auftragungen sind in Abbildung 3.53 zusammengefaßt. Aus den linearen

Regressionen konnten die folgenden Arrhenius-Gleichungen ermittelt werden. Tabelle 3.54 zeigt die erhaltenen dargestellten Aktivierungsparameter.

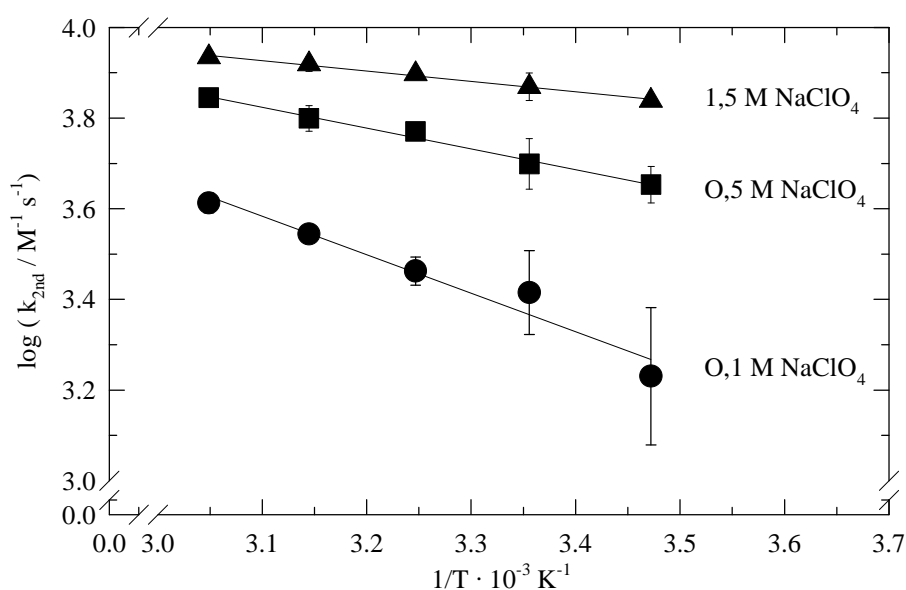
$$k(T)_{(R-72), I=0,1M} = (1,7 \pm 0,1) \cdot 10^6 \cdot \exp [-(1900 \pm 800) \text{ K/T}] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(T)_{(R-72), I=0,5M} = (1,8 \pm 0,9) \cdot 10^5 \cdot \exp [-(1100 \pm 200) \text{ K/T}] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(T)_{(R-72), I=1,5M} = (4,3 \pm 1,1) \cdot 10^4 \cdot \exp [-(500 \pm 80) \text{ K/T}] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**Tab. 3.54:** Darstellung der Aktivierungsparameter für die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Methanol bei verschiedenen Ionenstärken der Meßlösung (R-72).

[NaClO <sub>4</sub> ] [M]	E <sub>A</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sup>‡</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔG <sup>‡</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔS <sup>‡</sup> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
0,1	(16 ± 7)	(14 ± 6)	(53 ± 27)	- (134 ± 8)
0,5	(9 ± 2)	(7 ± 1)	(52 ± 38)	- (153 ± 76)
1,5	(4 ± 1)	(2 ± 1)	(51 ± 21)	- (165 ± 42)



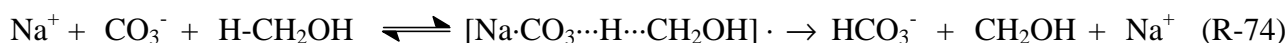
**Abb. 3.53:** Temperaturabhängigkeit der Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Methanol unter Variation des Elektrolytgehalts ( $\text{NaClO}_4$ ) bei  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 9,0$ .

Die aus diesen Messungen erhaltenen Parameter stellen die erste systematische Untersuchung der kombinierten Temperatur- und Ionenstärkeeffekte auf die Reaktion eines Radikalanions in

wäßriger Lösung dar. Betrachtet man die in Tabelle 3.54 zusammengefaßten Parameter, so erkennt man, daß mit zunehmender Ionenstärke die Aktivierungsenergien der Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Methanol signifikant kleiner werden. Gleichzeitig dazu nehmen die präexponentiellen Faktoren der Arrhenius-Ausdrücke deutlich ab. Dementsprechend werden auch die Aktivierungsentropien mit zunehmender Ionenstärke immer negativer. Das heißt, daß die Übergangszustände der Reaktion immer geordneter sind. Herrmann [37] interpretiert diese Beobachtung über die Stabilisierung dieser Effekte durch eine zunehmende Ionenpaarbildung des aktivierten Komplexes durch die steigende  $\text{NaClO}_4$  Konzentration. Die Konzentration dieser Komponente ist im vorliegenden System die einzige, die bei der Durchführung der einzelnen Experimente variiert worden ist. So kann die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktion wie folgt formuliert werden:



Erhöht man nun die Elektrolytkonzentration und somit die  $\text{Na}^+$ -Konzentration, so kann man die Reaktionsgleichung nach



formulieren. Man erkennt, daß der anionische aktivierte Komplex aus Reaktion (R-73) durch Wechselwirkungen mit den Natriumkationen energetisch stabilisiert werden kann (R-74). Das würde eine Herabsetzung der energetischen Barriere des aktivierten Komplexes bedeuten. Für diese Aussage spricht, daß mit zunehmender  $\text{NaClO}_4$  Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit des Reaktionssystems ansteigt (vgl. Abbildung 3.52). Aus dieser Annahme resultiert, daß die Geschwindigkeit der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Methanol durch die Bildungsgeschwindigkeit des aktivierten Komplexes bestimmt wird. Aus der Abbildung 3.52 wird deutlich, daß man die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beliebig durch Zugabe des Elektrolyten erhöhen kann. Ab einer bestimmten Konzentration von  $\text{NaClO}_4$  (hier 0,8 M) wird die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Methanol nicht mehr schneller. Offensichtlich wirken hier der Absenkung der energetischen Barriere des aktivierten Komplexes durch  $\text{Na}^+$ -Ionen andere Kräfte entgegen. Dabei könnte es sich um Käfigeffekte handeln, die durch die große Anzahl an Elektrolytionen in der Lösung hervorgerufen werden. So kann sowohl das Carbonatradikalanion als auch der Reaktand durch gleichnamig geladene Moleküle derart umgeben sein, daß eine räumlich Annäherung zur Bildung einer „reaktiven“ Verbindung aufgrund von Abstoßung erschwert wird.

### 3.9 Modellrechnungen zum Einfluß von Reaktionen des Carbonatradikalanions auf die Chemie der flüssigen Phase von Aerosolpartikeln

Eine Auswahl der in Kapitel 3.7 erhaltenen kinetischen Daten werden in einem einfachen Modell zur Abschätzung der Bedeutung der Chemie des Carbonatradikalanions auf mögliche Abbaureaktionen in der flüssigen Phase ihre Anwendung finden.

Durch Erosion kann carbonathaltiges Gestein ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) als Partikel in die Troposphäre gelangen. Somit stehen diese Partikel als Kondensationskeim zur Bildung von Aerosolen zur Verfügung. Besonders bei alkalischen Aerosolen wurden große Konzentrationen an Carbonatanionen festgestellt [112, 113]. Auf photochemischem Weg können aus Carbonatanionen und Hydrogencarbonatanionen  $\text{CO}_3^-$  und  $\text{HCO}_3^-$  Radikale in der wäßrigen Phase von Aerosolpartikeln gebildet werden. Damit stellt das  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanion einen möglichen Reaktionspartner für gelöste Substanzen in der Flüssigkeit dar. Als dominierendes Radikal findet man tagsüber in Tröpfchen das  $\cdot\text{OH}$  Radikal mit einer maximalen Konzentration von  $5,8 \cdot 10^{-9}$  M [114], mit dem das Carbonatradikalanion in Konkurrenz zu möglichen Reaktionspartnern steht. Tabelle 3.55 zeigt eine Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Carbonatradikalanions und des Hydroxylradikals mit aromatischen Verbindungen. Dabei wurden insbesondere die Reaktionen berücksichtigt, deren kinetischen Daten im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden.

**Tab. 3.55:** Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von  $\text{CO}_3^-$  und OH mit verschiedenen aromatischen Verbindungen.

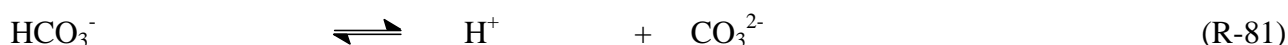
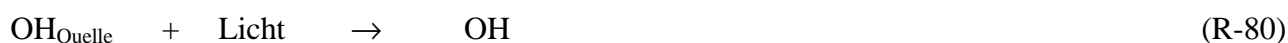
Verbindung	$k_{298\text{K}, \text{CO}_3^-} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{298\text{K}, \text{OH}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Hydrochinondimethylether	$(3.0 \pm 0.6) \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^9$ [115]
4-Methylanisol	$(9.7 \pm 1.7) \cdot 10^5$	nicht verfügbar
p-Xylol	$(3.8 \pm 0.9) \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^9$ [116]
Toluol	$(6.8 \pm 2.3) \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^9$ [117]
Benzol	$(3.2 \pm 0.7) \cdot 10^5$	$7.6 \cdot 10^9$ [118]
Chlorbenzol	$(2.7 \pm 0.6) \cdot 10^5$	$4.3 \cdot 10^9$ [118]
Benzonitril	$(1.4 \pm 0.5) \cdot 10^4$	$3.9 \cdot 10^9$ [119]
Nitrobenzol	$< 1.3 \cdot 10^2$	$3.9 \cdot 10^9$ [45]

Ein Blick auf Tabelle 3.55 zeigt, daß alle Reaktionen des Hydroxylradikals mit den Aromaten mit einer sehr großen Geschwindigkeitskonstante ablaufen. Demgegenüber scheint das Carbonatradikalanion deutlich selektiver zu reagieren. Während die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Hydrochinondimethylether nur um zwei Größenordnungen langsamer abläuft als die vergleichbare Reaktion des OH Radikals, beträgt der Unterschied in der Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Nitrobenzol bereits sieben Größenordnungen.

Bei der Durchführung der Modellrechnungen soll nun untersucht werden, in welchen Reaktionssystemen das Carbonatradikalanion ein möglicherweise wichtiger Reaktionspartner beim Abbau von aromatischen Verbindungen in der flüssigen Phase von Aerosolpartikeln sein kann. Exemplarisch wurden die Rechnungen für drei verschiedene Szenarien durchgeführt.

1. Die Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit Hydrochinondimethylether läuft annähernd so schnell ab, wie die Reaktion von OH mit diesem Aromaten.
2. Die Reaktion des Carbonatradikalanion mit Benzol ist um die Hälfte langsamer als die Reaktion des Hydroxylradikals mit Benzol.
3. In diesem Modellsystem ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von OH mit Nitrobenzol um sieben Größenordnungen schneller als die vergleichbare Reaktion des Carbonatradikalanions.

Den Berechnungen liegt ein einfaches Modellsystem zugrunde, das bereits von Hong et al. bei der Diskussion oxidativer Reinigung von Gewässern verwendet wurde [103].



Aus diesen neun Reaktionsgleichungen wurden mit Hilfe einer Software (GEPASI, [120, 121]) ein Modell entwickelt, das aus bekannten kinetischen Daten Konzentrations-Zeit Profile für komplexere Reaktionsmechanismen berechnen kann.

„A“ steht in den oben aufgeführten Reaktionsgleichungen für „Aromat“, also der aromatischen Verbindung, die im Rahmen der Rechnungen gerade eingesetzt wurde. Die  $\text{HCO}_3^-$  Konzentration wurde zu  $5 \cdot 10^{-3}$  M festgesetzt. Dieser Wert wird von Staehelin et al. als Mittelwert der Konzentrationen an Carbonat in Meerwasser und Grundwasser angegeben [122]. Mit Hilfe des oben dargestellten Reaktionsschemas ist man in der Lage, Abbauprozesse in flüssiger Phase beschreiben zu können. Neben einer möglichen Abbaureaktion der aromatischen Verbindungen durch das Hydroxylradikal (OH), finden die Reaktionen des Carbonatradikalanions und seiner konjugierten Base,  $\text{HCO}_3^-$  ihre Berücksichtigung. Zusätzlich zu diesen Reaktionen ist die Rekombinationsreaktion des Carbonatradikalanions in den Mechanismus eingebunden. Reaktion (R-80) wurde eingeführt, um eine kontinuierliche Quelle an OH Radikal im Mechanismus zu haben. In den folgenden Tabellen 3.56 und 3.57 sind die gewählten Reaktionsbedingungen aufgeführt, die bei den durchgeführten Modellrechnungen eingesetzt wurden. Alle Simulationen wurden bei einem pH-Wert von 7,0 durchgeführt.

**Tab. 3.56:** Zusammenfassung der im Simulationsprogramm Gepasi verwendeten Ausgangskonzentrationen der Reaktanden (pH = 7).

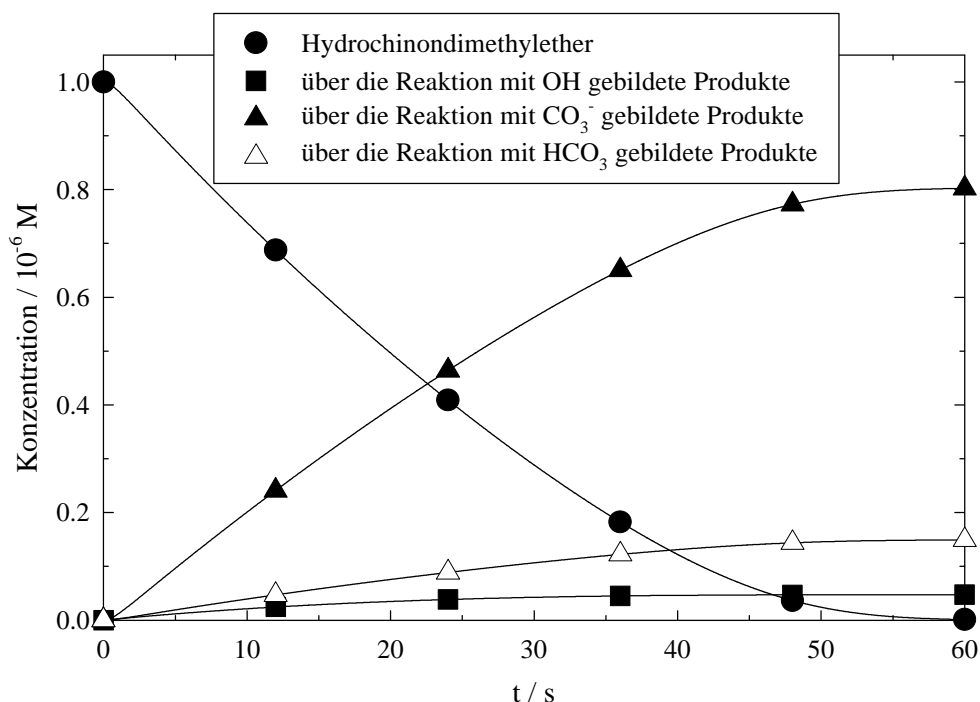
Verbindung	Konzentration / M	Verbindung	Konzentration / M
A	$1 \cdot 10^{-6}$	$\text{HCO}_3$	0
$A_{\text{prod.,CO}_3^-}$	0	$\text{HCO}_3^-$	$5 \cdot 10^{-3}$
$A_{\text{prod.,HCO}_3}$	0	$\text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-7}$
$A_{\text{prod.,OH}}$	0	OH	0
$\text{CO}_3^-$	0	$\text{OH}^-$	$1 \cdot 10^{-7}$
$\text{CO}_3^{2-}$	0		

**Tab. 3.57:** Zusammenfassung der im Simulationsprogramm Gepasi verwendeten Reaktionsbedingungen (pH = 7,0).

Reaktion Nr.		$k_{2nd} / M^{-1} s^{-1}$	$k_{rück} / M^{-1} s^{-1}$
R-75	Hydrochinondimethylether	$7 \cdot 10^9$	
	Benzol	$7,6 \cdot 10^9$	---
	Nitrobenzol	$3,9 \cdot 10^9$	
R-76	Hydrochinondimethylether	$3 \cdot 10^7$	
	Benzol	$3,2 \cdot 10^5$	---
	Nitrobenzol	130	
R-77	Hydrochinondimethylether	$2,8 \cdot 10^5$	
	Benzol	$3 \cdot 10^3$	---
	Nitrobenzol	130	
R-78		$1,5 \cdot 10^7$	---
R-79		$4,2 \cdot 10^8$	---
R-80		$1 \cdot 10^3$	---
R-81		$4,7 s^{-1}$	$1 \cdot 10^{11}$
R-82		$2,51 \cdot 10^3 s^{-1}$	$1 \cdot 10^{11}$
R-83		$3,44 \cdot 10^7$	---

Die Ergebnisse der Berechnungen sind im folgenden dargestellt.

Abbildung 3.54 illustriert den Abbau von Hydrochinondimethylether in wäßriger Lösung in Gegenwart von OH, HCO<sub>3</sub> und CO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Radikalen.



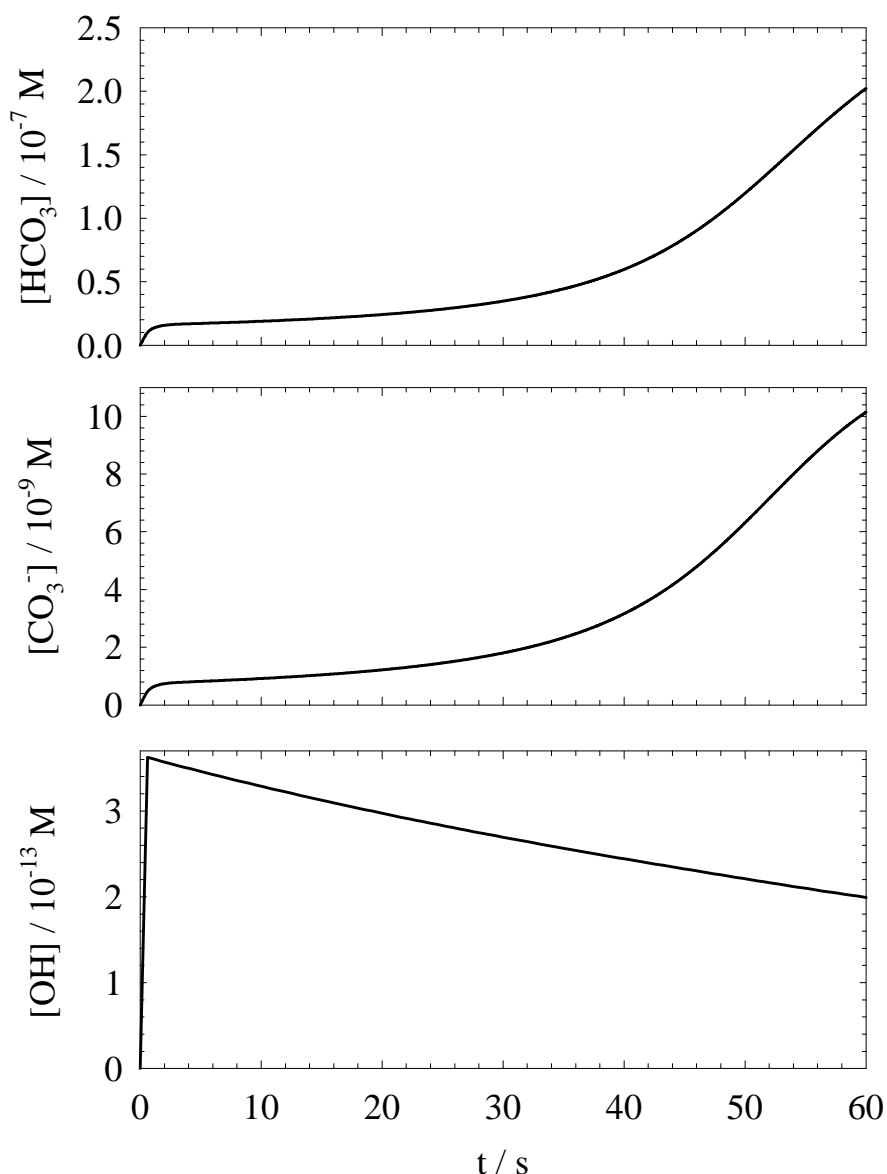
**Abb. 3.54:** Abbau von Hydrochinondimethylether in carbonathaltigen Systemen (pH = 7).

Man erkennt deutlich, der Abbau des Aromaten durch die Reaktion mit dem Carbonatradikalanion dominiert wird. Die zweitwichtigste Abbaureaktion stellt die Reaktion von Hydrochinondimethylether mit dem Hydrogencarbonatradikal dar. In diesem Modellsystem ist die Reaktion von Hydroxylradikalen mit der aromatischen Verbindung von untergeordneter Bedeutung. Eine Erklärung dieser Beobachtung kann sein, daß alle Hydroxylradikale mit dem in Lösung befindlichen Hydrogencarbonatanion und Carbonatanionen unter Bildung von HCO<sub>3</sub><sup>•</sup> und CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> Radikalen reagieren, da die Ausgangskonzentration von Hydrogencarbonatanionen 1000 mal größer ist als die des Aromaten. Da unter den gewählten Reaktionsbedingungen, bei pH = 7 die Reaktion von OH mit Hydrogencarbonatanionen unter Bildung des Hydrogencarbonatradikals der Reaktion von OH mit CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> bevorzugt ist, sollen in Abbildung 3.55 die zeitliche Entwicklung der Bildung von HCO<sub>3</sub><sup>•</sup>- und OH-Radikalen miteinander verglichen werden.

Anhand dieser Abbildung wird deutlich, daß sowohl die Konzentration an gebildeten HCO<sub>3</sub><sup>•</sup>-Radikalen als auch die Carbonatradikalanionkonzentrationen um 5, bzw. 4 Größenordnungen höher sind als die des Hydroxylradikals. Aufgrund dieser Tatsache kann erklärt werden, daß der Abbau



des Hydrochinondimethylethers von den Reaktionen des Carbonatradikalanions und Hydrogencarbonatradikals dominiert wird.

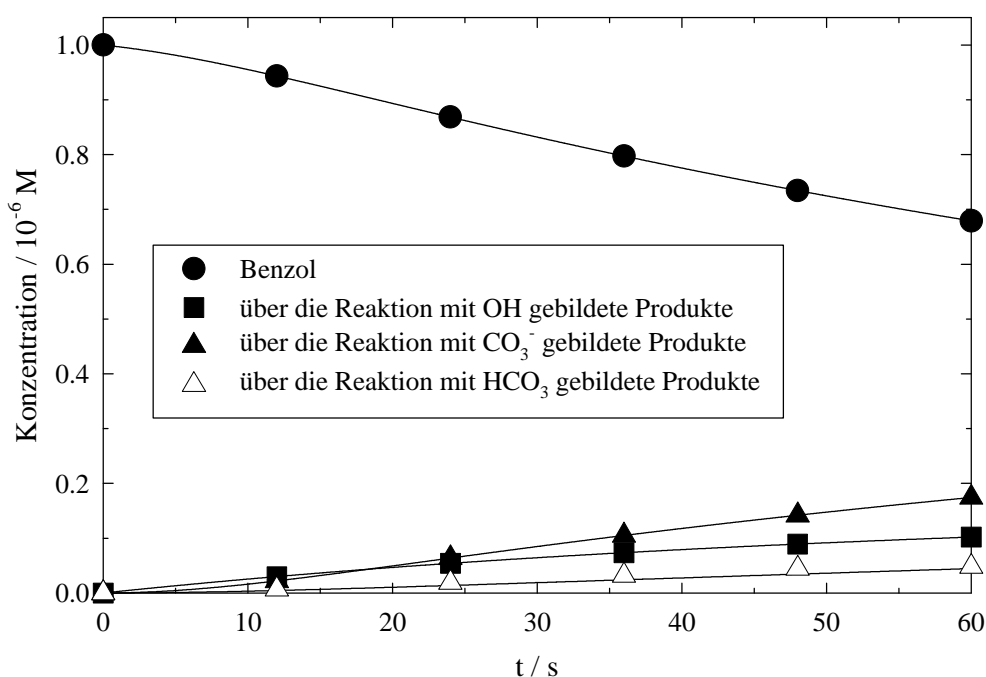


**Abb. 3.55:** Konzentrations-Zeit-Profile von  $\text{HCO}_3^-$  (Oben),  $\text{CO}_3^{2-}$  (Mitte) und  $\text{OH}^-$  (Unten) in der Folge des zuvor beschriebenen Reaktionsmechanismus zum Abbau von Aromaten in wässriger Lösung ( $\text{pH} = 7$ ).

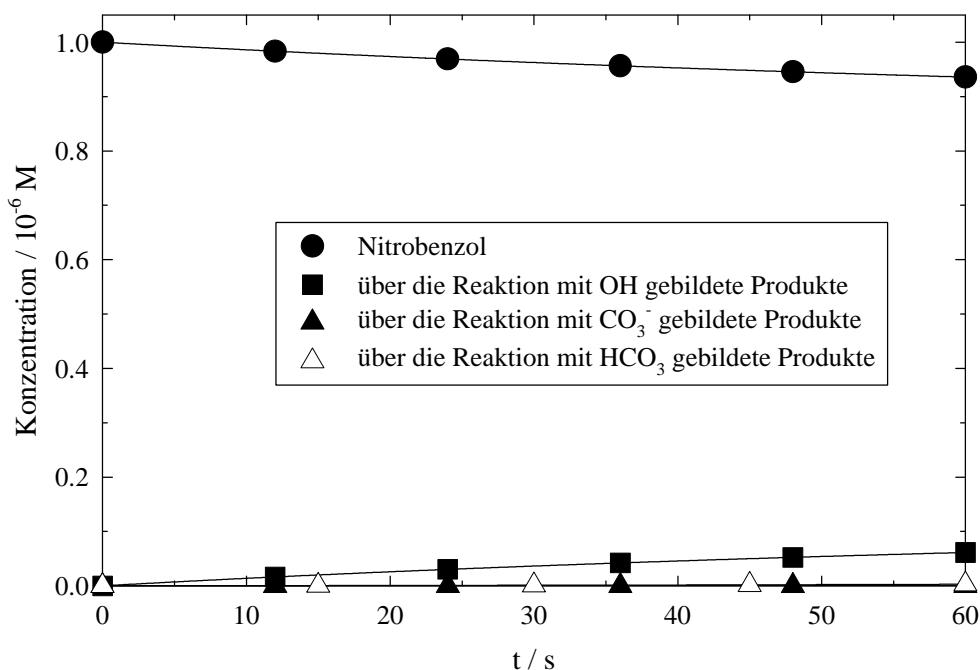
In zusätzlichen Experimenten wurde der Einfluß der Selbstreaktion des Carbonatradikalanions, nach Reaktion (R-85) auf den Abbau aromatischer Verbindungen in Wasser untersucht. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion besitzt die gleiche Größenordnung wie die der Reaktion von  $\text{CO}_3^{2-}$  mit Hydrochinondimethylether. In dem vorliegenden System ist jedoch der dominierende

Reaktionspfad des  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanions in der Reaktion mit dem Aromaten und dem Dissoziationsgleichgewicht mit dem Hydrogencarbonatradikal zu sehen. Diese Reaktionsschritte laufen deutlich effektiver ab, als die Rekombinationsreaktion. Bei der Betrachtung von Abbildung 3.54 wird deutlich, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen bereits nach 60 Sekunden die komplette Stoffmenge an Aromat durch die Radikale abgebaut ist.

Abbildung 3.56 beschreibt den Abbau von benzolhaltigem Wolkenwasser durch freie Radikale, wie OH,  $\text{HCO}_3$  und  $\text{CO}_3^-$ . Wie schon im vorangegangenen Beispiel, wird auch der Abbau von Benzol durch die Reaktion mit dem Carbonatradikalanion dominiert. Von niedrigster Bedeutung ist hier die Reaktion des Benzol mit Hydrogencarbonatradikalen. War die Reaktion des Hydroxylradikals mit der aromatischen Verbindung im ersten Beispiel noch von untergeordneter Bedeutung, so nimmt ihr Einfluß im zweiten Modellsystem zu. Diese Beobachtung liegt in der um 4 Größenordnungen höheren Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH mit Benzol begründet. Da bei der Reaktion des Carbonatradikalanions mit Benzol die Geschwindigkeitskonstante um zwei Größenordnungen langsamer ist, als die vergleichbare  $\text{CO}_3^-$ -Rekombinationsreaktion, nimmt der Einfluß der Rekombination auf den Gesamtabbau des  $\text{CO}_3^-$  zu.



**Abb. 3.56:** Abbau von Benzol in carbonathaltigen Systemen (pH = 7).



**Abb. 3.57:** Abbau von Nitrobenzol in carbonathaltigen Systemen (pH =7).

Abbildung 3.57 beschreibt den Modellfall, daß die Reaktion des Carbonatradikalanions um mehr als sieben Größenordnungen langsamer abläuft als die vergleichbare Reaktion des Hydroxylradikals. Als aromatische Modellsubstanz wurden die Reaktionen von Nitrobenzol mit  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und OH eingesetzt. Aus der Abbildung 3.57 wird ersichtlich, daß der Abbau des Aromaten durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen dominiert wird. Nur ein zu vernachlässigender kleiner Anteil des Nitrobenzol wird durch die Reaktion mit Hydrogencarbonatradikalen und Carbonatradikalanionen abgebaut.

Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnung können wie folgt zusammengefaßt werden. Ist die Differenz der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$  mit aromatischen Verbindungen zu den analogen Reaktionen des Hydroxylradikals nicht größer als fünf Größenordnungen, so können Abbaureaktionen dieser Aromaten durch die Reaktionen mit  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$  als der dominierende Reaktionspfad in wäßriger Phase betrachtet werden. Werden die Differenzen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten größer als fünf Größenordnungen, so erfolgt die Zersetzung des Aromaten hauptsächlich durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen.

Damit steht die Aussage dieser Experimente in Übereinstimmung zu einer Publikation von Larson et al. [13]. Die Autoren berichten über die Reaktivität des Carbonatradikalanions mit möglichen Bestandteilen von Regenwasser und Tröpfchen und weisen in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung des Carbonatradikalanions für Abbaureaktionen von Schadstoffen hin.

## 4 Atmosphärenchemische Relevanz der Ergebnisse dieser Arbeit

Ein Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Prozesse kann innerhalb der flüssigen Phase von Wolken, Nebel und Regen, wie auch im wäßrigen Aerosol innerhalb der Troposphäre ablaufen. Die Untersuchung der Radikalchemie in der wäßrigen troposphärischen Phase stellt ein Forschungsgebiet dar, daß in den letzten zehn Jahren an Bedeutung zum Verständnis von Abbaureaktionen von Schadstoffen gewonnen hat. Der Einfluß der troposphärischen Flüssigphasenchemie auf die gesamte Chemie der Troposphäre ist zum heutigen Zeitpunkt noch nicht vollständig untersucht und geklärt.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit konnten Parameter erstellt werden, die in aktuelle und noch zu entwickelnde Modelle eingebracht werden können. Diese Modelle sollten dazu dienen, die gesamte Chemie der Troposphäre auf regionaler und auch globaler Ebene, unter Beteiligung von Radikalreaktionen in der Flüssigphase, besser verstehen zu können.

Als Quellen von Radikalen in der wäßrigen Phase kommen zwei wesentliche Prozesse in Frage: Nach photochemischer oder chemischer Radikalbildung in der Gasphase folgt anschließend ein Phasentransfer in die Flüssigkeit. Zusätzlich dazu können Radikale direkt in der flüssigen Phase erzeugt werden. Bei Radikalen kann man zwischen primären und sekundären Radikalen unterscheiden. Werden die Radikale ausschließlich auf photochemischem Weg gebildet oder gelangen über die Gasphase in die Flüssigkeit, so spricht man von primären Radikalen. Das wichtigste Radikal dieser Klasse ist das Hydroxylradikal (OH). Dieses wird sowohl in der Gasphase als auch in der wäßrigen Phase durch photochemische Prozesse gebildet. Außerdem kann es durch Phasentransferreaktionen in die wäßrige Phase gelangen. Ein zweiter wichtiger Vertreter der Gruppe der primären Radikale ist das Nitratradikal ( $\text{NO}_3$ ). Da es tagsüber äußerst effektiv photolysiert werden kann (vgl. (R-7) und (R-8)), tritt es nur nachts in bedeutenden Konzentrationen auf. Aufgrund seines starken Oxidationspotentials ist das Nitratradikal in der Lage eine Vielzahl von Oxidationsreaktionen einzugehen.

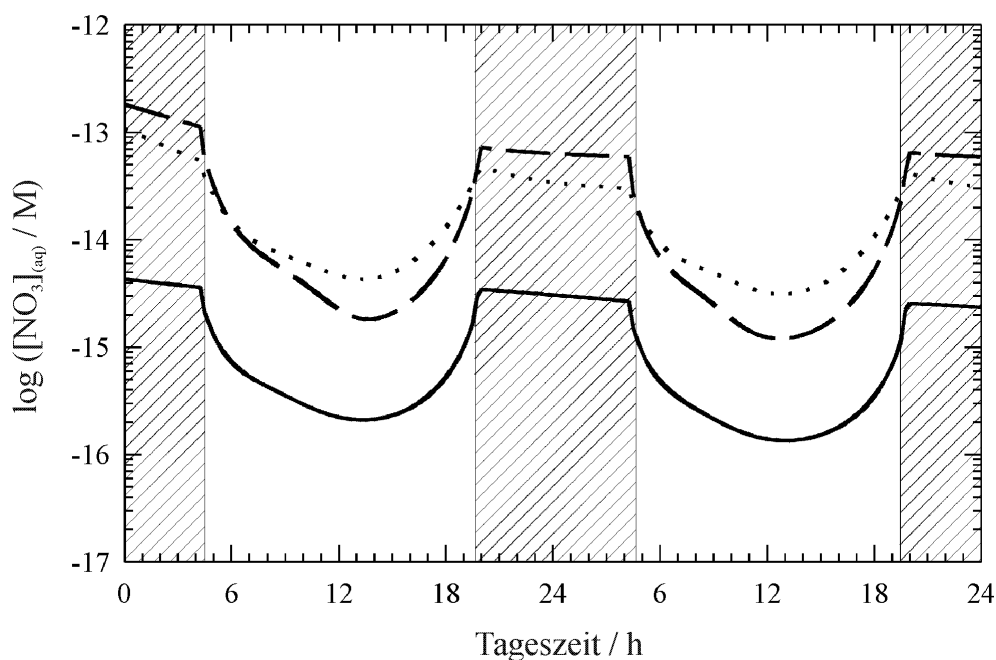
Neben den „klassischen“ Flüssigphasenreaktionen in Wolken oder Nebel, können chemische Reaktionen ebenfalls in der wäßrigen Phase von Aerosolpartikeln ablaufen. Kurz nach der Entstehung eines Aerosolpartikels durch Ruß oder  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  kann die Oberfläche durch Wasser bedeckt werden. Ein Phasentransfer von in der Gasphase gebildeten Radikalen, wie OH und  $\text{NO}_3$ , ist daher auch in die wäßrige Phase von Aerosolpartikeln denkbar.

Während das Nitradikal vermutlich nur in der Gasphase gebildet wird und dann durch einen Phasentransfer in die flüssige Phase eingetragen wird, wird das Carbonatradikalanion nur in der Flüssigphase gebildet. Dabei bezeichnet man das  $\text{CO}_3^-$ -Radikalanion, wie auch alle weiteren Radikale und Radikalanionen, als Sekundärradikale. Diese werden durch Umsetzungen der Radikale OH und  $\text{NO}_3$  mit geeigneten Reaktionspartnern in wäßriger Lösung gebildet. Hauptquelle der Bildung des Carbonatradikalanions und seiner korrespondierenden Säure  $\text{HCO}_3$  stellt das Hydrogencarbonatanion ( $\text{HCO}_3^-$ ) dar. Dieses kann durch in Wasser gelöstes, aus der Luft stammendes  $\text{CO}_2$  gebildet werden. Im Rahmen dieses Prozesses können wohl keine signifikanten  $\text{CO}_3^-$ -Konzentrationen aufgebaut werden. Die Konzentration an Carbonat- und Hydrogencarbonatanionen in wäßriger Lösung kann größer sein, wenn diese Anionen als Bestandteil von carbonathaltigem Gestein in Aerosolpartikeln vorliegen. Die Anionen können durch Lösungsvorgänge in die wäßrige Phase der Aerosol gelangen. Hier könnte die Bildung von Carbonatradikalanionen gegenüber anderen Sekundärradikalen begünstigt sein. Diese Behauptung wird durch Arbeiten von Krivácsy et al. [98] und Sun et al. [113] gestützt. Im Zuge ihrer Untersuchungen konnten sie nachweisen, daß erhebliche Konzentrationen an  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  in der flüssigen Phase von Aerosolpartikeln vorliegen können. Krivácsy et al. haben bei ihren Feldmessungen Aerosole gesammelt und auf anorganische Ionen untersucht. Unter den gewählten Bedingungen einer leicht verschmutzten Atmosphäre städtischer Gebiete konnten sie Carbonatkonzentrationen von bis zu  $280 \text{ ng m}^{-3}$  nachweisen [98].

Die hier erwähnten Radikale können in einer Vielzahl von Reaktionen mit anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen reagieren. Bei diesen Reaktionen der Radikale  $\text{NO}_3$  und  $\text{CO}_3^-$  mit organischen Verbindungen können Folgereaktionen ausgelöst werden.

Zur Abschätzung der Bedeutung des  $\text{NO}_3$ -Radikals im atmosphärischen Tröpfchen muß eine Vielzahl von Faktoren berücksichtigt werden. Entscheidend sind dabei die Konzentrationen der gelösten möglichen Reaktanden und die Geschwindigkeitskonstanten mit dem  $\text{NO}_3$ -Radikal. Auch ist es von Bedeutung zu wissen, wie groß die Konzentration des  $\text{NO}_3$ -Radikals selbst in der wäßrigen Lösung ist. Diese Konzentration kann aber zur Zeit nur grob abgeschätzt werden, da die heterogenen Prozesse, die zur Aufnahme des  $\text{NO}_3$ -Radikals in die wäßrige Lösung führen, noch nicht bis ins Detail geklärt sind. Nach [3, 8, 97] kann die  $\text{NO}_3$ -Radikalkonzentration im Bereich von  $1 \cdot 10^{-14}$  bis  $1 \cdot 10^{-12}$  M liegen. Dabei ist die Konzentration sehr stark von den umgebenden Bedingungen abhängig. Dieses wird besonders deutlich bei der Betrachtung von Abbildung 4.1, in der Konzentrations-Zeit-Profile des Nitradikals über einen Zeitraum von 2 Tagen für

verschiedene Szenarien zusammengefaßt sind. Unterschieden wird hierbei zwischen Tröpfchen, die sich in einer städtischen, ländlichen oder marinen Umgebung befinden, Man erkennt deutlich, daß die Konzentration an  $\text{NO}_3$  im städtischen Milieu tagsüber die höchsten Werte erreicht. Nachts findet man unter ländlichen Bedingungen die höchsten Nitratradikalkonzentrationen. Eine Bewertung der Chemie des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten organischen Verbindungen ist daher nicht ganz einfach.



**Abb. 65:** Vergleich der, unter Verwendung von CAPRAM2.3 berechneten Konzentrationsprofile des Nitratradikals in wässriger Phase für städtische (.....), ländliche (-----) und marine (—) Bedingungen [97].

Dennoch scheint den Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit aromatischen Verbindungen, Terpenen und Aldehyden eine gewisse Bedeutung zuzukommen. In [12, 123-129] sind eine Vielzahl aromatischer Verbindungen als Bestandteil von Aerosolen und auch Regentropfen durch Feldmessungen identifiziert worden. Lüttke et al. weisen im Rahmen ihrer Untersuchungen besonders auf die Existenz von Phenol und nitrierten Phenolen in Wolkenröpfchen und Nebel hin [124, 125]. Cocke et al. konnten eine Vielzahl substituierter Benzoesäuren identifizieren [129]. Dabei ist bemerkenswert, daß ihr Anteil im Regenwasser über Stadtgebieten bedeutend größer ist als in ländlicheren Regionen. Eine Erklärung dafür ist, daß Benzoesäure über oxidative Prozesse aus anderen aromatischen Verbindungen entstehen kann. Ein möglicher Oxidationsmechanismus wird

in der Literatur von Vollhardt [130] und von Bierbach et al. [131] diskutiert. Im Zuge des postulierten Reaktionsmechanismus werden schlecht lösliche aromatische Verbindungen, wie Toluol oder Benzol, in besser lösliche Substanzklassen konvertiert. Diese können somit leichter in die wäßrige Phase eines Wolkentropfens oder Aerosols transferiert werden und stehen freien Radikalen als mögliche Reaktionspartner zur Verfügung.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten alleine erlauben jedoch keine Einschätzung der Bedeutung der beiden untersuchten Radikale ( $\text{NO}_3$  und  $\text{CO}_3^-$ ) für das atmosphärische Tröpfchen. Um eine korrekte Abschätzung vornehmen zu können, werden neben der Konzentration der Radikale auch die Konzentrationen der im Tröpfchen gelösten Verbindungen benötigt. Aus diesen Daten ist es möglich, Senkenstärken des Radikals für die untersuchten Reaktionen zu ermitteln. Dazu muß die folgende Gleichung (Glg.-39) verwendet werden, wobei sich zunächst auf die Reaktionen des Nitratradikals konzentriert werden soll:

$$S_{(\text{NO}_3 + \text{X})} = k_{(\text{NO}_3 + \text{X})} \cdot [\text{NO}_3] \cdot [\text{X}] \quad (\text{Glg.-39})$$

In Gleichung (Glg.-39) ist  $S_{(\text{NO}_3 + \text{X})}$  die Senkenstärke einer Reaktion,  $k_{(\text{NO}_3 + \text{X})}$  die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion,  $[\text{NO}_3]$  die Konzentration des Radikals und  $[\text{X}]$  die Konzentration der Reaktionspartners in wäßriger Lösung.

Chameides [8] und Lelieveld et al. [3] geben die Konzentration des Nitratradikals im Bereich von  $1 \cdot 10^{-12}$  M bis  $1 \cdot 10^{-13}$  M an. In einer neueren Publikation wird von Herrmann et al. die  $\text{NO}_3$ -Konzentration zu etwa  $1 \cdot 10^{-13}$  M abgeschätzt [97]. Zur Berechnung einer Senkenstärke der Reaktion des Nitratradikals mit verschiedenen Verbindungen wird in dieser Arbeit die zuletzt publizierte Konzentration von  $1 \cdot 10^{-13}$  M angenommen. Neben diesen Unsicherheiten spielt bei der Berechnung von Senkenstärken die genaue Zusammensetzung des Tröpfchens eine große Rolle. Aufgrund dieses Unsicherheitsfaktors können die in dieser Arbeit angegebenen Senkenstärken nur als groben Näherung betrachtet werden. Die folgende Tabelle 4.1 faßt die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammen. Hierbei sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Nitratradikals mit ausgewählten Verbindungen, die Konzentration der Reaktionspartner im troposphärischen Tröpfchen und die aus diesen Daten berechneten Senkenstärken dieser Reaktionen dargestellt.



**Tab. 4.1:** Berechnete Senkenstärke des Nitratradikals ( $\text{NO}_3$ ) für ausgewählte Reaktionen im atmosphärischen Tröpfchen. Als Grundlage dieser Berechnung wurde die von Herrmann et al. angegebene  $\text{NO}_3$ -Konzentration von  $c = 1 \cdot 10^{-13}$  M verwendet [97]. Die Konzentrationen der Reaktanden wurden abgeschätzt aus den in der Literatur aufgeführten Konzentrationsintervallen.

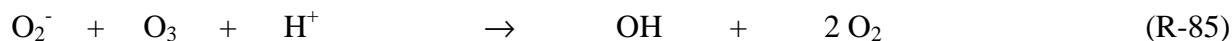
Reaktand (X)	[X] / M	Referenz	$k_{(\text{NO}_3 + \text{X})} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$S_{(\text{NO}_3 + \text{X})} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Phenol	$8,2 \cdot 10^{-8}$	[126]	$1,9 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
4-Nitrophenol	$2,89 \cdot 10^{-7}$	[123, 132]	$7,1 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^{-12}$
2,4-Dinitrophenol	$1,65 \cdot 10^{-7}$	[123]	$5,3 \cdot 10^7$	$8,7 \cdot 10^{-13}$
o-Kresol	$4 \cdot 10^{-8}$	[123, 133, 134]	$1,1 \cdot 10^9$	$4,4 \cdot 10^{-12}$
p-Kresol	$9,8 \cdot 10^{-8}$	[123, 133, 134]	$8,2 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^{-12}$
$\alpha$ -Pinen	$7,5 \cdot 10^{-8}$	[88]	$1,4 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
R-(+)-Limonen	$7,3 \cdot 10^{-8}$	[90]	$2,9 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^{-11}$
Wasser	55,5	---	4,5	$2,5 \cdot 10^{-11}$

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Reaktionen des Nitratradikals mit Phenol (R-31) und R-(+)-Limonen (R-54) die größten Senken der ausgewählten und untersuchten Reaktionssysteme sind. Die Bedeutung der Reaktionen des Nitratradikals mit Substanzklassen, die mit  $\text{NO}_3$  unter H-Abstraktion reagieren können (z.B. (R-54),  $\text{NO}_3 + \text{R-(+)-Limonen}$ ), spielen in der Chemie der Troposphäre eine entscheidende Rolle. Im Zuge dieser Reaktion kann Salpetersäure gebildet werden, die als Bestandteil des sauren Regens identifiziert worden ist. Weiterhin wird anhand dieser Tabelle deutlich, daß die Reaktion des Nitratradikals mit Wasser, trotz der hohen Wasserkonzentration im Tröpfchen, keine größere Senkenreaktion des Nitratradikals darstellt als die mit anderen Verbindungen in dieser Tabelle.

Abbildung 3.6 zeigt, daß in der Folge von Elektronentransferreaktionen des Nitratradikals mit aromatischen Verbindungen andere Radikale, wie das Hydroperoxyradikal ( $\text{HO}_2$ ) entstehen können. Dieses könnte als neue reaktive Spezies in den in Abbildung 3.6 dargestellten Abbaumechanismus von Aromaten eingreifen und somit seinerseits Abstraktions-, Additions- oder Elektronentransferreaktionen eingehen. Weitere Bedeutung gewinnt die Bildung von  $\text{HO}_2$  aus der Reaktion des Nitratradikals mit aromatischen Verbindungen dadurch, daß  $\text{HO}_2$  im troposphärischen Tröpfchen mit seiner Base  $\text{O}_2^-$  im Gleichgewicht steht ( $\text{pK}_S = 4,80$  [135]):



Das so gebildete  $O_2^-$  kann in einer schnellen Reaktion mit Ozon reagieren:

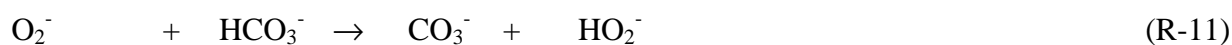


Buehler et al. haben 1984 in pulsradiolytischen Experimenten für Reaktion (R-85) eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{(R-85), 294 K} = 1,6 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$  (pH = 6,3) ermittelt [136].

Somit lassen sich zwei Effekte einer Reaktion freier Radikale mit aromatischen Verbindungen in der wäßrigen Phase von Tröpfchen oder auch Aerosolen hervorheben. Zum einen führt die Reaktion mit Aromaten zur Reduzierung der Ozonkonzentration. Zum anderen werden zusätzliche Radikale gebildet, die dann selber in den Abbaumechanismus von aromatischen Verbindungen eingreifen können.

Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, laufen viele der untersuchten Reaktionen des Nitratradikals mit organischen, aliphatischen wie aromatischen Verbindungen sehr schnell ab. Deswegen scheint es sinnvoll zu sein, die erhaltenen kinetischen Daten für die Reaktionen des  $NO_3^-$ -Radikals mit atmosphärenchemisch relevanten Substanzen in die bestehenden Modelle zur Abschätzung des Einflusses der Flüssigphasenchemie auf die gesamte Chemie der Troposphäre mit einzubeziehen.

Wie schon bei der Diskussion der Bedeutung von Reaktionen des Nitratradikals mit aromatischen und aliphatischen Verbindungen, kann auch das Carbonatradikalanion einen Einfluß auf Abbaureaktionen von Substanzen im troposphärischen Tröpfchen und vor allem in Aerosolen, deren Kondensationskern aus carbonathaltigen Substanzen besteht, ausüben. Die besondere Bedeutung des Carbonatradikalanions für chemische Prozesse in der Troposphäre liegt darin, daß es sowohl tagsüber als auch nachts gebildet werden kann. Während tagsüber eine Bildung durch die Reaktion von Hydroxylradikalen (OH) mit Hydrogencarbonatanionen möglich ist, kann es nachts durch die Reaktion von Peroxidationen,  $O_2^-$ , mit Hydrogencarbonatanionen gebildet werden. Dieses Peroxidation kann als Folgeprodukt der Reaktion von z.B. einem Nitratradikal mit aromatischen Verbindungen entstanden sein. Bereits Chameides und Davis [10], wie auch Graedel [14], haben diese Möglichkeit der Erzeugung des Carbonatradikalanions diskutiert.



Die in Kapitel 3.9 durchgeführten Modellrechnungen zum Beitrag der Chemie des Carbonatradikalanions auf Abbaureaktionen in der troposphärischen wäßrigen Phase konnten

zudem die mögliche Bedeutung des Carbonatradikalanions auf die Flüssigphasenchemie verdeutlichen. Es scheint daher sinnvoll, die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen kinetischen Daten der Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit atmosphärenchemisch relevanten Substanzen in bereits bestehende und auch zukünftige Modelle mit aufzunehmen.

Da das Carbonatradikalanion nur in wäßrigen Lösungen mit einem pH-Wert von über 9,0 vorliegt, sollte in weiteren Meßreihen eine systematische Betrachtung der Reaktivität des korrespondierenden Säure/Base Paares ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^-$ ) durchgeführt werden. Wie bei der Diskussion der Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen von  $\text{CO}_3^-$  deutlich wurde, unterscheiden sich beide Radikale in ihrer Reaktivität.

## 5 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit konnte eine Methode zur Erzeugung des Nitratradikals in wäßriger Lösung entwickelt werden, der bisher bei der Durchführung kinetischer Untersuchungen des  $\text{NO}_3$  Radikals keine große Bedeutung beigemessen wurde. Die bisher übliche Radikalerzeugung erfolgte über die Photolyse der Radikalvorläufersubstanz Peroxodisulfatanionen bei verschiedenen Wellenlängen. In der anschließenden Reaktion der gebildeten Sulfatradikalanionen mit Nitrat anionen wird das Nitratradikal gebildet. Der Nachteil dieser Methode zur Erzeugung des  $\text{NO}_3$ -Radikals in wäßriger Lösung liegt in der thermischen Instabilität des Peroxodisulfatanions begründet. Bei Temperaturen oberhalb von  $70^\circ\text{C}$  erfolgt ein thermischer Zerfall von Peroxodisulfatanionen ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ). Somit kann das Nitratradikal nicht in ausreichenden und reproduzierbaren Mengen erzeugt werden und die Gültigkeit der Meßergebnisse ist nicht mehr gewährleistet. Demzufolge eignet sich diese Methode der Darstellung des Nitratradikals in wäßriger Lösung nur unzureichend zur Durchführung temperaturabhängiger Messungen. Ein zweiter Nachteil dieser Methode ist, daß Peroxodisulfatanionen eine hohe Oxidationskraft besitzen und somit bereits vor Durchführung der kinetischen Experimente mit leicht oxidierbaren Verbindungen reagieren können. Eine Auswertung der Messungen ist daher nicht mehr möglich. Die neu eingeführte Methode zur Erzeugung des Nitratradikals weist diese Defizite nicht auf und kann deswegen besonders für kinetische Untersuchungen von Reaktionen mit leicht oxidierbaren Substanzklassen angewandt werden. Sie ist allerdings auf Messungen bei niedrigen pH-Werten mit  $\text{pH} \leq 2,5$  eingeschränkt, da die Bildung des Nitratradikals aus der Photolyse von Nitrat anionen ( $\text{NO}_3^-$ ) in saurer, wäßriger Lösung pH-Wert abhängig ist. Ein großer Vorteil dieser Methode der Radikalerzeugung liegt in der thermischen Stabilität, sowie der großen Reinheit der Edukte, besonders der Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), als Nitrat anionenquelle begründet. Somit können temperaturabhängige Messungen in wäßriger Lösung, in denen Temperaturen von über  $80^\circ\text{C}$  erreicht werden, mit dieser Methode zur Radikalerzeugung gut durchgeführt werden.

Unter Anwendung dieser „alternativen“ Methode zur Erzeugung des Nitratradikals entstanden im zweiten Teil dieser Arbeit eine Vielzahl kinetischer Informationen über ausgewählte Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit organischen Verbindungen in wäßriger Lösung. Bei der Untersuchung von Reaktionen des Nitratradikals mit gegen Oxidationsprozesse unempfindlichen Substanzen wurde  $\text{NO}_3$  über die oben beschriebene Methode der Photolyse von Peroxodisulfatanionen in wäßriger Lösung dargestellt.

Tabelle 5.1 faßt die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zur Reaktion des Nitratradikals mit aliphatischen und aromatischen Verbindungen zusammen. Dabei wird in einer gesonderten Spalte auf die zur Radikalerzeugung verwendete Methode hingewiesen. In dieser Tabelle verweist „Methode 1“ auf die Radikalerzeugung durch die Photolyse von Nitratanionen enthaltende saure, wäßrige Lösung hin. Mit „Methode 2“ wird die Photolyse des Radikalvorläufers Peroxodisulfatanionen und anschließender Reaktion von Sulfatradikalanionen mit Nitratanionen bezeichnet.

**Tab. 5.1:** Zusammenfassung der in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals ( $\text{NO}_3$ ) mit ausgewählten organischen Verbindungen und die dabei verwendete Methode zur Radikalerzeugung.

Reaktand	$k_{298\text{ K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	pH-Wert	Methode
Phenol (R-31)	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^9$	0	1
4-Nitrophenol (R-32)	$(7,1 \pm 0,4) \cdot 10^7$	0	1
2,4-Dinitrophenol (R-33)	$(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^7$	0	1
o-Kresol (R-34)	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^9$	0	1
p-Kresol (R-35)	$(8,2 \pm 0,3) \cdot 10^8$	0	1
2-Nitro-p-Kresol (R-36)	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^8$	0	1
2,6-Dinitro-p-Kresol (R-37)	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^8$	0	1
Benzoessäure (R-38)	$(6,5 \pm 1,3) \cdot 10^7$	0	1
3-Nitrobenzoessäure (R-39)	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^7$	0	1
4-Methylbenzoessäure (R-40)	$(6,0 \pm 0,8) \cdot 10^8$	0	1
4-Methyl-3-Nitrobenzoessäure (R-41)	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^7$	0	1
n-Butanal (R-49)	$(2,5 \pm 0,7) \cdot 10^8$	3	2
Chloral (R-51a)	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^6$	3	2
Isopren (R-52)	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9$	3	2
$\alpha$ -Pinen (R-53)	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^9$	3	2
R-(+)-Limonen (R-54)	$(2,9 \pm 1,1) \cdot 10^9$	3	2
Methacrolein (R-55)	$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^9$	3	2

**Tab. 5.1:** Zusammenfassung der in dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion des Nitratradikals ( $\text{NO}_3$ ) mit ausgewählten organischen Verbindungen und die dabei verwendete Methode zur Radikalerzeugung (Fortsetzung).

Reaktand	$k_{298\text{ K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	pH-Wert	Methode
2-Pinen-10-al (R-56)	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^9$	3	2
Dimethylsulfoxid (DMSO) (R-57)	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^8$	1	1
Dimethylsulfon ( $\text{DMSO}_2$ ) (R-58)	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^5$	1	1

Bei der Betrachtung der in Tabelle 5.1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten wird deutlich, daß eine Vielzahl der untersuchten Reaktionen des Nitratradikals mit einer im Bereich der Diffusionskontrolle liegenden Geschwindigkeit reagieren. Gemeinsam mit den in Tabelle 4.1 berechneten Senkenstärken für ausgewählte Reaktionen von  $\text{NO}_3$  mit organischen Verbindungen konnte die mögliche Bedeutung dieser Reaktionen für die Chemie der troposphärischen wäßrigen Phase hervorgehoben werden. Im Zuge der kinetischen Untersuchungen der Reaktion des Nitratradikals mit Aldehyden konnte herausgestellt werden, daß die erhaltene Geschwindigkeitskonstante immer als Summe von mindestens zwei Reaktionskanälen anzusehen ist. Neben der Reaktion des Aldehyd mit dem Radikal läuft stets eine Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit dem hydratisierten Aldehyd ab.

Um die Verzweungsverhältnisse der Reaktion des Nitratradikals mit diesen ausgewählten Verbindungen aufklären zu können, wurden aus der Literatur bekannte Korrelationen zur Abschätzung von Geschwindigkeitskonstanten aus gegebenen thermodynamischen Größen angewandt. Es konnte so gezeigt werden, daß diese Korrelationen eine gute Möglichkeit darstellen, Reaktionsmechanismen und Reaktionspfade abzuschätzen. Bei der Diskussion der erhaltenen Ergebnisse muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß letzte Klarheit über die tatsächlich abgelaufenen Mechanismen in der Reaktion des Nitratradikals mit organischen Verbindungen nur durch Produktanalysen geschaffen werden können. Eine zusammenfassende Übersicht über die ermittelten Verzweungsverhältnisse für ausgewählten Reaktionen des Nitratradikals ist in Tabelle 5.2 gegeben.

**Tab. 5.2:** Verzweigungsverhältnisse für die Reaktion des Nitratradikals mit ausgewählten Verbindungen.

Reaktand	$\frac{k_{\text{H-Abstraktion}}}{k_{\text{Elektronentransfer}}}$	$\frac{k_{\text{H-Abstraktion}}}{k_{\text{Addition an Doppelbindung}}}$
Phenol	0,83	---
4-Nitrophenol	0,07	---
2,4-Dinitrophenol	0,01	---
o-Kresol	1)	---
p-Kresol	1)	---
2-Nitro-p-Kresol	1)	---
2,6-Dinitro-p-Kresol	1)	---
Benzoessäure	2)	---
4-Methylbenzoessäure	1)	---
Isopren	---	2,33
R-(+)-Limonen	---	0,61
Dimethylsulfoxid	1,1	---
Dimethylsulfon	2)	---

1) ausschließlich H-Abstraktion

2) ausschließlich Elektronentransfer, bzw. Addition-Eliminierung

Zusätzlich wurde in kinetischen Experimenten der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgewählter Reaktionen des Nitratradikals untersucht. Die aus den Arrhenius-Gleichungen bestimmten präexponentiellen Faktoren, Aktivierungsenergien, sowie die berechneten Aktivierungsparameter sind in der folgenden Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

**Tab. 5.3:** Aktivierungsparameter der Reaktionen des Nitratradikals mit ausgewählten organischen Verbindungen.

Reaktand	A [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	E <sub>A</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔH <sup>‡</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔG <sup>‡</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	ΔS <sup>‡</sup> [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
Phenol	(1,4 ± 0,2) · 10 <sup>12</sup>	(17 ± 4)	(15 ± 3)	(21 ± 8)	-(21 ± 3)
p-Kresol	(3,8 ± 0,2) · 10 <sup>15</sup>	(38 ± 4)	(35 ± 5)	(22 ± 8)	-(45 ± 21)
Benzoessäure	(4,9 ± 0,2) · 10 <sup>9</sup>	(13 ± 2)	(10 ± 2)	(30 ± 27)	-(68 ± 25)
4-Methyl- benzoessäure	(1,6 ± 0,3) · 10 <sup>12</sup>	(20 ± 4)	(17 ± 4)	(23 ± 9)	-(20 ± 4)
Methacrolein	(2,3 ± 0,3) · 10 <sup>14</sup>	(28 ± 5)	(26 ± 3)	(19 ± 1)	(22 ± 5)
2-Pinen-10-al	(1,00 ± 0,02) · 10 <sup>13</sup>	(22 ± 9)	(20 ± 7)	(21 ± 8)	-(4 ± 37)

Eine Interpretation dieser ermittelten Aktivierungsparameter kann durch die verschiedenen Reaktionsmechanismen gegeben werden, nach denen das Nitratradikal mit den Aromaten reagiert. Eine detaillierte Diskussion der erhaltenen Ergebnisse ist in Kapitel 3.2.3 dargelegt.

Die signifikanten Unterschiede der bestimmten Aktivierungsparameter der Reaktionen des Nitratradikals mit Methacrolein und 2-Pinen-10-al könnten durch die sehr verschiedenen Molekülgrößen dieser beiden Verbindungen erklärt werden. Eine Reaktion von NO<sub>3</sub> mit Methacrolein, die unter H-Abstraktion oder Addition ablaufen sollte, durchläuft infolge der geringen Größe des Methacroleinmoleküls einen Übergangszustand, der sterisch stark gehindert ist, woraus eine positive Aktivierungsentropie resultieren würde. 2-Pinen-10-al dagegen stellt das größere Molekül dar, so daß bei einer Reaktion mit NO<sub>3</sub> diese Hinderungen keinen großen Einfluß auf die Bildung des Übergangszustandes haben.

Da das troposphärische Tröpfchen und die wäßrige Phase von Aerosolpartikeln verschiedene pH-Werte besitzen können, wurde der Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktion des Nitratradikals mit aromatischen Verbindungen untersucht, die aufgrund ihrer Säurekonstante in der wäßrigen Phase sowohl dissoziiert als auch undissoziiert vorliegen können. Im Zuge dieser Messungen konnte gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit der Reaktion des Nitratradikals mit diesen Verbindungen mit zunehmendem pH-Wert steigt. Wie aus Abbildung 3.6 hervorgeht, steht dem Nitratradikal mit steigendem pH-Wert ein zusätzlicher Reaktionspfad zur Verfügung. Neben den Reaktionen mit den



undissoziierten Verbindungen, kann eine Elektronentransferreaktion von  $\text{NO}_3$  mit dem deprotonierten Säureanion ablaufen. Damit können die gemessenen höheren Geschwindigkeitskonstanten erklärt werden. Mit Hilfe geeigneter Auftragungen konnten aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Reaktionen sowohl der Beitrag der Reaktion der undissoziierten aromatischen Verbindung mit dem Nitratradikal, wie auch die Reaktion des aromatischen Anions mit  $\text{NO}_3$  separiert werden.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind gemeinsam mit den  $\text{pK}_\text{S}$ -Werten der untersuchten aromatischen Verbindungen in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

**Tab. 5.4:** Zusammenfassung der Ergebnisse der pH-Wert abhängigen Untersuchung der Reaktionen des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit ausgewählten Aromaten.

Reaktand	$\text{pK}_\text{S}$	$\frac{k_{\text{Säure, 298K}}}{\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}}$	$\frac{k_{\text{Anion, 298K}}}{\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}}$	$\frac{k_{\text{Anion}}}{k_{\text{Säure}}}$
2,4-Dinitrophenol	3,94 [61]	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(9,0 \pm 0,4) \cdot 10^8$	1,6
2,6-Dinitro-p-Kresol	4,1 [62]	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^8$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^9$	4,8
3-Nitrobenzoesäure	3,45 [63]	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(4,0 \pm 1,4) \cdot 10^7$	1,9
4-Methyl-3-Nitrobenzoesäure	3,62 [63]	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(5,6 \pm 0,4) \cdot 10^7$	1,7

Neben diesen pH-Wert abhängigen Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Ionenstärke einer wäßrigen Lösung ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Exemplarisch wurden Reaktionen des Nitratradikals mit Aromaten und Aldehyden unter Variation der Elektrolytkonzentration der Meßlösung untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß in allen Fällen die Geschwindigkeit der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit diesen Verbindungen zunimmt und für hohe Elektrolytkonzentrationen gegen einen Grenzwert strebt. Diese Beobachtungen lassen sich mit einer Erweiterung der Theorie von Debye und McAuley auf die Reaktion zwischen Neutralteilchen beschreiben. In solchen Systemen kann es zu zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den

geladenen oder auch ungeladenen Reaktanden und den Ionen des zugesetzten Elektrolyten kommen. Diese Coulomb-Wechselwirkung, im Falle der Reaktion zweier geladener Reaktionspartner, können eine Herabsetzung der energetischen Barriere ermöglichen, die zur Bildung des aktivierten Komplexes führt. Damit wird die Geschwindigkeit der untersuchten Reaktion mit zunehmender Elektrolytkonzentration erhöht. Die im vorliegenden System bei Reaktionen zwischen zwei Neutralteilchen gemachten Beobachtungen können durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen gedeutet werden. In einem Vergleich mit Literaturdaten konnte gezeigt werden, daß der Einfluß dieser Kräfte auf die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zwischen ungeladenen Reaktionspartnern deutlich geringer ist als der beobachtete Effekt in der Reaktion zwischen geladenen Reaktanden. Eine Zusammenstellung der Grenzreaktionsgeschwindigkeiten für  $I \rightarrow 0 \text{ M}$  und  $I \rightarrow \infty \text{ M}$  liefert Tabelle 5.5.

**Tab. 5.5:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Ionenstärke abhängigen Messungen in der Reaktion des Nitratradikals mit ausgewählten Verbindungen ( $T = 298 \text{ K}$ ).

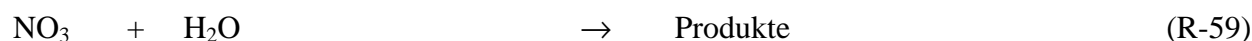
Reaktand	$k(I \rightarrow 0 \text{ M}) / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k(I \rightarrow \infty \text{ M}) / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Phenol	$8,9 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^9$
Benzoessäure	$5,3 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$
Chloral	$1,1 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$

Die Untersuchung von Reaktionen des Nitratradikals bei hohen Drücken und Temperaturen war ein weiterer Schwerpunkt der kinetischen Experimente. Dazu wurde eine neue Meßzelle entwickelt, mit deren Hilfe man Reaktionen in wäßriger Lösung durchführen kann, in denen das Reaktionsmedium auf über 100 Grad Celsius erhitzt wird. Im Rahmen dieser Meßreihe wurden die Reaktionsparameter Temperatur und Druck variiert. Es konnte gezeigt werden, daß beide Variablen gegenläufige Effekte auf die Geschwindigkeit der Reaktion des Nitratradikals mit ausgewählten Verbindungen ausüben. Während eine Temperaturerhöhung eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt, wird diese durch eine Druckerhöhung reduziert. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen zu Reaktionen des Nitratradikals in der Hochdruckzelle gibt Tabelle 5.6.

**Tab. 5.6:** Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktion des Nitratradikals mit Aromaten unter Variation von Temperatur von Druck (pH = 0).

Reaktand	$k_{298\text{ K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{298\text{ K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{373\text{ K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
	(p = 1 bar)	(p = 50 bar)	(p = 11 bar)
Benzoessäure	$(6,5 \pm 1,3) \cdot 10^7$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$
Hydrochinonmonomethylether	$(6,6 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^9$
Hydrochinondimethylether	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^9$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^9$
Anisol	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^9$	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^9$
4-Hydroxybenzoessäure	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^9$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^9$

Die Bedeutung des Nitratradikals für die Chemie der Troposphäre wurde in der Diskussion der Reaktion von  $\text{NO}_3$  mit Wasser, gemäß



besonders hervorgehoben. Entgegen den bisher publizierten Geschwindigkeitskonstanten konnte für diese Reaktion eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Konsequenz aus dieser Beobachtung ist, daß Reaktion (R-59) nicht als die dominierende Senkenreaktion angesehen werden kann. Trotz der sehr hohen Konzentration an Wasser im troposphärischen Tröpfchen, ist die Reaktion des Nitratradikals mit Wasser keine größere Senke für das Nitratradikals in der wäßrigen Phase von Tröpfchen und Aerosolen.

Das dritte Themengebiet dieser Arbeit bestand in der kinetischen Untersuchung der Reaktion des Carbonatradikalanions ( $\text{CO}_3^-$ ) mit verschiedenen Reaktionspartnern in wäßriger Lösung. Aufgrund des großen Defizits an kinetischen Informationen dieses Radikalanions konnten eine Vielzahl neuer Geschwindigkeitskonstanten in wäßriger Lösung erhalten werden. Mit den so gewonnenen Daten konnte ein Beitrag zum Verständnis der Bedeutung der Chemie im troposphärischen Tröpfchen und in der wäßrigen Phase von Aerosolpartikeln geliefert werden. Im Zuge der durchgeführten Experimente wurde das besondere Augenmerk auf die Untersuchung der Reaktionen des Carbonatradikalanions mit aromatischen Verbindungen gelenkt. Zusätzlich konnten neue kinetische Daten für H-Abstraktionsreaktionen dieses Radikalanions erhalten werden. Tabelle 5.7 faßt die Ergebnisse der Messungen für  $T = 298\text{ K}$  zusammen.

**Tab. 5.7:** Zusammenfassung der Ergebnisse der kinetischen Experimente der Reaktionen des Carbonatradikalanions mit organischen Verbindungen (T = 298 K, pH = 9).

Reaktand	$k_{298\text{ K}} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Hydrochinondimethylether	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^7$
p-Methylanisol	$(9,7 \pm 1,7) \cdot 10^5$
Anisol	$(2,5 \pm 1,0) \cdot 10^4$
Benzol	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^5$
p-Xylol	$(3,8 \pm 0,9) \cdot 10^4$
Toluol	$(6,8 \pm 2,3) \cdot 10^4$
Chlorbenzol	$(2,7 \pm 0,6) \cdot 10^5$
Nitrobenzol	$< 1,3 \cdot 10^2$
Benzonitril	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^4$
Aceton	$7,0 \pm 2,0) \cdot 10^1$
Ethanol	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^4$
2-Propanol	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$
Methanol	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$

Wie schon in der Diskussion der kinetischen Ergebnisse der Reaktionen des Nitratradikals wurden für eine Auswahl von Reaktionen des Carbonatradikalanions mit organischen Substanzen Verzweungsverhältnisse angegeben. Diese sind in Tabelle 5.8 zusammengefaßt.

**Tab. 5.8:** Verzweungsverhältnisse für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit ausgewählten Verbindungen.

Reaktand	$\frac{k_{\text{H-Abstraktion}}}{k_{\text{Elektronentransfer}}}$	$\frac{k_{\text{H-Abstraktion}}}{k_{\text{Addition an Doppelbindung}}}$
Hydrochinondimethylether	$1,2 \cdot 10^{-6}$	---
p-Methylanisol	1)	---
Anisol	$1,4 \cdot 10^{-3}$	---
Benzol	2)	---
p-Xylol	1)	---

**Tab. 5.8:** Verzweigungsverhältnisse für die Reaktion des Carbonatradikalanions mit ausgewählten Verbindungen (Fortsetzung).

Reaktand	$\frac{k_{\text{H-Abstraktion}}}{k_{\text{Elektronentransfer}}}$	$\frac{k_{\text{H-Abstraktion}}}{k_{\text{Addition an Doppelbindung}}}$
	Toluol	1)
Chlorbenzol	2)	---
Nitrobenzol	2)	---
Benzonitril	2)	---
Aceton		1)
Ethanol		1)
2-Propanol		1)
Methanol		1)

1) ausschließlich H-Abstraktion

2) ausschließlich Elektronentransfer, bzw. Addition-Eliminierung

Im Rahmen der Untersuchung der Reaktionen des Carbonatradikalanions mit aromatischen Verbindungen konnte gezeigt werden, daß diese deutlich langsamer ablaufen als die vergleichbaren Reaktionen des Hydroxylradikals (OH). Eine Auswahl der erhaltenen kinetischen Ergebnisse der Reaktionen von  $\text{CO}_3^-$  mit Aromaten wurde in ein einfaches Modell eingebracht, mit dessen Hilfe die Bedeutung der Radikalchemie des Carbonatradikalanions auf Abbaureaktionen in der troposphärischen, wäßrigen Phase erörtert werden konnte. In diesem Modell wurden als Konkurrenzreaktion zu den Reaktionen von  $\text{CO}_3^-$  mit Aromaten die Reaktionen von OH mit diesen Verbindungen berücksichtigt. Es konnte so gezeigt werden, daß das Carbonatradikalanion in Szenarien, bei denen die Reaktion mit Wasserinhaltsstoffen in etwa so schnell abläuft wie die Reaktion des Hydroxylradikals mit diesen Substanzen, eine dominierende Stellung im Abbau der gelösten Verbindungen einnimmt. Wie bereits bei der Vorstellung des experimentellen Aufbaus und der Erzeugungsmöglichkeit des Carbonatradikalanions beschrieben wurde, liegt das Carbonatradikalanion im Gleichgewicht mit dem Hydrogencarbonatradikal ( $\text{HCO}_3$ ) vor.



Für dieses Dissoziationsgleichgewicht wird der  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert in der Literatur zu  $(7,6 \pm 0,2)$  [35] oder  $\text{pK}_\text{S} = 7.9$  [36] angegeben.

Somit müssen bei der Diskussion möglicher Reaktionen des Carbonatradikalanions mit organischen Verbindungen die Reaktionen des Hydrogencarbonatradikals berücksichtigt werden. Dieses könnte ebenfalls eine maßgebliche Rolle in der Chemie der troposphärischen wässrigen Phase spielen. Aufgrund des Mangels an publizierten kinetischen Daten müssen in Zukunft systematische Untersuchungen zur Kinetik beider Radikale durchgeführt werden.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der H-Abstraktionsreaktionen von  $\text{CO}_3^-$  mit aliphatischen Verbindungen wurden in weiteren Arbeiten zur Erstellung einer Korrelation verwandt, mit deren Hilfe man aus thermochemischen Daten (hier: Bindungsstärke) die Geschwindigkeit einer H-Abstraktionsreaktion abschätzen kann [37]. Diese Methode ist von Vorteil bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion des Carbonatradikalanions mit z.B. toxischen oder leicht flüchtigen Substanzen, die aufgrund ihrer Eigenschaften im Laborexperiment nicht leicht zu handhaben sind.

Die aus den temperaturabhängigen Messungen der Reaktionen des Carbonatradikalanions erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.9 zusammengefaßt.

**Tab. 5.9:** Aktivierungsparameter der Reaktionen des Carbonatradikalanions mit ausgewählten organischen Verbindungen.

Reaktand	A [ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	$E_A$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	$\Delta H^\ddagger$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	$\Delta G^\ddagger$ [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	$\Delta S^\ddagger$ [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
Hydrochinondimethylether	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(11 \pm 6)$	$(9 \pm 4)$	$(30 \pm 19)$	$-(73 \pm 6)$
Benzol	$(9,8 \pm 2,9) \cdot 10^{15}$	$(60 \pm 28)$	$(58 \pm 27)$	$(42 \pm 32)$	$(53 \pm 16)$
p-Xylol	$(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{10}$	$(32 \pm 2)$	$(30 \pm 6)$	$(47 \pm 19)$	$-(57 \pm 9)$
Aceton	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$(17 \pm 6)$	$(15 \pm 5)$	$(63 \pm 29)$	$-(163 \pm 16)$
Ethanol	$(9,4 \pm 1,4) \cdot 10^6$	$(16 \pm 6)$	$(14 \pm 5)$	$(49 \pm 29)$	$-(120 \pm 18)$
2-Propanol	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(10 \pm 1)$	$(8 \pm 1)$	$(47 \pm 17)$	$-(133 \pm 35)$
Methanol	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(16 \pm 7)$	$(14 \pm 6)$	$(53 \pm 27)$	$-(134 \pm 8)$

Bestandteil der kinetischen Untersuchungen war ebenso die Bestimmung des Einflusses der Ionenstärke einer wässrigen Lösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion des Carbonatradikalanions. Dabei wurde eine systematische Analyse der Reaktion von  $\text{CO}_3^-$  mit

Methanol durchgeführt. Im Rahmen dieser Meßreihe wurde der Einfluß des Elektrolyten, der zur Einstellung der Ionenstärke eingesetzt wurde, auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion untersucht. Zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von Methanol mit dem Carbonatradikalanion bei verschiedenen Ionenstärken der Meßlösung untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, daß die Aktivierungsenergien der Reaktion mit steigender Ionenstärke abnehmen. Gleichzeitig dazu nehmen die präexponentiellen Faktoren der Arrhenius-Ausdrücke deutlich ab. Dementsprechend werden auch die Aktivierungsentropien mit zunehmender Ionenstärke immer negativer. Das heißt, daß die Übergangszustände der Reaktion immer geordneter sind. Interpretiert werden kann dies durch eine zunehmende Stabilisierung des aktivierten Komplexes durch Ionenpaarbildung mit dem der Lösung zugesetzten Elektrolyt. Durch das Absenken dieser energetischen Barriere des aktivierten Komplexes wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Diese Beobachtung konnte in den durchgeführten Experimenten bestätigt werden. Damit liefern diese Ergebnisse einen Beitrag zum Verständnis des Reaktionsmechanismus in der Reaktion des Carbonatradikalanions in wäßriger Phase.

## 6 Literaturverzeichnis

1. Leighton, P.A., „Photochemistry of Air Pollution“, Academic Press, New York (1961).
2. Stockwell, W.R. und Calvert, J.G., „The mechanism of NO<sub>3</sub> and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere.“, *J. Geophys. Res.* **88**, 6673 (1983).
3. Lelieveld, J. und Crutzen, P.J., „Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone.“, *Nature* **343**, 227 (1990).
4. Zellner, R. und Herrmann, H., „Free Radical Chemistry of the Aqueous Atmospheric Phase.“, S. 381ff., in Clark, R.J.H., Hester, R.E., (Eds.) „Spectroscopy in Environmental Science“, John Wiley & Sons, New York (1995).
5. Platt, U., Winer, A.M., Biermann, H.M., Atkinson, R. und Pitts, Jr., J.N., „Measurements of the nitrate radical concentrations in continental air.“, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 365 (1984).
6. Zellner, R., „Chemistry of free Radicals in the Atmosphere.“, *Oxid. Commun.* **9**, 255 (1986).
7. Wayne, R.P., „The nitrate radical: Physics, chemistry and the atmosphere.“, *Atmos. Environ.* **25A**, 1 (1991).
8. Chameides, W.L., „The photochemistry of a remote marine stratiform clouds.“, *J. Geophys. Res.* **89**, 4739 (1984).
9. Chameides, W.L., „Possible role of NO<sub>3</sub> in the nighttime chemistry of a cloud.“, *J. Geophys. Res.* **91**, 5331 (1986).
10. Chameides, W.L. und Davis, D.D., „The free radical chemistry of cloud droplets and its impact upon the composition of rain.“, *J. Geophys. Res.* **87**, 4863 (1982).
11. Graedel, T.E. und Weschler, C.J., „Chemistry within atmospheric aqueous aerosols and raindrops.“, *Rev. Geophys. Space Phys.* **19(4)**, 505 (1981).
12. Anguissola Scotti, I., Silva, S. und Baffi, C., „Effects of fly ash pH on the uptake of heavy metals by chicory“, *Water, Air and Soil Pollution* **109**, 397 (1999).



- 
13. Larson, R.A. und Zepp, R.G., „Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives.“, *Environmental Toxicology and Chemistry* **7**, 265 (1988).
  14. Graedel, T.E. und Goldberg, K.I., „Kinetic Studies of raindrop chemistry. I. Inorganic and organic processes.“, *J. Geophys. Res.* **88**, 10865 (1983).
  15. Umschlag, Th., „Kinetische Untersuchung des NO<sub>3</sub>-Radikals mit ausgewählten aromatischen Verbindungen in wäßriger Lösung.“, Diplomarbeit, Essen (1996).
  16. Exner, M., „Laserspektrometrische Untersuchungen von Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals in wäßriger Lösung.“, Dissertation Göttingen (1992).
  17. White, J.U., „Long optical paths of large apertures.“, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 285 (1942).
  18. Herrmann, H., Exner, M. und Zellner, R., „The Absorption Spectrum of the Nitrat (NO<sub>3</sub>) Radical in Aqueous Solution.“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 598 (1991).
  19. Weeks, L.J. und Rabani, J., „The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solutions. I. Transient optical spectrum and mechanism. II. pK for OH radicals.“, *J. Phys.Chem.* **70**, 2100 (1966).
  20. Adams, G.E., Boag, J.W. und Michael, B.D., „Reactions of the hydroxyl radical. Part 2. Determination of absolute rate constants.“, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1417 (1965).
  21. Keene, J.P., Reaf, Y. und Swallow, A.J., „Pulse Radiolysis Studies of Carboxyl and Related Radicals“, in „Pulse Radiolysis“, M., Keene, J.P., Swallow, A.J., Baxendale, J.H., (Eds.) S. 99ff., Academic Press, New York (1965).
  22. Reese, A., „UV/VIS-spektrometrische und kinetische Untersuchung von Radikalen und Radikalanionen in wäßriger Lösung.“, Dissertation, Essen (1996).
  23. Wicktor, F., „Lasergestützte Kinetische Untersuchungen von Radikalreaktionen in wäßriger Lösung.“, Diplomarbeit, Essen (1996).
  24. Herrmann, H., Reese, A. und Zellner, R., „Time-resolved UV/VIS diode array absorption spectroscopy of SO<sub>x</sub>- (x = 3, 4, 5) radical anions in aqueous solution.“, *J. Mol. Struct.* **348**, 183 (1995).

25. Hayon, E., Treinin, A. und Wilf, J., „Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. The  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ , and  $\text{SO}_5^-$  radicals.“, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 47 (1972).
26. Wine, P.H., Mauldin, R.L. und Thorn, R.P., „Kinetics and spectroscopy of the  $\text{NO}_3$  radical in aqueous ceric nitrate-nitric acid solutions.“, *J. Phys. Chem.* **92**, 1156 (1988).
27. Glass, R. W. und Martin, T. W., „Flash generation and decay kinetics of the nitrate radical in aqueous nitric acid solutions.“, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5084 (1970).
28. Dogliotti, L. und Hayon, E., „Flash photolysis of persulfate ions in aqueous solutions. Study of the sulfate and ozonide radical anions.“, *J. Phys. Chem.* **71**, 2511 (1967).
29. Martin, T.W., Rummel, R. und Cross, R.C., „Electron exchange kinetics of the  $\text{NO}_3$  free radical in solution.“, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2595 (1964).
30. Daniels, M., „Radiation chemistry of the aqueous nitrate system. III. Pulse electron radiolysis of concentrated sodium nitrate solutions.“, *J. Phys. Chem.* **73**, 3710 (1969).
31. Neta, P. und Huie, R.E., „Rate constants for reactions of  $\text{NO}_3$  radicals in aqueous solutions.“, *J. Phys. Chem.* **90**, 4644 (1986).
32. Shastri, L.V. und Huie, R.E., „Rate constants for hydrogen abstraction reactions of  $\text{NO}_3$  in aqueous solution.“, *Int. J. Chem. Kin.* **22**, 505 (1990).
33. Atkins, P.W., „Physikalische Chemie“, VCH Weinheim (1990).
34. Huie, R.E. und Clifton, C.L., „Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical,  $\text{SO}_4^-$ , with anions.“, *J. Phys. Chem.* **94**, 8561 (1990).
35. Zellner, R., Herrmann, H., Exner, M., Jacobi, H.-W., Raabe, G. und Reese, A., „Formation and Reactions of Oxidants in the Aqueous Phase“, in „Heterogenous and Liquid-Phase Processes“, (Ed. Warneck, P.); Springer (1996).
36. Eriksen, T.E., Lind, J. und Merényi, G., „On the acid-base equilibrium of the carbonate radical.“, *Radiat. Phys. Chem.* **26** (2), 197 (1985).

- 
37. Herrmann, H., „Photochemische Bildung, Spektroskopie und Kinetik freier Radikale in wäßriger Lösung.“, Habilitation Essen (1998).
  38. Laidler, K.J., „Chemical Kinetics“, 3. Auflage, Harper Collins Publisher (1987).
  39. Wynne-Jones, W.F.K. und Eyring, H., *J. Chem. Phys.* **3**, 492 (1935).
  40. Stanbury, D.M., „Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solution“, *Adv. Inorg. Chem.* **18**, 79 (1982).
  41. Kolthoff, I.M. und Miller, I.K., „The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium.“, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3055 (1951).
  42. Meera, N. und Ramamurthy, P., „Photochemistry of nitrate ions in acetonitrile.“, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 13 (1988).
  43. Taylor, R.C. und Cross, P.C., „Light absorption of aqueous hydrogen peroxide solutions in the near ultraviolet region.“, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2266 (1949).
  44. Jiang, P.-Y., Katsumura, Y., Ishigure, K. und Yoshida, Y., „Reduction potential of the nitrate radical in aqueous solution.“, *Inorg. Chem.* **31**, 5135 (1992).
  45. Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. und Ross, A.B., „Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O) in aqueous solution.“, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513 (1988).
  46. Raabe, G., „Eine laserphotolytische Studie zur Kinetik der Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals in wäßriger Lösung.“, Dissertation Essen (1996).
  47. Katsumura, Y., Jiang, P.Y., Nagaishi, R., Oishi, T., Ishigure, K. und Yoshida, Y., „Pulse radiolysis study of aqueous nitric acid solutions. Formation mechanism, yield, and reactivity of NO<sub>3</sub> radical.“, *J. Phys. Chem.* **95**, 4435 (1991).
  48. Herrmann, H., Exner, M. und Zellner, R., „Reactivity trends in reactions of the nitrate radical (NO<sub>3</sub>) with inorganic and organic cloudwater constituents.“, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3239 (1994).

49. Sehested, K., Løgager, T., Holcman, J. und Nielsen, O.J., Proc. EUROTRAC Symp. '94, 999, Hrsg. Borell, P.M., Borell, P., Cvitas, T., Seiler, W., SPB Academic Publishing bv, Den Haag (1994).
50. Ito, O., Akiho, S. und Iino, M., „Kinetics for reactions of the nitrate radical ( $\text{NO}_3$ ) with aldehydes in acetonitrile.“, *J. Phys. Chem.* **93**, 4079 (1989).
51. Martin, T.W., Henshall, A. und Gross, R.C., „Spectroscopic and chemical evidence for the  $\text{NO}_3$  free radical in solution at room temperature.“, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 113 (1963).
52. Elliot, A.J., McCracken, D.R., Buxton, G.V. und Wood, N.D., „Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures.“, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 1539 (1990).
53. Herrmann, H., Exner, M., Jacobi, H.-W., Raabe, G., Reese, A. und Zellner, R., „Laboratory Studies of Atmospheric Aqueous-Phase Free-Radical Chemistry: Kinetic and Spectroscopic Studies of Reactions of  $\text{NO}_3$  and  $\text{SO}_4^-$  Radicals with Aromatic Compounds.“, *Faraday Discuss.* **100**, 129 (1996).
54. Benson, S.W., Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., Wiley, New York (1976).
55. Kawamura, K. und Kaplan, I. R., „Organic Compounds in Rainwater.“, S. 233ff. in Hansen, L.D., Eatough, D.J. (Eds.), „Organic Chemistry of the Atmosphere“ CRC Press Boca Raton (1991).
56. Lind J., Shen, X., Eriksen, T.E. und Merényi, G., „The One-Electron Reduction Potential of 4-Substituted Phenoxy Radicals in Water.“, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 479 (1990).
57. Evans, M.G. und Polanyi, M., *Trans. Faraday Soc.* **34**, 11 (1938).
58. Sykes, P., Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, S. 173, VCH Weinheim (1988).
59. McMillen, D.F. und Golden, D.M., „Hydrocarbon Bond Dissociation Energies.“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 493, (1982).
60. Shriver, D.F., Atkins, P.W. und Langford, C.H., „Anorganische Chemie - Ein weiterführendes Lehrbuch.“, S. 514ff., VCH Weinheim (1992).

- 
61. Schwarzenbach, R.P., Stierlie, R., Folsom, B.R. und Zeyer, J., „Compound properties for assessing the environmental partitioning of nitrophenols“, *Environ. Sci. Technol.* **22**, 83 (1988).
  62. Palm, W.-U., Behnke, W. und Zetzsch, C., „Are Light-Induced Reactions of Nitrophenols an Efficient Sink in Atmospheric Droplets?“, in Becker, K.H. und Angeletti, G. (Eds.), „Chemical mechanism of atmospheric processes.“, Air pollution research report 67, S. 377ff., Europäische Kommission, Brüssel (1999).
  63. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Vol. 9, 376 (1982).
  64. Davies, C.W., *J. Chem. Soc.* 2093 (1938).
  65. Debye, P. und McAuley, J., „Das elektrische Feld der Ionen und die Neutralsalzwirkung.“, *Physik. Zeitschr.* **26**, 22 (1925).
  66. Jonsson, M., Lind, J., Reitberger, T., Eriksen, T.E. und Merényi, G., „Redox Chemistry of Substituted Benzenes. The One-Electron Reduction Potentials of Methoxy-Substituted Benzene Radical Cations.“, *J. Phys. Chem.* **97**, 11278 (1993).
  67. Leffler, J.E. und Grunwald, E., „Rates and Equilibria of Organic Reactions“, S. 204ff., John Wiley & Sons, New York (1963).
  68. Herrmann, H. und Zellner, R., Reactions of  $\text{NO}_3\cdot$  Radicals in Aqueous Solution, in Alfassi, Z.B. (Ed.), N-Centered Radicals, S. 292ff., John Wiley & Sons, New York (1998).
  69. Ebersson, L., „Electron-Transfer Reactions in Organic Chemistry.“, *Adv. Phys. Org. Chem.* **18**, 79 (1982).
  70. Marcus, R.A., *J. Phys. Chem.* **67**, 853 (1963).
  71. Marcus, R.A., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
  72. Marcus, R.A., *J. Chem. Phys.* **43**, 679 (1965).
  73. Kochi, J.K., Free Radicals, Wiley & Sons, New York (1975).

74. Elliot, A.J., McCracken, D.R., Buxton, G.V. und Wood, N.D.; „Estimation of Rate Constants for Near-diffusion-controlled Reactions in Water at High Temperatures.“, *Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**(9), 1539, (1990).
75. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. und Poling, B.E.; *The Properties of Gases and Liquids*, S. 439, McGraw-Hill Book Company 4th Ed.
76. Kerstin, J., Sokolov, M. und Wakeham, W. A., *J. Phys. Chem. Ref Data*, **7**(3), 947, (1978).
77. Lucas, K., *Chem. Ing. Tech.*, **53**, 959 (1981).
78. Daniels, M., „Radiation chemistry of the aqueous nitrate system. III. Pulse electron radiolysis of concentrated sodium nitrate solutions.“, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3710, (1969).
79. Huie, R.E., *Free Radical Chemistry of the Atmospheric Aqueous Phase*, in: Barker, J.R. (Ed.), *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, World Scientific, S. 364 ff. (1995).
80. Graedel, T.E., Hawkins, D.T. und Claxton, L.D., *Atmospheric Chemical Compound*, Academic Press (1986).
- 80a. Leach, J., Blanch, A., Bianchi, A.C., „Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant.“, *Atmos. Environ.* **33**, 4309 (1999).
81. Guthrie, J.P., „Carbonyl Addition Reactions: Factors Affecting the Hydrate-Hemiacetale and Hemiacetal-Acetal Equilibrium Constants.“, *Can. J. Chem.* **53**, 898 (1975).
82. Carey, F.A. und Sundberg, R.J., *Organische Chemie*; S. 426ff. VCH Weinheim (1995).
83. Marquardt, H. und Schäfer, S.G. (Eds.), *Lehrbuch der Toxikologie*, S. 595ff. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (1997).
84. Ellermann, T., Nielsen, O.J. und Skov, H., „Absolute rate constants for the reaction of NO<sub>3</sub> radicals with a series of dienes at 295 K.“, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 224 (1992).
85. Pavlova, S.P., Pavlov, S.Y., Serafimov, L.A. und Kofman, L.S., *Promyshlennost* **3**, 18 (1966).

- 
86. Barnes, I., Bastian, V., Becker, K.H. und Tong, Z., „Kinetics and products of the reactions of  $\text{NO}_3$  with monoalkenes, dialkenes, and monoterpenes.“, *J. Phys. Chem.* **94**, 2413 (1990).
87. Finlayson-Pitts, B.J. und Pitts, J.N., *Atmospheric Chemistry*, Wiley & Sons, New York (1986).
88. Button, D.K. und Juttner, F., *Marine Chem.* **26**, 57 (1989).
89. Massaldi, H.A. und King, C.J., *J. Chem. Eng. Data* **18**, 393 (1973).
90. Zoeteman, B.C.J., *Sci. Total Environ.* **21**, 187 (1981).
91. Wuebbles, D.J., *Air Pollution and Climate Change*, Singh, H.B. (Ed.) *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere*, S. 480ff., Van Nostrand Reinhold, New York (1995).
92. Charlson R.J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C.B. und Warren, S.G., „Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols.“, *Tellus Ser. A-B* **43**, 152 (1991).
93. Davis, D., Chen, G., Kasibhatla, P., Jefferson, A., Tanner, D., Eisele, F., Lenschow, D., Neff, W. und Berresheim, H., „DMS oxidation in the antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO,  $\text{DMSO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$ ,  $\text{MSA}_{(g)}$ , and  $\text{MSA}_{(p)}$ “, *J. Geophys. Res.* **103 (D1)**, 1657 (1998).
94. Holcman, J., Pers. Mitteilung, Rinox2 Meeting Zürich (1997).
95. Akiho, S., Ito, O. und Iino, M., „Flash Photolysis Study for Reactions of  $\text{NO}_3$  with Sulfur Compounds in Acetonitrile Solution.“, *Int. J. Chem. Kinet.* **21**, 667 (1989).
96. Rudich, Y., Talukdar, R.-K. und Ravishankara, A.R., „Reactive uptake of  $\text{NO}_3$  on pure water and ionic solutions“, *J. Geophys. Res.* **101 (D15)**, 21023 (1996).
- 96a. Graetzel, M., Henglein, A., Lilie, J. und Beck, G., „Pulsradiolytische Untersuchung einiger Elementarprozesse der Oxidation und Reduktion des Nitritions.“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 646 (1969).
-

97. Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.-W., Wolke, R., Nowacki, P. und Zellner, R., CAPRAM2.3: „A Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism“, *J. Atm. Chem.*, im Druck (1999).
98. Krivácsy, Z. und Molnár, Á., „Size distribution of ions in atmospheric aerosols“, *Atmos. Res.* **46**, 279 (1998).
99. Greenwood, N.N. und Earnshaw, A., „Chemie der Elemente“, S. 132, VCH Weinheim (1990).
100. Warneck, P., „Chemistry of the Natural Atmosphere“, S. 309ff., Academic Press Inc., London Ltd., (1994).
101. Granat, L., „On the relation between pH and the chemical composition in the atmospheric precipitation.“, *Tellus* **24**, 550 (1972).
102. Petrenchuk, O.P. und Selezneva, E.S., „Chemical composition of precipitation in regions of the Soviet Union“, *J. Geophys. Res.* **75**, 3629 (1970).
103. Hong, A., Zappi, M.E., Chiang, H.K. und Hill, D., „Modeling kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes“, *J. Environ. Engineering* **122**, 58 (1996).
104. Lilie, J., Henglein, A. und Hanrahan, R.J. Unveröffentlichtes Paper RCDC 1978 ,S 40ff. in Ross, A.B., Mallard, W.G., Helman, W.P., Buxton, G.V., Huie, R.E. und Neta, P., NDRL-NIST Solution Kinetics Database - Ver. 3, Notre Dame Radiation Laboratory, Notre Dame, IN und NIST Standard Reference Data, Gaithersburg,MD (1998).
105. Eriksen, T.E., Lind, J. und Merényi, G., „On the acid-base equilibrium of the carbonate radical“, *Radiat. Phys. Chem.* **26** (2), 197 (1985).
106. Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B., „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, Thieme Verlag Stuttgart (1987).
107. Chen, S., Hoffman, M.Z. und Parsons, G.H., Jr., „Reactivity of the carbonate radical toward aromatic compounds in aqueous solution.“, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1911 (1975).
108. Kuz'min, V.A., „Reactions of the  $\text{CO}_3^-$  and  $\text{SiO}_3^-$  radical anions.“, *High Energy Chem.* **6**, 338 (1972).



- 
109. Alfassi, Z.B. und Golden, D.M., *J. Phys. Chem.* **73**, 3314 (1976).
110. Chen, S., Cope, V.W. und Hoffman, M.Z., „Behavior of  $\text{CO}_3^-$  radicals generated in the flash photolysis of carbonatoamine complexes of cobalt(III) in aqueous solution.“, *J. Phys. Chem.* **77**, 1111 (1973).
111. Golden, D.M. und Benson, S.W., *Chem. Rev.* **69**, 125, (1969).
112. Yoshizumi, K., Ishibahsi, Y., Garivait, H., Paranamara, M., Suksomsank, K., und Tabucanon, M.S., „Size distributions and chemical composition of atmospheric aerosols in a suburb of Bangkok, Thailand.“, *Environ. Technol.* **77**, 777 (1996).
113. Sun, J., Qin, D., Mayewski, P.A., Dibb, J.E., Whitlow, S., Li, Z. und Yang, Q., „Soluble species and snow and their relationship at glacier 1, Tien Shan, China“, *J. Geophys. Res.* **103 (D21)**, 28021 (1998).
114. Georgii, H.W. und Warneck, P., „Chemistry of the tropospheric aerosol and of clouds“, in Zellner, R., (Ed.) „global aspects of atmospheric chemistry“, S. 111ff., Steinkopff, Darmstadt, Springer, New York (1999).
115. O'Neill, P., Steenken, S. und Schulte-Frohlinde, D., „Formation of radical cations of methoxylated benzenes by reaction with OH radicals,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ , and  $\text{SO}_4^-$  in aqueous solution. An optical and conductometric pulse radiolysis and in situ radiolysis electron spin resonance study.“, *J. Phys. Chem.* **79**, 2773 (1975).
116. Sehested, K., Corfitzen, H., Christensen, H.C. und Hart, E.J., „Rates of reaction of  $\text{O}^-$ , OH, and H with methylated benzenes in aqueous solution. Optical spectra of radicals.“, *J. Phys. Chem.* **79**, 310 (1975).
- 117.. Dorfman, L.M., Taub, I.A. und Harter, D.A., „Rate constants for the reaction of the hydroxyl radical with aromatic molecules.“, *J. Chem. Phys.* **41**, 2954 (1964).
118. Kochany, J. und Bolton, J.R., „Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of OH radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .“, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 262 (1992).
-

119. Chutny, B. und Swallow, A.J., „Aromatic anions and free radicals in the pulse radiolysis of aqueous solutions of benzonitrile.“, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2847 (1970).
120. Mendes, P., „GEPASI: a software package for modelling the dynamics, steady states and control of biochemical and other systems“, *Comput. Appl. Biosci.* **9**, 563 (1993).
121. Mendes, P., „Biochemistry by numbers: simulation of biochemical pathways with Gepasi 3.“, *Trends Biochem. Sci.* **22**, 361 (1997).
122. Staehelin, J. und Hoigné, J., „Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes as promoters and inhibitors of radical chain reactions.“, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 1206, (1985).
123. Richartz, H., Reischl, A., Trautner, F. und Hutzinger, O., „Nitrated phenols in fog.“, *Atmos. Environ.* **24A(12)**, 3067 (1990).
124. Lüttke, J. und Levsen, K., „Phase Partitioning of phenols and nitrophenols in clouds“, *Atmos. Environ.* **31(16)**, 2649, (1997).
125. Lüttke, J., Scheer, V., Levsen, K., Wünsch, G., Cape, N., Hargeaves, K.J., Storeton-West, R.L., Acker, K., Wieprecht, W. und Jones, B., „Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of clouds.“, *Atmos. Environ.* **31(16)**, 2637, (1997).
126. Leuenberger, C., Czuczwa, J., Tremp, J. und Giger, W., „Nitrated phenols in rain: atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants.“, *Chemosphere* **17(3)**, 511 (1988).
127. Geißler, A. und Schöler, H.F., *Vom Wasser* **80**, 357 (1993).
128. Geißler, A. und Schöler, H.F., *Wat. Res.* **28**, 2047 (1994).
129. Cocke, D.L., Gingerich, K.A. und Kordis, P., *J. High Temp. Sci.* **5**, 474 (1973).
130. Vollhardt, K.P.C., *Organische Chemie*, S.1129ff., VCH Weinheim (1990).
131. Bierbach, A., Barnes, I., Becker, K.-H., Klotz, B. und Wiesen, P., Oxidation Efficiency of the Atmosphere; OH-Radical initiated degradation of aromatic hydrocarbons, in Angeletti, G., Restelli, G., (Eds.), European Commission: Physico Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Brüssel (1994).

132. Rippen, G., Zietz, E., Frank, R., Knacker, T. und Klöpffer, W., „Do nitrophenols contribute to forest decline?“, *Envir. Technol. Lett.* **8**, 475 (1987).
133. Czuczwa, J., Leuenberger, C., Tresp, J. und Giger, W., „Determination of trace levels of phenols and cresols in rain by continuous liquid-liquid extraction and high-performance liquid chromatography.“, *J. Chromat.* **195**, 105 (1987).
134. Leuenberger, C., Ligocki, M.P. und Pankow, J.F., „Trace organic compounds in rain. 4. Identities, concentrations and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain.“, *Envir. Sci. Technol.* **19**, 1053 (1985).
135. Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L. und Ross, A.B., „Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radicals in aqueous solution.“, *J. Phys. Ref. Data* **14**, 1041 (1985).
136. Buehler, R.E., Staehelin, J. und Hoigne, J., „Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1.  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  and  $\text{HO}_3/\text{O}_3^-$  as intermediates.“, *J. Phys. Chem.* **88**, 2560 (1984).

## Lebenslauf

Name: Umschlag, Thomas  
Geburtsdatum: 09. Juni 1970  
Geburtsort: Orsoy, Kreis Rheinberg  
Familienstand: ledig  
Eltern: Heribert Umschlag  
Edeltraud Umschlag, geb. Pau

### Schulbesuch:

1976-1978 Grundschule Duisburg-Baerl  
1978-1980 Grundschule Gelsenkirchen-Rotthausen  
1980-1983 Gymnasium Schulzentrum Gelsenkirchen-Ückendorf  
1983-1984 Gymnasium Bad Tölz  
1984-1989 Carl-Friedrich Gauß Gymnasium Gelsenkirchen

27. Mai 1989 Abitur

Wehrdienst: 01. Juni 1989 - 31. Aug. 1990

### Studium:

Wintersemester 1990/91 Beginn des Studiengangs Chemie an der Universität GH Essen  
25. Jan. 1993 Diplomvorprüfung DII im integrierten Studiengang Chemie an der Universität GH Essen  
Okt. 1995 Diplomprüfung DII  
Nov. 1995 - Apr. 1996 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität GH Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Zellner mit dem Thema: „Kinetische Untersuchung des  $\text{NO}_3$ -Radikals mit ausgewählten aromatischen Verbindungen in wäßriger Lösung.“  
Juli 1996 - Aug. 1999 Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität GH Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Zellner mit dem Thema: „Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des Nitratradikals ( $\text{NO}_3$ ) und des Carbonatradikalanions ( $\text{CO}_3^-$ ) in wäßriger Lösung.“